SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ABSORÇÃO DE MICROONDAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIANILINA/CAULINITA

Jefferson Leixas Capitaneo

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

_____

Prof. Flavio Teixeira da Silva, D. Sc.

_____

Dra. Magali Silveira Pinho, D. Sc.

_____

Profa. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D. Sc.

_____

Profa. Marysilvia Ferreira, D. Sc.

_____

Profa. Cristina Russi Guimarães Furtado, D. Sc.

_____

Profa. Marcia Christina Amorim Moreira Leite, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2007

CAPITANEO, JEFFERSON LEIXAS

Síntese, Caracterização e Absorção de Microondas de Nanocompósitos de Polianilina/Caulinita [Rio de Janeiro] 2007

XXV, 230 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Nanocompósitos poliméricos
2. Argilomineral caulinita
3. Polianilina
4. Absorvedor de Microondas

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Homem-célula

(Augusto dos Anjos)

Homem! célula ainda escravizada
Nos turbilhões das lutas cognitivas,
Egressa do arsenal de forças vivas
Que chamamos - estática do Nada.

Sob transformações consecutivas,
Vem dessa Origem indeterminada,
Onde se oculta a luz indecifrada
Dos princípios das luzes coletivas.

Vem através do Todo de elementos,
Em sucessivos aperfeiçoamentos,
Objetivando a Personalidade,

Até achar a Perfeição profunda
E indivisível, pura, e se confunda,
No transcendentalismo da Unidade.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu saúde e possibilitou tudo o que foi feito.

Ao Prof. Flavio Teixeira da Silva e a Dra. Magali Silveira Pinho pela orientação.

A todos os demais professores, técnicos e funcionários, que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial a Felipe Sabatino Gonçalves Vieira, Carla Woyames Gabriel, Nelson Souza Aguiar e Júlio Ferreira, pelo auxílio técnico indispensável. Em especial, à Professora Maria Cecília de Souza Nóbrega por ter autorizado o uso de seu laboratório para a realização da Tese.

À técnica Valéria Conde Alves de Moraes (CBPF) e aos doutores Hélio Salim de Amorim (IF) e José Brant de Campos (INT) pela realização de difração de raios-X.

Às doutoras Celly Mieko Shinohara Izumi (USP) e Marcia Laudelina Arruda Temperini (USP), ao Dr. Gustavo Morarri do Nascimento (USP) e ao Dr. Ricardo Prado Millen (Petrobras) pela realização de Espectroscopia Raman.

A Química Leonice Bezerra Coelho (DQI/IQ/UFRJ) pelas análises de infravermelho e ultravioleta-vísivel.

Ao Dr. Daniel Vidal Pérez (Embrapa) e à Dra. Sarai Maria de Alcântara (DQA/IQ/UFRJ) pela realização de análise elementar CHN.

Ao Dr. Jorge Gomes dos Santos (IEN/CNEN) pela análise de área superficial (BET).

Ao Dr. Reiner Neumann (CETEM) pelas análises de determinação de densidade por picnometria de hélio.

Ao Dr. Hudson Jean Bianquini Couto (PEQ/UFRJ) e ao Dr. Geraldo Lippel Sant'Anna Junior (PEQ/UFRJ) pela realização dos ensaios para determinação de tamanho de partícula (Malvern).

A Elizandra Martins Silva (CBPF) pelo auxílio na realização das análises de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

Ao Dr. Marcio Antonio Sens (CEPEL) por sua ajuda na realização dos ensaios de caracterização das propriedades elétricas.

Ao Prof. Ricardo Rhomberg Martins (EE/COPPE/UFRJ) pelas discussões sobre microondas.

Ao Pesq. Tit. Dr. Antonio Carlos da Cunha Migliano, ao Prof. Msc. André Luiz Côrtes, ao Tecnologista MSc. Vera Lúcia Othero de Brito e ao Tecnologista Eng. Luiz Fernando Figueiredo Bernabe, todos do Instituto de Estudos Avançados (IEAv), Divisão de Física Aplicada, Laboratório de Sistemas Eletromagnéticos do Centro Tecnológico Aeroespacial (CTA) pelo auxílio na realização das medidas de refletividade.

Ao CNPQ e à FAPERJ pelo suporte financeiro direto ou indireto.

Ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) pelo uso de suas instalações.

À minha família, que todo o tempo torceu por mim. Em especial, a Valeska da Rocha Caffarena, minha esposa, pela compreensão, ajuda, companheirismo e amor.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ABSORÇÃO DE MICROONDAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIANILINA/CAULINITA

Jefferson Leixas Capitaneo

Fevereiro/2007

Orientadores: Flavio Teixeira da Silva
Magali Silveira Pinho

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Matrizes lamelares de caulinita foram submetidas a reações de intercalação utilizando dimetilsulfóxido (DMSO) como agente intercalante. Os resultados indicaram que a modificação da metodologia usualmente empregada na intercalação do DMSO na caulinita levou à redução significativa do tempo necessário à intercalação (de 480 h para 5 h) e que a síntese conduzida na faixa de 95-100°C permitiu a obtenção de amostras com índice de intercalação de 87%.

Este trabalho apresenta a caracterização de nanocompósitos de polianilina/caulinita (PANI-HCl:K) obtidos por intercalação e mistura física a partir dos precursores K-DMSO utilizando difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), etc.

Os valores de condutividade elétrica dos compósitos intercalados foram maiores do que os de mistura física (10^{-1} e 10^{-3} S cm^{-1}, respectivamente) com a redução da razão em peso de polímero/argilomineral.

De uma maneira geral, as composições apresentaram um bom desempenho como absorvedores de microondas com destaque para os nanocompósitos 100:4 e 100:6 obtidos por intercalação com 5,5 mm e 5,0 mm de espessura.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND MICROWAVE ABSORPTION OF POLYANILINE/KAOLINITE NANOCOMPOSITES

Jefferson Leixas Capitaneo

February/2007

Advisors: Flavio Teixeira da Silva
Magali Silveira Pinho

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Lamellar kaolinite matrices were subjected to intercalation reactions using dimethylsulfoxide (DMSO) as the intercalating agent. The results indicated that the modification of the methodology normally used for DMSO intercalation in kaolinite led to a significant reduction in the time required for intercalation (from 480 h to 5 h) and that the synthesis carried out at the range of 95-100°C produced samples with an 87% intercalation rate.

This work shows the characterization of polyaniline/kaolinite (PANI-HCl:K) nanocomposites prepared by intercalation and blends procedures from the K-DMSO precursors using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), electron spin resonance (EPR), etc.

The electrical conductivity values of intercalated composites were greater than the blends ones (10^{-1} and 10^{-3} S cm^{-1}, respectively) as the polymer/clay ratio was decreased.

Generally all the tested compositions presented good microwave absorption mainly for the intercalated 100:4 e 100:6 nanocomposites with 5.5 mm and 5.0 mm of thickness.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO **1**

1.1 – OBJETIVOS 5

1.2 - JUSTIFICATIVAS E VIABILIDADE 6

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **7**

2.1 - ARGILAS, ARGILOMINERAIS E SUAS ESTRUTURAS 7

2.1.1 - CAULINITA *8*

2.2 – POLÍMEROS CONDUTORES 12

2.2.1 – MECANISMOS DE CONDUÇÃO: SÓLITON, PÓLARON E BIPÓLARON .. *20*

2.2.2 – POLIANILINA (PANI) *25*

I) Oxidação da anilina 31

II) Formação de estruturas unidimensionais na síntese de PANI 33

III) Nucleação de nanofibras 33

IV) Crescimento das nanoestruturas de polianilina 34

V) Efeito da condutividade elétrica da PANI na polimerização da anilina 35

VI) Efeito da temperatura 36

2.3 - APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS CONDUTORES 36

2.4 - NANOCOMPÓSITOS DE ARGILOMINERAIS E POLÍMEROS 41

2.4.1 - TIPOS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO – CAMADAS DE SILICATOS (PLS) *43*

2.4.2. - MÉTODO DE INTERCALAÇÃO POLÍMERO-ARGILOMINERAL *45*

2.5– MATRIZ DE CAULINITA PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS (PLS) 49

2.6- NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMEROS CONDUTORES 58

3. MATERIAIS E MÉTODOS **65**

3.1 - MATERIAIS 65

3.2 - MÉTODOS 68

3.2.1 - OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS *68*

I) SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO DE CAULINITA-DMSO (K-DMSO) *68*

II) SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO DE POLIANILINA/CAULINITA *70*

3.2.2 - CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA E DOS NANOCOMPÓSITOS *75*

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO **95**

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM BENEFICIADO 95

A) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) *95*

B) ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA e TERMODIFERENCIAL (TGA/DTA) *96*

C) ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) *98*

D) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS *99*

E) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) *100*

F) ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX) *101*

G) SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (BET) *102*

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE CAULINITA/DMSO (K-DMSO) 102

4.2.1 - AVALIAÇÃO DA INTERCALAÇÃO A TEMPERATURA AMBIENTE *102*

A) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X *102*

B)- ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) *105*

C) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) *107*

D) ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX) *108*

4.2.2 - AVALIAÇÃO DA INTERCALAÇÃO A 95-100°C *108*

A) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) *108*

B) ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) *111*

C) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) *112*

D) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) *113*

4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PANI-HCL/CAULINITA 114

A) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X 114

B) ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 119

C) ESPECTROSCOPIA RAMAN 123

D) ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS) 127

E) RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR) 131

F) ANÁLISE ELEMENTAR (CHN) 134

G) DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE 136

H) SUPERFÍCIES ESPECÍFICAS (BET) 138

I) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) 139

J) CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) 141

L) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS 143

M) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 145

NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS POR INTERCALAÇÃO: *145*

NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS POR MISTURA FÍSICA: *156*

N) ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDX)..... 159

O) MICROSCOPIA ÓTICA 165

P) ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS) 166

Q) MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA 171

R) MEDIDAS DE ABSORÇÃO DE MICROONDAS 175

5. CONCLUSÕES 204

6. SUGESTÕES..... 207

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS…….....209

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de: (a) tetraedro de SiO_4 e (b) octaedro de hidróxidos de alumínio ou magnésio [16,17]. 7

Figura 2 – Vista superior de uma folha: (a) tetraédrica e (b) octaédrica [16,17]. 8

Figura 3 – Célula unitária triclínica da caulinita [18,19]. 9

Figura 4 – Vista lateral de camadas 1:1 (folha tetraédrica de SiO_4 encaixada em folha de octaedros de $Al_2(OH)_6$) [20]. 9

Figura 5 - (a) Razão de aspecto das plaquetas de caulinita; (b) modelo para caulim bem cristalizado e (c) fotomicrografia eletrônica de varredura de caulim natural: formação de *Kaolin "books"* [19]. 11

Figura 6 – Valores de condutividade elétrica (σ) de polímeros condutores e de materiais convencionais [30]. 15

Figura 7 - Estruturas de bandas eletrônicas possíveis de serem encontradas em sólidos a 0 K para: (a) cobre, (b) magnésio, (c) materiais isolantes e (d) semicondutores [31]. .. 16

Figura 8 – Representação dos orbitais: (a) híbrido sp^2 e (b) $2p_z$, do átomo de carbono..... 18

Figura 9 – Representação do sistema π no: (a) monômero de pirrol e (b) no polipirrol. ... 19

Figura 10 – Possíveis configurações de mesma energia (estados A e B) do estado fundamental degenerado para o trans-poliacetileno [38]. 21

Figura 11 – Sólitons na cadeia polimérica do trans-poliacetileno: (a) neutro e (b) carregado [38]. 22

Figura 12 – Representação da banda de deformação conformacional do tipo sóliton, BS, gerada no trans-poliacetileno altamente dopado [38]. 23

Figura 13 – Distorções geométricas induzidas pela presença de carga adicional em um polímero de estado fundamental não degenerado (com relação à geometria), o poliselenofeno [38]..... 24

Figura 14 - Distorções geométricas induzidas pela presença de carga adicional em um polímero de estado fundamental não degenerado (com relação à geometria), o poliselenofeno [38]..... 25

Figura 15 – Fórmula geral da polianilina (não dopada) [39]. 26

Figura 16 – Interconversão de algumas formas de polianilina por oxidação/redução (vertical) e protonação (horizontal) [40]. 27

Figura 17 - Diagrama esquemático de níveis de energia para as bases leucoesmeraldina e pernigranilina e para o sal de esmeraldina [40]. 28

Figura 18 – Dopagens oxidativa e ácido protônica formando o sal de esmeraldina. 29

Figura 19 – (a) Formação do cátion radical (oxidação da anilina) e estabilização por ressonância representada pelas formas canônicas; (b) Durante a oxidação em meio ácido, as moléculas de anilina acoplam-se em posição orto- e para-; (c) As unidades em acoplamento orto- convertem-se em unidades fenazina, iniciando o crescimento das cadeias de PANI [93]. 32

Figura 20 - Algumas possíveis aplicações dos PCI´s [92,93]. 37

Figura 21 – Aplicações de nanocompósitos de argilomineral e polímeros: (a) automotivas; (b) aeroespaciais (retardância à chama) e (c) biomédicas (cateteres, coração e músculos artificiais). 43

Figura 22 - Ilustração esquemática dos três diferentes tipos de nanocompósitos termodinamicamente prováveis de polímero-camadas de silicato [97]. 44

Figura 23 – Métodos de intercalação de polímero em argilomineral. 45

Figura 24 – Esquema do processo de intercalação entre polímero fundido e OMLS (camada de silicato modificada organicamente) [97]. 48

Figura 25 - Formas canônicas do híbrido de ressonância que melhor representam a molécula de DMSO [108-112]. 52

Figura 26 – Camadas de caulinita intercaladas com moléculas de DMSO. 53

Figura 27 – Estrutura do nanocompósito de caulinita-dimetilsulfóxido (K-DMSO) [110].56

Figura 28 - (a) Sistema caulinita-DMSO intercalado e (b) sistema caulinita-DMSO adsorvido [120]. 57

Figura 29 – Estrutura de nanocompósitos de caulinita-polianilina, evidenciando o aumento da distância interplanar basal (*d*). 58

Figura 30 - Defeitos estruturais no polipirrol [121]..... 59

Figura 31 – Exemplos de matrizes hospedeiras: (a) unidimensionais, (b) bidimensionais e (c) tridimensionais [121-123]. 59

Figura 32 - Diagrama esquemático do processo de fabricação de polímeros condutores em estruturas 1D: (a) membrana nanoporosa de alumina ou policarbonato e (b) polimerização no interior dos poros [123-128]..... 60

Figura 33 -Condutividade elétrica de nanofios de polipirrol [123-128]. 61

Figura 34 – Obtenção de PANI nos canais unidimensionais do MCM-41 [129]..... 62

Figura 35 - Fluxograma de beneficiamento do caulim da CADAM S.A. 66

Figura 36 - Esquema simplificado da aparelhagem utilizada na obtenção do nanocompósito K-DMSO a 95-100°C e sob agitação. 69

Figura 37 - Representação esquemática do procedimento adotado para a obtenção do precursor K-DMSO. 70

Figura 38 - Esquema simplificado da aparelhagem a ser utilizada na síntese de PANI-HCl/caulinita (K)..... 72

Figura 39 - Representação esquemática do processo XPS, onde, as três linhas de baixo, E_l, E'_l e E''_l, representam as energias dos elétrons das camadas mais internas K e L de um átomo, e as três linhas de cima, Eν, E'ν e E''ν, representam alguns dos níveis de energia de outros elétrons de valência ou de uma camada [135]..... 85

Figura 40 -Espectro exploratório de **XPS** de uma amostra contendo vários componentes suportados sobre alumina [148]. 88

Figura 41- Amostra no cabo coaxial, M1 e M2 são referências dos planos de entrada e saída das portas do porta-amostra, *A1* e *A2* são planos de entrada e saída da amostra sob teste. T1 e T2 são matrizes de transmissão de entrada e saída da seção ar. T_f é a matriz transmissão da seção de amostra. 91

Figura 42 – O porta-amostra, apresentado em detalhes, tendo um conector de linha coaxial. Um adaptador padrão de 2,4 mm e um cabo foram conectados ao porta-amostra e VNA. 93

Figura 43 – *Setup* experimental utilizando uma analisador de rede A8277ES. 93

Figura 44 – Difratograma de raios-X do caulim e padrão (*JCPDS*) da caulinita. 95

Figura 45 - Curva de análise termogravimétrica (TGA) da caulinita. 96

Figura 46 – Análise termodiferencial (DTA) da caulinita. 97

Figura 47 - Espectros de FTIR para a caulinita……...98

Figura 48 – Distribuição de tamanho de partículas do caulim estudado. 99

Figura 49 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura dos pós de caulinita com aumento de: (a) 5000 X, (b) 20000 X e (c) 30000 X. 100

Figura 50 – Análise dispersiva de uma plaqueta de caulinita. 101

Figura 51 – Difratogramas de raios-X da caulinita pura e dos nanocompósitos de caulinita intercalada (obtidos sem aquecimento e em tempos variados). 103

Figura 52 – Variação do índice de intercalação com o tempo. 104

Figura 53 – Difratogramas de raios-X da caulinita pura e do nanocompósito K-DMSO obtido em 144 horas de intercalação, sem aquecimento. 105

Figura 54 – Espectros de FTIR da caulinita pura e das amostras intercaladas com DMSO (sem aquecimento). 106

Figura 55 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura de K- DMSO (144 horas) com aumento de: (a) 10000 X, (b) 20000 X e (c) 30000 X. 107

Figura 56 – EDX de nanocompósitos de K-DMSO (144 horas/sem aquecimento)..... 108

Figura 57 – Difratogramas de raios-X de caulinita pura e dos nanocompósitos de K-DMSO obtidos com aquecimento em tempos variados de intercalação. 109

Figura 58 – Variação do índice de intercalação com o tempo para o experimento sob aquecimento e agitação..... 109

Figura 59 – Difratograma de raios-X da caulinita pura e do nanocompósito de K-DMSO obtido em 5 horas de intercalação..... 110

Figura 60 - Espectros de FTIR para a caulinita pura e para K-DMSO (aquecimento em tempos variados). 111

Figura 61 - Fotomicrografia eletrônica de varredura de K-DMSO obtido em 5 horas, sob aquecimento (aumento de 30000 X). 112

Figura 62 – Análise Termogravimétrica para o nanocompósito de K-DMSO comparado ao caulim original e à solução de DMSO:H_2O..... 113

Figura 63 – Difratogramas de raios-X dos nanocompósitos obtidos por intercalação..... 114

Figura 64 - Difratogramas de raios-X da região de intercalação para a PANI-HCl e os nanocompósitos obtidos por intercalação..... 115

Figura 65 - Difratogramas de raios-X da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por mistura física..... 117

Figura 66 - Difratogramas de raios-X da região de intercalação para a PANI-HCl e os nanocompósitos obtidos por mistura física. 118

Figura 67 – (a) Região 3800-3500 cm^{-1} dos espectros de FTIR dos nanocompósitos obtidos por intercalação e (b) da caulinita; (c) Região 3500-2800 cm^{-1} dos espectros de FTIR dos nanocompósitos obtidos por intercalação e (d) da caulinita. 119

Figura 68 - Espectros de FTIR da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por intercalação. 121

Figura 69 – Espectros de FTIR da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por mistura física. 123

Figura 70 – Espectros Raman da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por intercalação. 125

Figura 71 – Espectro Raman da caulinita. 126

Figura 72 – Espectros Raman da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por mistura física. 127

Figura 73 - Espectro de UV-Vis da PANI-HCl, da caulinita e dos nanocompósitos intercalados: (a) 0,0025% p/v e (b) 0,0050% p/v. 128

Figura 74 - Espectro de UV-Visível da PANI-HCl, da caulinita e dos nanocompósitos obtidos por mistura física: (a) 0,0025% p/v e (b) 0,0050% p/v. 130

Figura 75 - Ressonância Paramagnética Eletrônica da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por intercalação. 131

Figura 76 – Espectro de EPR para PANI-HCl. 132

Figura 77 - Ressonância Paramagnética Eletrônica da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por mistura física. 133

Figura 78 - Curvas termogravimétricas da PANI-HCl, da caulinita e dos nanocompósitos obtidos por intercalação. 139

Figura 79 - Curvas termogravimétricas da PANI-HCl, da caulinita e dos nanocompósitos obtidos por mistura física. 140

Figura 80 - Curvas de DSC da PANI-HCl, dos nanocompósitos obtidos por intercalação e da caulinita, em atmosfera de N_2 (50,00 ml/min) com taxa de aquecimento 10 ^{o}C/min. 141

Figura 81 - Curvas de DSC da PANI-HCl, dos nanocompósitos obtidos por mistura física e da caulinita, em atmosfera de N_2 (50,00 ml/min) com taxa de aquecimento 10 ^oC/min. 142

Figura 82 - Distribuição de tamanho de partículas para a PANI-HCl, a caulinita e os nanocompósitos obtidos por intercalação..... 143

Figura 83 - Distribuição de tamanho de partículas da PANI-HCl, da caulinita e dos nanocompósitos obtidos por mistura física. 144

Figura 84 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da PANI-HCl: (a) 1000X, (b)3000X, (c) 10000X, (d) 20000X, (e) 30000X,..... 146

Figura 85 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para PANI-HCL/K (100:2) com diferentes aumentos: (a) 5000X, (b) 10000X, (c) 20000X, (d) 30000X. 147

Figura 86 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para a composição PANI-HCl /K (100:4) com diferentes aumentos: (a)1000X, (b) 5000X, (c) 10000X, (d) 20000X, (e)30000X, (f) 30000X..... 148

Figura 87 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para PANI-HCl/K (100:6) com diferentes aumentos: (a) 1000X, (b) 3000X, (c) 5000X, (d) 10000X, (e) 10000X, (f) 10000X, (g) 30000X, (h) 30000X. 149

Figura 88 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para PANI-HCl /K (100:10) com diferentes aumentos: (a) 2000X, (b) 5000X, (c) 20000X, (d) 30000X. 151

Figura 89 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para PANI-HCl /K (100:10): (a) 7000X, (b) 20000 X, (c) 30000X e (d) 30000X..... 152

Figura 90 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para PANI-HCl /K (100:20) com diferentes aumentos: (a) 1000X, (b) 6000X, (c) 10000X, (d) 10000X, (e) 20000X..... 153

Figura 91 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para PANI-HCl /K (100:40) com diferentes aumentos: (a) 500X, (b) 1000X, (c) 2000X, (d) 3000X, (e) 10000 X, (f) 50000X..... 154

Figura 92 – Fotomicrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 10000 X para os nanocompósitos PANI-HCL/K obtidos por mistura física: (a) 100:2, (b) 100:4, (c) 100:6, (d) 100:10, (e) 100:20, (f) 100:40. 156

Figura 93 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para PANI-HCL/K (100:40), obtida por mistura física, com diferentes aumentos: (a) 3000X, (b) 5000X, (c) 10000X, (d) 20000X, (e) 30000X. 157

Figura 94 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para a composição PANI-HCL/K (100:40), obtida pelos dois métodos: Intercalação - (a) 3000X e (b) 10000X; Mistura física- (c) 3000X e (d) 10000X. 158

Figura 95 - (a) Espectros de EDX da PANI-HCl e (b) EDX do nanocompósitos intercalado (100:2) 159

Figura 96 - -(a) EDX dos nanocompósitos intercalado: (a) (100:4), (b) (100:6) e (c) (100:10). 160

Figura 97 - EDX dos nanocompósitos intercalados: (a) (100:20), (b) (100:40), (c) caulinita……...…...161

Figura 98 - EDX do nanocompósito obtido por mistura física (100:2), ... 162

Figura 99 –EDX dos nanocompósitos obtidos por mistura física: (a) (100:4), (b) (100:6), (c) (100:10). 163

Figura 100 - Espectros de EDX para os nanocompósitos PANI-HCl/K obtidos por mistura física: (a) 100:20, (b) 100:40. 164

Figura 101 – Fotomicroscopia Ótica com aumento de 100 vezes para os nanocompósitos PANI-HCl/K obtidos por intercalação: (a) 100:2, (b) 100:4, (c) 100:6, (d) 100:10, (e) 100:20, (f) 100:40. 165

Figura 102 - Microscopia Ótica da amostra PANI-HCl/K (100:40) obtida por: (a) intercalação e (b) mistura física, com aumento de 100 vezes..... 166

Figura 103 – Espectros de fotoelétrons excitados por raios-x: (a) PANI-HCl, (b) PANI-HCl/K (100:20) e PANI-HCl/K (100:40)..... 167

Figura 104 - Espectro de XPS (N1s) para: (a) PANI-HCl, (b) PANI-HCL/K(100:20) e (c) PANI-HCL/K (100:40)..... 170

Figura 105 - Condutividade elétrica das composições estudadas entre 20 Hz e 1 MHz, para PANI-HCl, caulinita e nanocompósitos obtidos por intercalação. 172

Figura 106 - Condutividade elétrica das composições estudadas, em diversas freqüências, da PANI-HCl, da caulinita e dos nanocompósitos obtidos por mistura física……174

Figura 107 – Permissividade real e imaginária para: (a) PANI-HCl (b), PANI-HCL/K (100:2), PANI-HCL/K (100:4), PANI-HCL/K (100:6), PANI-HCL/K (100:10), dos nanocompósitos obtidos por intercalação..... 176

Figura 108 - (a) Permissividade real para as composições estudadas e (b) permissividade imaginária para as composições estudadas obtidas por intercalação. 177

Figura 109 - Fator de dissipação dielétrica- (a) PANI-HCl, para os nanocompósitos obtidos por intercalação das composições: (b) PANI-HCL/K (100:2), (d) PANI-HCL/K (100:4), (d) PANI-HCL/K (100:6), (e) PANI-HCL/K (100:10) e (f) caulinita. 179

Figura 110 – Permissividade real e imaginária para os nanocompósitos obtidos por mistura física: (a) (100:2), (b) (100:4), (c) (100:6), (d) (100:10), (e) (100:20) e (100:40)..... 181

Figura 111 - (a) Permissividade real e (b) permissividade imaginária para as composições estudadas dos nanocompósitos obtidos por mistura física. 182

Figura 112 - Fator de dissipação dielétrica para os nanocompósitos obtidos por mistura física: (a) PANI-HCL/K (100:2), (b) PANI-HCL/K (100:4), (c) PANI-HCL/K (100:6), (d) PANI-HCL/K (100:10), (e) PANI-HCL/K (100:20) e (f) PANI-HCL/K (100:40). 183

Figura 113 - Permissividade real e imaginária: (a) e (b) para os nanocompósitos obtidos por intercalação; (c) e (d) para os nanocompósitos obtidos por mistura física. 184

Figura 114 – Fator de dissipação dielétrica (tanδ) em função da freqüência para os nanocompósitos obtidos por: (a), (c), (e), (g) – intercalação; (b), (d), (f), (h) – mistura física. 186

Figura 115 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por intercalação para as composições (100:2), (100:4), (100:6) e (100:10), com 3,0 mm de espessura..... 187

Figura 116 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por intercalação com as composições (100:2), (100:4), (100:6) e (100:10), com 4,0 mm de espessura..... 188

Figura 117 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por intercalação com as composições (100:2), (100:4), (100:6) e (100:10), com 4,5 mm de espessura..... 189

Figura 118 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por intercalação com as composições (100:2), (100:4), (100:6) e (100:10), com 5,0 mm de espessura..... 190

Figura 119 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por intercalação com as composições (100:2), (100:4), (100:6) e (100:10), com 5,5 mm de espessura..... 191

Figura 120 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por intercalação com as composições (100:2), (100:4), (100:6) e (100:10), com 6,0 mm de espessura..... 192

Figura 121 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por mistura física com as composições (100:2), (100:4), (100:6), (100:10), (100:20) e (100:40) com 3,0 mm de espessura..... 193

Figura 122 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por mistura física com as composições (100:2), (100:4), (100:6), (100:10), (100:20) e (100:40) com 4,0 mm de espessura..... 194

Figura 123 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por mistura física com as composições (100:2), (100:4), (100:6), (100:10), (100:20) e (100:40) com 4,5 mm de espessura..... 195

Figura 124 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por mistura física com as composições (100:2), (100:4), (100:6), (100:10), (100:20) e (100:40) com 5,0 mm de espessura..... 197

Figura 125 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por mistura física com as composições (100:2), (100:4), (100:6), (100:10), (100:20) e (100:40) com 5,5 mm de espessura..... 198

Figura 126 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por mistura física com as composições (100:2), (100:4), (100:6), (100:10), (100:20) e (100:40) com 6,0 mm de espessura..... 200

Figura 127 - Curvas de refletividade das composições PANI-HCl/K (100:2), PANI-HCl/K (100:4), PANI-HCl/K (100:6) e PANI-HCl/K (100:10) dos nanocompósitos obtidos por intercalação e por mistura física com diferentes espessuras (3,0 mm, 4,0 mm, 4,5 mm, 5,0 mm, 5,5 mm e 6,0 mm)..... 202

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura de alguns polímeros conjugados. 14

Tabela 2 - Principais graus de oxidação para as polianilinas (não dopadas) [40]. 26

Tabela 3 – Alguns agentes oxidantes utilizados para a oxidação da anilina [42]..... 30

Tabela 4 – Exemplos de cristais hospedeiros lamelares utilizados na intercalação de polímeros [98, 99]. 42

Tabela 5 - Fórmula química de filossilicatos 2:1 normalmente utilizados na obtenção de nanocompósitos PLS [8]..... 45

Tabela 6 – Momento dipolar de algumas substâncias orgânicas e sua capacidade de intercalação na caulinita [108]. 50

Tabela 7 – Algumas propriedades físicas do dimetilsulfóxido (DMSO) [105]..... 51

Tabela 8 –Exemplos de matrizes hospedeiras utilizadas na Síntese *Template*. 60

Tabela 9 - Distâncias interplanares características da PANI-HCl (50 % oxidada). 116

Tabela 10 - Bandas características da polianilina dopada com HCl [160]..... 120

Tabela 11 - Bandas vibracionais características para a PANI em pH 2 e pH 9 obtidas por espectroscopia Raman [169]. 124

Tabela 12 – Fator de assimetria para PANI-HCl e nanocompósitos obtidos por intercalação. 132

Tabela 13 - Parâmetros de EPR da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por mistura física. 133

Tabela 14 - Resultados de Análise Elementar (CHN) dos nanocompósitos obtidos por intercalação. 134

Tabela 15 - Resultados de Análise Elementar (CHN) dos nanocompósitos obtidos por mistura física. 134

Tabela 16 - Valores de análise elementar (CHN) dos nanocompósitos obtidos por intercalação e mistura física..... 136

Tabela 17 - Medidas de densidade da PANI-HCl, caulinita e dos nanocompósitos obtidos por intercalação. 137

Tabela 18 - Medidas de densidade da PANI-HCl, caulinita e dos nanocompósitos obtidos por mistura física..... 137

Tabela 19 - Resultados de superfície específica para as composições estudadas..... 138

Tabela 20 - Tamanho médio de diâmetro de partículas dos nanocompósitos obtidos por intercalação. 143

Tabela 21 - Tamanho médio de diâmetro de partículas dos nanocompósitos obtidos por mistura física..... 145

Tabela 22 – Composição superficial das amostras analisadas. 168

Tabela 23 –Formas do nitrogênio na PANI-HCl e nos nanocompósitos intercalados PANI-HCL/K(100:20) e PANI-HCL/K(100:40). 171

1. INTRODUÇÃO

Uma das propriedades mais importantes dos polímeros é a sua capacidade de comportarem-se como excelentes isolantes elétricos. No entanto, recentemente, uma nova classe de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, cuja importância está relacionada ao fato de permitir a combinação de propriedades elétricas de um semicondutor ou metal com as vantagens de um polímero (baixa densidade, elevado módulo elástico, boas propriedades mecânicas e facilidade de processamento) [1].

Estes materiais, chamados de "metais sintéticos" ou polímeros condutores intrínsecos (PCI´s), apresentam alternância de ligações simples e duplas ao longo de sua cadeia polimérica, permitindo a mobilidade eletrônica. Dependendo de possíveis modificações químicas, eles podem exibir valores de condutividade elétrica variando desde semicondutores até condutores, inclusive com condutividade elétrica comparável a do cobre (10^6 $S.cm^{-1}$) [2].

Nos últimos anos, os PCI´s têm sido cada vez mais estudados e aplicados numa vasta gama de produtos nanotecnológicos, tais como: sensores e dispositivos moleculares[1]. Eles apresentam, também, excelente potencial para utilização nas áreas de interferência eletromagnética (EMI) e de absorção de microondas, em substituição aos materiais absorvedores convencionais (partículas de ferritas, metálicas e de carbono) [1-4].

O maior interesse no estudo da aplicação dos PCI´s em materiais absorvedores de microondas (RAM´s) deve-se, principalmente, à facilidade de preparação deste tipo de polímero e de obtenção de RAM´s mais leves, o que é de especial interesse para seu uso em aeronaves [5].

---

[1] Dispositivos moleculares podem ser definidos como estruturas organizadas constituídas por espécies químicas funcionalmente integradas, por meio de arranjo adequado de componentes moleculares específicos. Tais dispositivos podem ser ativados por meio da luz (fotônicos), de elétrons (eletrônicos) ou de íons (iônicos).

Os PCI´s podem, ainda, ser utilizados em aplicações civis (em televisores, computadores, telefones celulares, salas de instrumentação, antenas de rádio-transmissão, equipamentos de comunicação, etc.) visando evitar que circuitos eletrônicos sofram interferência de radiação eletromagnética (EMI) gerada por motores elétricos ou redes de alta tensão, ou que haja uma atenuação ou eliminação de radiações danosas ao meio ambiente [6].

À medida que a indústria eletrônica se desenvolve, a miniaturização de componentes eletrônicos torna-se cada vez mais importante. A tendência atual da indústria de telecomunicações, particularmente no que tange à telefonia celular, é o uso de equipamentos projetados para operação em altas freqüências e de dispositivos miniaturizados, o que tem determinado a introdução de modificações nas características físicas e elétricas dos componentes individuais utilizados nos circuitos eletrônicos [6].

Portanto, a necessidade mais urgente, nesta e em outras áreas, está relacionada ao avanço da nanociência que, entre outras coisas, possibilita que moléculas com grande especificidade possam ser obtidas de acordo com a demanda pretendida.

Estes sistemas chamados de supramoleculares[2] (macromoléculas, agregados físico-químicos, compósitos e nanocompósitos de intercalação, etc.) são a melhor fonte de "blocos de montagem" para o projeto de sistemas capazes de realizarem tarefas extremamente específicas como, por exemplo, o reconhecimento de um determinado tipo de molécula ou a transferência mais eficiente de energia [7].

[2] A química supramolecular utiliza uma abordagem centrada na associação de espécies moleculares, visando a obtenção de uma determinada propriedade ou funcionalidade. Os sistemas supramoleculares (ou supermoléculas) podem ser concebidos de modo a serem consideradas inteligentes, isto é, com capacidade de compreender e responder a sinais (químicos, elétricos, térmicos, etc.) sendo, portanto, capazes de executar funções específicas.

Dentro deste contexto, a combinação entre cerâmicas e polímeros nos compósitos torna possível associarem-se as propriedades específicas destes permitindo, assim, a obtenção de novos materiais projetados de acordo com a aplicação requerida [8, 9].

Interesse ainda maior é encontrado no estudo dos nanomateriais, cujo entendimento de propriedades e a modificação destas, pode propiciar aplicações promissoras e, até então, impensáveis. Como exemplos, pode-se mencionar o desenvolvimento da língua e do nariz eletrônicos, dos LED´s (diodos emissores de luz) à base de novos materiais semicondutores, dos nanodosímetros de radiação ultravioleta, dos fotodetectores de radiação ionizante, das nanoestruturas de memórias Flash, de vacinas por transferência gênica para tuberculose e leishmaniose e de fármacos de liberação controlada, sendo que todos eles são resultado da criação no Brasil, de quatro grandes redes cooperativas de pesquisa básica e aplicada em Nanociência e Nanotecnologia [6, 8].

Dentre os nanomateriais, cabe destaque aos nanocompósitos, cuja obtenção pode ocorrer pela incorporação de espécies hóspedes intercaladas em matrizes hospedeiras de diversos tipos: membranas nanoporosas de alumina, argilominerais, zeólitas, etc. Este processo, conhecido como Método de Intercalação, propicia uma oportunidade única para orientar e manipular espécies intercaladas e alterar reatividade, propriedades eletrônicas e ópticas de ambos, hóspede e hospedeiro, sendo uma maneira efetiva para obtenção de nanosistemas inorgânico-orgânicos, por exemplo [10-12].

Os argilominerais, como a caulinita, podem ser utilizados como matrizes para a inserção de diferentes moléculas orgânicas (como as aminas alifáticas ou aromáticas, os organocátions ou polímeros) em espaços nanométricos existentes em sua estrutura cristalina definindo o que se denomina, usualmente, de paredes quânticas, pois, as moléculas orgânicas intercaladas ficam restritas (confinadas) ao espaço lamelar da caulinita [10].

Nesta matriz bidimensional (2 D) ocorre o fenômeno conhecido como confinamento quântico, que se refere à restrição das funções de onda eletrônicas a regiões de espaço cada vez menores dentro de uma partícula material denominada de cavidade ressonante [6].

Em decorrência do tamanho nanométrico e do inerente confinamento quântico, são esperadas novas propriedades eletrônicas, ópticas, de transporte, fotoquímicas, eletroquímicas e catalíticas que devem, portanto, diferir drasticamente daquelas do mesmo material na forma de um sólido estendido (*bulk*).

Em 1987, foi descrito o primeiro exemplo de obtenção de um polímero condutor no espaço lamelar de uma matriz bidimensional, tendo sido polimerizado o pirrol (Pi) no interior das lamelas do hipoclorito ferroso (FeOCl). Devido à presença do polipirrol observou-se o aumento da distância interlamelar da matriz (de 0,798 nm para 1,321 nm) e, a restrição de movimento do polímero formado no nanocompósito devido ao seu confinamento quântico [10].

A polianilina (PANI) também foi intercalada em diversas matrizes bidimensionais (V_2O_5, WO_3, MoO_3, $Zr(HPO_4)_2$, $VOPO_4$, HUO_2PO_4, hidróxidos duplos lamelares e MoS_2), sendo que o método de obtenção do polímero em cada um destes nanocompósitos variou ligeiramente de acordo com as características da matriz utilizada [10].

Matrizes hospedeiras como a caulinita, que não apresentam o potencial de oxi-redução adequado à formação de nanocompósitos com polímeros condutores, podem ser obtidos de duas maneiras distintas: através de modificações químicas preliminares, de modo a introduzir um agente oxidante forte em meio ácido em sua estrutura ou, pela introdução inicial do monômero, seguida de sua polimerização *in situ* [11- 13].

Embora os polímeros condutores possuam um grande número de portadores de carga, estes apresentam uma baixíssima mobilidade devido aos defeitos estruturais da

cadeia polimérica. Desta forma, a obtenção de polímeros condutores intrínsecos (PCI) com valores de condutividade elétrica mais elevados está diretamente relacionada ao aumento da mobilidade dos portadores e à diminuição do número de defeitos estruturais.

Ao obter-se um nanocompósito intercalando PCI, as cadeias poliméricas ficam confinadas ao espaço interlamelar da caulinita (~ 0,72 nm), o que pode minimizar as reticulações (formação de ligações cruzadas) e o desordenamento das cadeias e, introduzir modificações na condutividade elétrica.

O efeito do tamanho quântico existente no nanocompósito, visto que o polímero encontra-se confinado em uma matriz bidimensional de caulinita, faz com que os níveis de energia se dividam, permitindo que o espaçamento discreto entre eles esteja na faixa de energia de microondas e, que o elétron possa absorver energia ao saltar de um nível quântico para outro. Este mecanismo pode propiciar modificação nas propriedades elétricas do polímero ampliando a gama de aplicações deste material [14].

1.1 – OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho foram:

Em uma primeira etapa, realizar a pré-expansão das lamelas da caulinita, utilizando dimetilsulfóxido (DMSO) como agente intercalante. Este processo foi modificado da literatura a fim de reduzir o tempo de intercalação. Após a obtenção destes precursosres, foi feita a sua caracterização por diversas técnicas.

Visando obter nanocompósitos de polímero condutor (polianilina) pelos Métodos de Intercalação *in situ* e de Mistura Física foi conduzida a síntese dos nanocompósitos variando-se a concentração de caulinita: 100;2, 100:4, 100:6, 100:10, 100:20 e 100:40 (polianilina:caulinita).

As amostras obtidas por Mistura Física foram utilizadas para confirmar o processo de intercalação dos outros nanocompósitos e para comparar os resultados de condutividade elétrica.

Avaliou-se a possibilidade do uso destes nanocompósitos como materiais absorvedores de microondas (RAM' s) na faixa de freqüência de 2,0 a 10,0 GHz (bandas L, S, C e X) e a diferença de comportamento dos nanocompósitos obtidos pelos dois métodos.

1.2 - JUSTIFICATIVAS E VIABILIDADE

O desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia tem provido oportunidades para a obtenção de materiais com propriedades únicas. Materiais em escala nanométrica têm trazido impacto relevante em diversas áreas, sendo úteis tanto para aplicações civis quanto militares.

A obtenção de nanocompósitos de polímeros condutores em matrizes lamelares, como a caulinita, propicia um maior ordenamento das cadeias e a diminuição dos defeitos estruturais. Estas características somadas ao efeito do tamanho quântico possibilitam o emprego de uma diversidade de novos materiais.

Até hoje, muito pouco foi estudado acerca da obtenção de nanocompósitos utilizando a intercalação de polímeros em caulinita e, nenhum artigo foi encontrado na literatura enfocando a inserção de polímeros condutores nesta matriz bidimensional.

Cabe ressaltar, que o Brasil ocupa hoje o segundo lugar mundial em número de reservas de caulinita [15] e, portanto, a viabilidade do seu uso em produtos de elevado valor agregado, como os nanocompósitos, torna o presente estudo de interesse científico e, também, tecnológico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - ARGILAS, ARGILOMINERAIS E SUAS ESTRUTURAS

As argilas têm grande importância em prospecções geológicas, na agricultura, na mecânica dos solos e em grande número de indústrias (metalúrgica, de petróleo, de borracha, de papel, de cerâmica, etc.) e suas aplicações estão relacionadas à composição, estrutura cristalina e propriedades características de seus constituintes [16].

Como termo petrográfico, argila é o nome usado para designar uma faixa de dimensões de partículas na análise granulométrica de solos, onde a fração argila é aquela correspondente a partículas de tamanho inferior a 2 μm [16].

Pode-se considerar que a argila seja constituída essencialmente por argilominerais, podendo conter também matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais são geralmente cristalinos e formados por silicatos de alumínio hidratados, que podem conter em sua estrutura outros elementos, tais como: magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio, titânio, etc. [16, 17].

Os grupos fundamentais com os quais são construídos todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos são grupos tetraédricos (Figura 1–a) e octaédricos (Figura 1–b) de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, principalmente, Si^{4+} e Al^{3+}.

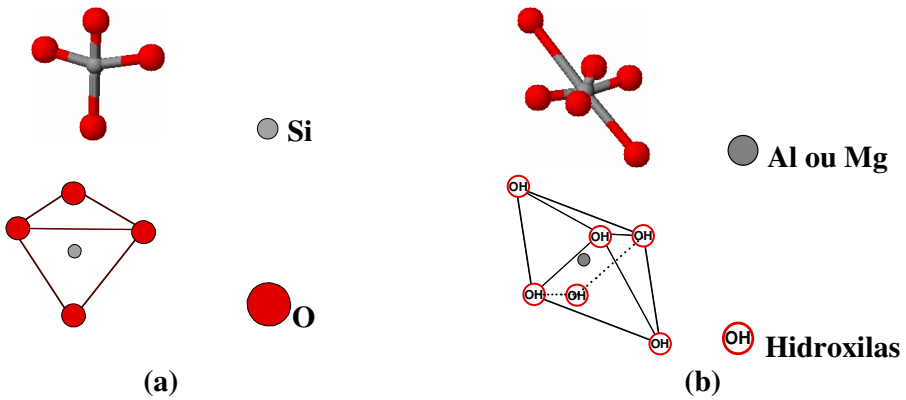
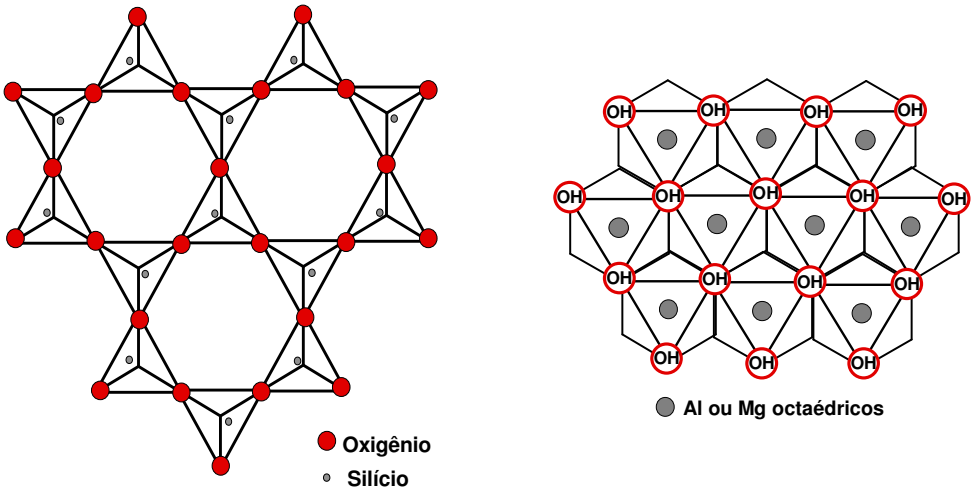


Figura 1 – Representação de: (a) tetraedro de SiO_4 e (b) octaedro de hidróxidos de alumínio ou magnésio [16,17].

Estes grupos unem-se individualmente formando estruturas hexagonais denominadas de folhas tetraédricas (Figura 2-a) e octaédricas (Figura 2-b).



(a) **(b)**

Figura 2 – Vista superior de uma folha: (a) tetraédrica e (b) octaédrica [16,17].

As folhas se reajustam e se encaixam, formando camadas em uma variedade de arranjos possíveis, originando as estruturas fundamentais dos argilominerais conhecidos, que podem ser divididos em duas classes gerais: silicatos com estrutura fibrosa e silicatos cristalinos com estrutura lamelar (em camadas).

Há duas famílias de silicatos lamelares: os difórmicos (camadas 1:1) como a caulinita e, os trifórmicos (camadas 2:1) como a montmorilonita, sendo que a nomenclatura 1:1 e 2:1 está relacionada ao número de folhas de tetraedros de SiO_4 e de octaedros de hidróxidos presentes na estrutura cristalina do argilomineral considerado [18, 19].

2.1.1 - CAULINITA

A fórmula estrutural da caulinita é $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$; ela apresenta em sua composição química SiO_2 (46,54%), Al_2O_3 (39,50%) e H_2O (13,96%). Os parâmetros da célula unitária triclínica deste silicato lamelar são apresentados na Figura 3.

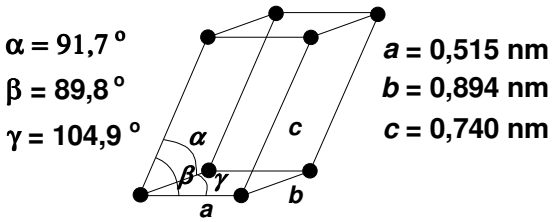


Figura 3 – Célula unitária triclínica da caulinita [18,19].

A caulinita possui uma estrutura formada pelo empilhamento de camadas chamadas de camadas de silicatos [21]. Embora o nome possa sugerir tratar-se de camadas compostas somente por silicatos, cada camada contém uma folha de tetraedros de SiO_4 e uma folha de octaedros de $Al_2(OH)_6$, gibsita, ligadas por oxigênios compartilhados (Figura 4).

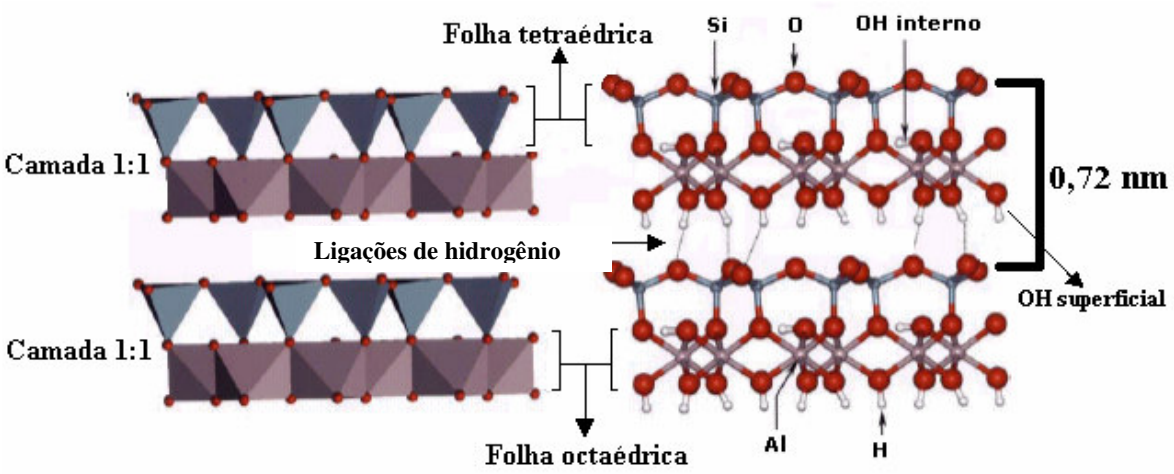


Figura 4 – Vista lateral de camadas 1:1 (folha tetraédrica de SiO_4 encaixada em folha de octaedros de $Al_2(OH)_6$) [20].

As folhas tetraédricas e octaédricas são contínuas nas direções dos eixos cristalográficos *a* e *b* e estão sobrepostas na direção do eixo cristalográfico *c* [16]. As camadas 1:1 adjacentes interagem devido a ligações de hidrogênio [21].

Nesta estrutura podem ocorrer as substituições de Si^{4+}por Al^{3+} nos tetraedros e, de Al^{3+} por Fe^{2+}, Mg^{2+} ou Ti^{2+} nos octaedros. Estas substituições, no entanto, não alteram de modo significativo as propriedades físicas do argilomineral.

Além do argilomineral caulinita, a nacrita, a diquitita e a haloisita compõem o grupo de silicatos lamelares do tipo 1:1, chamado de grupo da caulinita. Todos possuem composição química semelhante, mas têm características estruturais distintas [21].

Estes argilominerais constituem o minério denominado caulim, que é um dos minérios mais importantes e, provavelmente, um dos seis mais abundantes na crosta terrestre [22].

Os caulins podem ser classificados quanto a sua origem como primários ou secundários. O caulim primário é formado principalmente pela alteração dos feldspatos presentes em rochas graníticas e riolíticas[3], expostas em regiões de clima tropical. A transformação do feldspato potássico ($KAlSi_3O_8$) em caulinita ($Al_2SiO_5(OH)_4$) é resultado dos processos de intemperismo ou alteração hidrotermal da lixiviação do potássio e da sílica, conforme a seguinte reação [16-21]:

$$\mathbf{2\ KAlSi_3O_8 + 3\ H_2O \rightarrow Al_2SiO_5(OH)_4 + 4\ SiO_2 + 2\ KOH}$$

Os caulins secundários, por sua vez, são formados pela deposição de sedimentos finos em ambientes lacustres[4], lagunares[5] ou deltáicos[6]. Geralmente, o caulim de origem secundária possui uma granulometria mais fina, menor teor de quartzo e maior contaminação por óxido de ferro [22].

Portanto, dependendo da origem do caulim, a caulinita pode possuir cristalitos anisométricos com dimensões variando de 0,01 μm a 10 μm, formando estruturas compostas por plaquetas hexagonais [23]. A razão de aspecto destas partículas é elevada e

---

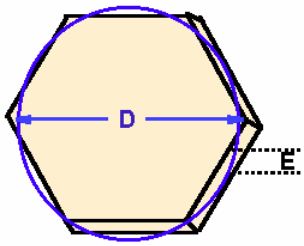
[3] Rochas graníticas e riolíticas são rochas ácidas (teor de SiO_2 superior a 65%) e magmáticas (provenientes da consolidação do magma e, por isso, de origem primária).
[4] Relativo a lago.
[5] Relativo a lagos de barragem, formados por águas salgadas (água do mar).
[6] Quando o rio desemboca no mar ou num lago dá-se a deposição de grande parte da massa de detritos trazidos em suspensão. Não havendo corrente que os transporte, forma-se um cone de sedimentação que avança lentamente. Pela semelhança com a forma do Δ grego, este tipo de deposição recebe o nome de delta.

corresponde ao quociente entre o diâmetro médio (D) de um círculo com a mesma área da face do hexágono e a espessura (E) deste, conforme mostra a Figura 5-a.

A distância vertical entre as camadas basais da caulinita, indicada por *d* (001), é chamada de distância interplanar basal (Figura 5-b) e seu valor aproximado é de 0,72nm.

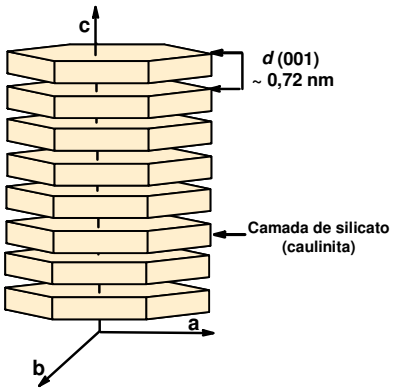
Freqüentemente, as plaquetas hexagonais de caulinita encontram-se sobrepostas formando o que se chama de livros de caulim (*Kaolin "books"*). Esta designação deve-se ao fato de sua aparência lembrar as folhas que compõem um livro.

Os *kaolin "books"* (Figura 5-c) formam-se devido às ligações de hidrogênio entre as hidroxilas octaédricas e os oxigênios da folha tetraédrica de SiO_4 adjacente [19].

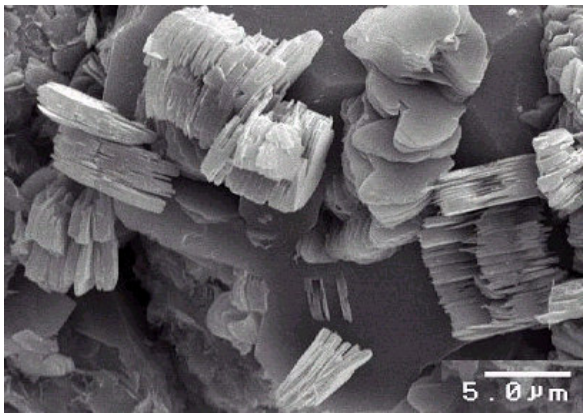


Razão de aspecto = $\frac{D}{E}$

(a)



(b)



(c)

Figura 5 - (a) Razão de aspecto das plaquetas de caulinita; (b) modelo para caulim bem cristalizado e (c) fotomicrografia eletrônica de varredura de caulim natural: formação de *Kaolin "books"* [19].

2.2 – POLÍMEROS CONDUTORES

O termo polímero refere-se a moléculas relativamente grandes (com peso molecular da ordem de 10^3 a 10^6), de ocorrência natural ou sintética, cujas estruturas são formadas por unidades químicas repetitivas (meros) [24].

Próximo a 2ª Guerra Mundial, os polímeros sintéticos começaram a ser preparados de forma sistemática e surgiu a idéia de associar propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros, pela incorporação de cargas condutoras (negro de fumo, fibras metálicas ou fibra de carbono), produzindo os chamados "polímeros condutores extrínsecos" [24].

Recentemente, uma nova classe de materiais condutores, os polímeros condutores intrínsecos (PCI), é cada vez mais estudada [24].

Estes polímeros foram descobertos na década de 70, acidentalmente, quando se tentava sintetizar poliacetileno e foi obtido um filme lustroso que, ao ser dopado com iodo apresentou um aumento significativo na condutividade elétrica [25].

Estes materiais possuem uma vasta gama de aplicações, substituindo com vantagens em termos de eficiência e durabilidade as tecnologias mais antigas. Além disso, eles oferecem a possibilidade de um controle no crescimento de sua microestrutura que, associado ao baixo preço, os tornam materiais de grande interesse acadêmico e industrial.

A propriedade de condução elétrica dos PCI's deve-se à alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia polimérica (polímeros conjugados) e oxidação ou redução pela introdução de espécies químicas, que são denominadas de dopantes por analogia aos semicondutores inorgânicos [1, 26].

Os materiais semicondutores inorgânicos mais usados na indústria eletrônica são o germânio (Ge) e o silício (Si). Nestes semicondutores, a condutividade elétrica pode ser aumentada pela introdução de impurezas (dopantes) em sua estrutura química.

O arsênio (As), por exemplo, pode ser utilizado como dopante para o silício. Como o arsênio é pentavalente, ou seja, tende a estabelecer cinco ligações com os átomos vizinhos, mas apenas quatro de seus elétrons são compartilhados com os átomos de silício, o quinto elétron ficará livre servindo, como um transportador de carga negativa e permitirá a formação de um semicondutor do tipo *n* [1, 11-13].

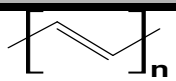
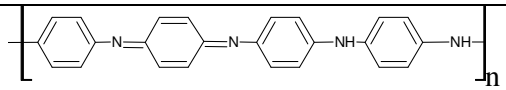
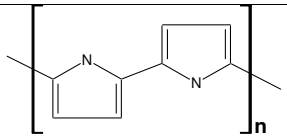
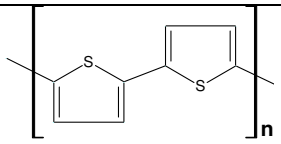
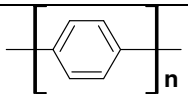
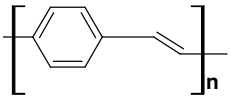
Se a dopagem for feita utilizando-se um átomo trivalente (boro, por exemplo) será criado um buraco, pois, haverá um número insuficiente de elétrons para completar as ligações covalentes da rede formada.

A este material semicondutor com dopante trivalente dá-se o nome de semicondutor do tipo *p* e, seus transportadores de carga são os buracos [1, 11-13]. Quando um elétron se move para um lado preenchendo um buraco, forma-se outro no lugar onde ele estava e, pode-se considerar que o buraco moveu-se para o lado oposto ao elétron, transportando carga.

Em analogia à terminologia utilizada para os semicondutores inorgânicos, o mecanismo de exposição dos polímeros conjugados a agentes redutores é conhecido como dopagem do tipo *n* (os elétrons são os transportadores de carga), enquanto que a sua exposição a agentes oxidantes é chamada de dopagem do tipo *p* (os buracos são os transportadores de carga) [1, 11-13].

A Tabela 1 apresenta a estrutura de alguns polímeros conjugados, que após a dopagem têm sua condutividade elétrica aumentada consideravelmente.

Tabela 1 - Estrutura de alguns polímeros conjugados.

Nome	Estrutura
poliacetileno	
polianilina	
polipirrol	
politiofeno	
poli (*p*-fenileno)	
poli (*p*-fenileno vinileno)	

Existem diversas aplicações para estes polímeros. A polianilina (PANI), por exemplo, pode ser utilizada em baterias recarregáveis, filmes finos, em telas de televisores e de monitores de computador, etc. [27].

A polianilina vem sendo utilizada em "janelas inteligentes" (*smart windows*), que sob radiação solar forte podem passar de amarelo-esverdeado transparente para azul escuro opaco. Além disso, ela é usado na absorção de microondas em roupas de camuflagem para evitar a detecção por radares [28].

Filmes finos de poli(p-fenileno vinileno) (PPV) emitem luz quando expostos a um campo elétrico. Variando a composição do polímero, as emissões de luz ocorrem em várias

cores e, este material já é usado em mostradores como LED's (*"light-emitting diode"* ou diodo emissor de luz) e são fortes candidatos a substituírem as telas de televisão e computadores atuais [29].

A maioria dos PCI`s conduz corrente elétrica de maneira bastante similar, sendo conhecidos como "metais sintéticos" devido à capacidade de condução, que pode ser similar a dos metais [12].

A Figura 6 ilustra os valores de condutividade elétrica de alguns destes polímeros comparativamente a outros materiais [30].

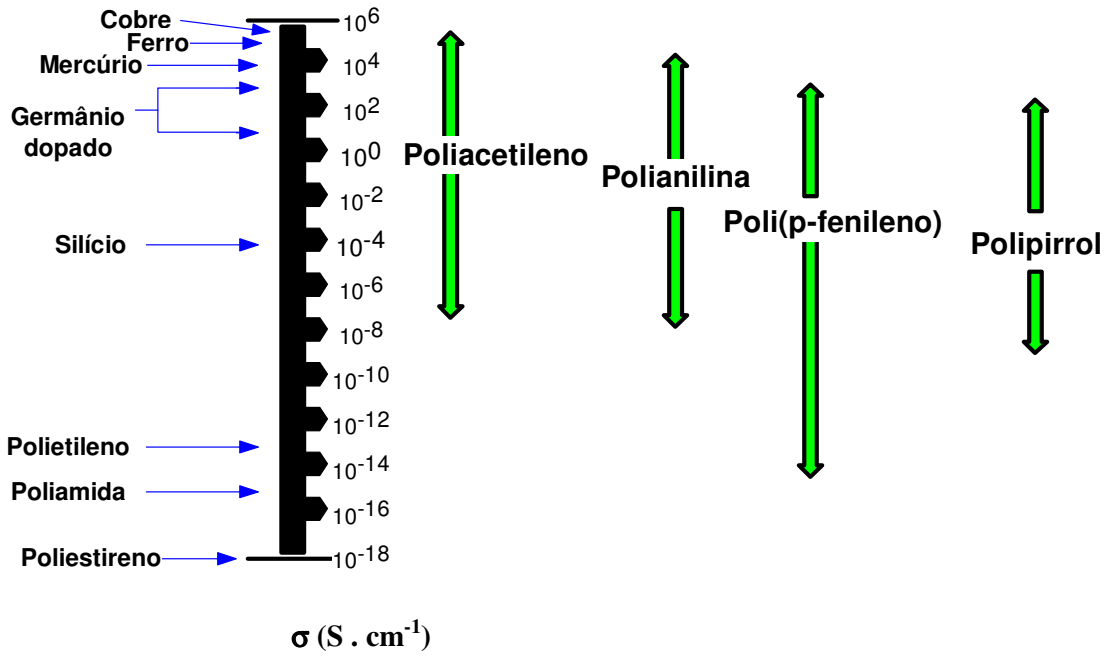


Figura 6 – Valores de condutividade elétrica (σ) de polímeros condutores e de materiais convencionais [30].

A condutividade elétrica dos polímeros condutores foi inicialmente explicada através do Modelo de Bandas Eletrônicas semelhante ao dos semicondutores inorgânicos.

Segundo este modelo, em um cristal assim como em um polímero, a interação da célula unitária com todos os seus vizinhos leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia (HOMO) constituem a banda de valência (BV) e

os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia (LUMO), a banda de condução (BC), que se encontram separados por uma faixa de energia chamada de *band-gap* (ou "hiato"), cuja largura determina as propriedades elétricas destes materiais [24].

As propriedades elétricas dos diferentes tipos de materiais são conseqüência das estruturas de suas bandas eletrônicas. A Figura 7 mostra quatro diferentes tipos de estruturas de bandas eletrônicas para sólidos, a 0 K.

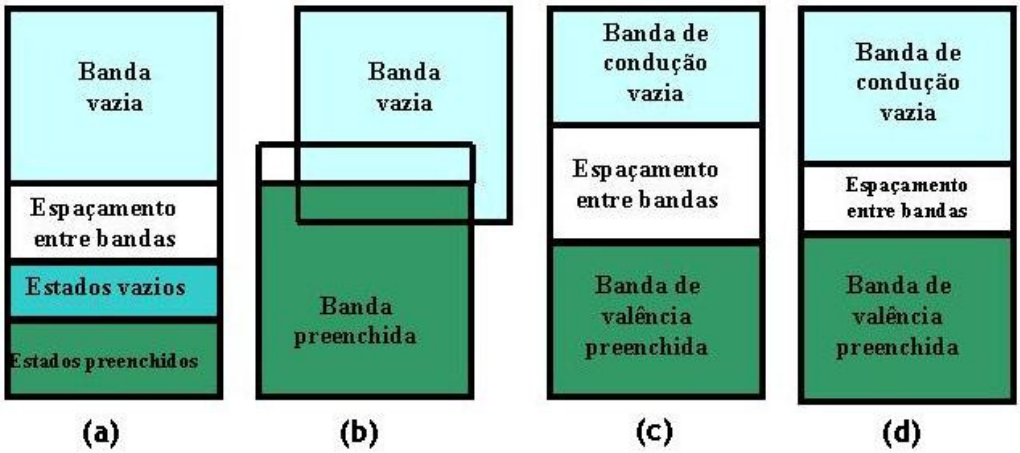


Figura 7 - Estruturas de bandas eletrônicas possíveis de serem encontradas em sólidos a 0 K para: (a) cobre, (b) magnésio, (c) materiais isolantes e (d) semicondutores [31].

Na Figura 7(a), uma banda mais externa está parcialmente preenchida com elétrons. A energia que corresponde ao estado preenchido mais alto a 0 K é chamada de Energia de Fermi (E_f). Este tipo de estrutura é característico de alguns metais, em particular aqueles que possuem um único elétron de valência *s* como, por exemplo, o cobre (cada átomo de cobre possui um único elétron 4*s*).

Para um sólido formado por *N* átomos, a banda 4*s* é capaz de acomodar 2 N elétrons. Desta forma, somente a metade das posições eletrônicas disponíveis dentro desta banda está preenchida.

A estrutura de bandas mostrada na Figura 7 (b), que também é encontrada em metais, como o magnésio (Mg), apresenta uma superposição de uma banda vazia com uma

preenchida. Cada átomo de Mg isolado possui dois elétrons 3*s*. Contudo, quando um sólido é formado, as bandas 3*s* e 3*p* se superpõem e, neste caso, a 0 K, a Energia de Fermi é tomada como sendo aquela energia abaixo da qual, para *N* átomos, *N* estados são preenchidos, dois elétrons por estado.

As duas últimas estruturas das Figuras 7 (c) e (d) são semelhantes. Nelas uma banda que está completamente preenchida com elétrons (banda de valência) está separada de uma banda de condução vazia, e existe um espaçamento entre as duas. Para materiais muito puros, os elétrons não podem ter energias localizadas dentro deste espaçamento.

A diferença entre estas estruturas está na magnitude do espaçamento entre as bandas de energia: para os materiais isolantes (Figura 7-c), o espaçamento entre as bandas é relativamente amplo; enquanto que no caso de semicondutores (Figura 7-d), ele é estreito[31].

Quando a banda de valência é parcialmente preenchida, os elétrons desta banda estão livres para se moverem, quando submetidos a um campo elétrico, resultando numa condução do tipo metálica. Quando a banda de valência é completamente preenchida, a condução somente ocorre quando os elétrons são excitados por oxidação para a banda de condução, criando vacâncias ou "buracos" na banda de valência [31].

O grau de interação entre os orbitais moleculares, que se sobrepõem, é o que determina a extensão da deslocalização dos estados de fronteira, HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) e, do espaçamento da banda.

A condução no estado sólido é facilitada pela presença de um sistema contínuo de orbitais atômicos, que se sobrepõem, estabelecendo estados eletrônicos deslocalizados necessários ao movimento dos elétrons quando estes são submetidos à ação de um campo elétrico.

Nos materiais poliméricos, esta condição só ocorre nos polímeros conjugados, que são constituídos por seqüências planares ou quase planares de ligações simples e duplas alternantes ou, por qualquer outro tipo de ligação múltipla insaturada, ao longo de sua cadeia.

Em geral, o esqueleto estrutural dos polímeros conjugados é formado por átomos de carbono com formação geométrica tal que os elétrons de valência podem ser representados por orbitais híbridos sp^2, cujos lóbulos principais são coplanares e estão posicionados a 120° uns dos outros (Figura 8–a) e, por um outro orbital puro que não se mistura com os outros três híbridos ($2p_z$) com seu eixo de simetria perpendicular ao plano definido pelos demais, como mostra a Figura 8 (b).

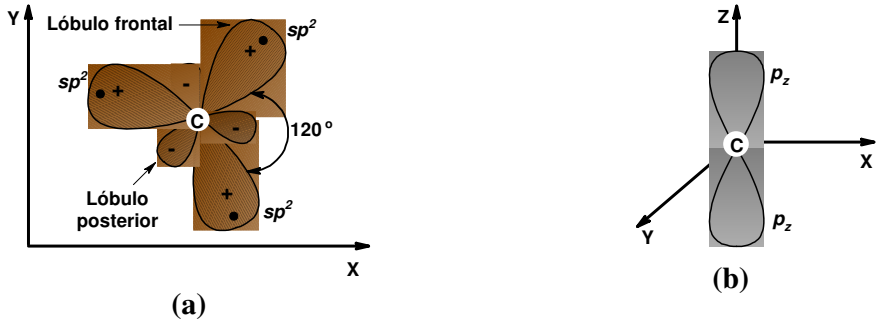


Figura 8 – Representação dos orbitais: (a) híbrido sp^2 e (b) $2p_z$, do átomo de carbono [32].

Ocorre, então, uma diferença de simetria entre os orbitais coplanares híbridos sp^2 e $2p_z$, ocasionando o surgimento de estados eletrônicos moleculares com energias distintas, chamados de estados σ (sigma) e π (pi), respectivamente. As ligações do tipo π formam um orbital molecular estendido por toda a estrutura formando o sistema π.

Nos polímeros conjugados, os elétrons envolvidos nas ligações σ (pertencentes aos orbitais s, p_x e p_y,) são localizados entre os átomos de carbono e não contribuem para o mecanismo de condução. Por outro lado, os orbitais p_z são capazes de se sobreporem aos seus vizinhos, formando o sistema π estendido e, contribuindo para o mecanismo de condução [32].

A Figura 9 (a) mostra os orbitais moleculares do monômero de pirrol, evidenciando a formação das ligações σ e π. Na Figura 9 (b) observa-se a formação do sistema π estendido no polipirrol [32].

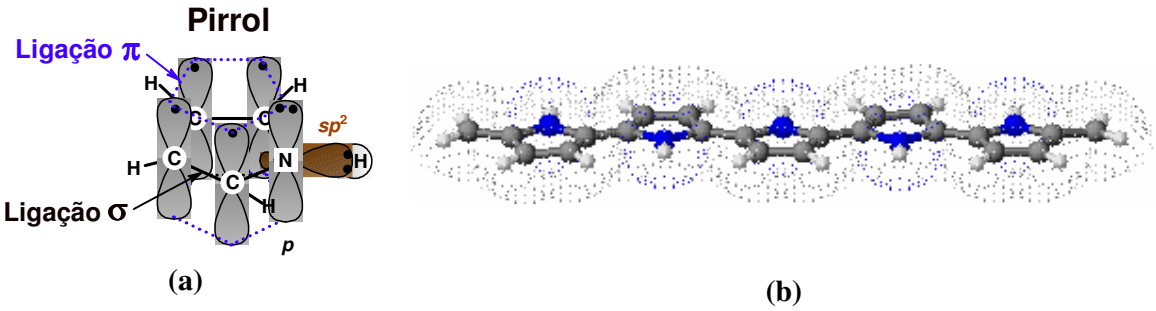


Figura 9 – Representação do sistema π no: (a) monômero de pirrol e (b) no polipirrol [32].

Na maioria dos polímeros, a condução elétrica poderá depender de vários parâmetros, tais como: cristalinidade, método de síntese, peso molecular e de sua polidispersão, histórico térmico da amostra, etc. Estas são razões pelas quais torna-se difícil compreender o processo de condução em tais materiais [33, 34].

De forma geral, a condutividade elétrica é dada pela Equação 1:

$$\sigma = \Sigma\, q_i\, n_i\, \mu_i \qquad (1)$$

Onde: q_i, n_i e μ_i são a carga, a densidade e mobilidade do portador, respectivamente.

Em geral, nos polímeros a mobilidade efetiva dos portadores de carga, exceto para os polímeros condutores, é menor do que 10^{-10} m^2/Vs [35-36]. Estes pequenos valores de mobilidade eletrônica resultam da pequena densidade de portadores livres e da falta de ordenamento de longo alcance. A natureza semicristalina dos polímeros condutores resulta em uma faixa estreita de condução e baixa mobilidade para os portadores [37].

Quando se emprega o Modelo de Bandas Eletrônicas para explicar a condução elétrica destes polímeros, as bandas de valência e a de condução são estreitas e a diferença de energia é devida às diferentes localizações de cada molécula. A condução pode ocorrer por saltos de elétrons de um nível para o outro através de oxidação. Além disso, os elétrons também podem realizar saltos intermoleculares para as cadeias vizinhas [37].

Contudo, a condutividade elétrica em PCI´s não pode ser totalmente explicada, pois, estes polímeros conduzem corrente sem possuir uma banda de valência (BV) ocupada ou uma banda de condução (BC) parcialmente vazia, além de apresentarem valores de *band gap* na faixa dos materiais isolantes [30]. Além disso, este modelo não é capaz de explicar porque os portadores de carga, usualmente elétrons e buracos não possuem *spin*, como no exemplo do poliacetileno e do polipirrol.

Para explicar os fenômenos eletrônicos nestes polímeros utilizam-se os conceitos de sólitons, pólarons e bipólarons, que são discutidos a seguir.

2.2.1 – MECANISMOS DE CONDUÇÃO: SÓLITON, PÓLARON E BIPÓLARON

Os polímeros conjugados têm suas condutividades elétricas modificadas drasticamente quando são submetidos ao processo de dopagem. Neste processo, o dopante não entra na cadeia polimérica principal.

Nas regiões do polímero onde se encontram os dopantes, os comprimentos das ligações se modificam, gerando uma deformação conformacional. Esta deformação pode ser originada pelo campo eletromagnético gerado entre o polímero e o dopante, podendo ocasionalmente ocorrer transferência de carga entre eles.

As deformações conformacionais podem ser divididas em três tipos: sóliton, pólaron e bipólaron [38] e devido a sua importância para o entendimento do mecanismo de condução em polímeros, eles são detalhados a seguir:

SÓLITON

O trans-poliacetileno (Figura 10) apresenta uma deformação conformacional do tipo sóliton, existindo duas possibilidades de conformação estrutural e o seu estado fundamental é degenerado, ou seja, há mais de um estado com a mesma energia.

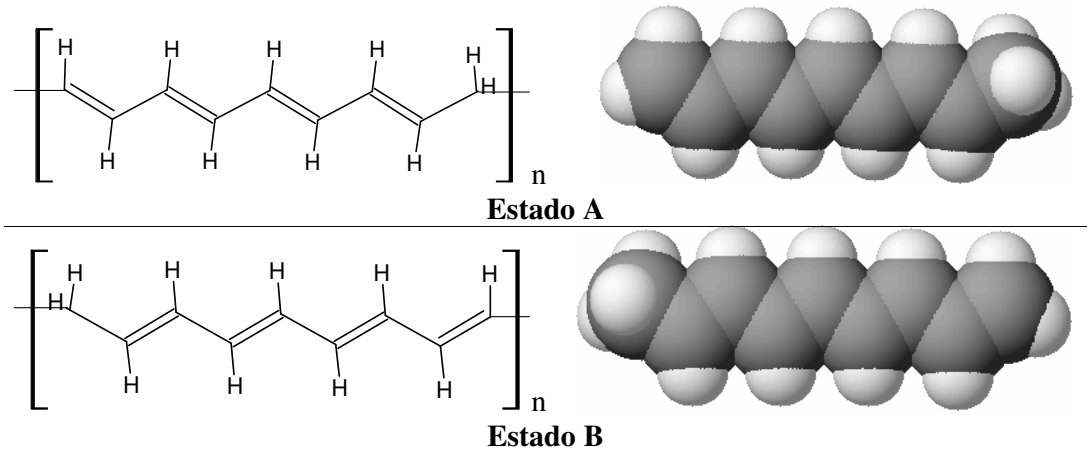


Figura 10 – Possíveis configurações de mesma energia (estados A e B) do estado fundamental degenerado para o trans-poliacetileno [38].

Quando se tem uma única deformação conformacional do tipo sóliton, nota-se o surgimento de um único estado eletrônico desocupado no meio do *gap.*

Em um sóliton, o surgimento de um único estado eletrônico é explicado pela igualdade de energia entre os subsistemas formados ao lado esquerdo e direito da deformação.

Nos polímeros que apresentam este tipo de deformação conformacional, a transferência de carga pode ocorrer ou não, entre o dopante e o polímero. Há dois casos distintos: o sóliton neutro (Figura 11-a), no qual não há transferência de carga e, o sóliton carregado (Figura 11-b), onde o dopante retira um elétron da estrutura polimérica e ocorre a deformação da estrutura polimérica onde ele se encontra.

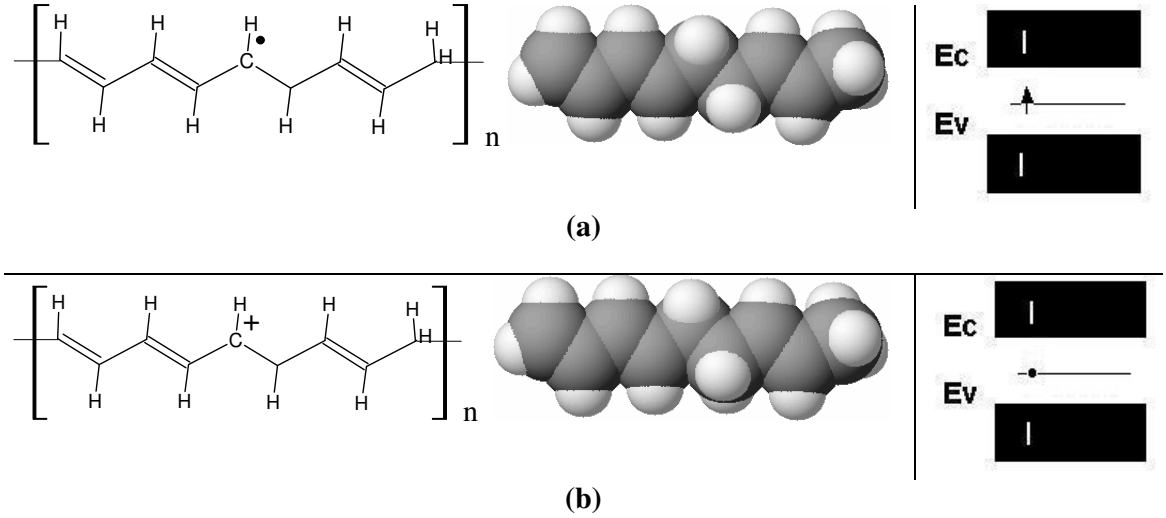


Figura 11 – Sólitons na cadeia polimérica do trans-poliacetileno: (a) neutro e (b) carregado [38].

A Figura 11 mostra que a geometria é "equivalente" dos dois lados da deformação de alternância de ligações, onde o elétron está localizado. Os estados eletrônicos correspondentes, que surgem na região do *gap*, estão ilustrados à direita. Ev e Ec representam, respectivamente, a energia no topo das bandas de valência (BV) e de condução (BC) [38].

Com o aumento da concentração de dopantes no polímero são geradas muitas deformações conformacionais na estrutura polimérica. Se as deformações estiverem suficientemente afastadas, tudo se comporta como se houvesse uma única deformação, pois, elas não interagem entre si.

Em um polímero altamente dopado, as deformações ficam mais próximas e a interação entre elas faz com que haja uma separação da energia dos estados, que antes não ocorria, e começa a surgir uma banda de estados desocupada (sóliton carregado positivamente) no centro do *gap*, como mostra a Figura 12. Esta nova banda pode tornar-se suficientemente larga fechando o *gap* e provocando a sobreposição das bandas de deformação (BS) e de valência (BV) [38].

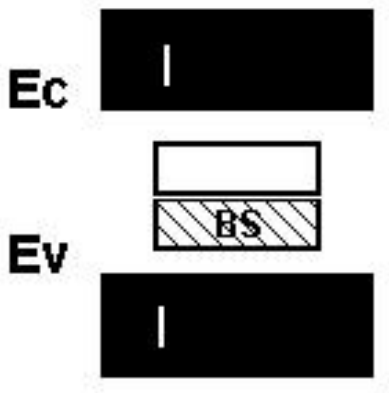


Figura 12 – Representação da banda de deformação conformacional do tipo sóliton, BS, gerada no trans-poliacetileno altamente dopado [38].

Polímeros que antes possuíam um comportamento isolante passam a ter um comportamento metálico, o que se denomina de transição isolante-metal.

Este mecanismo explica, por exemplo, o fato de o trans-poliacetileno altamente dopado apresentar condutividade elétrica próxima à do cobre (10^6 $S.cm^{-1}$), conforme mostrado na Figura 6.

PÓLARON

Ao se dopar um polímero conjugado formado por monômeros heterocíclicos como o politiofeno ou o polipirrol, a deformação conformacional gerada necessariamente armazena a carga transferida entre o dopante e o polímero.

Como estes polímeros não apresentam simetria estrutural, as ligações simples e duplas não podem ser intercambiadas sem custo energético. Assim, para uma única deformação conformacional do tipo pólaron, surgem dois estados: um próximo ao fundo da banda de condução (BP2) e outro, próximo ao topo da banda de valência (BP1).

A Figura 13 mostra este tipo de deformação conformacional para o poliselenofeno [38]. O estado eletrônico correspondente está representado em (b), enquanto que a banda de deformação semipreenchida (BP1) do tipo pólaron, está representada em (c).

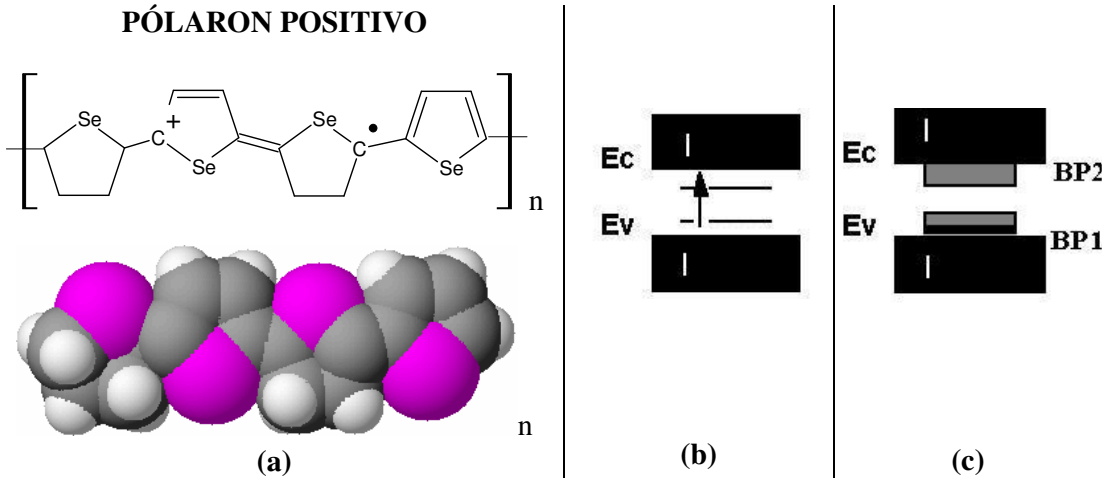


Figura 13 – Distorções geométricas induzidas pela presença de carga adicional em um polímero de estado fundamental não degenerado (com relação à geometria), o poliselenofeno [38].

Ao aumentar a concentração de dopantes, aumenta-se a quantidade de deformações conformacionais que interagem gerando, no caso do pólaron positivo, duas bandas: uma completamente desocupada e outra, semi-preenchida. Desta forma, pode surgir uma transição isolante-metal.

Um outro aspecto que merece destaque, é que na região onde se encontra a deformação conformacional, o anel deforma-se e a estrutura polimérica deixa de apresentar caráter aromático (passa a ter um caráter quinóide), ou seja, há uma inversão na conjugação no anel.

BIPÓLARON

Este tipo de deformação é bastante semelhante ao pólaron, porém, cada deformação conformacional gerada por um dopante contribui com duas cargas positivas (dois buracos) para a estrutura do polímero, enquanto que o pólaron contribui somente com uma carga.

Nos pólarons, as bandas de deformação são semipreenchidas, enquanto que para os bipólarons a banda de deformação junto ao topo da banda de valência (BB1) é completamente desocupada, conforme mostra a Figura 14 para o poliselenofeno.

O estado eletrônico correspondente está representado em (b), enquanto que a banda de deformação desocupada (BB1) do tipo bipólaron, está representada em (c) [38].

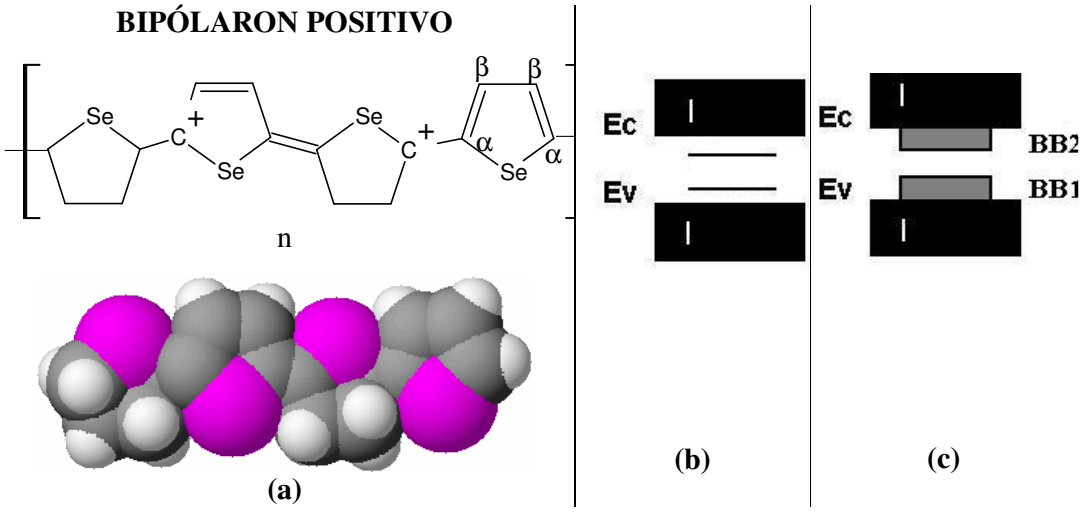


Figura 14 - Distorções geométricas induzidas pela presença de carga adicional em um polímero de estado fundamental não degenerado (com relação à geometria), o poliselenofeno [38].

O estudo foi restringido à polianilina (PANI), utilizando quando necessário os conceitos de sóliton, pólaron e bipólaron para o entendimento da condução eletrônica nestes polímeros.

2.2.2 – POLIANILINA (PANI)

A polianilina foi preparada pela primeira vez em 1862 por H. Letheby, que utilizou a oxidação da anilina (Ani) em ácido sulfúrico, tendo obtido a "anilina negra", empregada como tinta resistente ao calor. Porém, sua estrutura não foi descrita até o século 20, quando se constatou que ela apresentava diferentes formas, associadas a diferentes cores [39].

Em 1968, M. Jozefowicz descobriu que a condutividade elétrica da PANI podia ser aumentada em algumas ordens de grandeza pela diminuição do pH do dopante ácido utilizado em sua síntese [39].

A partir da década 80, este material passou a ser estudado mais intensamente, sendo considerado um dos polímeros condutores mais versáteis da atualidade. A polianilina pode ser obtida por oxidação química ou eletroquímica na forma de pó ou filme.

A PANI difere dos demais PCI`s devido à sua fácil conversão de isolante a condutor e, vice-versa, que pode ser obtida através de dopagem ácido protônica ou oxidativa. No processo de protonação há adição ou remoção de elétrons, o que promove o aparecimento de buracos e, conseqüentemente, o aumento nos valores de condutividade elétrica.

A polianilina na forma de base (não protonada) pode ser representada pela fórmula geral mostrada na Figura 15.

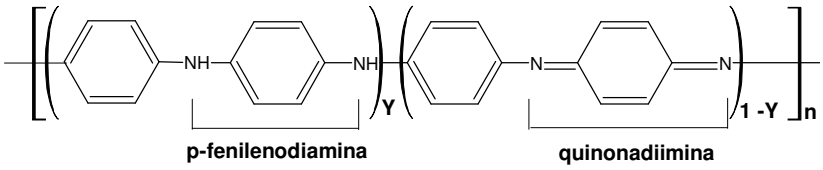


Figura 15 – Fórmula geral da polianilina (não dopada) [39].

De acordo com o valor de Y, a polianilina não dopada pode apresentar diferentes graus de oxidação, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Principais graus de oxidação para as polianilinas (não dopadas) [40].

Grau de oxidação/redução	Nome	Cor
Y = 1,00 (completamente reduzido)	Leucoesmeraldina	Amarela
Y = 0,75	Protoesmeraldina	Violácea
Y = 0,50	Esmeraldina	Azul violácea
Y = 0,25	Nigranilina	Azul escuro
Y = 0,00 (completamente oxidado)	Pernigranilina	Púrpura

A dopagem por protonação pode ocorrer sem alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Os nitrogênios imina e amina podem ser protonados total ou parcialmente, dependendo do pH do meio reacional [40].

A forma sal de esmeraldina (condutora) pode ser convertida em base esmeraldina (isolante), pelo tratamento com uma base (NH_4OH). Este processo é reversível pelo tratamento com um ácido adequado.

A Figura 16 mostra a interconversão de algumas formas da polianilina, bem como o processo de protonação quando Y = 0,00; 0,50 e 1,00; mostrando as formas não protonadas e protonadas.

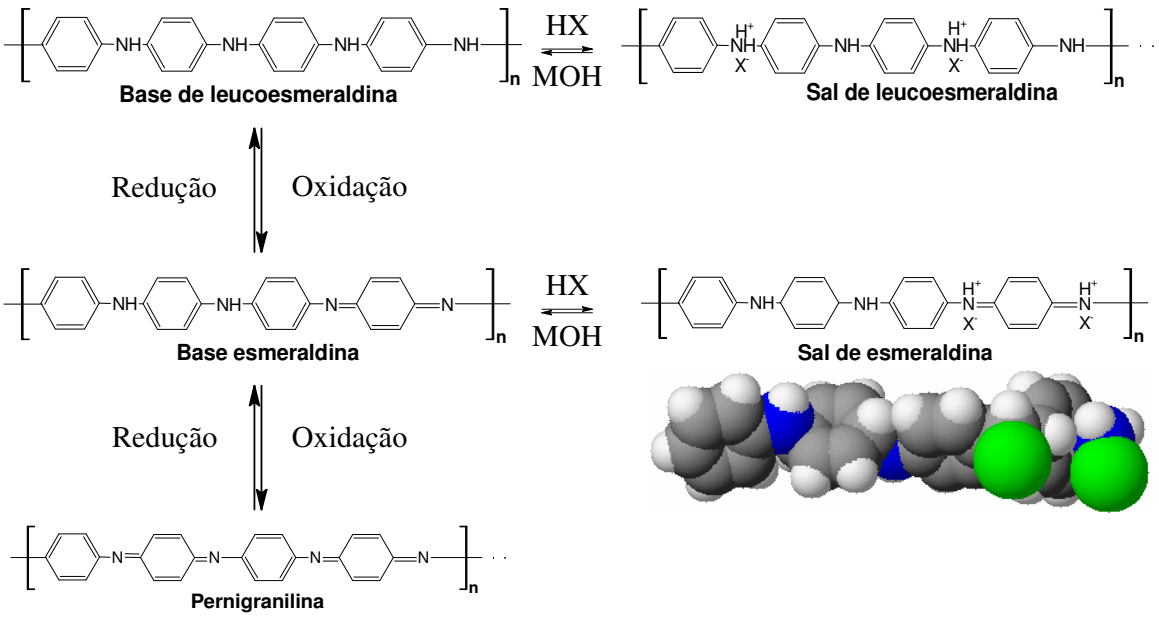


Figura 16 – Interconversão de algumas formas de polianilina por oxidação/redução (vertical) e protonação (horizontal) [40].

Quando a polianilina está sob a forma protonada (Y = 0,50), ela apresenta maior valor de condutividade elétrica, o que pode ser entendido pela observação do diagrama de níveis de energia (Figura 17).

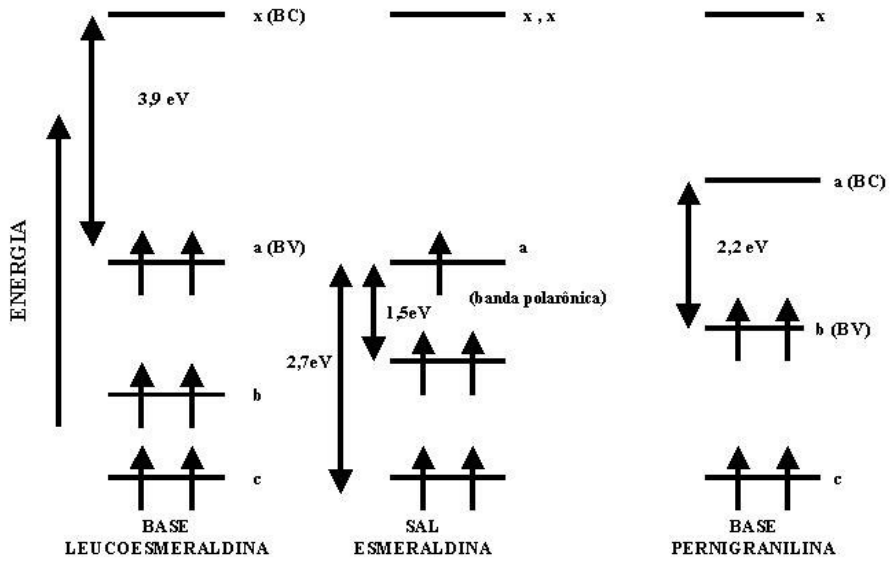


Figura 17 - Diagrama esquemático de níveis de energia para as bases leucoesmeraldina e pernigranilina e para o sal de esmeraldina [40].

O estado reduzido da PANI (leucoesmeraldina) tem uma transição π-π^* entre a banda ocupada de mais alta energia (banda a da Figura 17 – banda de valência) e a banda desocupada de mais baixa energia (banda x – banda de condução) em 3,9 eV, caracterizando o *band-gap* [13].

Quando o polímero é oxidado para formar o sal de esmeraldina, a metade dos elétrons da banda de valência é removida. Devido à desestabilização desta banda ocupada de mais alta energia, ela move-se para energias um pouco maiores, formando uma banda "defeituosa" dentro do *gap*, a banda polarônica [13].

Quando o polímero é oxidado à forma de pernigranilina (estrutura completamente oxidada), a banda a (banda de condução) fica completamente vazia, formando uma banda desocupada de mais baixa energia, ou seja, uma nova banda de condução [13].

A dopagem convencional pode ser realizada por métodos químicos de exposição direta do polímero conjugado ao agente de transferência de carga no estado gasoso (ou em solução) ou, por oxidação e redução por via eletroquímica. A síntese química permite a obtenção de polímeros com boas propriedades elétricas e em maior quantidade, quando

comparada à síntese eletroquímica, que apresenta como fator limitante, a área do eletrodo empregado [25, 40-43].

Além das mudanças estruturais, relacionadas ao estado de oxidação dos anéis (benzênicos ou quinoidais), a PANI pode sofrer alterações devido ao grau de dopagem em que as cadeias se encontram, sem alterar o número de elétrons envolvidos na conversão. Ao aumentarmos ou diminuirmos o pH (reação ácido-base), o polímero retém o mesmo estado de oxidação.

A conversão à forma condutora (sal de esmeraldina) pode ser feita por dopagem ácido protônica da base esmeraldina (isolante) ou por dopagem oxidativa da base leucoesmeraldina (isolante), como mostra a Figura 18.

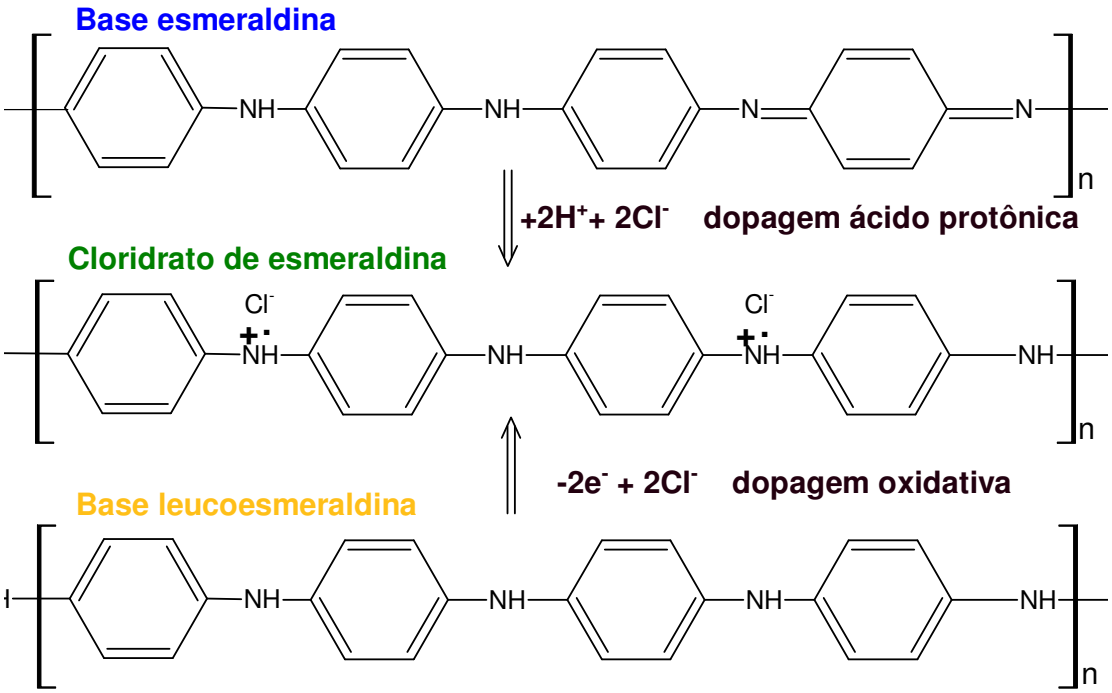
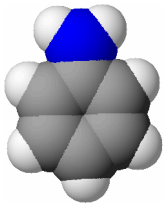


Figura 18 – Dopagens oxidativa e ácido protônica formando o sal de esmeraldina [25,40,43].

A Tabela 3 mostra alguns oxidantes utilizados na dopagem oxidativa da anilina[42].

Tabela 3 – Alguns agentes oxidantes utilizados para a oxidação da anilina [42].

Monômero	Oxidante	Solvente
Anilina 	$(NH_4)_2S_2O_8$	HCl (aq.)
	$FeCl_3$	H_2O
	$Cu(BF_4)_2$	CH_3CN/BF_4
	$P_2W_{18}O_{62}^-$	CH_3CN

As características da polianilina sintetizada quimicamente podem ser influenciadas por inúmeros fatores, tais como: concentração do monômero e do oxidante, tipo de agente oxidante, pH, força iônica da solução e uso de catalisador. A temperatura é outro fator relevante, pois, sua redução tende a aumentar a condutividade elétrica do polímero obtido[41, 42].

Como resultado de muitos estudos realizados sobre a PANI e seus derivados, vários mecanismos de polimerização têm sido propostos. Existe uma concordância em relação à primeira etapa na oxidação da anilina, que é a formação do cátion- radical, independente do pH do meio reacional. Este mecanismo é iniciado através do ataque do cátion radical à molécula de anilina neutra.

Um cátion-radical formado reage com outro para formar um dímero com a eliminação de dois prótons. O potencial necessário para oxidar o dímero é menor do que o necessário para oxidar o monômero, o que favorece a polimerização.

Há uma grande dificuldade no processamento da polianilina relacionada à sua pequena solubilidade na maioria dos solventes. A base de esmeraldina é insolúvel em solventes aquosos e orgânicos comuns, contudo, é parcialmente solúvel em DMF

(dimetilformamida) e piridina. Geralmente, a solubilidade é controlada pelas moléculas e íons dopantes, contudo as condições de síntese têm papel fundamental [44, 45].

Recentemente, Abe *et al.* [46] obtiveram polianilina solúvel com alto peso molecular utilizando polimerização à baixa temperatura (-4 ^{o}C) e perssulfato de amônio em solução aquosa ácida.

Uma polianilina solúvel em água foi obtida por Rethi *et al.* [47] e a sua protonação com diferentes surfactantes ácidos (ácido dodecilsulfúrico e dodecilbenzeno sulfônico) permitiu a obtenção de sal de esmeraldina (condutor).

A não solubilidade da PANI dopada na maioria dos solventes convencionais é um problema de solução ainda mais difícil, que tem sido contornado pela conversão à forma não protonada (base esmeraldina) através da reação com NH_4OH. Este procedimento é de especial interesse quando se pretende sintetizar nanocompósitos de argilominerais e PANI pelo método de esfoliação-adsorção, ou seja, em solução [25].

I) Oxidação da anilina

A oxidação de anilina em soluções de ácidos fortes é o método empregado para o preparo de polímeros condutores como a polianilina (PANI). Nestas condições, a anilina encontra-se como um cátion, o cátion anilinium (Figura 19 – a), e a oxidação conduz à formação de PANI, sendo que as unidades constitucionais de anilina estão ligadas com forte preferência pela posição para- [48, 49].

Este comportamento é aceito para todos os mecanismos de reação propostos pela literatura [48, 50, 51-53] e também confirmado por dados experimentais da oxidação de PANI a p-quinona [54]. Esta PANI tem boa condutividade elétrica, que pode ser variada de acordo com as condições de síntese, sendo mantido como regra a síntese em meio de elevada acidez.

O cátion-radical é mostrado na Figura 19 (a), que apresenta também suas formas estabilizadas por ressonância.

Conforme prossegue a oxidação da anilina, o pH gradualmente diminui, e esta é a razão do início da conversão de moléculas de anilina em acoplamento orto- para unidades de fenazina, Figura 19 (b) e (c).

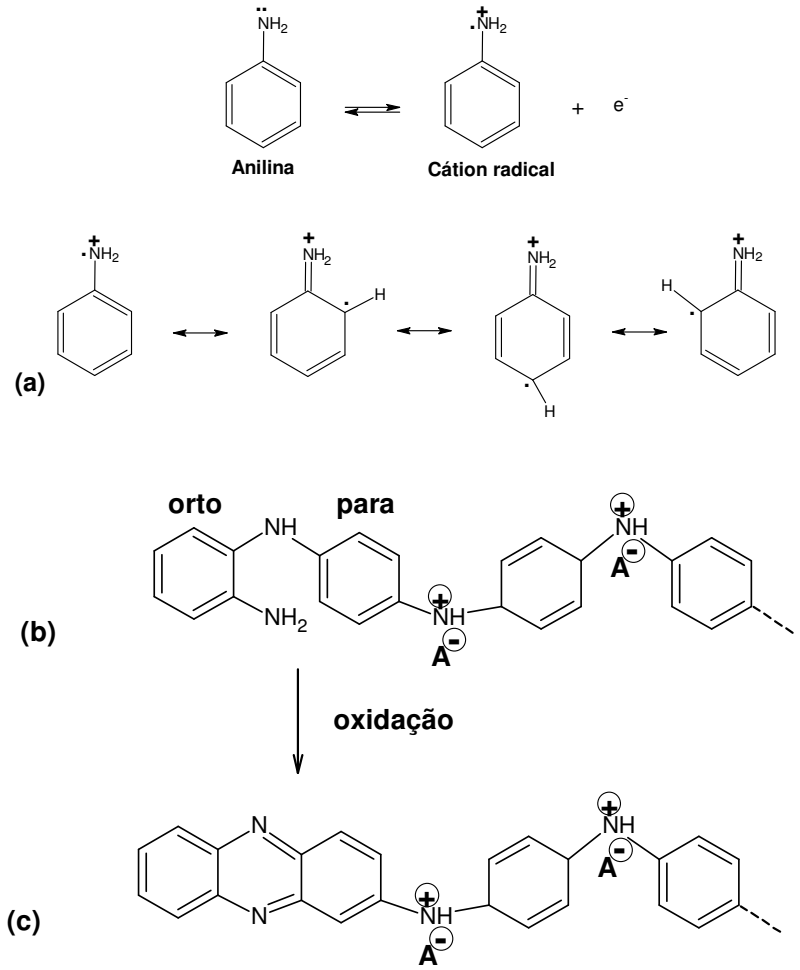


Figura 19 – (a) Formação do cátion radical (oxidação da anilina) e estabilização por ressonância representada pelas formas canônicas; (b) Durante a oxidação em meio ácido, as moléculas de anilina acoplam-se em posição orto- e para-; (c) As unidades em acoplamento orto- convertem-se em unidades fenazina, iniciando o crescimento das cadeias de PANI [93].

O mecanismo de reação muda de acordo com a acidez do meio, que aumenta durante a oxidação.

A oxidação de moléculas de anilina neutras em acidez moderada (pH>4) resulta na formação de oligômeros compostos de unidades de anilina em posição orto- e para-. Á medida que aumenta a acidez do meio, as unidades acopladas aproximadamente em posição orto- se oxidam em unidades de fenazina. O crescimento das cadeias de oligômeros prossegue até a formação de cadeias poliméricas e, em pH<2 a unidade intermediária de pernigranilina é protonada. Isto reflete o fato de a polimerização da anilina ser uma reação exotérmica, produzindo longas cadeias de PANI [75].

Em condições ainda mais ácidas, pH~0-1, típicas da síntese de PANI, a participação da fenazina é reduzida em favor da formação de cadeias com acoplamento – para, que são produzidas em excesso. As unidades de fenazina começam a ser protonadas, $pK_a = 1,2$ [76].

II) Formação de estruturas unidimensionais na síntese de PANI

A observação de que polímeros condutores, como a polianilina e o polipirrol, podem produzir morfologias unidimensionais tais como nanotubos [56-60], nanofios [61-68] ou nanopartículas não-esféricas [69-74] tem sido foco de investigações nos últimos anos.

Recentemente, Stejskal *et al*. [75] avaliou a nucleação e crescimento de nanotubos de polianilina, tendo sugerido explicações para a sua formação.

III) Nucleação de nanofibras

Os oligômeros de anilina formados nos primeiros estágios da oxidação são insolúveis no meio reacional; a solubilidade de dímeros de anilina, é baixa [77]. Os oligômeros precipitam em geral como cristalitos com formação de pescoço. Estes cristalitos servem como *template* para a futura nucleação de nanofibras de PANI.

Quando a acidez da mistura reacional se torna suficientemente alta, as unidades de fenazina podem iniciar a propagação das cadeias poliméricas. Devido a sua estrutura plana, as estruturas hidrofóbicas adsorvem na superfície disponível. Na superfície sólida, elas nucleiam o crescimento de filmes finos de PANI [78]. Quando adsorvido em um polímero solúvel em água, elas iniciam o crescimento de partículas em dispersão coloidal [79, 80].

Desta forma, os núcleos das nanofibras são produzidos como um espelho do pescoço do oligômero. O tamanho do cristalito determina o diâmetro da futura fibra formada. Estruturas nanotubulares com furos retangulares, obviamente produzidas por este mecanismo, também foram reportadas na literatura [81]. A espessura da parede da nanofibra corresponde à espessura do filme fino de PANI depositado [82] e é proporcional ao peso molecular das cadeias de PANI [91], isto é, ao comprimento das cadeias poliméricas.

IV) Crescimento das nanoestruturas de polianilina

Além de seu caráter hidrofóbico, promotor da separação de fases, os derivados de fenazina têm uma estrutura molecular planar que é capaz de produzir agregados colunares suportados pelas interações eletrônicas π-π [83, 84].

As unidades de fenazina produzidas juntam-se para expor o núcleo nanotubular. As cadeias de PANI crescem a partir delas em uma direção preferencial dada pela geometria molecular. A auto-organização produzida é estabilizada rapidamente durante o crescimento da cadeia de PANI pelas ligações de hidrogênio e interações iônicas. Deste modo, a nanofibra continua a crescer sem nenhum guia e com uma cavidade interna determinada pelo tamanho do núcleo previamente formado. Este conceito é suportado pela observação do crescimento nanotubular em membranas de policarbonato, que continuam a crescer indefinidamente, preservando a morfologia nanotubular [85].

O crescimento de estruturas unidimensionais pode também ser iniciado sem nenhum *template*. Neste caso, considera-se que as unidades de fenazina terminais se associem mais aleatoriamente.

Se o pH <2, os heterociclos de fenazina protonam-se [76], resultando na formação de unidades de fenazinium que são hidrofílicos, e a capacidade de agir como um guia na auto-organização das cadeias poliméricas é perdida, obtendo-se PANI de morfologia granular.

V) Efeito da condutividade elétrica da PANI na polimerização da anilina

Outro ponto pertinente para a discussão do crescimento nanotubular da PANI é que a oxidação da anilina a PANI é um processo de oxi-redução, no qual os elétrons são abstraídos das moléculas de anilina e transferidos a um oxidante. O perssulfato recebe os elétrons e converte-se em sulfato.

Quando a PANI é obtida, sendo um polímero condutor, ela imediatamente transfere os elétrons entre as moléculas de anilina e o oxidante [86]. Isto permite que a unidade constitucional da anilina que é adicionada para o crescimento da nanofibra de PANI possa ser oxidada, não somente pelas moléculas vizinhas de perssulfato, mas também pela transferência de elétrons através do corpo condutor da nanofibra de PANI produzida.

A probabilidade de crescimento destas nanoestruturas de PANI aumenta geralmente com a massa produzida deste polímero. É muito maior a probabilidade da oxidação de anilina fora dessa estrutura, o que pode levar à nucleação de uma nova nanofibra. Este mecanismo explica o efeito de auto-aceleração na polimerização da anilina [52, 53, 87], e a conectividade topológica da estrutura de PANI produzida.

VI) Efeito da temperatura

Chao *et al.* [88] verificaram experimentalmente que a PANI obtida em temperaturas mais baixas apresenta morfologia mais homogênea. Os autores propõem que as nanofibras de PANI por eles obtidas tenham se formado devido ao processo de auto-organização, onde as micelas dos cátions anilinium agiram como *template*.

Estes autores não observaram nenhum efeito significativo na morfologia devido à variação da concentração de HCl nem da razão anilina:oxidante.

2.3 - APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS CONDUTORES

Devido a grande versatilidade e características únicas, tais como: estabilidade química, facilidade de dopagem, condutividade elétrica, dentre outras, os polímeros condutores têm sido estudados intensamente e utilizados nas mais diversas aplicações (Figura 20), tais como: eletrodos, diodos emissores de luz orgânicos (OLED´s), proteção contra corrosão, dispositivos de junção, dispositivos eletroquímicos, sensores químicos, térmicos e biológicos, dispositivos eletrônicos moleculares, músculos artificiais, membranas seletivas para gases, células voltaicas, etc. [3, 4, 44, 89-91].

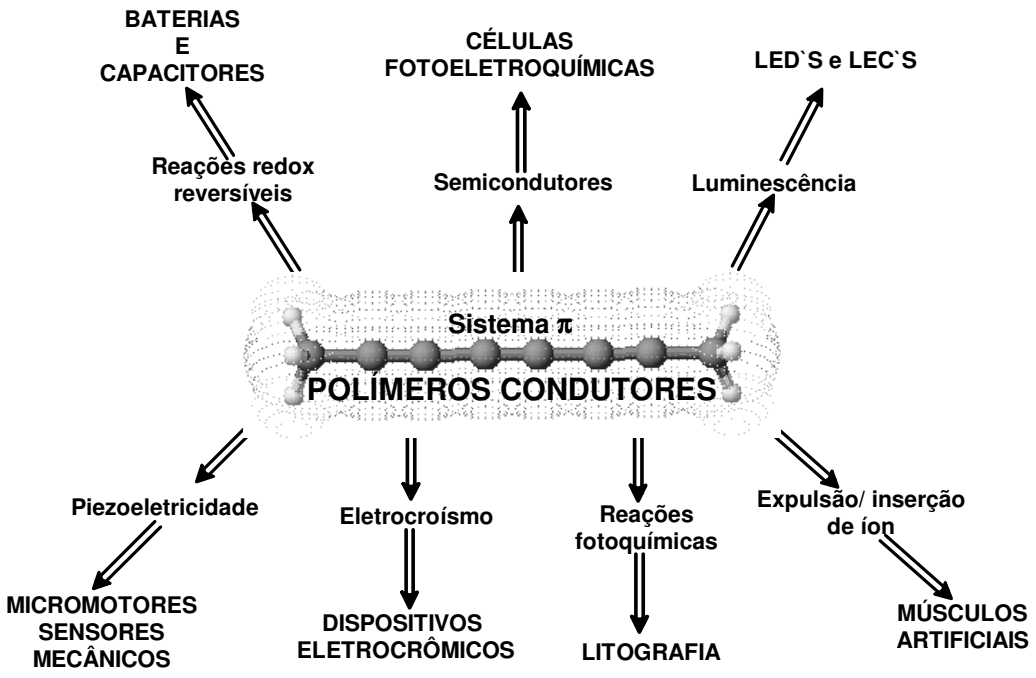


Figura 20 - Algumas possíveis aplicações dos PCI´s [92,93].

A Figura 20 aponta algumas aplicações dos PCI`s, sendo que a cada dia surgem novos usos para eles. Um exemplo disto é a sua utilização crescente na supressão ou minimização da interferência eletromagnética (EMI) causada, entre outras coisas, pela miniaturização dos sistemas eletrônicos que trabalham integrados em espaços cada vez menores [92, 93].

Atualmente, todo espectro de radio freqüência é utilizado, desde a banda de 1 a 3 GHz para telecomunicações sem fio (telefones celulares, instrumentos industriais, científicos e médicos e equipamentos de medida eletrônica), até as ondas milimétricas na faixa de 70 a 100 GHz (ruído harmônico gerado por computadores pessoais).

A solução do problema da interferência entre várias fontes, prevenção de reflexões e multi-reflexões, e inúmeras outras aplicações requerem o uso de materiais que sejam capazes de absorver radiação eletromagnética eficientemente e que sejam leves e baratos [94].

Devido à possibilidade de variação de sua condutividade elétrica com a freqüência das ondas incidentes, os polímeros condutores são utilizados para esta finalidade em uma série de aplicações civis, tais como: em telecomunicações, no processamento digital de informações, em redes de distribuição de energia, na telefonia celular, na prevenção de "fantasmas" em aparelhos de TV, na segurança em fornos de microondas, em equipamentos de informática, na geração de imagens e em equipamentos hospitalares [3, 4, 43, 92].

Além disso, os PCI´s vêm sendo utilizados na supressão da interferência eletrostática (ESD) e de radiação na faixa de microondas [92].

Eles constituem uma nova alternativa na área de blindagem contra descargas eletrostáticas (ESD), apresentando numerosas vantagens sobre os materiais convencionalmente utilizados, como a facilidade da modulação, controle de condutividade elétrica e a estabilidade [93].

Na área militar, as maiores aplicações são como materiais absorvedores de radar (RAM - *Radar Absorbing Material*) e estruturas absorvedoras de radar (RAS - *Radar Absorbing Structures*). Os RAM`s são utilizados no revestimento de superfícies externas e internas de aeronaves, veículos e embarcações militares visando a "invisibilidade" ao radar pela redução da refletividade, o que implica em um aumento da atenuação das ondas eletromagnéticas incidentes. Já as RAS`s são utilizadas na construção de estruturas absorvedoras de radar como abrigos subterrâneos (as casamatas) para a proteção de materiais e pessoas [95, 96].

A despeito do recente interesse em RAM (*Radar Absorber Material*), a tecnologia não é nova. Os trabalhos iniciais da produção de materiais absorvedores de microondas antecedem à 2ª Guerra Mundial. Naquela época, EUA, Alemanha e Inglaterra estavam trabalhando intensivamente neste campo.

RAM são revestimentos cujas propriedades elétricas e/ou magnéticas são alteradas para permitir a absorção de energia de microondas em freqüências discretas ou de banda larga, conforme o interesse.

A crescente necessidade de "RAM" resultou de dois desenvolvimentos:

(a) Um número maior de sistemas eletrônicos incorporados nos veículos (aeronaves, navios, tanques, etc.) resultou em um crescimento da interferência eletromagnética (EMI), que pode causar danos de navegação e inabilidade ocasional para o uso do equipamento de radar, daí a necessidade de evitá-la ou minimizá-la [95, 96].

Absorvedores de microondas podem ser efetivamente usados para eliminar estes problemas. Da mesma forma, são eliminados ruídos que prejudicam a recepção de sinais de telecomunicação em edifícios de grandes cidades, através do revestimento de suas paredes externas com materiais absorvedores de microondas.

(b) Há, no âmbito da defesa, necessidade crescente de uma reduzida seção reta radar (RCS) dos sistemas de armas, isto é, redução da área "vista" pelo radar inimigo quando uma onda é refletida a partir de um dado objeto-alvo.

Materiais absorvedores de radar executam um papel chave na tecnologia de camuflagem "*stealth*" e o seu uso é um dos principais fatores na redução da RCS. Além dos materiais absorvedores, a própria geometria dos equipamentos tem sido estudada e navios e aviões levando em consideração estes aspectos no seu próprio desenho a fim de minimizar a reflexão.

Os absorvedores de microondas devem possuir baixa espessura e normalmente, para tal, um material contendo perdas magnéticas ou dielétricas é disperso em uma matriz polimérica (silicone, PVC, policloropreno e etc.).

Na década de 50 também houve significativos desenvolvimentos na área de materiais anecóicos de banda larga, que adotavam uma forma piramidal e apresentavam

uma mudança de impedância gradual com espaço livre para um material de alta perda. Trabalhos foram feitos em operação a baixas freqüências e no aprimoramento das geometrias piramidais [95, 96].

Um maior interesse da força aérea norte-americana em RCS (redução da seção reta radar) iniciou-se na década de 60. A Wright-Patterson Air Force Base financiou uma série de programas de pesquisa e desenvolvimento de RAM.

Este interesse foi revivido mais tarde na década de 70 quando os Estados Unidos anunciaram o desenvolvimento de uma "bomba *stealth*" que poderia penetrar nas defesas soviéticas sem ser detectada pelo radar. Desde esta época, todas as áreas militares têm mostrado interesse na redução de RCS através do uso de materiais absorvedores e estruturas absorvedoras de radar (RAS).

Contudo, a supressão da reflexão de microondas em estruturas metálicas é importante não somente em aplicações militares, mas também em aplicações civis. Absorvedores de microondas têm sido amplamente usados para remover sinais "fantasmas" de televisores, para recobrir as paredes de câmaras anecóicas, na segurança de fornos de microondas e na telefonia celular.

Para cobrir uma larga faixa de freqüências, em geral, estes materiais são feitos de uma combinação de diferentes elementos absorvedores de microondas.

Para propósito de análise, as propriedades dielétricas de um material são referidas à sua permissividade (ε_r) e suas propriedades magnéticas, à sua permeabilidade (μ_r). Ambas são descritas pelos números complexos com partes real e imaginária.

A permeabilidade e a permissividade complexa do material constituinte do absorvedor de microondas são primordiais para a determinação das propriedades de reflexão ou atenuação de microondas incidentes. Materiais dielétricos comumente usados

para absorvedores são espumas, plásticos e elastômeros isentos de propriedades magnéticas resultando em uma permeabilidade igual a 1.

2.4 - NANOCOMPÓSITOS DE ARGILOMINERAIS E POLÍMEROS

Micro e macrocompósitos vêm sendo utilizados em dispositivos avançados nas indústrias automotiva, aeroespacial e biomédica. Contudo, uma maior integração entre os diferentes tipos de materiais fica restrita à dimensão das fases envolvidas.

A fim de maximizar esta interação, o que significa a utilização das potencialidades de cada material, torna-se necessária à ampliação do número de superfícies e interfaces, o que levou ao surgimento do conceito de nanocompósitos.

Os nanocompósitos são uma nova classe de materiais, que apresentam partículas dispersas com pelo menos uma de suas dimensões na faixa nanométrica. Podemos distinguir três tipos de nanocompósitos, dependendo de quantas dimensões estejam nesta faixa [97]:

- Quando as três dimensões são nanométricas, as nanopartículas são isodimensionais, tais como: nanopartículas de sílica esféricas obtidas pelo método sol-gel *in situ* ou por polimerização promovida diretamente a partir de sua superfície;
- Quando duas dimensões estão na escala nanométrica e a terceira é maior, formando uma estrutura alongada, têm-se os nanotubos ou *whiskers* de celulose, por exemplo;
- O terceiro tipo de nanocompósito é caracterizado por apresentar somente uma dimensão na faixa nanométrica podendo, no entanto, possuir camadas com comprimento variando de cerca de 1 nm a centenas ou milhares de nm.

Este trabalho abordará esta última classe de nanocompósitos, também chamados de nanocompósitos de polímero-camadas cristalinas. Tais materiais são quase que

exclusivamente obtidos pela intercalação do polímero (ou de um monômero subseqüentemente polimerizado) dentro dos espaços de cristais hospedeiros lamelares.

Há uma grande variedade de matrizes cristalinas sintéticas e naturais que são capazes, sob condições específicas, de intercalar um polímero. A Tabela 4 apresenta uma lista de possíveis matrizes hospedeiras lamelares.

Tabela 4 – Exemplos de cristais hospedeiros lamelares utilizados na intercalação de polímeros [98, 99].

Tipo de matriz	Exemplos
Elemento químico	Grafite
Calcogenídeos metálicos	$(PbS)_{1,18}(TiS_2)_2$, MoS_2
Óxidos carbônicos	Óxido de grafite
Fosfatos metálicos	$Zr(HPO_4)$
Camadas de silicatos	Montmorilonita, hectorita, saponita, fluoromica, fluorohectorita, vermiculita, caulinita, haloisita, etc.
Hidróxidos duplos lamelares	$M_6Al_2(OH)_{16}CO_3.n\ H_2O$; M = Mg ou Zn

Nos últimos anos, os nanocompósitos de polímeros intercalados em camadas de silicatos (PLS) têm atraído crescente interesse mundial devido a melhorias notáveis nas suas propriedades quando comparados ao polímero virgem ou aos micro e macrocompósitos.

Estas melhorias podem incluir aumento da resistência mecânica e térmica, diminuição da permeabilidade a gases e da inflamabilidade e aumento da biodegradabilidade de polímeros biodegradáveis [11, 13].

A Figura 21 mostra algumas aplicações destes nanocompósitos, que podem também ser utilizados em: fontes recarregáveis com elevada densidade de energia, onde a adição de argilomineral pode melhorar a condutividade iônica; ferrofluidos[7]; fluidos

[7] Ferrofluidos (MR) são sistemas magnéticos coloidais nos quais o disperso é constituído de nanopartículas ferrimagnéticas (~10 nm) recobertas por uma camada molecular estabilizante e o dispersante é um solvente orgânico ou inorgânico. Eles são aplicados na mecânica em rolamentos e amortecedores, na eletromecânica em alto-falantes, motores deslizantes e sensores e, na medicina como transportador de drogas no tratamento de tumores cancerígenos ou como elemento desobstruidor de vasos sangüíneos.

eletroreológicos[8]; em catálise; na remoção de contaminantes de efluentes gasosos ou líquidos[9], etc [100-102].

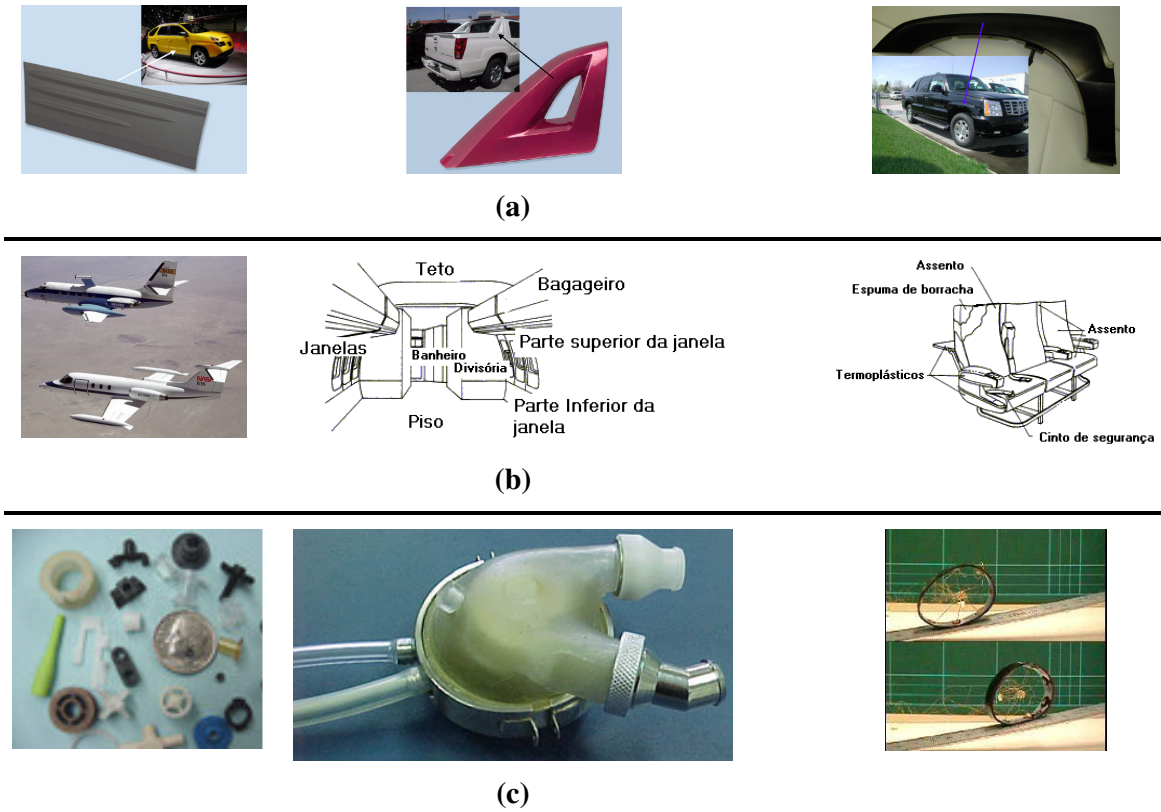


Figura 21 – Aplicações de nanocompósitos de argilomineral e polímeros: (a) automotivas; (b) aeroespaciais (retardância à chama) e (c) biomédicas (cateteres, coração e músculos artificiais).

2.4.1 - TIPOS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMERO – CAMADAS DE SILICATOS (PLS)

Em geral, as camadas de silicato possuem espessuras da ordem de 1 nm e razão de aspecto muito alta (10 a 10000). Uma pequena quantidade de camadas de silicato adequadamente dispersa em uma matriz polimérica pode criar uma área específica elevada para as interações com o polímero, se comparada aos compósitos convencionais[8, 97].

---

[8] Um fluido eletroreológico (ER) é composto por uma suspensão de micropartículas num fluido isolante, que mostra uma mudança rápida e reversível da viscosidade com o campo elétrico aplicado. Ele pode ser utilizado em transdutores de torque, válvulas sem partes móveis e redutores de vibração.

[9] Em aplicações relacionadas ao meio ambiente, partículas de ferritas nanométricas podem ser intercaladas em argilominerais e utilizadas na remoção de contaminantes de efluentes líquidos ou gasosos, que são adsorvidos e posteriormente, podem ser removidos por separação magnética.

Dependendo da força das interações interfaciais entre a matriz polimérica e a camada silicática (modificada organicamente pelo uso de surfactante, ou não), três tipos de nanocompósitos são termodinamicamente viáveis, conforme mostra a Figura 22.

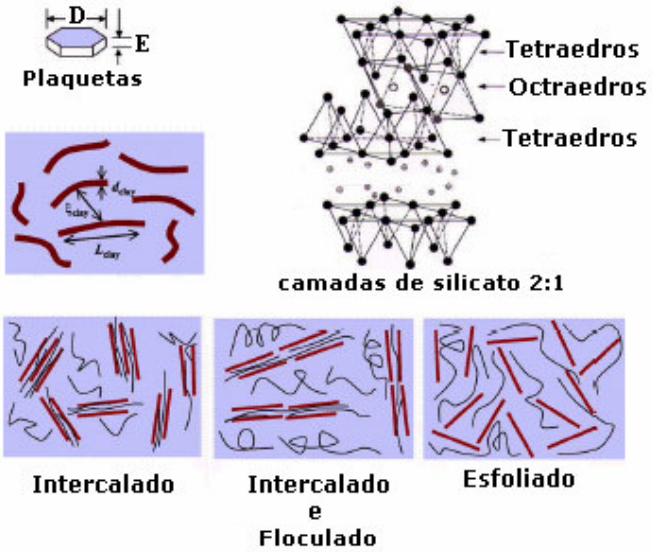


Figura 22 - Ilustração esquemática dos três diferentes tipos de nanocompósitos termodinamicamente prováveis de polímero-camadas de silicato [97].

a) **Nanocompósito intercalado:** A inserção da matriz polímérica dentro da estrutura da camada de silicato ocorre de modo cristalograficamente regular sem considerar-se a razão argilomineral:polímero. Estes nanocompósitos são, normalmente, obtidos pela intercalação de algumas moléculas de polímero e, suas propriedades assemelham-se às dos materiais cerâmicos [97].

b) **Nanocompósito intercalado-floculado:** Conceitualmente, é o mesmo que o nanocompósito intercalado. Entretanto, as camadas de silicato apresentam-se floculadas devido à interação do grupamento hidroxila com as camadas de silicato.

c) **Nanocompósito esfoliado:** Nestes nanocompósitos, as camadas de argilominerais individuais estão separadas em uma matriz polímérica contínua por uma distância média

que depende da quantidade deste. Em geral, o teor de argilomineral em um nanocompósito esfoliado é muito menor do que aquele presente em um nanocompósito intercalado.

É importante ressaltar que, em geral, os argilominerais utilizados para a obtenção de nanocompósitos são filossilicatos[10] do tipo 2:1 (montmorilonita, hectorita e saponita, principalmente), cujas fórmulas químicas são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 - Fórmula química de filossilicatos 2:1 normalmente utilizados na obtenção de nanocompósitos PLS [8].

Filossilicato 2:1	Fórmula Geral
Montmorilonita	$M\ (Al_{4-x}\ Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Hectorita	$M\ (Al_{6-x}\ Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponita	$M\ Mg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

* M = Cátion monovalente e x = grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3).

2.4.2. - MÉTODO DE INTERCALAÇÃO POLÍMERO-ARGILOMINERAL

Os métodos de obtenção destes nanocompósitos são divididos em três grupos principais, de acordo com os materiais de partida e as técnicas de processamento, como mostrado na Figura 23:

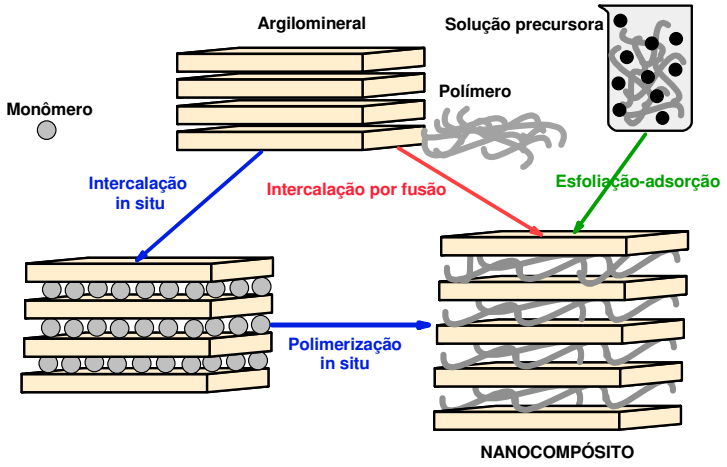


Figura 23 – Métodos de intercalação de polímero em argilomineral.

[10] Filossilicatos são silicatos em folhas (*sheet silicates*).

a) Intercalação do polímero ou pré-polímero a partir de uma solução (esfoliação-adsorção):

Alguns materiais poliméricos tais como as poliimidas e alguns polímeros conjugados apresentam propriedades particulares de serem infusíveis e insolúveis em solventes orgânicos. Desta forma, uma rota para a obtenção de nanocompósitos com estes polímeros consiste no uso de precursores poliméricos solúveis, que podem ser intercalados nas camadas de silicato e, então, convertidos térmica ou quimicamente no polímero desejado.

Este método baseia-se em um sistema solvente no qual o polímero ou pré-polímero (no caso de polímeros insolúveis, como a poliimida) é solúvel e as camadas de silicato são expandidas. Primeiramente, as camadas de silicato são esfoliadas em um solvente (água, clorofórmio, tolueno, etc.). A seguir, as soluções contendo o polímero e as camadas de silicato são misturadas; as camadas poliméricas intercalam, deslocando o solvente. Após a remoção deste, a estrutura intercalada permanece, resultando em um nanocompósito PLS (polímero-camada de silicato).

O polímero é adsorvido nas camadas delaminadas e a seguir, o solvente é evaporado ou a mistura é precipitada. As camadas de silicato unem-se, intercalando o polímero, podendo ser obtida uma estrutura multicamada ordenada.

Na polimerização por emulsão, polímeros solúveis em água, tais como, poli(óxido de etileno), poli(vinilfenileno) e poli(vinilpirrolidona), podem ser intercalados facilmente em argilominerais. Solventes não aquosos também podem ser empregados, como na obtenção de nanocompósitos de HDPE (polietileno de alta densidade) utilizando-se xileno e benzonitrila [8].

Para o processo global, no qual o polímero é trocado com um solvente previamente intercalado, é necessária uma variação negativa da energia livre de Gibbs. A

força motriz para a intercalação do polímero dentro da camada de silicato a partir da solução é a entropia ganha pela dessorção das moléculas de solvente, o que compensa o decréscimo de entropia das camadas intercaladas, confinadas. Usando este método, a intercalação somente ocorre para certos pares polímero- solvente [97].

O método é bom para intercalação de polímeros com pequena ou nenhuma polaridade dentro da estrutura lamelar e facilita a produção de filmes finos de polímero-camadas intercaladas e orientadas de argilomineral. Entretanto, do ponto de vista comercial, este método envolve o uso de solventes orgânicos, que usualmente agridem o meio ambiente e são economicamente desfavoráveis [103].

b) Método de polimerização intercalativa *in situ*:

Neste método, as camadas de silicato são expandidas em uma solução contendo o monômero e a formação do polímero pode ocorrer entre as camadas intercaladas. A polimerização pode ser iniciada por calor, radiação, difusão de um iniciador adequado ou por iniciador orgânico ou catalítico fixado através da troca de cátions no interior da camada, antes da etapa de expansão [97, 103].

c) Método de intercalação por fusão:

Este método envolve o aquecimento de um polímero acima de seu ponto de fusão juntamente com a camada de silicato modificada organicamente pelo uso de surfactante adequado [103].

A intercalação por fusão tem grandes vantagens sobre os demais métodos, pois é menos danosa ao meio ambiente devido à ausência de solventes orgânicos, é compatível com processos industriais correntes, como a moldagem por extrusão e injeção e, permite o

uso de polímeros que não são adequados para a polimerização *in situ* ou para intercalação em solução [97].

Recentemente, esta técnica tem se tornado um padrão para a preparação de nanocompósitos PLS, sendo altamente específica para o polímero e, conduzindo a novos híbridos que eram previamente inacessíveis. A Figura 24 ilustra esquematicamente a formação de um nanocompósito por este método em um OMLS (camada de silicato modificada organicamente) [97].

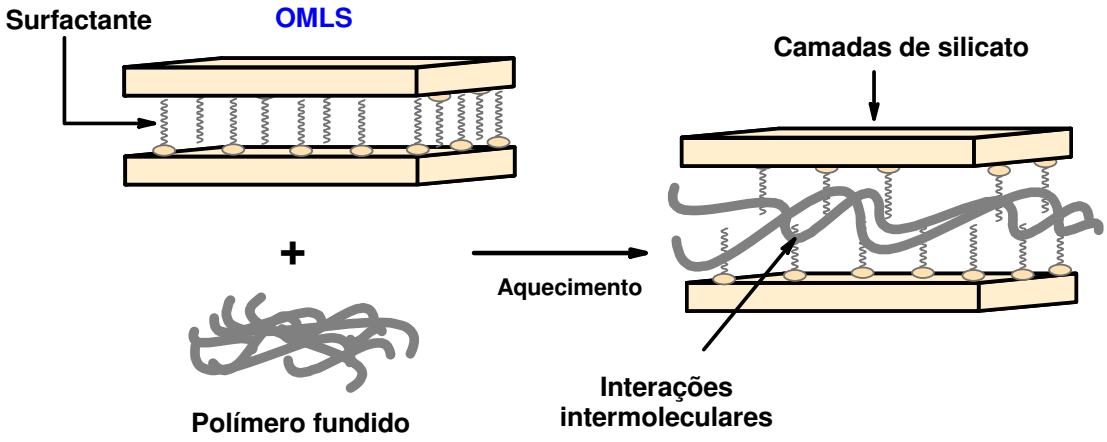


Figura 24 – Esquema do processo de intercalação entre polímero fundido e OMLS (camada de silicato modificada organicamente) [97].

Uma gama imensa de nanocompósitos com estruturas que variam de intercalados a esfoliados pode ser obtida, dependendo do grau de penetração da cadeia polimérica entre as camadas de silicato. A intercalação do polímero depende criticamente da funcionalização do silicato e, das interações entre os constituintes.

Uma estrutura interlamelar ótima em uma OMLS, no que diz respeito ao número por unidade de área e ao tamanho das cadeias de surfactantes, é mais favorável à formação do nanocompósito. Neste caso, a intercalação do polímero depende da existência das interações polares entre a OMLS e a matriz polimérica.

Embora, haja uma perda de entropia associada ao confinamento do polímero fundido com a formação do nanocompósito, este processo é possível devido a um ganho de entropia associado à separação das camadas, resultando em uma variação de entropia da rede próxima a zero [103].

Então, a partir de um modelo teórico o resultado de formação de um nanocompósito por meio da intercalação de um polímero fundido depende primariamente de fatores energéticos, que podem ser determinados a partir das energias superficiais do polímero e da OMLS.

Polímeros contendo grupos polares capazes de interações associativas (interações ácido-base de Lewis ou ligaçõs de hidrogênio) conduzem à intercalação e, quanto maior for a polarizabilidade ou hidrofilicidade do polímero, menores devem ser os grupos funcionais numa OMLS para minimizar as interações desfavoráveis entre as cadeias alifáticas e o polímero.

2.5– MATRIZ DE CAULINITA PARA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS (PLS)

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de caulinita, sendo este argilomineral utilizado em diversos produtos de cerâmica tradicional (telhas, pisos, tijolos, etc.). Entretanto, novos materiais à base de argilominerais têm aplicações promissoras em diversas áreas [104].

A caulinita, devido às ligações de hidrogênio entre as lamelas características dos filossilicatos do tipo 1:1, têm a capacidade de intercalar diretamente um número limitado de pequenas moléculas hóspedes como a N-metilformamida (NMF), o dimetilsulfóxido (DMSO) e a nitroanilina [105].

A Tabela 6 mostra alguns agentes intercalantes e suas capacidades de intercalação neste argilomineral.

Tabela 6 – Momento dipolar de algumas substâncias orgânicas e sua capacidade de intercalação na caulinita [108].

Agente intercalante	Fórmula Química	Momento dipolar	Capacidade de intercalação
Uréia		4,56	Sim
Dimetilsulfóxido		4,30	Sim
Piridina-N-óxido		4,28	Sim
N-metilformamida		3,83	Sim
N,N-dimetilformamida		3,82	Sim
N,N-dimetilacetamida		3,81	Sim
Imidazola		3,80	Sim
Acetamida		3,76	Sim
Formamida		3,71	Sim
Acetona		2,70	Não
Acetaldeído		2,69	Não
Piridina		2,19	Não
Água		1,84	Não
Ácido acético		1,74	Não
Metanol		1,70	Não
Etanol		1,30	Não

Nota-se que a capacidade de intercalação na caulinita está relacionada ao tamanho das moléculas intercalantes (hóspedes) e à polaridade destas, ou seja, somente moléculas

orgânicas pequenas que possuam alto momento dipolar são capazes de intercalar diretamente neste argilomineral. Esta dificuldade de intercalação pode ser explicada pelo fato de as lamelas da caulinita serem ligadas umas às outras através de ligações de hidrogênio, envolvendo os grupamentos Al-OH e Si-O.

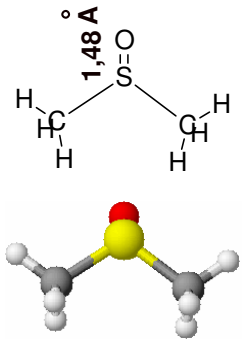
As moléculas polares intercaláveis são estabilizadas através de interações dipolares, ligações de hidrogênio e forças de van de Waals [106, 107].

No caso da intercalação de espécies de tamanhos maiores como polímeros, uma das rotas químicas utilizadas baseia-se no Método de Deslocamento Químico, através do qual novas espécies podem ser intercaladas, pelo deslocamento de uma molécula pequena previamente inserida.

Com o uso dos precursores pré-expandidos, as moléculas não encontram toda a resistência que encontrariam para romper as ligações de hidrogênio existentes entre as lamelas da matriz não intercalada, devendo então apenas substituir a molécula menor [105].

Dentre os agentes intercalantes, cabe destaque ao dimetilsulfóxido (DMSO), que foi utilizado nesta Tese e cujas propriedades físicas são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Algumas propriedades físicas do dimetilsulfóxido (DMSO) [105].

Fórmula estrutural	Propriedades físicas	
	**Massa molecular**	78,13 g/mol
	Ponto de ebulição	189,0 °C
	Densidade	1,1004g/ml a 20 °C
	Constante dielétrica	46,68 a 20 °C
	Momento de dipolo	4,3 D a 25 °C
	Solubilidade em água	Miscível

Estas propriedades físicas o tornam um solvente peculiar, capaz de solubilizar compostos (orgânicos e inorgânicos) insolúveis na maioria dos outros líquidos. O DMSO é

um solvente aprótico (não possui átomos de hidrogênio ligados a átomos de elevada eletronegatividade, como o oxigênio), altamente polar (momento de dipolo de 4,3 D) e receptor de prótons.

A molécula de DMSO é piramidal, com os cantos da pirâmide ocupados pelos átomos de carbono, oxigênio e enxofre. A ligação -SO pode ser descrita como um híbrido de ressonância (Figura 25) entre uma ligação dupla semipolar (com momento de dipolo estimado de 3,0 D) e uma ligação dupla do tipo $(p \rightarrow d)_{\pi}$. Isto explica o alto valor do momento dipolar desta molécula e sua basicidade relativamente alta, embora o comprimento da ligação (1,48 Å) se aproxime do valor esperado para uma dupla ligação [108-112].

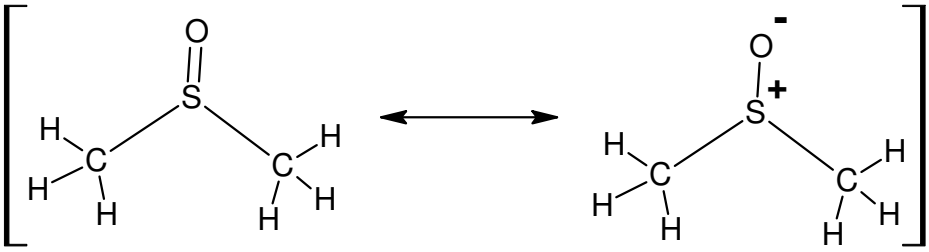


Figura 25 - Formas canônicas do híbrido de ressonância que melhor representam a molécula de DMSO [108-112].

Quando ocorre a inserção das moléculas de DMSO entre as camadas da caulinita há uma pré-expansão do espaço interlamelar, cuja distância interplanar basal passa de aproximadamente 0,72 nm para cerca de 1,11 nm (Figuras 5 e 26).

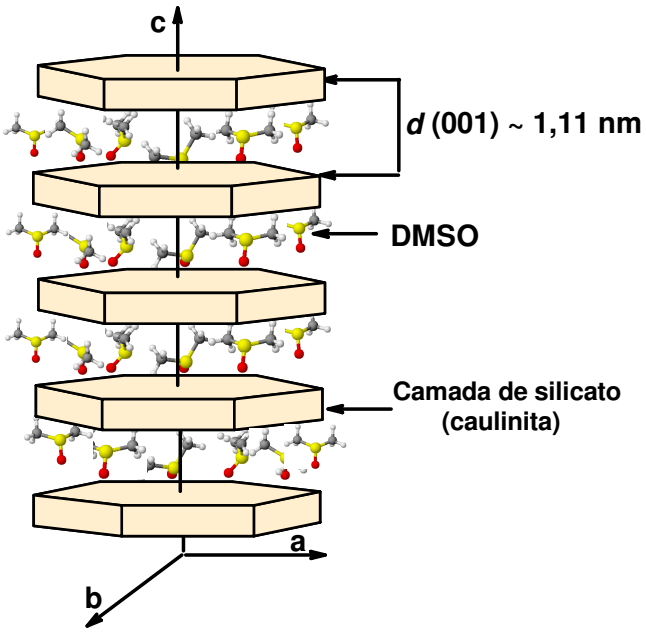


Figura 26 – Camadas de caulinita intercaladas com moléculas de DMSO.

Pela análise por difração de raios-X (DRX) pode-se determinar um importante parâmetro para a avaliação da intercalação, chamado de índice de intercalação (II), que é calculado utilizando-se a seguinte expressão:

$$II = [(In_1)/(In_1 + K_1)] \times 100 \quad (2)$$

Onde: In_1 é a intensidade da primeira reflexão basal do compósito intercalado e K_1 é a intensidade da primeira reflexão basal na matriz não intercalada (caulinita original).

Quanto maior for o valor de II, mais eficiente terá sido o processo de intercalação, ou seja, um maior número de moléculas terá sido intercalado entre as lamelas da matriz caulinítica.

Um dos primeiros trabalhos envolvendo a intercalação de DMSO na caulinita foi realizado em 1968 por Olejnik et *alli.* [107], cujos experimentos foram realizados colocando-se 20 mg de caulinita bem cristalizada em contato com DMSO puro e soluções de DMSO/H_2O em variadas proporções. As suspensões foram agitadas por 160 horas à

temperatura ambiente e o acompanhamento da evolução da intercalação foi realizado através de Difração de raios-X e de Espectroscopia de Infravermelho.

Os autores concluíram que o maior índice de intercalação (aproximadamente 89%) foi obtido utilizando-se a solução DMSO/H_2O a 9 % v/v e que a água atuou como um catalisador, aumentando a velocidade da reação de intercalação. Este fato pode ser explicado pela solvatação das moléculas de DMSO, que aumentou a interação entre o DMSO e as hidroxilas da estrutura da caulinita [107].

Valores maiores de porcentagem de água desfavorecem o processo de intercalação do DMSO, pois, as moléculas de DMSO tornam-se altamente solvatadas, restando poucas moléculas livres para interagir com a caulinita [107].

Posteriormente, estes autores propuseram explicações teóricas para a intercalação, ou não, de algumas moléculas orgânicas na caulinita, levando em consideração aspectos cinéticos, termodinâmicos e estéricos [108].

Outros pesquisadores vêm intercalando o DMSO na caulinita a fim de obter informações de seu comportamento e estrutura. Porém, a maioria destes estudos utilizou tempos longos de intercalação, variando de dias até meses, o que poderia, a princípio, evidenciar uma dificuldade para o seu uso como agente intercalante [109-112]

Além da quantidade de água, vários fatores afetam o grau de intercalação na caulinita, tais como: tamanho de partículas, cristalinidade, tempo de reação, temperatura e agitação [104].

Segundo Weiss *et al.* [113, 114], o grau de intercalação é maior para partículas maiores, para um período longo de intercalação e para partículas com alta cristalinidade.

Deng *et alli.* [20] avaliaram o efeito da tensão estrutural no grau de intercalação da caulinita, tendo utilizado argilomineral proveniente da Geórgia (USA), que foi inicialmente separada em nove frações segundo seu tamanho de partículas: < 0,2; 0,2-0,5; 0,5-1; 1-2; 2-

5; 5-10; 10-20; 20-50 e 50-500 μm. O tempo de intercalação variou até um máximo de 840 horas (35 dias).

Deste estudo, os autores concluíram que partículas muito pequenas (tamanho inferior a 1 μm) apresentam menores valores de cristalinidade (índice de Hinckley e Lietard) e índice de intercalação. Além disso, verificaram que o aumento do tempo de intercalação levou a um aumento do índice de intercalação [20].

A intercalação ocorre de maneira que as moléculas do agente intercalante penetrem nas camadas da caulinita de fora para dentro do espaço lamelar. Sendo assim, partículas muito pequenas de caulinita possuem tensões internas (defeitos estruturais) no cristalito que dificultam a penetração da molécula hóspede, diminuindo conseqüentemente o índice de intercalação [115].

Mais recentemente, Gardolinsk *et al.* [116-119] a fim de maximizar a intercalação de DMSO na caulinita utilizaram a metodologia proposta por Olejnick com algumas modificações. Colocaram 9 g de caulinita brasileira em contato com uma solução contendo 60 ml de DMSO em 5,5 ml de H_2O, em um frasco fechado. Este foi colocado num banho de ultra-som aquecido a 60 ^oC durante 1 hora e a mistura foi deixada em contato dentro do frasco durante 20 dias em estufa a 60-70 ^oC, sem agitação.

Após intercalação do DMSO, o nanocompósito de caulinita- DMSO (K-DMSO) obtido foi utilizado como intermediário para a inserção de moléculas maiores, tais como: benzamida, 1-metil-2-pirrolidona, poli(óxido de etileno) e poli(hidroxibutirato) [116-119].

A fim de obter informações do comportamento do DMSO entre as camadas da caulinita, Hayashi *et al.* [110] realizaram estudos de RMN de ^{13}C e de ^{2}H utilizando amostras de caulinita intercaladas com DMSO e com DMSO-d_6 (DMSO-deuterado) a temperatura ambiente durante 2 meses e secas, posteriormente, a 60 ^oC por 2 dias.

Os autores concluíram que o oxigênio da molécula de DMSO interage com o hidrogênio da folha gibsítica da caulinita ($Al_2(OH)_6$) e, que os grupamentos metila do DMSO podem estar posicionados de duas maneiras entre as lamelas da caulinita, como mostra a Figura 27 [110].

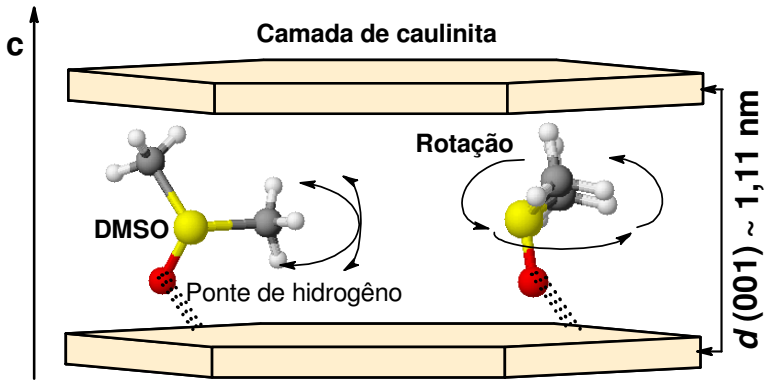
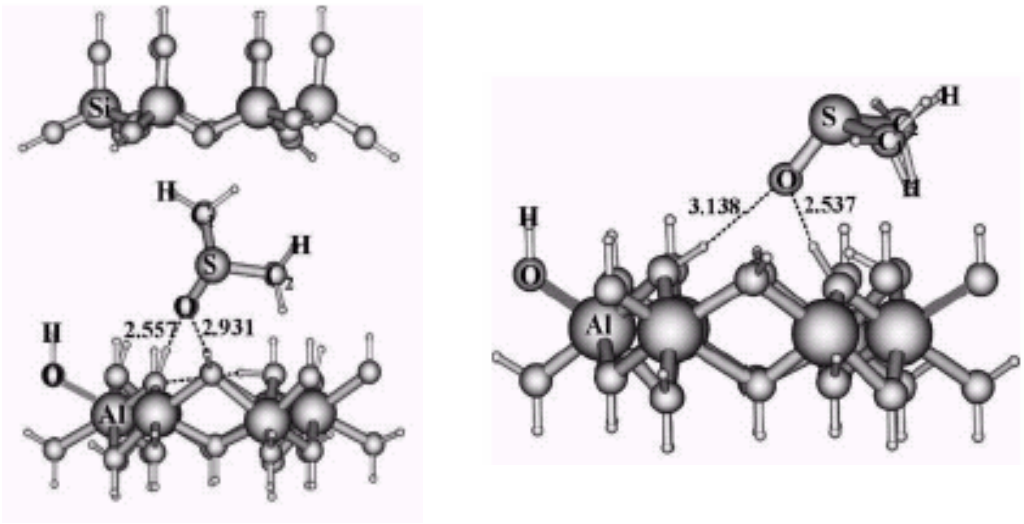


Figura 27 – Estrutura do nanocompósito de caulinita-dimetilsulfóxido (K-DMSO) [110].

Michalková *et al.* [120] realizaram estudo teórico empregando o Método do Orbital para avaliar a interação da caulinita com pequenas moléculas orgânicas (formamida, N-metilformamida e dimetilsulfóxido) localizadas dentro do espaçamento lamelar e adsorvidas na sua superfície da caulinita, tendo notado que o DMSO quando intercalado interage com a caulinita formando duas ligações de hidrogênio entre o oxigênio de sua estrutura e os dois hidrogênios da hidroxila gibsítica, com comprimentos de 2,931 Å e 2,557 Å, respectivamente (Figura 28–a).

Para as moléculas de DMSO adsorvidas (Figura 28 -b) as duas ligações de hidrogênio possuem comprimentos de 2,537 e 3,138 Å. Valores da energia de interação entre os sistemas estudados foram calculados e foi concluído que o sistema intercalado possui – 40,31 kJ/mol e o sistema adsorvido, -11,12 kJ/mol. Ou seja, embora haja dificuldade na inserção das moléculas de DMSO entre as lamelas da caulinita (o que, em

geral, exige tempo longo para a sua intercalação), uma vez que esta reação ocorra, será favorável termodinamicamente.



(a) **(b)**

Figura 28 - (a) Sistema caulinita-DMSO intercalado e (b) sistema caulinita-DMSO adsorvido [120].

Como mencionado anteriormente, há a necessidade de obtenção de um precursor caulinita-DMSO, sendo a molécula hóspede de DMSO posteriormente deslocada pelo polímero que se desejar intercalar no hospedeiro (caulinita).

O objetivo principal desta pré-intercalação é o aumento do espaço interlamelar da caulinita, que permitirá a posterior inserção de moléculas maiores como, por exemplo, polímeros ou complexos metálicos.

A posterior intercalação de polímeros, como a polianilina ou polipirrol, resultará num valor ainda maior para a distância interplanar basal destes nanocompósitos quando comparado ao valor para a caulinita pura (Figura 5) ou para o intermediário de K- DMSO (Figura 26) [105]. A Figura 29 mostra a estrutura de um nanocompósito de caulinita-polianilina (K-PANI), evidenciando o aumento da distância interplanar basal (*d*).

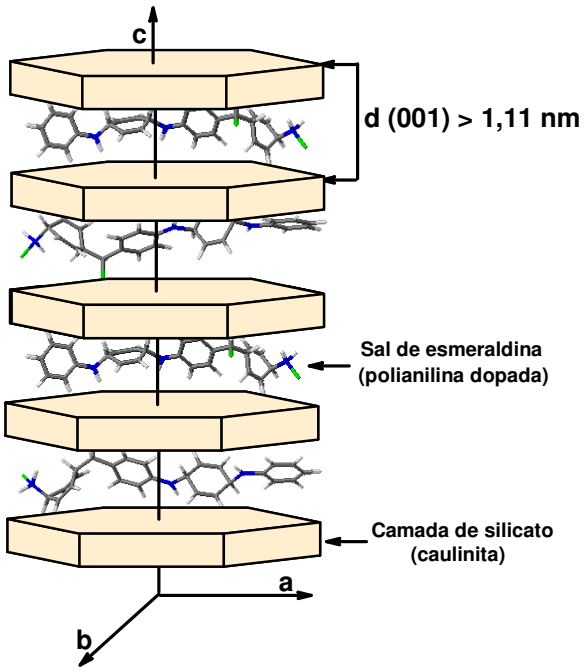


Figura 29 – Estrutura de nanocompósitos de caulinita-polianilina, evidenciando o aumento da distância interplanar basal (*d*).

2.6- NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMEROS CONDUTORES

A condutividade elétrica de muitos dos polímeros condutores está na mesma ordem de grandeza da maioria dos semicondutores inorgânicos, que possuem baixo número de portadores de carga (10^{16} a 10^{18}/cm^3) e alta mobilidade (10^2 a 10^5 cm^2/Vs).

Esta alta mobilidade pode ser explicada devido ao alto grau de cristalinidade e pureza dos semicondutores inorgânicos e ao baixo número de defeitos presentes em sua estrutura[121].

Por outro lado, os polímeros condutores possuem um grande número de portadores (10^{21} a 10^{23}/cm^3), porém, com baixíssima mobilidade (10^{-4} a 10^{-5} cm^2/Vs) devida ao grande número de defeitos estruturais, reticulação e desordenação das cadeias, ilustrados na Figura 30 para o polipirrol [121].

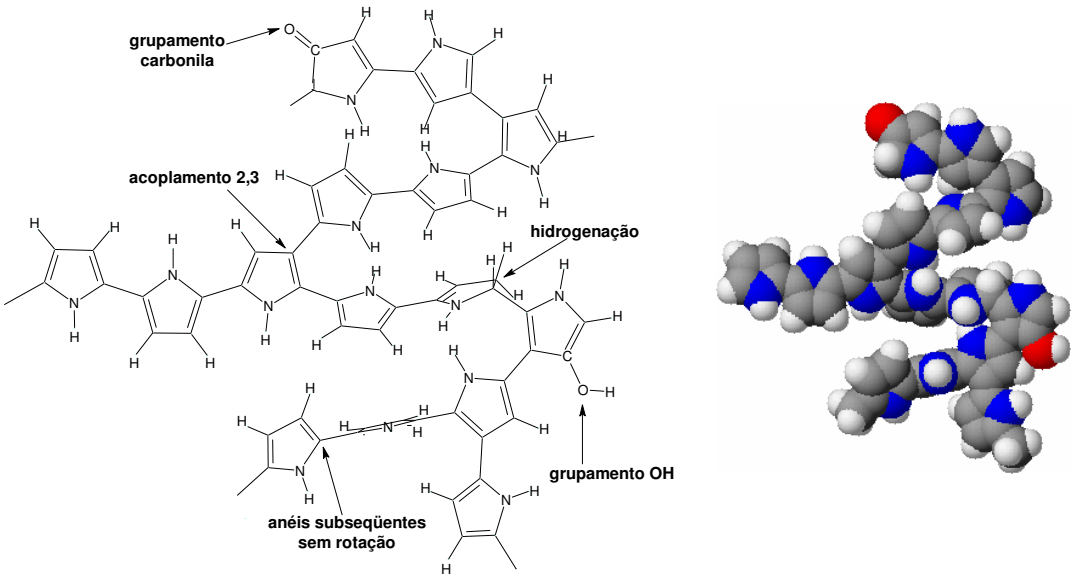


Figura 30 - Defeitos estruturais no polipirrol [121].

É possível obter-se polímeros condutores com valores de condutividade elétrica mais elevados, aumentando-se a mobilidade dos portadores, sendo necessária à síntese de materiais mais cristalinos, com maior orientação entre as cadeias, livre de reticulações e de defeitos estruturais, o que pode ser conseguido através da síntese do polímero no interior de estruturas hospedeiras por polimerização *in-situ.*

O método de síntese, que tem sido aplicado na obtenção de diversos nanomateriais, conhecido como Síntese em Matrizes (*Template Synthesis*), utiliza fôrmas que podem ser unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D) dependendo da aplicação requerida (Figura 31) [121- 123].

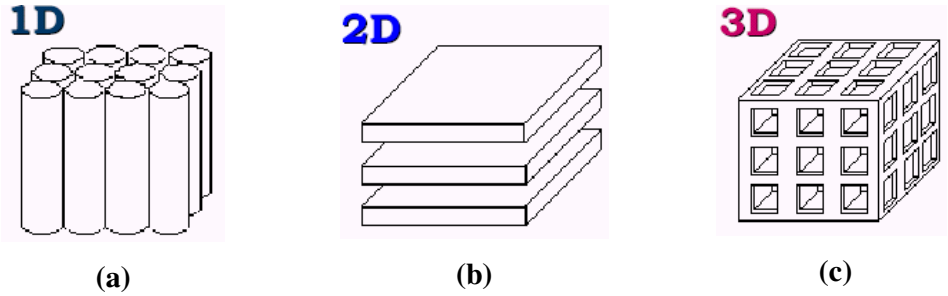


Figura 31 – Exemplos de matrizes hospedeiras: (a) unidimensionais, (b) bidimensionais e (c) tridimensionais [121-123].

A Tabela 8 mostra exemplos de matrizes hospedeiras para obtenção de nanocompósitos por este método.

Tabela 8 –Exemplos de matrizes hospedeiras utilizadas na Síntese *Template* [121-123].

Matriz	Materiais
1D	Tubo de grafite, membranas Nucleopore®, canais de uréia, zeólitas, peneiras moleculares e canais poliméricos alinhados
2D	Fosfatos de metais tetravalentes, filmes LB inorgânicos e orgânicos, óxidos lamelares, haletos lamelares, calcogenetos lamelares, argilas e grafite
3D	Galerias de argilas pilarizadas, peneiras de carbono, vidros porosos, micelas, cavidades poliméricas, membranas moleculares e gaiolas de proteínas

O uso deste procedimento leva ao confinamento dos PCI`s dentro de canais de dimensões nanométricas e permite a variação da condutividade elétrica do polímero inserido, o que é de grande interesse prático.

Nanofios (estrutura 1D) de polipirrol, poliacetileno, politiofeno e polianilina com diâmetros variados foram obtidos através de sua polimerização no interior dos poros nanométricos de membranas comerciais Nucleopore® de policarbonato e de alumina [123-129]. A Figura 32 mostra esquematicamente o processo de obtenção destes nanomateriais.

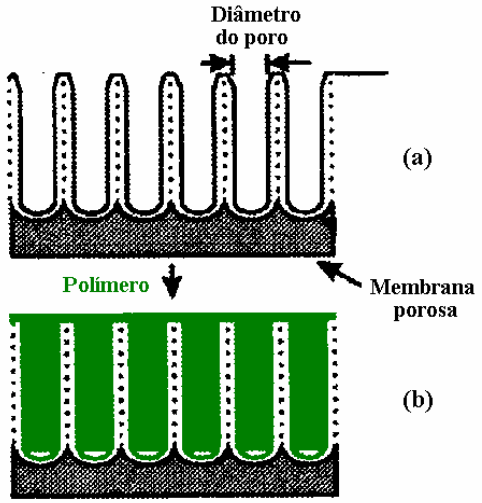


Figura 32 - Diagrama esquemático do processo de fabricação de polímeros condutores em estruturas 1D: (a) membrana nanoporosa de alumina ou policarbonato e (b) polimerização no interior dos poros [123-128].

A liberação dos nanofios da matriz de alumina ou policarbonato, quando realizada, é feita utilizando-se um solvente adequado que reaja com a matriz e não, com os nanofios.

A condutividade elétrica de nanofios de polipirrol foi medida a –20°C e a Figura 33 mostra os valores obtidos, em função do diâmetro destes [123-128].

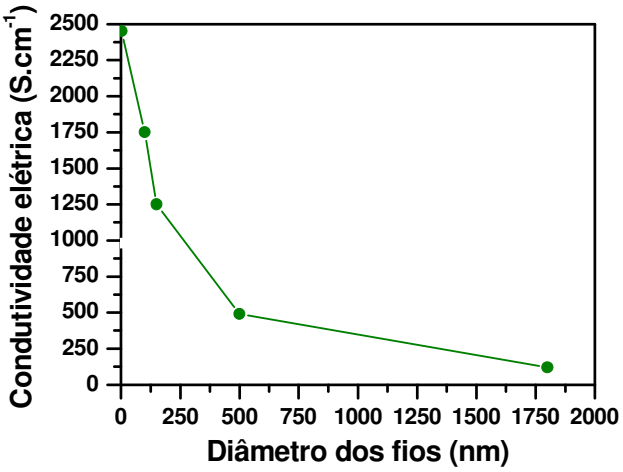


Figura 33 -Condutividade elétrica de nanofios de polipirrol [123-128].

À medida que diminui o diâmetro dos fios, ocorre um aumento significativo da condutividade elétrica, pois, a cadeia polimérica assim sintetizada deverá estar mais alinhada e, conseqüentemente, possui um número menor de defeitos e reticulações [123-128].

Chun-Guey Wu e Thomas Bein [129] obtiveram nanofios de polianilina no interior de canais hexagonais (3 nm de diâmetro) de um aluminosilicato denominado de MCM-41, que possui um arranjo unidimensional de poros hexagonais com estreita distribuição de tamanho. Inicialmente, foi realizada a inserção de anilina na forma de vapor, seguida pela reação com perssulfato de amônio (agente oxidante), permitindo a formação da polianilina confinada, como mostra a Figura 34.

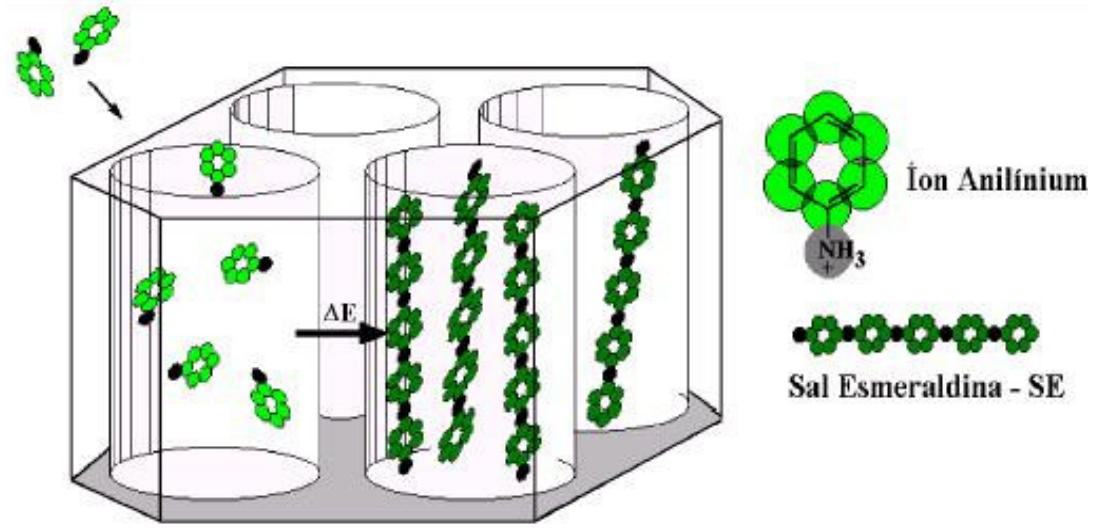


Figura 34 – Obtenção de PANI nos canais unidimensionais do MCM-41 [129].

Os valores de condutividade elétrica destes filamentos poliméricos também indicam que houve uma diminuição dos defeitos na cadeia polimérica confinada.

Jyonsik Jnag *et al.* [130] sintetizaram nanocabos coaxiais de polipirrol/poli(metacrilato de metila)-PMMA através da polimerização seqüencial de monômeros de pirrol e de metacrilato de metila dentro de canais mesoporosos de sílica SBA-15, seguidos pela sua remoção da matriz.

Os resultados mostraram que embora o valor de condutividade elétrica deste nanocompósito tenha sido de 1,7 $S.cm^{-1}$, que é um valor baixo se considerarmos que o puro possui condutividade elétrica entre 1 e 10 $S.cm^{-1}$, tem-se que considerar que os tubos isolantes de PMMA envolvendo o polipirrol limitaram a condutividade superficial deste polímero.

Existe vasta literatura acerca da obtenção de nanocompósitos utilizando matrizes bidimensionais de argila, mas o enfoque principal da maioria destes trabalhos está na melhoria de propriedades mecânicas, de retardância à chama e de barreira de gases dos materiais obtidos e em geral, o argilomineral utilizado é a montmorilonita [97].

Dungkyu Lee *et alli.* [131, 132] sintetizaram nanocompósitos de polianilina/montmorilonita-Na^+ através da intercalação e polimerização *in situ* da anilina neste argilomineral. Inicialmente, a montmorilonita foi dispersa em solução de HCl 1,5 M e em seguida foi adicionado o monômero (anilina), formando-se uma mistura coloidal, que foi homogeneizada até a completa intercalação.

O agente oxidante, perssulfato de amônio, $(NH_4)_2S_2O_8$, foi dissolvido em HCl 1,5 M e adicionado lentamente à solução coloidal. A polimerização foi realizada a 0 ^oC durante 4h e, os nanocompósitos obtidos foram filtrados e lavados com água destilada e metanol para remover oligômeros e monômeros de anilina residuais. O produto final foi seco em vácuo a 70 ^oC por 3 dias e a obtenção dos nanocompósitos foi confirmada por DRX e FTIR [131, 132].

A polimerização intercalativa do polímero condutor resultou num nanocompósito com condutividade elétrica anisotrópica para a aplicação desejada em eletrodo de baterias recarregáveis de lítio.

O interesse principal desta tese é o desenvolvimento de nanocompósitos de polímeros condutores (PANI) em matriz lamelar bidimensional de caulinita. Infelizmente, nenhum trabalho foi encontrado na literatura sobre a utilização deste argilomineral intercalado com PCI´s.

Um único artigo, de Luca e Thomson [133] publicado em 2000, trata da síntese de nanocompósitos de PANI em matriz de haloisita, que é um argilomineral tubular pertencente ao grupo das caulinitas. As fibras tubulares de haloisita possuíam diâmetro interno aproximado de 18,0 nm e comprimento superior a 20 μm, ou seja, uma morfologia muito distinta da caulinita e, extremamente similar à dos nanotubos.

A haloisita foi dispersa em uma solução 0,5 M contendo íons Cu^{2+} durante 24 horas, e o excesso de cobre foi removido por diálise. Foram obtidos filmes de cobre no

interior dos tubos da haloisita e estes foram expostos a vapor de anilina. Os íons Cu^{2+} permitiram a oxidação da anilina promovendo sua polimerização [133].

Os resultados deste estudo confirmaram a presença de polianilina nas superfícies interna e externa dos tubos de haloisita, indicando que o nanocompósito obtido pode ser aplicado em dispositivos moleculares, tais como: fios, chaveadores, sensores, retificadores e transmissores unidirecionais de sinais [133].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

Foram necessários os seguintes reagentes químicos para a obtenção dos nanocompósitos de caulinita-dimetilsulfóxido (K-DMSO) e caulinita-polianilina:

a) Dimetilsulfóxido – DMSO (C_2H_6SO)) P.A fornecido pela VETEC S.A.;

b) Anilina ($C_6H_5N_2$) P. A. fornecida pela Merck, que foi destilada antes de sua utilização;

c) Perssulfato de amônio [$(NH_4)_2S_2O_8$] fornecido pela Merck;

d) Hidróxido de amônio (NH_4OH) fornecido pela VETEC S.A.;

e) Ácido Clorídrico (HCl) P. A. fornecido pela VETEC S.A.;

f) Etanol (C_5H_5O) P. A. fornecido pela VETEC S.A.;

A matriz bidimensional caulinítica utilizada é um caulim beneficiado cedido pela empresa Caulim da Amazônia S. A. (CADAM) e, que foi submetido a diversas etapas prévias de beneficiamento, entre elas: dispersão e desareiamento, centrifugação, separação magnética, alvejamento químico e floculação, filtragem, redispersão, evaporação e secagem.

Este caulim denominado de “Premium” apresenta elevada pureza, estando livre de impurezas mineralógicas (como quartzo e gibsita) e possui elevado índice de alvura.

A Figura 35 apresenta o fluxograma geral da usina de beneficiamento de caulim da CADAM [23].

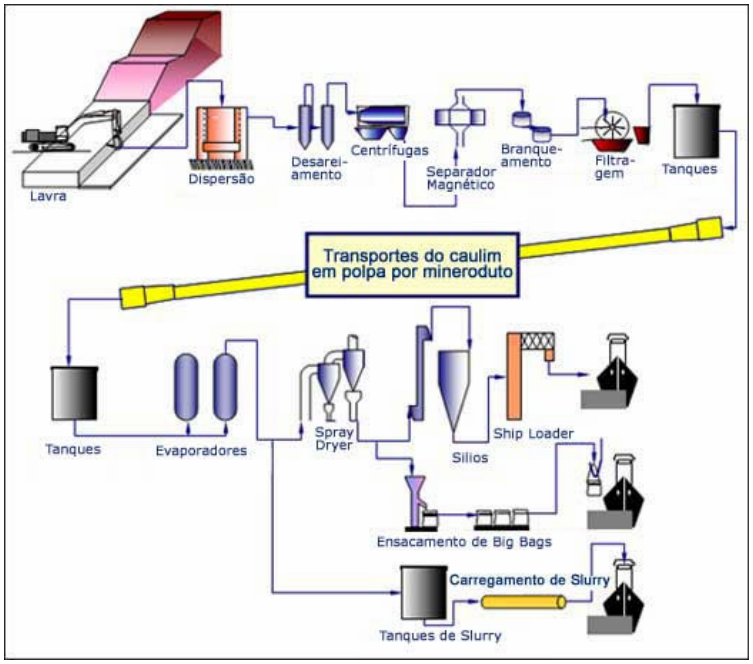


Figura 35 - Fluxograma de beneficiamento do caulim da CADAM S.A.

Para a realização da síntese foram necessários além de vidraria (balão de fundo de redondo, béquer, destilador, condensador de refluxo, bastão de vidro, etc.), alguns itens básicos de laboratórios, tais como: balança eletrônica, placas de aquecimento, bidestilador, banhos de óleo e refrigerante, estufa, etc.

Para a obtenção de corpos-de-prova e execução das caracterizações necessárias dos nanocompósitos foram utilizados os seguintes equipamentos:

a) Analisador Termogravimétrico (TGA 50), Termodiferencial (DTA 50) e Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC 50), Shimadzu, do PEMM/COPPE/UFRJ;

b) Difratômetro de raios-X Miniflex com anodo de cobre, do NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ; Difratômetro Zeiss HGZ 4/C com gerador Seifert modelo ID3000 do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF); Difratômetro modelo Philips - PW 3170 do Instituto Nacional de Tecnologia (INT);

c) Espectrofotômetro (Rede de diodo) UV-visível, modelo HP 8452 A, com varredura de 200 a 800 nanômetros, do IQ/UFRJ;

d) Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL NORAN com EDX acoplado, do PEMM/COPPE/UFRJ;

e) Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) modelo Magna IR 760m, do Departamento de Química Inorgânica do IQ/UFRJ;

f) Equipamento para análise de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) – Espectrômetro Brucker ESR – 300E, do CBPF;

g) Analisador de tamanhos de partículas - equipamento Mastersizer da Malvern Instruments do PEQ/COPPE/UFRJ;

h) Analisador de superfície específica – Equipamento Gemini 2375V5.00 da Micrometrics Instrument Corporation, do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN);

i) Centrífuga CELM com capacidade de 4000 rpm do PEMM/COPPE/UFRJ;

j) Picnômetro de Hélio Micromeritics, modelo AccuPyc 1330, do CETEM;

l) Medidor de precisão LCR (Indutância, Capacitância e Resistência) HP 4284 A para testes dielétricos para a faixa de freqüência de 20 Hz a 1 MHz e resistência de 1 μΩ a 100 μΩ, conectado ao "fixture" HP 16451 B com micrômetro Mitutoyo acoplado (precisão de 0,002 mm), do Laboratório de Propriedades Elétricas e Magnéticas do CEPEL.

m) Prensa Hidráulica Carver de 15 ton modelo de acionamento manual, do PEMM/COPPE/UFRJ;

n) Analisador Elementar Perkin Elmer 2400 CHN, da EMBRAPA;

o) Microscópio Raman Renishaw (system 3000) acoplado a um detector CCD. A focalização do laser na amostra e a coleta da radiação espalhada foram feitas através de um microscópio metalúrgico Olympus modelo BH2-UMA. Linha de excitação em 632,8 nm com um laser de He-Ne (Spectra Physics, modelo 127), do Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ/USP.

Para obtenção dos corpos-de-provas utilizados para medidas de refletividade e sua caracterização foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos:

a) Matriz elastomérica, borracha de silicone SQ 8000/4M RTV-2 (fornecedor: SILAEX QUÍMICA LTDA);

b) Catalisador SILICAT-70 (fornecedor: SILAEX QUÍMICA LTDA);

c) Molde de nylon com 6,60 mm de diâmetro interno, 3,20 mm de diâmetro interno e 9,33 mm de comprimento;

d) Prensa Hidráulica Carver de 15 ton modelo de acionamento manual, do PEMM/COPPE/UFRJ;

e) Analisador de redes A8722ES (VNA)

f) PC com programa via interface IEEE 488,1

3.2 - MÉTODOS

3.2.1 - OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

I) SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO DE CAULINITA-DMSO (K-DMSO)

A partir da revisão crítica da literatura (Capítulo 2), observou-se que o nanocompósito de K-DMSO, precursor à síntese de uma série de outros compósitos, somente é obtido após longo tempo de intercalação que, em geral, varia de dias a meses [106-108]. Na maioria dos casos, os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente e sem agitação.

O autor desta tese [134] sugeriu modificações no procedimento convencionalmente adotado, tendo conseguido resultados mais satisfatórios, que serão detalhados no Capítulo 4.

Em um primeiro procedimento, o caulim (30 g) foi colocado num balão de fundo redondo de 2 litros de capacidade e, posteriormente, foi adicionada solução de DMSO (9% v/v). A intercalação foi feita à temperatura ambiente (25 ^{o}C)e sob agitação constante.

A relação DMSO:H_2O foi mantida constante em 9% v/v, pois, este valor conduziu aos melhores resultados em termos de índice de intercalação do DMSO na caulinita, segundo o trabalho de Olejnik *et alli.* [107].

Simultaneamente, foi realizado outro experimento utilizando condições similares, porém, a mistura foi mantida sob aquecimento a 95-100°C e constante agitação. A Figura 36 mostra esquematicamente a aparelhagem utilizada neste procedimento:

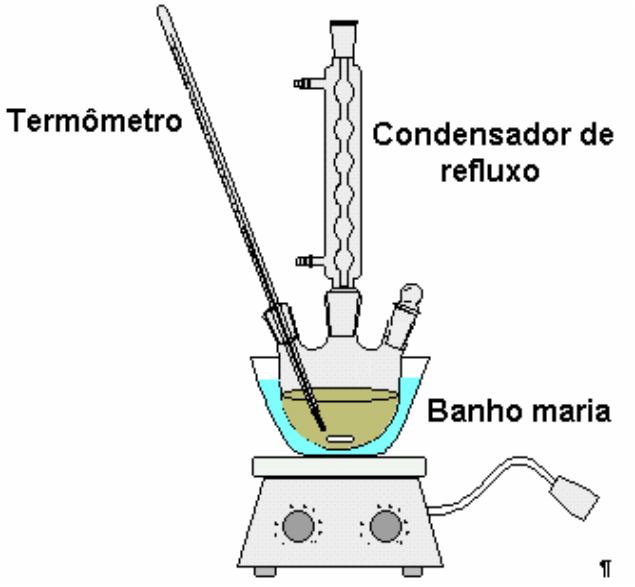


Figura 36 - Esquema simplificado da aparelhagem utilizada na obtenção do nanocompósito K-DMSO a 95-100°C e sob agitação.

Para os dois procedimentos sugeridos, visando avaliar a evolução da intercalação das moléculas de DMSO nas lamelas da caulinita por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho (FTIR), foram retiradas periodicamente alíquotas de 15 ml. Estas foram centrifugadas a 3000 rpm durante 20 minutos e, posteriormente, secas a

40-50 ^{o}C em estufa por 4 dias, para assegurar que todo o DMSO adsorvido na superfície da caulinita fosse removido, permanecendo unicamente as moléculas intercaladas.

Após a avaliação do índice de intercalação para os dois experimentos (com e sem aquecimento) realizados para a obtenção do precursor K-DMSO, foi utilizado o procedimento que conduziu ao maior índice de intercalação no menor tempo possível. Segundo resultados preliminares [134], a melhor condição é sob aquecimento e com agitação, o que implica em uma redução drástica do tempo necessário para a intercalação.

Portanto, o precursor (K-DMSO) utilizado para síntese dos demais nanocompósitos foi o obtido sob esta condição.

A Figura 37 mostra o fluxograma correspondente ao processo global.

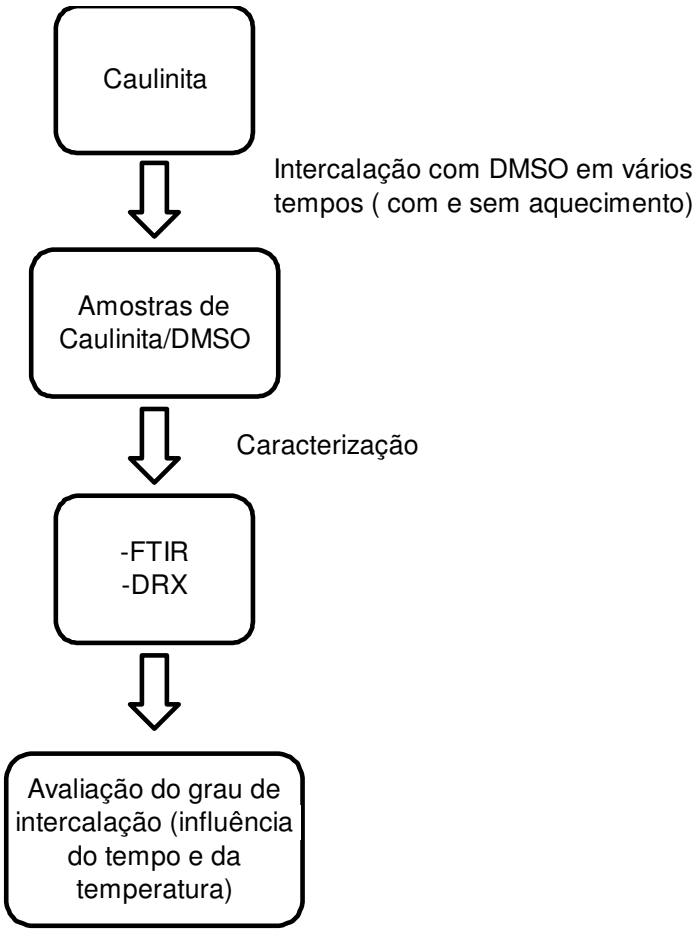


Figura 37 - Representação esquemática do procedimento adotado para a obtenção do precursor K-DMSO.

II) SÍNTESE DO NANOCOMPÓSITO DE POLIANILINA/CAULINITA (PANI-HCl/K)

Neste estudo, utilizou-se o método de síntese por via química. Uma das vantagens deste método em relação à síntese por via eletroquímica é a oxidação de uma maior quantidade de material. No método eletroquímico, a quantidade de PANI sintetizada está restrita ao tamanho do eletrodo.

Foi mantida constante a razão entre o número de moles de anilina (Ani) e de agente oxidante (perssulfato de amônio), que é expressa pelo parâmetro K. No caso específico da oxidação utilizando-se HCl, que envolve 2,5 elétrons para cada unidade monomérica composta de quatro unidades de anilina, o valor de K é dado por:

$$K = \frac{2{,}5.n_{Ani}}{n_{ox}.n_e} \qquad (3)$$

Sendo: n_{Ani} = número de moles de anilina; n_{ox} = número de moles de agente oxidante e n_e = número de elétrons para reduzir uma molécula do agente oxidante.

Valores de K em torno de 1,00 são os que apresentam o melhor compromisso entre rendimento de reação e a condutividade elétrica do produto final [25, 43], tendo sido utilizado em todos os experimentos realizados.

Variou-se a quantidade de caulinita empregada na obtenção dos nanocompósitos, com o intuito de alcançar diferentes valores de condutividade elétrica.

Para a realização dos experimentos foi utilizada a aparelhagem mostrada na Figura 38, mantendo-se a temperatura em -20°C, tendo sido utilizada a mistura refrigerante de gelo picado e NaCl.

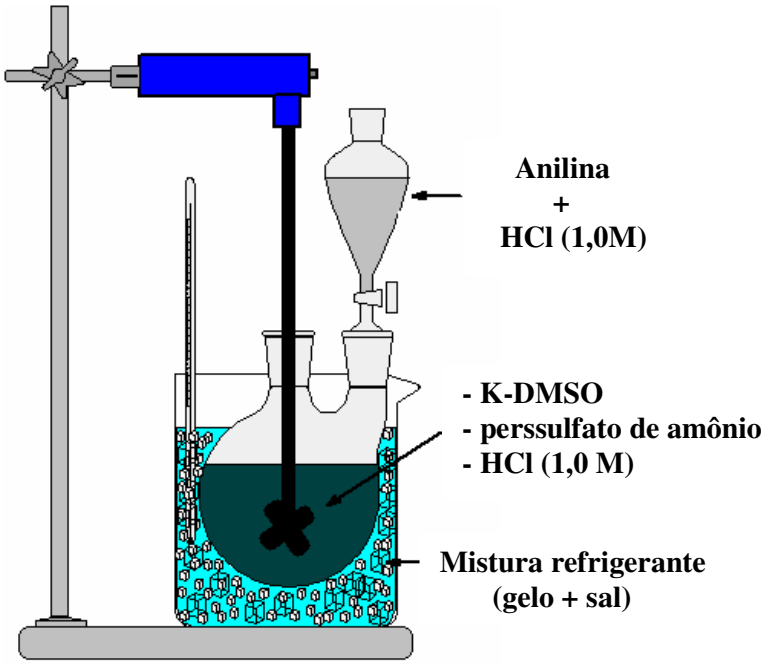


Figura 38 - Esquema simplificado da aparelhagem a ser utilizada na síntese de PANI-HCl/caulinita (K)

a) SÍNTESE DA POLIANILINA

Para a síntese da polianilina adotou-se o procedimento descrito por Pinho [25] com algumas modificações:

Em um balão de reação com capacidade de 5,0 litros, armazenado em banho refrigerante de gelo picado e NaCl, adicionou-se 150,6120 g (0,6600 mol) de perssulfato de amônio em 1000 ml de HCl 1,0 M. A solução permaneceu em contato sob agitação constante até a temperatura manter-se constante em -20°C.

Então, 1000 ml de uma solução de anilina (40,9728g; 0,4400 mol) em HCl 1,0 M foram adicionados lentamente ao sistema mantido sob agitação constante por 3 h a –20 ^{o}C.

Posteriormente, o balão contendo a mistura reacional foi armazenado em freezer por 48 h.

O precipitado obtido foi filtrado utilizando-se um funil de Gooch de vidro sinterizado e lavado com solução de HCl 1,0 M: etanol (4:1) até a obtenção de filtrado incolor, que foi novamente lavado com HCl 1,0 M.

O produto final foi deixado secar em um dessecador, à temperatura ambiente, até peso constante. A massa de polímero foi quantificada, tendo sido obtido 100 g do material.

b) SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS POLIANILINA/CAULINITA POR INTERCALAÇÃO

Na obtenção dos nanocompósitos de polianilina/caulinita por intercalação, manteve-se fixa a massa de polímero (100 g) e variou-se a quantidade de argilomineral.

Em um balão de reação com capacidade de 5,0 litros, adicionaram-se 150,6120 g (0,6600 mol) de perssulfato de amônio em 1000 ml de HCl 1,0 M sob agitação até a dissolução completa.

Paralelamente, foram preparados os nanocompósitos precursores de caulinita-dimetilsulfóxido (K-DMSO) variando-se a quantidade do argilomineral: 2, 4, 6,10, 20 e 40 g de caulinita.

O precursor K-DMSO foi colocado na solução de perssulfato de amônio e HCl e a mistura reacional permaneceu sob agitação durante 48 horas. Posteriormente, o balão foi armazenado em banho refrigerante (-20°C). Os procedimentos posteriores são iguais aos utilizados para a obtenção da polianilina.

Os nanocompósitos obtidos com as diferentes concentrações de caulinita foram denominados de PANI-HCL/K (100:2), PANI-HCL/K (100:4), PANI-HCL/K (100:6), PANI-HCL/K (100:10), PANI-HCL/K (100:20), PANI-HCL/K (100:40).

c) SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS POLIANILINA/CAULINITA POR MISTURA FÍSICA

Para fins comparativos, foram preparados nanocompósitos por mistura física variando-se a concentração de argilomineral (2, 4, 6, 10, 20, 40 g), ou seja, utilizaram-se as mesmas massas que na obtenção dos nanocompósitos intercalados, mantendo-se constante a massa de polianilina (100 g).

O polímero puro foi simplesmente misturado com a caulinita e a mistura obtida foi homogeneizada em um misturador mecânico. A mistura foi colocada em uma cápsula cilíndrica que foi posteriormente fechada. O sistema foi posto em rotação (tamboreamento) por duas horas.

A polianilina (PANI-HCl) e as diferentes composições obtidas pelos dois métodos (intercalação e mistura física) foram submetidas às diversas técnicas de caracterização.

3.2.2 - CARACTERIZAÇÃO DA CAULINITA E DOS NANOCOMPÓSITOS

O caulim assim como todos os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por diversas técnicas experimentais, que permitiram acompanhar o processo e, muitas das vezes, optar por rotas previamente planejadas para síntese.

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Neste trabalho, foram realizadas análises por DRX das amostras sob a forma de pó. Inicialmente, a caulinita foi prensada na lâmina de vidro de maneira a obter-se uma orientação preferencial, evidenciando seu plano *(001).* Após a intercalação do argilomineral com DMSO e PANI foi realizada novamente a difração de raios-X dos nanocompósitos intercalados (K-DMSO e K-PANI), a fim de avaliar a variação da distância interplanar basal e do Índice de Intercalação (II).

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A radiação na região de infravermelho (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas e a região de maior aplicação está situada entre 4000 e 400 cm^{-1}.

O caulim e os nanocompósitos foram caracterizados por FTIR, utilizando um equipamento Nicolet modelo Magna IR 760, pertencente ao Departamento de Química Inorgânica do IQ/UFRJ.

Amostras sólidas (~ 1 mg) foram misturadas com cerca de 100 mg de brometo de potássio (KBr) seco e pulverizado, utilizando um gral de ágata. As misturas foram prensadas sob a forma pastilhas, para posterior análise. Foram obtidos espectros (% transmitância *versus* n^{o} de ondas) com resolução de 4 cm^{-1} e varredura de 32 medidas.

ESPECTROSCOPIA RAMAN

De maneira semelhante à espectroscopia de absorção (ou emissão) no infravermelho, a espectroscopia Raman fornece informações sobre níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura molecular do material analisado.

Como os processos físicos envolvidos em cada uma dessas duas técnicas são diferentes, com regras de seleção diferentes, as informações fornecidas por estas técnicas não são as mesmas, mas complementares.

A energia da radiação inelasticamente espalhada pode ser maior ou menor que a energia incidente (espalhamento anti-Stokes e Stokes, respectivamente) e essa diferença é igual à transição vibracional da molécula. Caso as energias incidente e espalhada tenham os mesmos valores, o espalhamento será elástico (também chamado de espalhamento Rayleigh) e nenhuma informação vibracional molecular estará nele contida.

Comumente, o espalhamento Stokes é o mais utilizado pela maior intensidade de seu sinal em relação ao espalhamento anti-Stokes, pois enquanto o primeiro depende da população do estado vibracional fundamental, o último depende da população de estados vibracionais excitados.

Se a energia da radiação excitante coincidir ou se aproximar da energia de uma transição eletrônica permitida da molécula há a intensificação do sinal espalhado. Esta intensificação, porém, é seletiva e não tem a mesma magnitude para todas as bandas, podendo este ganho de intensidade chegar a cinco ordens de grandeza. Este tipo de intensificação é chamado de efeito Raman ressonante.

Além da informação vibracional, o efeito Raman ressonante permite obter informações sobre o estado eletrônico excitado pela medida da intensidade Raman em função da freqüência da radiação excitante (perfil de excitação Raman ressonante) ou pela

medida do fator de despolarização em função da freqüência da radiação excitante (perfil de dispersão do fator de despolarização).

A espectroscopia Raman, e particularmente o efeito Raman ressonante são técnicas muito utilizadas dentro da ciência dos polímeros, podendo prover informações, por exemplo, sobre a taticidade, a ordem/desordem molecular, o mecanismo de polimerização, a estrutura conformacional, transições de fase e, no caso de polímeros ou copolímeros coloridos, é possível determinar a natureza de segmentos da cadeia polimérica.

Neste estudo, foram obtidos espectros Raman das amostras utilizando um Microscópio Raman Renishaw (System 3000) acoplado a um detector CCD ("*charge-coupled device*" – dispositivo de carga acoplada). A focalização do laser na amostra e a coleta da radiação espalhada foram feitas através de um microscópio metalúrgico Olympus modelo BH2-UMA. A linha de excitação foi de 632,8 nm com um laser de He-Ne (Spectra Physics, modelo 127). A potência do laser foi mantida abaixo de 0,7 mW para evitar a degradação das amostras.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis)

Espectros de absorção na região ultravioleta-visível foram obtidos através de um Espectrofotômetro (Rede de diodo) Ultravioleta-visível, modelo HP 8452 A, com varredura de 200 a 800 nanômetros. Para a solubilização das amostras utilizou-se dimetilsulfóxido (DMSO). Foram utilizadas soluções com concentração de 0,0025 % (p/v) e 0,0050 % (p/v).

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) é uma técnica espectroscópica utilizada para estudar sistemas paramagnéticos, como átomos e moléculas com número

ímpar de elétrons, íons com camadas incompletas, defeitos de sólidos, radicais livres e elétrons de condução em metais e semicondutores [23].

Pode-se, ainda, determinar defeitos estruturais locais em sólidos, caracterizar o ambiente químico de moléculas e íons paramagnéticos e obter informações sobre estados de valência, ligação química de moléculas e metais em estruturas cristalinas.

Quando existem elétrons não emparelhados em uma substância, seus spins estão alinhados ao acaso na ausência de um campo magnético. Quando submetidos a um campo magnético, entretanto, eles terão uma direção preferencial e, como o numero quântico de spin de um elétron é 1/2, cada elétron pode ser considerado como "girando" no sentido horário ou anti-horário em tomo da direção do campo aplicado. A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) mede essencialmente a energia necessária para reverter o spin de um elétron não emparelhado.

A manifestação física mais óbvia do spin do elétron é o fato de que o elétron tem momento magnético. Classicamente, é o que se esperaria se o elétron fosse uma esfera carregada girando em tomo de seu eixo. O momento magnético previsto por tal modelo é calculado integrando-se os campos produzidos pelos *loops* de corrente sobre a superfície de uma esfera. Porém, esse modelo prediz um momento magnético que é menor que o medido experimentalmente por um fator de aproximadamente 2.

Embora haja essa inconsistência, só resolvida pela mecânica quântica relativística, o tratamento clássico prediz uma característica valiosa que condiz com a experiência: o momento magnético é colinear com o momento angular, ou em termos clássicos, com o eixo de rotação. Para nossos propósitos, é suficiente reconhecer que o momento magnético é diretamente proporcional ao momento angular, de forma que temos, para o operador momento magnético:

$$\mu_e = -g_e \beta S \qquad (4)$$

O sinal negativo indica que, para um elétron, o momento magnético é antiparalelo ao spin. O fator $ge\beta$ é a razão giromagnética, formada de dois fatores: um deles é β, o magneton de Bohr, que é o momento magnético que se espera para uma unidade de momento angular quântico, dado por:

$$\beta = eh/4\pi m_e \quad (5)$$

Onde $\underline{e}$ e $\underline{m_e}$ são a carga e massa do elétron, e seu valor é 9,2741 x 10^{-24} Am^2 ($J \cdot T^{-1}$), o outro fator é g_e, chamado de fator-g do elétron livre, cujo valor é 2,0023. No espírito da mecânica clássica, poder-se-ia dizer que ge é o fator de correção para o momento magnético anômalo do elétron.

Classicamente, a energia de uma partícula com momento magnético μ em um campo magnético B é:

$$E = -\mu B \quad (6)$$

Para um sistema quântico substituímos μ pelo operador apropriado (equação (4)), de forma a obter a hamiltoniana para um elétron livre em um campo magnético:

$$H = g_e \beta S_z B \quad (7)$$

Se o campo magnético define a direção do eixo z, o produto escalar se simplifica e a hamiltoniana toma-se:

$$H = g_e \beta S_z B_0 \quad (8)$$

Onde introduzimos B_o como sendo a magnitude de B. O único operador à direita da equação (8) é S_Z e então os autovalores da hamiltoniana são simplesmente múltiplos dos autovalores desse operador:

$$E = g_e \beta B_o M_s \quad (9)$$

Como M_S=+1/2, existem dois estados que são degenerados quando o campo B_o for nulo, e cuja separação aumenta linearmente à medida que B_0 aumenta.

O estado de menor energia tem $M_S=-1/2$, de forma que o spin é antiparalelo ao campo, mas naturalmente o momento magnético é paralelo a ele, como era de se esperar fisicamente.

Podemos combinar a separação entre esses dois níveis de energia com um quantum de radiação através da condição de freqüência de Bohr:

$$\Delta E = h\nu = g_e \beta B_o \qquad (10)$$

Para obter a condição básica de ressonância para um elétron livre A base para esta técnica espectroscópica é: uma transição do spin eletrônico está associada com a emissão ou a absorção de energia na forma de radiação de freqüência ν. Além disso, como a freqüência da radiação é proporcional ao campo magnético aplicado, podemos em principio, estudar o espectro de spin em qualquer região do espectro eletromagnético, bastando para isso escolher o campo apropriado. Entretanto, por razões práticas, os campos magnéticos usados são da ordem de 0,3 Tesla para elétrons. Então a freqüência da radiação aproximada para um campo dessa ordem; temos que β = 9.2741 x 10-24 J/T, e vamos considerando que $g_e = 2$ e $B_o = 0.34$ Tesla. Então:

$$\nu = \Delta E/h \cong 9500 \times 10^6 \text{ Hz} \qquad (11)$$

Portanto, a ressonância paramagnética eletrônica opera na região de microondas do espectro eletromagnético.

Nesta tese foi utilizado o Espectrômetro Brucker ESR – 300E , pertencente ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) para análise de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

A análise dos elementos C, H e N foi determinada utilizando-se um Analisador Elementar Perkin Elmer 2400 CHN, da EMBRAPA. Este analisador é um instrumento automático que quantifica os elementos mais comumente encontrados em compostos

orgânicos, incluindo carbono, hidrogênio e nitrogênio. O método baseia-se na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, que converte os elementos em moléculas gasosas.

Os produtos obtidos são CO_2, H_2O e N_2. A amostra é oxidada em uma atmosfera de oxigênio puro usando reagentes clássicos e os elementos como os halogênios e enxofre são removidos por reagentes na zona de combustão. Os gases resultantes são homogeneizados, despressurizados e posteriormente separados através de colunas específicas. A detecção é feita em função de suas condutividades térmicas e convertidos, por cálculos estequiométricos, em porcentagens de C, H e N na amostra.

MEDIDAS DE DENSIDADE

Este ensaio foi realizado utilizando um Picnômetro de Hélio Micromeritics, modelo AccuPyc 1330 do CETEM. Os volumes das amostras foram determinados pelo volume de gás deslocado por adsorção e dessorção. O hélio por ser um gás inerte e de tamanho pequeno é capaz de penetrar até mesmo em poros diminutos.

As amostras foram previamente pesadas, e colocadas no porta-amostra de volume conhecido, que foram selados para serem submetidos á uma série de inserções de gás hélio a alta pressão (~19500 psi). O gás penetra nos poros das amostras, sendo posteriormente removido. Dividindo-se a massa por esse volume, o resultado é o valor da densidade ($d = m/v$).

SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (BET)

A superfície específica do caulim foi determinada utilizando-se o equipamento Gemini 2375 V5.00 da Micromeritics Instrument Corporation, pertencente ao Instituto de Energia Nuclear (IEN). Nesta técnica a superfície específica é medida através de multipontos por adsorção de nitrogênio [47].

Os valores de pressão do gás e do volume de nitrogênio adsorvido são ajustados à equação de Brunnauer-Emmett-Teller (BET):

$$\frac{P/P_s}{V_a\left(1-P/P_s\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{\left(P/P_s\right)(C-1)}{V_m C} \tag{12}$$

Onde: P: pressão; P_s: pressão de saturação na temperatura; C: constante relacionada à energia de adsorção; V_a: volume de gás adsorvido; V_m: volume de gás na monocamada.

A superfície específica (BET) é determinada de acordo com a Equação 13:

$$S_M = \frac{N_A V_m A_m}{V_{mol} m_s} \tag{13}$$

Onde: S_M: superfície específica por unidade de massa; N_A: número de Avogadro; V_m: volume de gás na monocamada; A_m: área ocupada por uma molécula de adsorvente; V_{mol}: volume de 1 mol de gás e m_s: massa da amostra.

ANÁLISES TÉRMICAS (TGA, DTA e DSC)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica para determinação de variações na massa da amostra sob aquecimento ou quando mantida em uma temperatura específica, e itens comuns de determinação incluem evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução, adsorção e dessorção de gás. A estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação ao polímero puro foi avaliada utilizando esta técnica.

A Análise Termodiferencial (DTA) permite avaliar qualquer reação que ocorra com o material, ao longo de variações de temperatura, com caráter endotérmico ou exotérmico. Mudanças de fases nos materiais, quebras de ligações, alterações em parâmetros de rede, etc. são geralmente acompanhadas de reações envolvendo energia

liberada ou absorvida e todos esses parâmetros podem ser percebidos através de picos ou vales existentes nos diagramas desse procedimento.

Na Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), a amostra e a referência (alumina) foram aquecidas simultaneamente procurando–se manter um diferencial de temperatura nulo entre ambas. Assim, quando ocorrem reações ou transformações endotérmicas ou exotérmicas durante o aquecimento, torna-se necessário fornecer ou retirar energia a um dos fornos, registrando-se o fluxo de calor em função da temperatura.

Esta técnica registra o fluxo de calor em função da temperatura e permite realizar estudos cinéticos bem como a determinação de temperaturas características, tais como: temperatura de fusão cristalina ou de transição vítrea. Outras aplicações são, por exemplo, a determinação de diagramas de equilíbrio, o calor de reação, o grau de pureza de um elemento, a quantificação de componentes, o estudo da estabilidade térmica ou de reações de oxidação/redução, etc.

Para a realização destas análises térmicas foram utilizados os equipamentos Shimadzu – TGA e DSC 50 do IPqM e o DTA do PEMM/COPPE, em atmosfera de N_2 (50,00 ml/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min.

DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

A distribuição de tamanho de partículas do caulim foi avaliada utilizando-se um analisador de tamanhos de partículas Mastersizer da Malvern Instruments pertencente ao PEQ/COPPE/UFRJ.

Este instrumento utiliza o princípio da difração da luz para determinar a distribuição do tamanho de partícula e seu funcionamento baseia-se no seguinte princípio:

Um feixe de laser é enviado em direção à amostra líquida a ser analisada e quando o feixe colimado encontra as partículas, parte do laser é difratado e, subseqüentemente, focado, por meio de lentes, no detector. Quanto menor o tamanho da partícula, maior será o ângulo de difração.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) e ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para a caracterização morfológica da caulinita e dos nanocompósitos obtidos. Esta técnica é útil para observação das deformações nos cristalitos de caulinita, que ocorrem durante o processo de intercalação com dimetilsulfóxido e polímeros.

O EDX permite a identificação dos elementos químicos presentes no nanomaterial obtido. O equipamento utilizado foi o JEOL NORAN com EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva), pertencente ao PEMM/COPPE/UFRJ.

MICROSCOPIA ÓPTICA

Para obtenção de fotomicrografias ópticas, amostras dos pós foram homogeneizadas em água destilada. Posteriormente, alíquotas retiradas com pipeta Pasteur, foram colocadas sobre lâminas de vidro previamente limpas com água destilada e etanol absoluto.

Para aquisição das fotos foram utilizados dois microscópios óticos (Olympus BX 60M e Leica DMR) com campo claro e escuro, luz polarizada, aumento variando de 25 a 1000 vezes, câmeras fotográficas, vídeo, câmera digital e TV 21", conectados a um sistema de aquisição e de processamento de imagens e à rede.

ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS)

O princípio básico da técnica de **XPS** (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X) é o efeito fotoelétrico que pode ser explicado através do diagrama de níveis de energia mostrado na Figura 39.

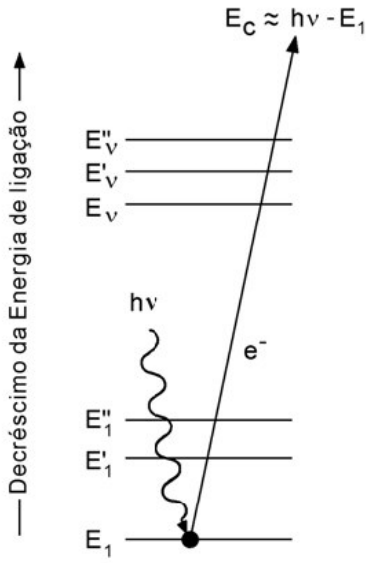


Figura 39 - Representação esquemática do processo XPS, onde, as três linhas de baixo, E_l, E'_l e E''_l, representam as energias dos elétrons das camadas mais internas K e L de um átomo, e as três linhas de cima, Eν, E'ν e E''ν, representam alguns dos níveis de energia de outros elétrons de valência ou de uma camada [135].

A energia transportada por um fóton de raios-X (hν) é absorvida pelo átomo alvo, levando a origem do estado excitado, que é relaxado pela emissão de um fotoelétron (ionização de átomo) proveniente das camadas eletrônicas mais internas (cerne) do átomo.

A energia cinética E_c do fotoelétron que deixa o átomo alvo depende da energia do fóton incidente, hν, e é expressa pela lei fotoelétrica de Einstein,

$$Ec=h\nu-E1-\phi \qquad (14)$$

onde E_l é a energia de ligação do fotoelétron com relação ao nível de Fermi e ϕ é a função-trabalho do espectrômetro, que é um fator que corrige o meio eletrostático em que o elétron é formado e medido [136]. Em **XPS** mede-se a intensidade de fotoelétrons N(E) como

função de suas energias cinéticas (E_c). Porém, os espectros de **XPS** são usualmente apresentados na forma de gráficos, no qual N(E) é uma função de E_l.

Uma técnica torna-se sensível à superfície se a radiação a ser detectada não "viajar" mais do que algumas camadas atômicas (0,5 a 3,0 nm) através dos sólidos. Os elétrons com energia cinética entre 10 e 1500 eV são ideais ao estudo de superfícies, pois seus caminhos livres médios nos sólidos são daquela ordem [136, 137]. Em **XPS**, os fotoelétrons possuem energia cinética na faixa de 100 a 1400 eV, e quando gerados próximos a superfície tornam esta técnica bastante adequada ao estudo da superfície de sólidos [138, 135].

Os elementos presentes na superfície da amostra são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Isso se dá pelo fato de que os níveis de energia do processo de fotoemissão são quantizados, sendo assim os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética de picos discretos relativos às camadas eletrônicas do átomo foto-ionizado. Informações sobre a composição superficial da amostra são obtidas através da área integrada do pico, que é proporcional ao número de átomos no volume detectado [139].

Os picos dos fotoelétrons são rotulados segundo os números quânticos do nível do qual o elétron se origina [136-138]. Um elétron com momento angular orbital L (s, p, d, f etc) e momento angular de spin S tem um momento angular orbital total J = L + S. Cada nível com $J \geq 1$ tem dois sub-níveis, pois $S = \pm ½$, com uma separação de energia conhecida por separação spin-órbita. Por exemplo, o elétron do nível 2p do cobre origina dois picos de fotoemissão, $2p_{3/2}$ (com L = 1, J = 1 + ½) e $2p_{1/2}$ (com L = 1, J = 1 - ½). A intensidade relativa dos picos é determinada pela multiplicidade dos níveis correspondentes igual a 2J + 1. Portanto, a intensidade relativa das componentes J = 1/2 e J = 3/2 do dubleto do cobre é 2: 4.

As energias de ligação são não somente específicas para cada elemento como também contêm informações químicas, pois os níveis de energia dos elétrons de caroço dependem fracamente do estado químico do átomo. Estes deslocamentos químicos estão tipicamente no intervalo de 0 a 3 eV [138, 139]. Estes deslocamentos químicos podem ser explicados assumindo que a atração do núcleo por um elétron interno é diminuída pela presença de outros elétrons.

Quando um desses elétrons é removido, a carga efetiva sentida por um elétron interno é aumentada, ocorrendo assim um aumento nas energias de ligações [140-142]. Por exemplo, no caso do titânio contido nos óxidos TiO_2 (Ti(IV)) e Ti_2O_5 (Ti(V)), os 18 elétrons do Ti(IV) sentem uma maior força de atração do núcleo com uma carga positiva igual a 22 do que os 19 elétrons do íon Ti(III) de mesma carga positiva 22.

Lu *et alli* [143] atribuíram as posições dos picos $2p_{3/2}$ do titânio às energias de ligações 458,8, 457,5 e 455,1 eV para TiO_2, Ti_2O_3 e TiO, respectivamente, encontrados na superfície policristalina de titânio metálico após tratamentos específicos.

A análise das energias de ligação do material deve ser acompanhada da análise de um padrão para que sejam avaliados os deslocamentos químicos oriundos de outros efeitos, tais como o carregamento nas superfícies isolantes e as variações na função-trabalho, cuja teoria ainda não está bem estabelecida [139-145].

Os picos fotoelétricos são superpostos por um fundo (background). Este background resulta de fotoelétrons produzidos dentro do anôdo da fonte de raios-X, que estiveram sujeitos a um ou mais processos de espalhamento inelástico antes de serem emitidos da superfície [139, 146].

A presença de um buraco interno após a ionização afeta a distribuição dos elétrons emitidos, levando a deslocamentos, separação de picos e o surgimento de picos satélites [139]. Os picos satélites chamados de *shake up* e *shake off* correspondem a efeitos dos

estados finais que se originam quando o fotoelétron concede energia a um outro elétron do átomo [138]. Este elétron vai para um estado não ocupado (*shake up*) ou não ligado (*shake off*) de maior energia. Como conseqüência, o fotoelétron perde energia cinética e aparece a um maior valor de energia de ligação no espectro. Por exemplo, no caso do cobre, as características dos picos shake up dos níveis $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ são o diagnóstico de uma camada $3d^9$ não ocupada no Cu^{2+} [147].

A Figura 40 ilustra um espectro exploratório (chamado *long scan*) de **XPS**.

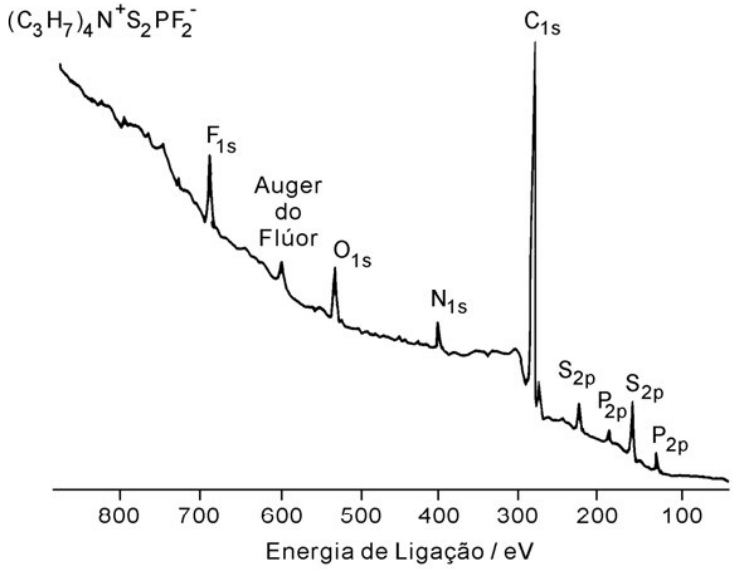


Figura 40 -Espectro exploratório de **XPS** de uma amostra contendo vários componentes suportados sobre alumina [148].

Este espectro mostra picos provenientes de uma amostra contendo vários componentes suportados sobre alumina, utilizando radiação do anôdo de magnésio [148]. Nota-se que as interferências por superposição de picos são insignificantes, pois os picos tendem a estar bem separados, até mesmo no caso de elementos adjacentes na Tabela Periódica como o carbono, nitrogênio, oxigênio e alumínio. Observa-se que as energias de ligação para os elétrons 1s aumentam com o número atômico, pois há um aumento da carga positiva do núcleo ($C_{1s} < N_{1s} < O_{1s}$), e que mais de um pico para um dado elemento pode ser

observado, que é o caso do enxofre e do alumínio que apresentam picos para os elétrons dos níveis 2s e 2p (este com as duas componentes spin-órbita $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$) [149]

MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE SUPERFICIAL E VOLUMÉTRICA

As medidas foram realizadas em pastilhas prensadas, obtidas utilizando-se uma massa de 250 mg e pressão de 4,0 ton durante 5,0 minutos.

Foram obtidos valores de condutância e capacitância que posteriormente foram utilizados para calcular a condutividade elétrica (σ). Estes parâmetros foram medidos considerando-se o fluxo da corrente, que passa através da seção transversal, ao longo da espessura, pelo medidor LCR HP 4284 A com fixture HP 16451 B. A área do eletrodo corresponde a de um disco com 5 mm de diâmetro.

A medida foi realizada utilizando as seguintes condições:

- Tensão aplicada: 1V
- Tempo de leitura: 1 min
- Temperatura ambiente: 24-25 ^{o}C

MEDIDAS DE ABSORÇÃO DE MICROONDAS

A permeabilidade e a permissividade complexas foram medidas através dos parâmetros de espalhamento das amostras. Para tal, considerou-se um disco anular do material com espessura d, instalado em um cabo coaxial de 50-Ω [4-5] e foi adotado o procedimento experimental do método de Nicholson-Ross-Weir (NRW) [150-152].

A permissividade complexa (ε^*) e a permeabilidade complexa (μ^*) são definidos como:

$$\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r = (\varepsilon' - j\varepsilon'') \tag{15}$$

e

$$\frac{\mu^*}{\mu_0} = \mu_r = (\mu' - j\mu'') \tag{16}$$

Para cabos coaxias, a permissividade e a permeabilidade podem ser expressas na forma:

$$\varepsilon_r = j\frac{c}{2\pi f\, d}\left(\frac{\Gamma - 1}{\Gamma + 1}\right)\left[\ln(|Z|) + j(\theta + 2n\pi)\right] \tag{17}$$

e

$$\mu_r = j\frac{c}{2\pi f\, d}\left(\frac{\Gamma + 1}{\Gamma - 1}\right)\left[\ln(|Z|) + j(\theta + 2n\pi)\right] \tag{18}$$

onde n = 0, 1, 2, …e é relatado aos valores múltiplos da função ln(Z).

Até as equações (3) e (4), c é a velocidade da luz no vácuo, f é a freqüência do sinal RF e d é o comprimento da amostra . O parâmetro Γ é o coeficiente de reflexão para a interface dielétrica, entre o meio de propagação infinito e deve ser escolhido entre duas raízes de

$$\Gamma = \chi \pm \sqrt{\chi^2 - 1} \tag{19}$$

aquelas que têm $|\Gamma| \leq 1$. Os parâmetros χ e Z são funções de parâmetros-S

$$\chi = \frac{1 - (S_{21} + S_{11})(S_{21} - S_{11})}{S_{21} + S_{11} - (S_{21} - S_{11})} \tag{20}$$

e

$$Z = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma} \tag{21}$$

Em (6) e (7), a matriz do espalhamento S é referida a interface de planos A_1 e A_2, como mostrado na Figura 41.

Esses parâmetros são obtidos considerando a matriz de transmissão $T_{total,}$ referidas aos planos M1 e M2, da conexão em cascata:

$$T_{total} = T_1 . T_f . T_2 \quad (22)$$

Assim,

$$T_f = T_1^{-1} . T . T_2^{-1} \quad (23)$$

e a matriz S da seção de amostra é obtida da medida, S_m, pela conversão entre o espalhamento e a matriz de transmissão [153].

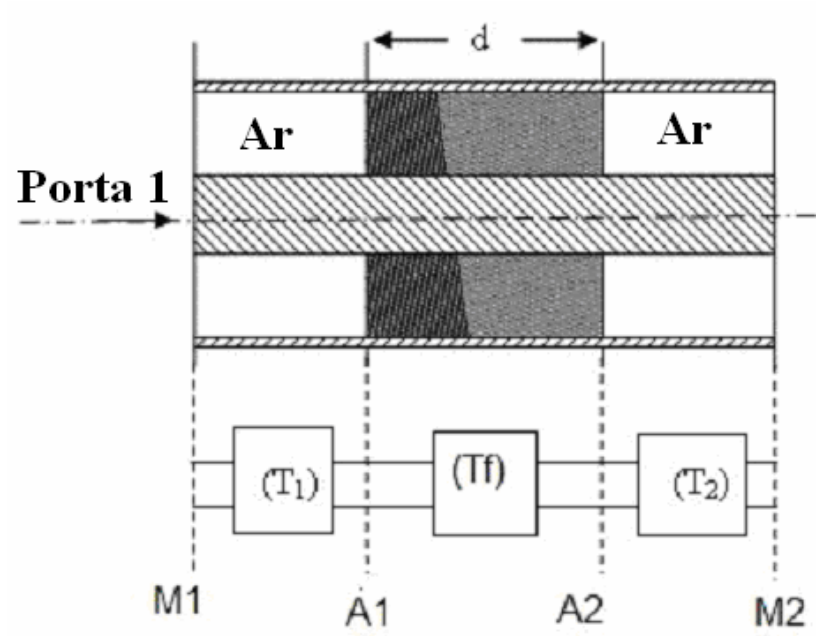


Figura 41- Amostra no cabo coaxial, M1 e M2 são referências dos planos de entrada e saída das portas do porta-amostra, *A1* e *A2* são planos de entrada e saída da amostra sob teste. T1 e T2 são matrizes de transmissão de entrada e saída da seção ar. T_f é a matriz transmissão da seção de amostra.

Preparação dos corpos-de-prova

Para a realização das medidas no cabo coaxial foram preparados corpos-de-prova com 50% de nanocompósito de PANI-HCl/caulinita e 50% de borracha de silicone, segundo o procedimento descrito abaixo:

0,50 g de nanocompósito de PANI-HCl/K, 0,05 g do agente de cura e 0,45g de silicone foram homogeneizados e colocados num molde de nylon (6,60 mm de diâmetro externo, 3,20 mm de diâmetro interno e 9,33 mm de comprimento (*d*), todas as dimensões com uma incerteza de ± 0,05 mm). O material permaneceu no molde por 48 horas a temperatura ambiente (25 ^{o}C). Após este período os corpos-de-prova foram desmoldados

Procedimento experimental

Nicholson-Ross-Weir (NRW) desenvolveram uma técnica em que as equações para calcular os parâmetros de espalhamento são arranjadas para obter equações explícitas da permeabilidade e permissividade.

O método de Transmissão/Reflexão é o mais utilizado para determinar a permeabilIdade e permissividade complexas, devido a sua simplicidade quando comparado a outros e foi o utilizado nesta Tese.

Para a realização da análise foi utilizado um analisador de redes A8722ES (VNA) operando na faixa de freqüência de 50 MHz a 1,5 GHz. O processo de medida foi controlado pelo PC via interface IEEE 488,1.

O porta-amostra utilizado possuía um adaptador tipo N a 3,5 mm de precisão (para medidas até 18 GHz) apropriado para amostras até 10,00 mm de comprimento, 7,00 mm de diâmetro externo e 3,04 de diâmetro interno.

As Figuras 42 e 43 mostram o esquema do porta-amostra e do analisador de redes.

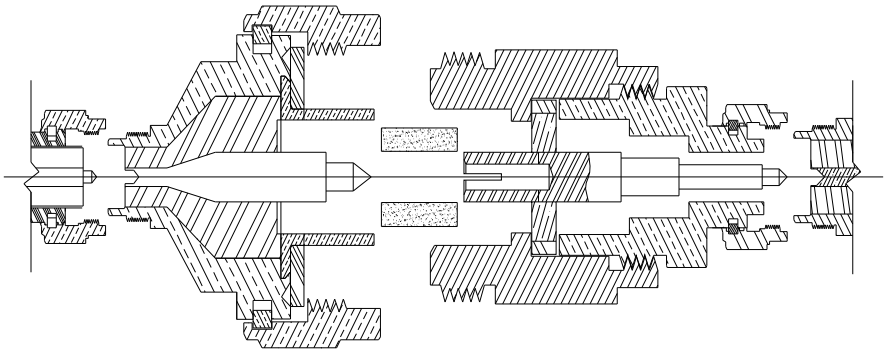


Figura 42 – O porta-amostra, apresentado em detalhes, tendo um conector de linha coaxial. Um adaptador padrão de 2,4 mm e um cabo foram conectados ao porta-amostra e VNA.

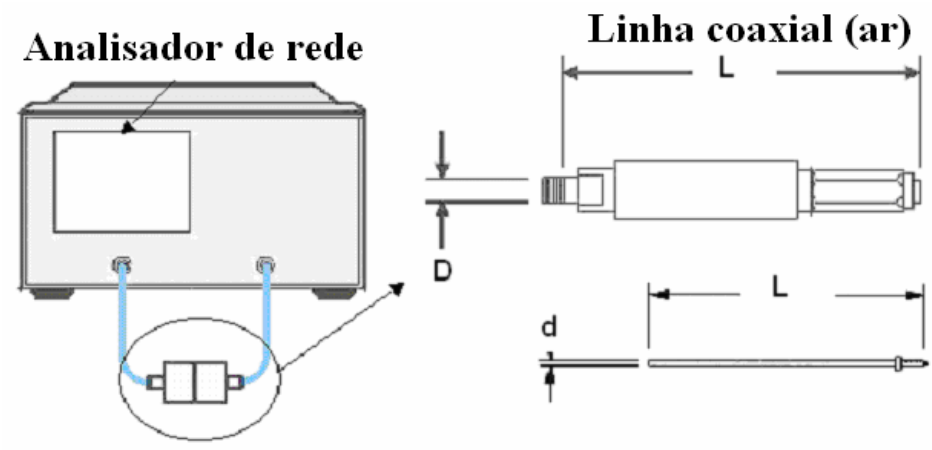


Figura 43 – *Setup* experimental utilizando um analisador de rede A8277ES.

O analisador utilizado na determinação dos parâmetros de espalhamento detecta não somente ondas refletidas da superfície da amostra, mas também ondas transmitidas através do material e, portanto, existem certas restrições quanto à espessura da amostra que devem ser consideradas.

Se a componente de transmissão for extremamente atenuada, ele não a detectará conduzindo à obtenção de falsos resultados. Sob outro aspecto, é preferível uma amostra espessa para minimizar as incertezas estatísticas das medidas. Uma simulação utilizando valores iniciais arbitrários de ε_r^* e μ_r^* ajuda na decisão da melhor espessura. Para isso

basta inserir os parâmetros estipulados no algoritmo Nicholson-Ross-Weir (NRW) invertendo o sentido de resolução do problema.

Os valores de refletividade das amostras para valores de espessura inferiores e superiores ao da amostra testada foram obtidos por simulação computacional utilizando o software Matlab®, a partir dos valores experimentais de permeabilidade e permissividade complexas.

Foi utilizado um padrão 82032A N para realizar a calibração. Após a calibração do VNA, a medida de Transmissão/Reflexão (T/R) com o porta-amostra carregado de ar apresentou SWR < 1,0006 a 400 MHz e SWR < 1,0019 a 1,5 GHz. O porta-amostra foi mantido em temperatura/umidade controlada (Tabay Espe Corp. SH-241) com a incerteza de ± 0,3 ^{o}C.

Todos os acessórios de RF, linhas e cabos coaxias, assim como o VNA foram certificados. O controle, a extração dos parâmetros-S e a conversão para valores de permissividade/permeabilidade foi feito com auxílio do software Agilent A85071. O algoritmo utilizado no software foi o mesmo utilizado por NIST [154].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM BENEFICIADO

A) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A fim de identificar as fases mineralógicas presentes no caulim, este foi submetido à análise de Difração de Raios-X e o resultado desta análise é apresentado na Figura 44, onde na parte superior, encontra-se destacado o plano (001) da caulinita utilizado para avaliação da variação da distância interplanar basal no processo de intercalação.

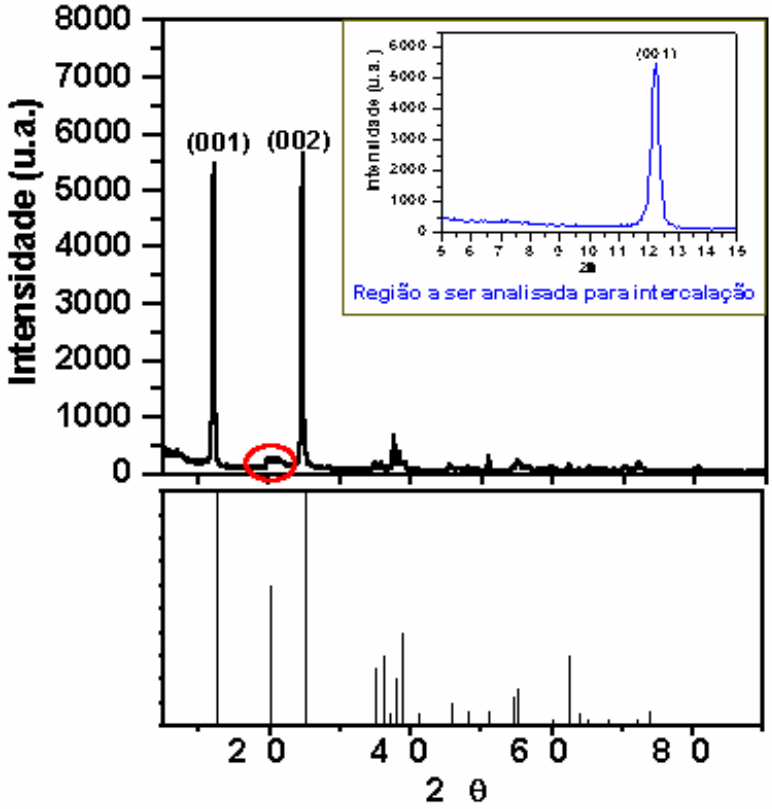


Figura 44 – Difratograma de raios-X do caulim e padrão (*JCPDS*) da caulinita.

Observa-se que a única fase mineralógica presente é a caulinita, o que é condizente com o esperado, por tratar-se de um caulim beneficiado usualmente empregado na indústria de papel e que, portanto, foi submetido a inúmeras etapas para a eliminação de impurezas, tais como: matéria orgânica, óxido de ferro e outras fases indesejadas.

Este argilomineral deve apresentar estrutura pseudo-hexagonal, pois, é sabido que a caulinita com alto grau de ordenamento ao longo do eixo b (bem cristalizada) apresenta intensidade característica distinta da que foi observada para a região marcada (círculo em vermelho) no difratograma da Figura 44 [156].

B) ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICA e TERMODIFERENCIAL (TGA/DTA)

As técnicas de análises térmicas associadas aos resultados de DRX e de espectroscopia de infravermelho (FTIR) permitem estabelecer a presença do argilomineral predominante e de possíveis impurezas associadas a este.

Contudo, a presença de impurezas específicas pode ser mais facilmente detectada por TGA/DTA do que por DRX. Por exemplo, a análise termodiferencial (DTA) pode revelar a presença de picos endotérmicos em cerca de 260°C associados à decomposição de gibsita [$Al_2(OH)_6$], goetita ($Fe_2O_3.nH_2O$) ou limonita ($FeO.OH.nH_2O$), que são materiais amorfos [23].

A Figura 45 mostra a curva de Análise Termogravimétrica (TGA) da caulinita utilizada nesta tese, onde podem ser observadas três regiões distintas: A, B e C.

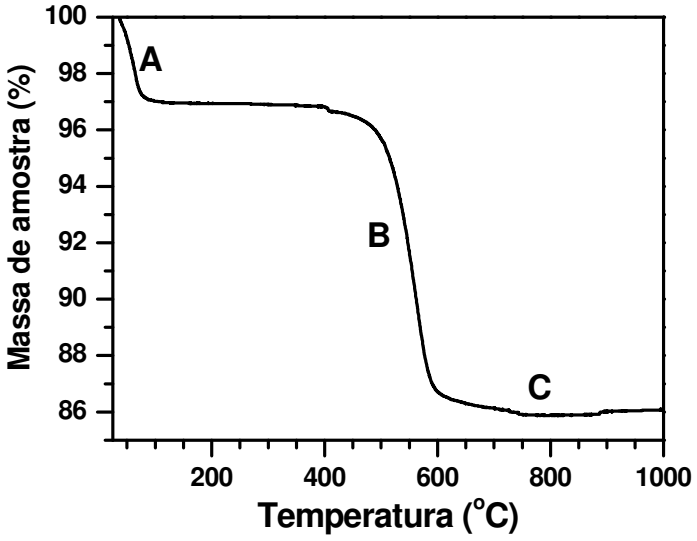


Figura 45 - Curva de análise termogravimétrica (TGA) da caulinita.

As moléculas de água adsorvidas na caulinita são liberadas em torno de 70 ^{o}C (região A), o que implica em uma perda de massa de aproximadamente 3% em peso. Na região B (450 a 600°C) ocorre a perda de hidroxilas presentes na estrutura da caulinita e na região C, não há perda de massa considerável.

A análise termodiferencial (DTA) mostrada na Figura 46 evidencia um pico endotérmico em aproximadamente 50°C, referente à perda de moléculas de água fracamente ligadas ao caulim, o que está de acordo com o observado no TGA. A desidroxilação deste argilomineral é observada em torno de 549°C.

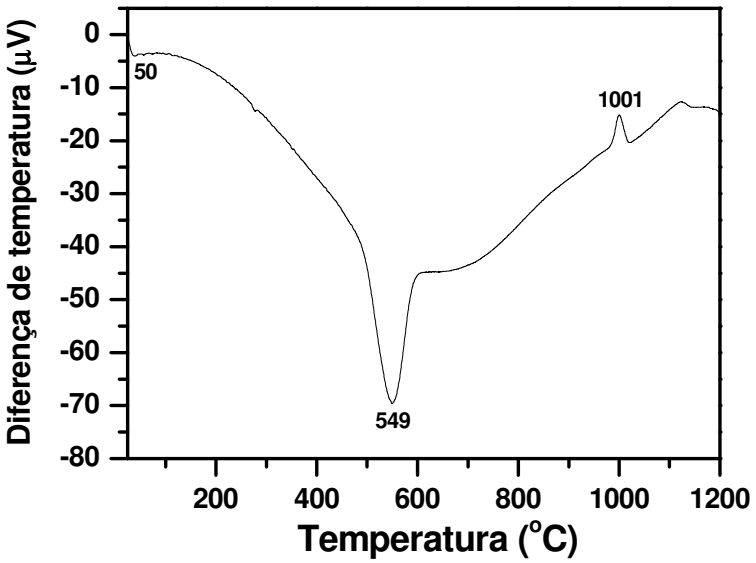


Figura 46 – Análise termodiferencial (DTA) da caulinita.

É importante ressaltar que o argilomineral considerado é a caulinita, o que foi observado através da interpretação dos difratogramas de raios-X e pela inexistência de picos no DTA associados a impurezas, logo, a perda de hidróxidos nesta temperatura deve-se à seguinte reação:

$$\mathbf{Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2Si_2O_7 + 2\ H_2O}$$

Observa-se, ainda, a presença de um pico exotérmico em torno de 1001°C, que é característico de formação de novas fases provenientes da decomposição da metacaulinita ($Al_2O_3.SiO_2$) [15].

C) ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 47 mostra o espectro de infravermelho (FTIR) da caulinita. No detalhe, são mostradas as duas regiões (3800-3500 e 3500-2800 cm^{-1}), que foram utilizadas posteriormente no estudo da intercalação do DMSO no argilomineral.

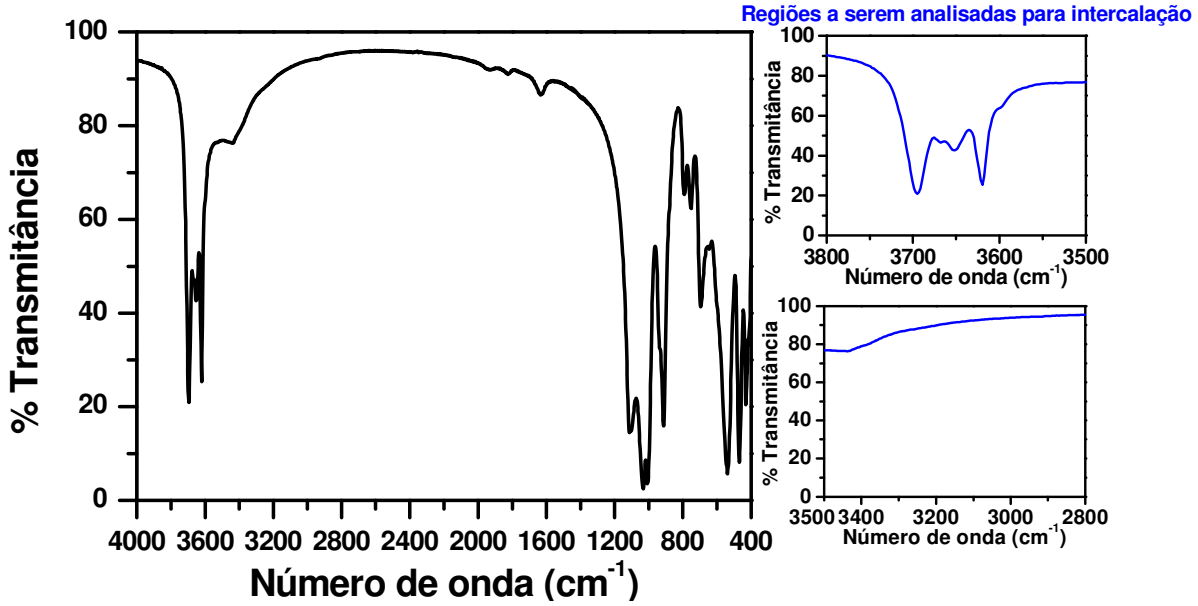


Figura 47 – Espectros de FTIR para a caulinita.

As bandas em torno de 3600 cm^{-1} correspondem aos estiramentos das hidroxilas presentes na estrutura da caulinita (3694, 3667, 3652 e 3619 cm^{-1}). Os estiramentos característicos do Si-O, Si-O-Si correspondem às bandas 1114, 1102, 1032 e 1006 cm^{-1}. Deformações do Al-O-H são observadas em 935 e 913 cm^{-1} e vibrações do retículo gibsítico e tetraédrico são observados em números de onda de 790 e 411 cm^{-1}[116].

D) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

Para avaliação da distribuição de tamanho de partículas, a amostra de caulinita foi dispersa utilizando-se 5,0 ml de NH_4OH 1,0 M. A Figura 48 mostra a distribuição de tamanho de partículas do caulim estudado.

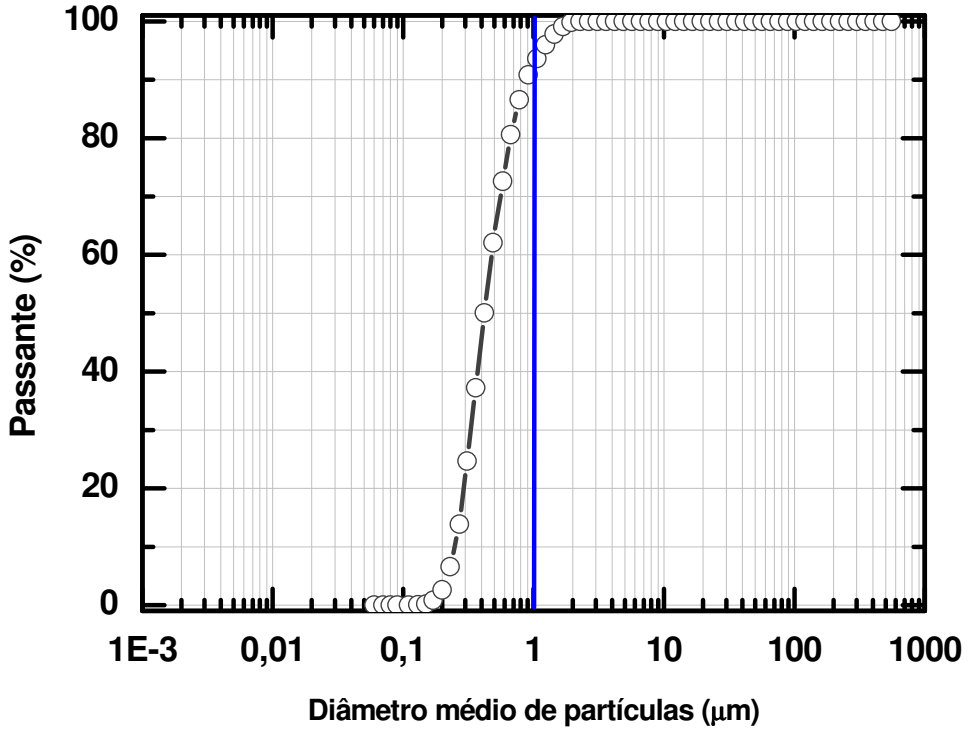


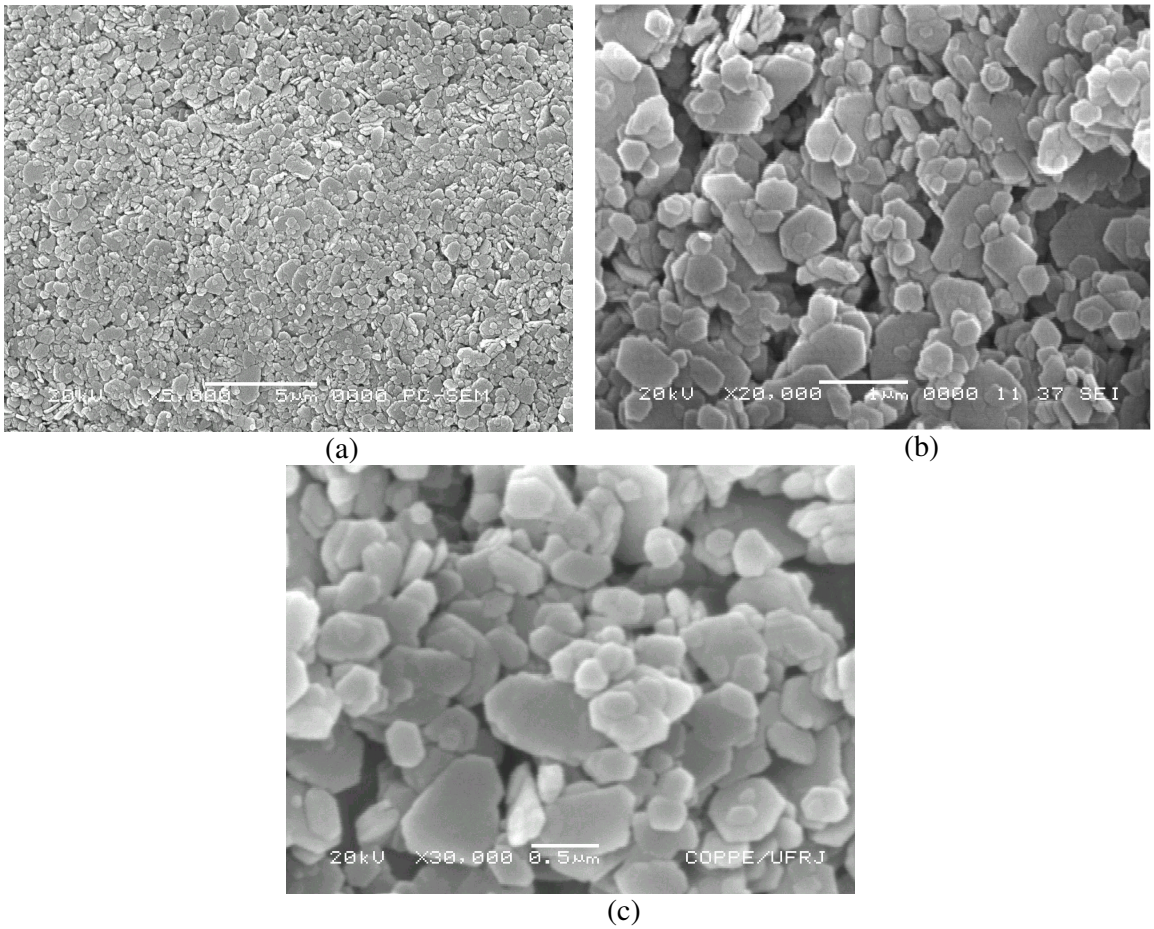
Figura 48 – Distribuição de tamanho de partículas do caulim estudado.

Observa-se uma distribuição multimodal de tamanho de partículas, sendo que cerca de 95% destas possuem tamanho inferior a 1 μm e 50%, inferior a 0,4 μm, o que confirma tratar-se de um material com granulometria muita fina.

E) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) possibilitou o estudo da morfologia das plaquetas de caulinita. Para tal, as amostras sob a forma de pó foram dispersas em NH_4OH 1,0 M com ultra-som por 5 minutos, gotejadas sobre um suporte de alumínio e recobertas com filme de ouro .

A Figura 49 mostra algumas das fotomicrografias eletrônicas de varredura do material, obtidas em três aumentos distintos (5000, 20000 e 30000 vezes) e, para diferentes regiões.



(a) (b) (c)

Figura 49 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura dos pós de caulinita com aumento de: (a) 5000 X, (b) 20000 X e (c) 30000 X.

Pela observação destas fotomicrografias, conclui-se que a distribuição de tamanho de partículas é irregular, concordando com resultados obtidos pela distribuição de tamanhos

de partículas - Malvern (Figura 48). Nota-se, ainda, que as plaquetas possuem morfologia pseudo-hexagonal, corroborando os resultados de DRX (Figura 39).

F) ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) foi realizada em diferentes regiões de plaquetas hexagonais escolhidas aleatoriamente, tendo sido obtido o espectro mostrado na Figura 50.

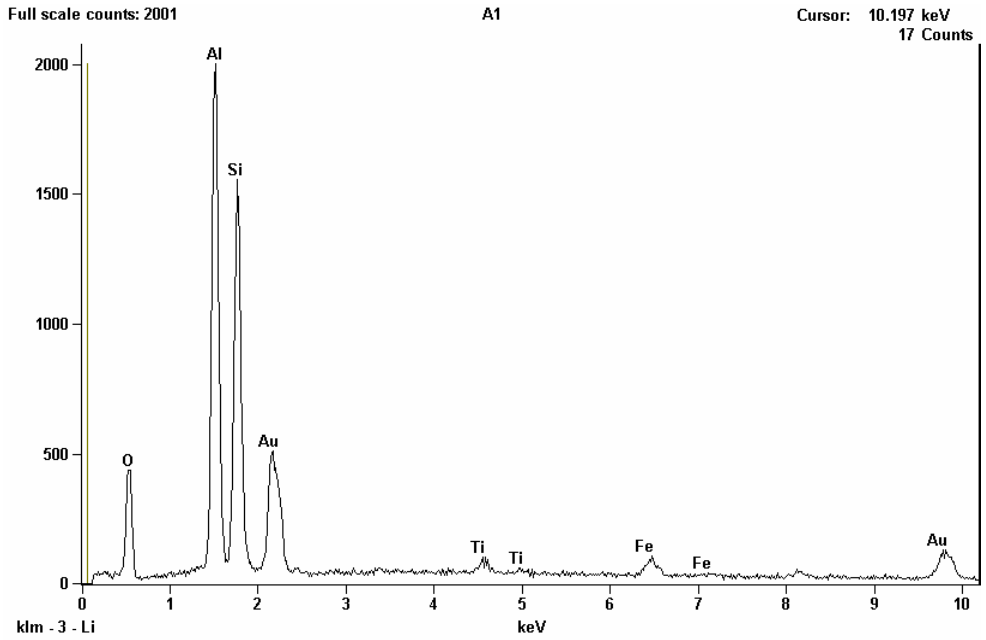


Figura 50 – Análise dispersiva de uma plaqueta de caulinita.

A presença de Si, Al e O era esperada, pois, a caulinita é um aluminosilicato, logo, deve obrigatoriamente conter tais elementos em sua estrutura. A existência dos elementos Fe e Ti é atribuída à substituição isomórfica do Al presente na camada gibsítica e não deve, portanto, ser associada à existência de outras fases, uma vez que nada foi observado a este respeito pelas outras técnicas (DRX e TG/DTA).

O pico de ouro observado no EDX refere-se ao recobrimento feito nas amostras para que fossem observadas no MEV.

G) SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (BET)

A fim de obter informações sobre a superfície específica da matéria-prima caulinítica realizou-se ensaio de BET, que revelou um valor de 14,5141 m^2/g.

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE CAULINITA/DMSO (K-DMSO)

Um dos maiores empecilhos ao uso do dimetilsulfóxido (DMSO) como agente intercalante está no tempo relativamente alto (20 dias a alguns meses) necessário à obtenção do precursor de caulinita-DMSO (K-DMSO), com significativos valores de índice de intercalação.

Foram sugeridas modificações no processo de obtenção deste nanocompósito visando, principalmente, a redução do tempo de intercalação. Para tal, foram realizados experimentos à temperatura ambiente e na faixa de 95-100°C sob agitação contínua e foram retiradas alíquotas em intervalos regulares de tempo.

4.2.1 - AVALIAÇÃO DA INTERCALAÇÃO A TEMPERATURA AMBIENTE
A) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 51 mostra os difratogramas de raios-X obtidos com 2θ variando de 5 a 15°, através dos quais pode-se verificar a variação da distância interplanar basal da caulinita após a intercalação com DMSO.

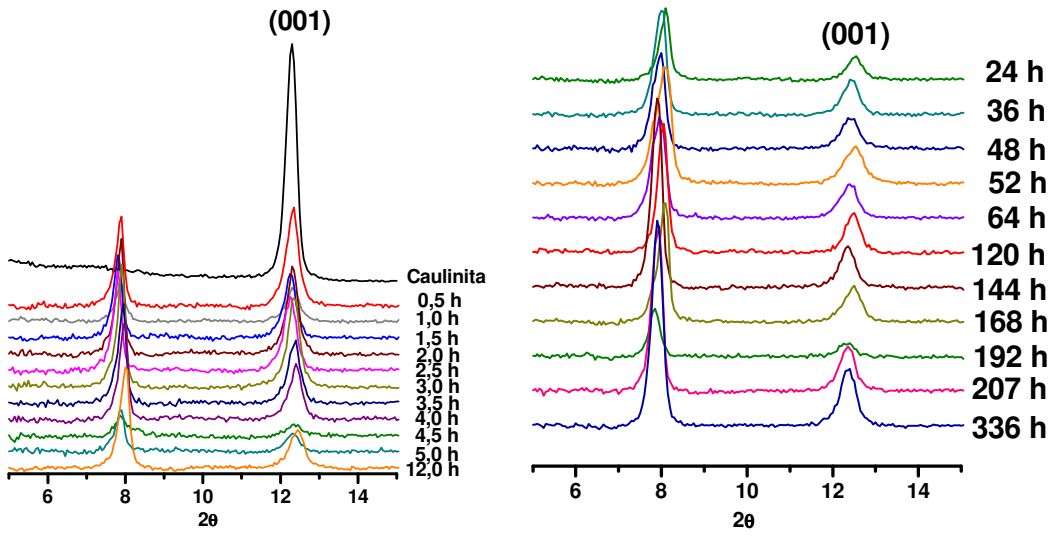


Figura 51 – Difratogramas de raios-X da caulinita pura e dos nanocompósitos de caulinita intercalada (obtidos sem aquecimento e em tempos variados).

Observa-se um deslocamento do pico correspondente ao plano (001) da caulinita, que, inicialmente, se localizava em 2θ = 12,45° (*d* = 0,72 nm) e que após a intercalação desloca-se para ângulos menores (2θ = 8,05°, ou seja, *d* = 1,11 nm). Após a inserção das moléculas de DMSO nas lamelas da caulinita houve, portanto, um aumento do espaçamento interlamelar de aproximadamente 0,39 nm.

Caso a intercalação fosse completa, ou seja, fosse alcançado um valor de índice de intercalação (II) de 100%, o pico inicial em 2θ = 12,45° desapareceria completamente. Porém, mesmo quando se utiliza caulinita com pequena quantidade de defeitos estruturais (bem cristalizada), não se alcança este valor, sendo o máximo relatado na literatura de aproximadamente 90%.

Pela observação da Figura 46, nota-se que o pico referente ao plano (001) da caulinita em 12,45° não desaparece por completo, mesmo para o maior tempo de intercalação considerado (336 horas), o que pode ser explicado pela presença de defeitos na estrutura cristalina da caulinita, que dificultam a inserção das moléculas de DMSO em seu espaço interlamelar.

Visando à determinação do índice de intercalação (II) foram utilizados os valores de intensidades em d = 0,72 nm e d = 1,11 nm e aplicada a Equação 2, permitindo a construção dos gráficos mostrados na Figura 52.

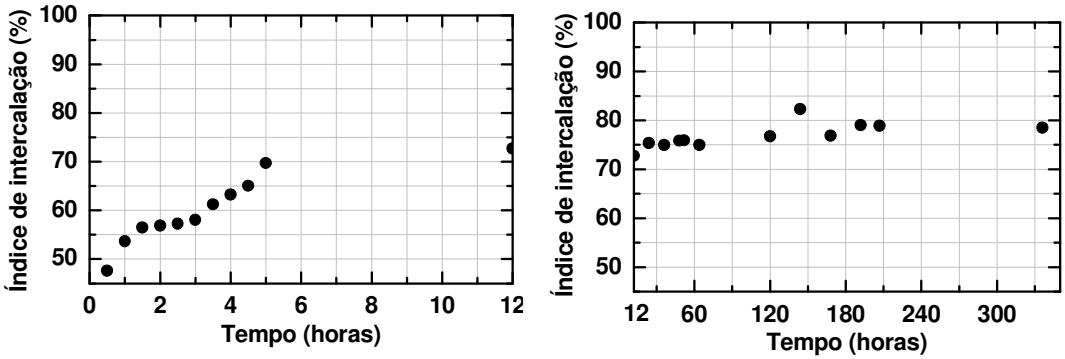


Figura 52 – Variação do índice de intercalação com o tempo.

De forma geral, houve um aumento do índice de intercalação com o tempo, que atingiu um valor máximo (82,6%) em 144 horas, ou seja, 6 dias.

Gardolinsk [116], que utilizou caulinita com estrutura cristalina similar à deste trabalho, obteve índice de intercalação de 83,5 %, porém, foi utilizado um tempo de intercalação muito maior (480 horas, ou seja, 20 dias).

A modificação da metodologia usualmente empregada na intercalação do DMSO na caulinita, pela introdução de agitação magnética contínua durante todo o processo, levou à redução significativa do tempo necessário (330% de redução no tempo de processamento).

Os difratogramas referentes ao melhor resultado obtido (144 horas) e ao caulim utilizado na intercalação são apresentados na Figura 53.

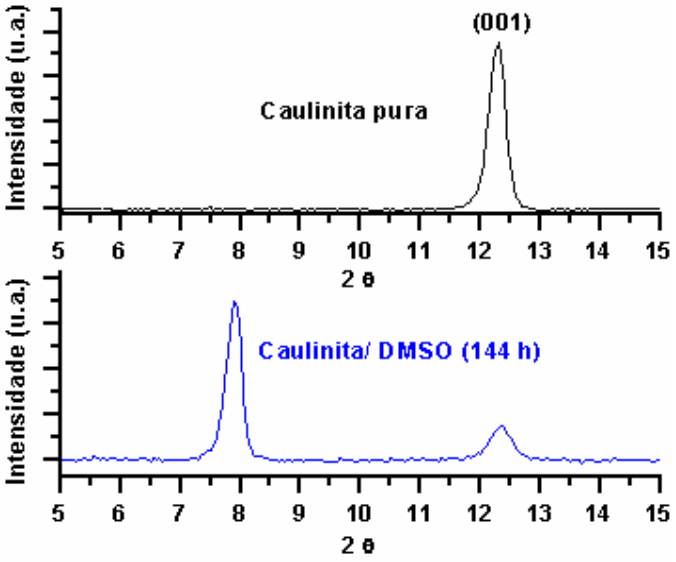


Figura 53 – Difratogramas de raios-X da caulinita pura e do nanocompósito K-DMSO obtido em 144 horas de intercalação, sem aquecimento.

Após a intercalação, observa-se além do deslocamento do pico referente a *d*(001) da caulinita como comentado anteriormente, um aumento no ruído de fundo que pode indicar que as partículas do argilomineral sofreram deformações em sua estrutura cristalina.

B)- ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 54 mostra os espectros de FTIR para a caulinita pura e para os nanocompósitos de caulinita/DMSO obtidos, variando-se o tempo de intercalação.

As moléculas de DMSO quando intercaladas na caulinita interagem com as hidroxilas deste argilomineral através de ligações de hidrogênio e, conseqüentemente, diminui a intensidade característica das três bandas relativas às hidroxilas (3694, 3667, 3652 cm^{-1}).

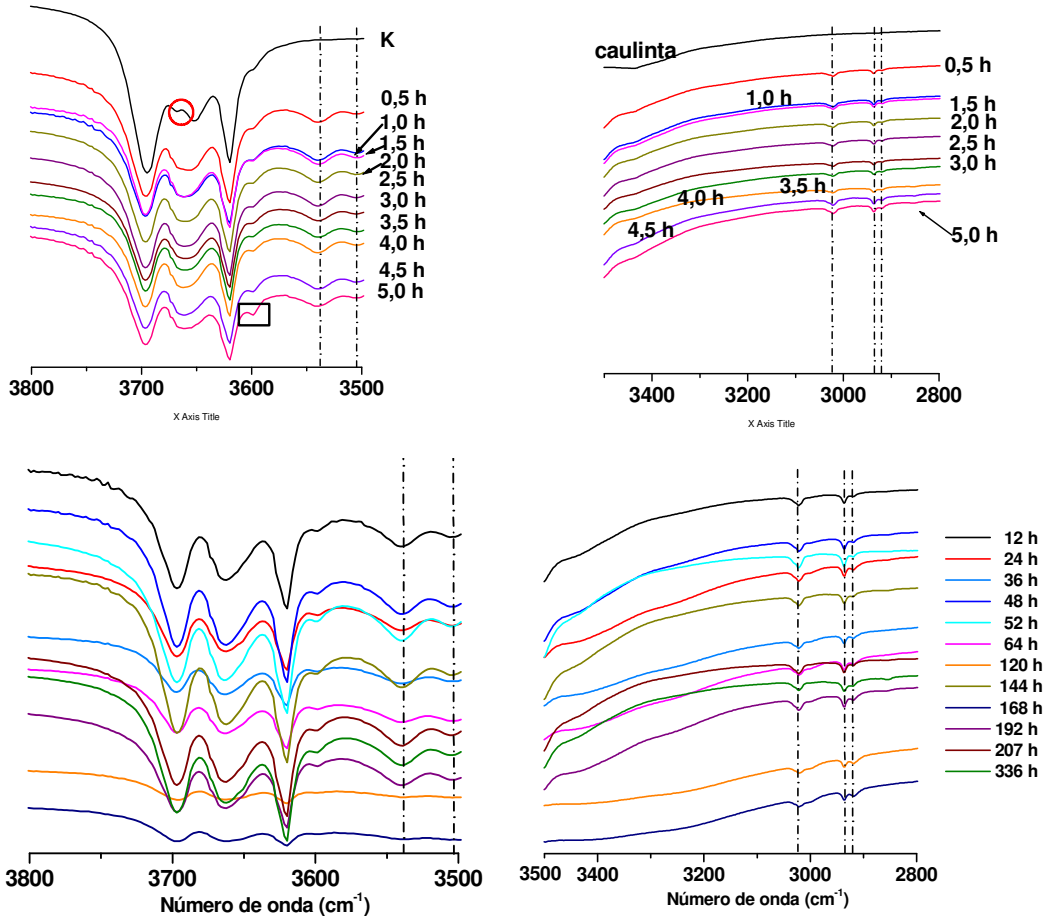


Figura 54 – Espectros de FTIR da caulinita pura e das amostras intercaladas com DMSO (sem aquecimento).

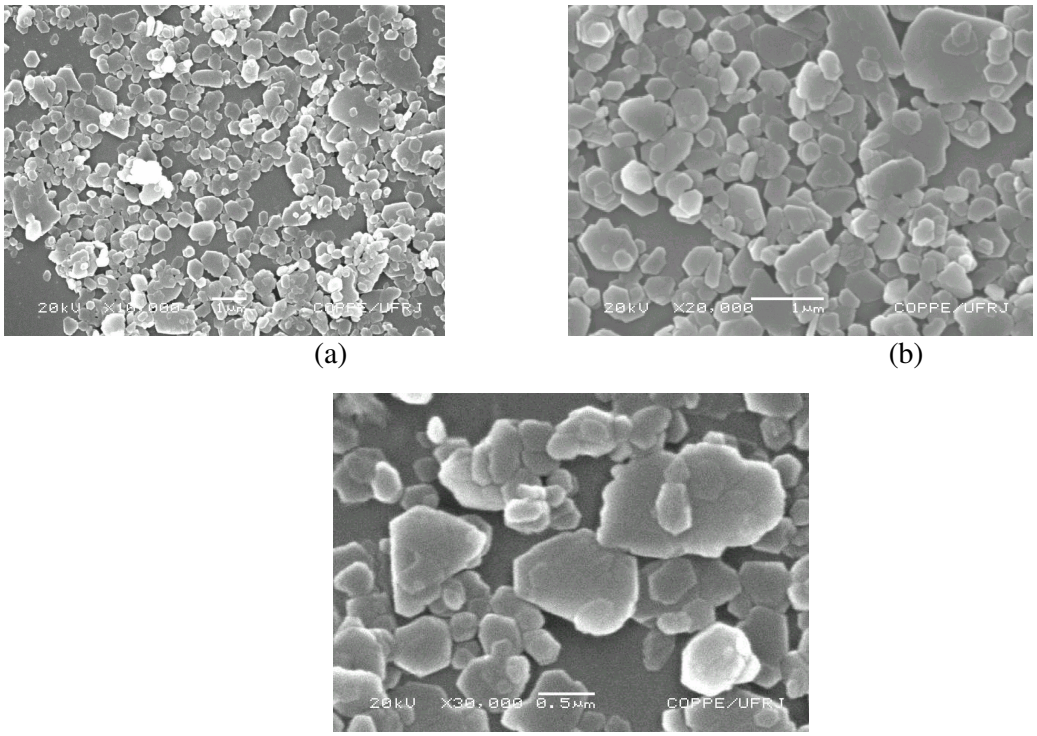
Nos nanocompósitos de K-DMSO, a banda localizada em 3694 cm^{-1} decresce muito pouco e a banda em 3667 cm^{-1} (evidenciada por um círculo vermelho na Figura 49) desaparece.

Ocorre, ainda, uma pequena diminuição na intensidade e alargamento na banda 3662 cm^{-1} além do surgimento de novas bandas em 3539 e 3502 cm^{-1} (linhas tracejadas) referentes a ligações de hidrogênio entre o DMSO e a caulinita.

As bandas em 3020, 2935 e 2917 cm^{-1} são relativas aos estiramentos dos grupamentos –C-H das moléculas de DMSO.

C) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 55 mostra fotomicrografias eletrônicas de varredura da caulinita/DMSO obtida com 144 horas (sem aquecimento) com três diferentes aumentos: 10000, 20000 e 30000 vezes.



(a) (b)

(c)

Figura 55 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura de K- DMSO (144 horas) com aumento de: (a) 10000 X, (b) 20000 X e (c) 30000 X.

Após o processo de intercalação, um pequeno número de partículas conservou sua estrutura cristalina pseudo-hexagonal. Observa-se que as partículas de tamanho maior apresentaram maior deformação (arredondamento dos cantos de seus cristalitos) atribuída às tensões criadas pela inserção do DMSO, e ao próprio processo de intercalação, onde as partículas foram submetidas a atrito durante um certo tempo, devido à agitação.

D) ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

A Figura 56 mostra o resultado de EDX para o nanocompósito de K-DMSO obtido em 144 horas de intercalação. Conforme esperado, observou-se a presença de Al, Si, O, Ti e Fe, C e S. O carbono é proveniente dos grupamentos metila, enquanto que o enxofre deve-se ao grupamento -S=O presentes nas moléculas de DMSO.

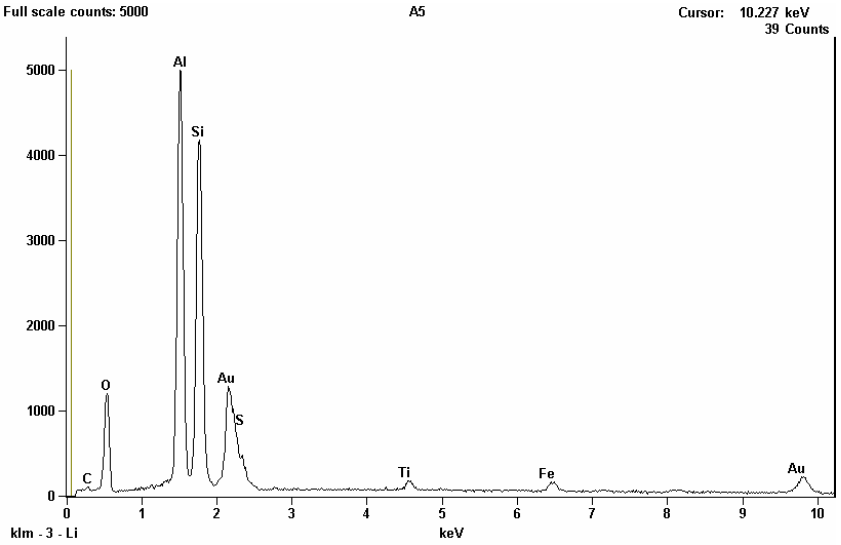


Figura 56 – EDX de nanocompósitos de K-DMSO (144 horas/sem aquecimento).

4.2.2 - AVALIAÇÃO DA INTERCALAÇÃO A 95-100°C

A) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Figura 57 mostra os difratogramas de raios-X obtidos após a intercalação com DMSO sob aquecimento (95-100°C) e agitação contínua.

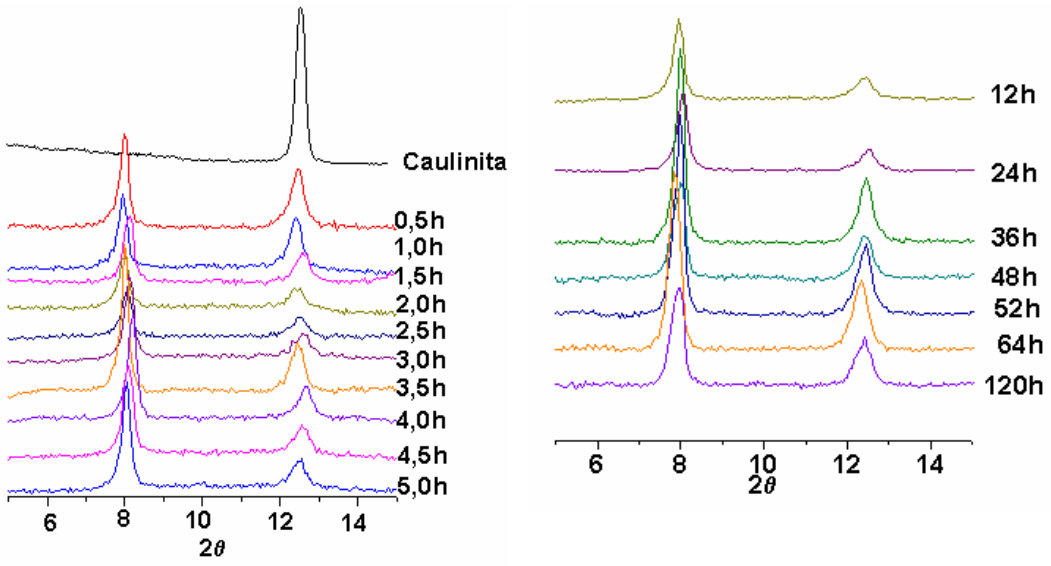


Figura 57 – Difratogramas de raios-X de caulinita pura e dos nanocompósitos de K-DMSO obtidos com aquecimento em tempos variados de intercalação.

Observa-se o deslocamento do pico correspondente ao plano (001) da caulinita, de maneira semelhante ao que ocorre no experimento sem aquecimento.

A Figura 58 mostra a variação do índice de intercalação em função do tempo.

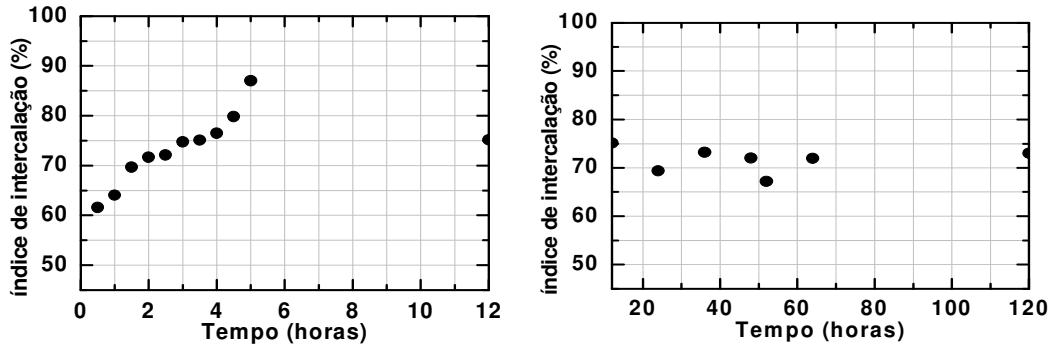


Figura 58 – Variação do índice de intercalação com o tempo para o experimento sob aquecimento e agitação.

Nota-se um aumento considerável no índice de intercalação (87%) atingido em apenas 5 horas de síntese, que é um valor significativamente mais atraente do que o obtido para o experimento à temperatura ambiente (144 h).

Considerando-se os valores até então reportados na literatura, houve uma redução ainda maior: de 480 horas (20 dias) para 5 horas. Ou seja, uma redução de 9600 % no tempo necessário para a obtenção do nanocompósito precursor de K-DMSO, com a vantagem de se atingir um índice de intercalação superior ao valor reportado pela literatura de 83% e bem próximo àquele das caulinitas bem cristalizadas.

A Figura 59 mostra em detalhes os difratograma de raios-X da caulinita pura e do nanocompósito obtido em 5 horas de intercalação.

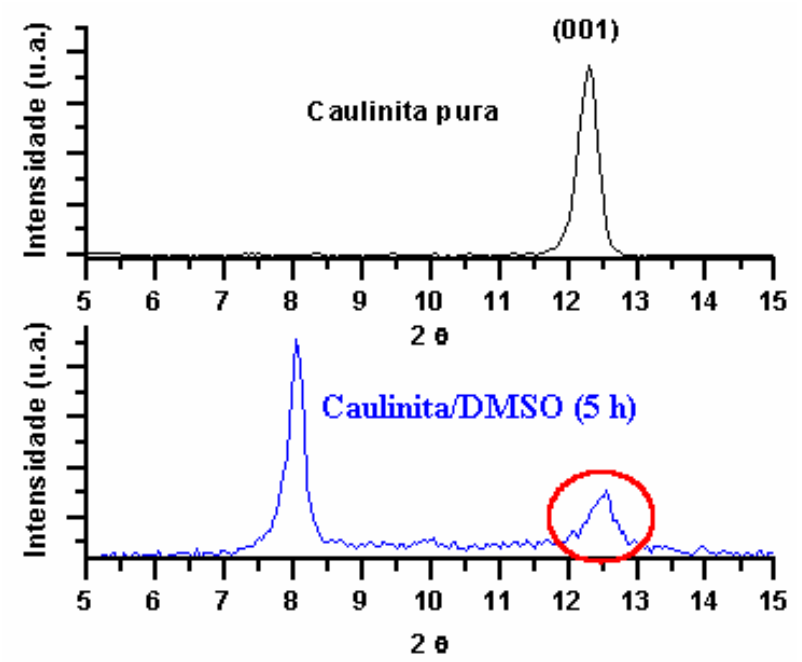


Figura 59 – Difratograma de raios-X da caulinita pura e do nanocompósito de K-DMSO obtido em 5 horas de intercalação.

Observa-se, nitidamente, o aumento do ruído de fundo após a intercalação com DMSO. Comparando-se este difratograma com o obtido no experimento sem aquecimento (Figura 52), ambos sob as melhores condições de síntese (5 h e 144 horas, respectivamente), verifica-se que houve um aumento mais expressivo do ruído de fundo para o nanocompósito sintetizado sob aquecimento. Conclui-se, portanto, que a

intercalação sob efeito da temperatura conduz a maiores deformações nas estruturas cristalinas.

Outra informação que se pode obter a partir da comparação das Figuras 52 e 59 está relacionada às partículas de caulinita não intercaladas (remanescentes). Observa-se que o pico referente ao plano (001) da caulinita remanescente (marcado com um círculo vermelho, na Figura 59) sofre um alargamento, que pode ser considerado como um indicativo de que a temperatura provoca maiores deformações em sua estrutura cristalina, em um tempo relativamente curto (5 horas).

B) ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 60 mostra os espectros de FTIR da caulinita pura e dos nanocompósitos de K-DMSO obtidos com aquecimento, tendo sido considerado para efeito de análise somente tempos inferiores há 5 horas devido aos resultados previamente obtidos por DRX.

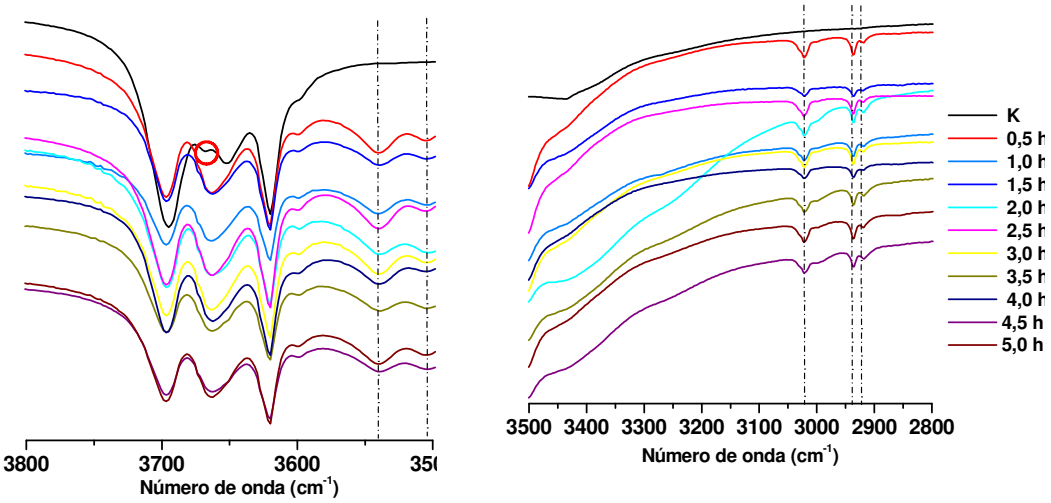


Figura 60 - Espectros de FTIR para a caulinita pura e para K-DMSO (aquecimento em tempos variados).

De maneira semelhante ao observado para o experimento sem aquecimento, ocorre a diminuição da intensidade das três bandas relativas às hidroxilas da superfície, que correspondem aos números de onda de 3694, 3667, 3652 cm^{-1} e o desaparecimento da banda em 3667 cm^{-1} (círculo vermelho).

A banda relativa aos estiramentos das hidroxilas internas (3619 cm^{-1}) permanece inalterada. Novas bandas se formaram em 3539 e 3502 cm^{-1}(linhas tracejadas), que correspondem às ligações de hidrogênio entre o oxigênio do DMSO e às hidroxilas.

As bandas verificadas em 3020, 2935 e 2917 cm^{-1} correspondem aos estiramentos dos grupamentos –C-H das moléculas de DMSO.

C) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 61 mostra uma fotomicrografia eletrônica de varredura do nanocompósito de K-DMSO obtido com aquecimento em 5 horas de intercalação, utilizando-se aumento de 30000 vezes.

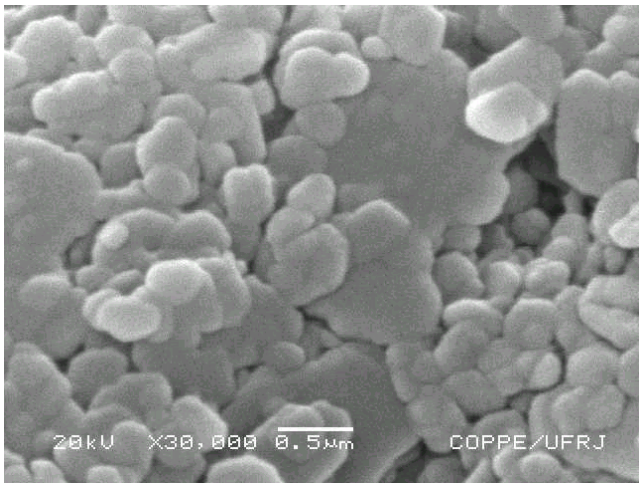


Figura 61 - Fotomicrografia eletrônica de varredura de K-DMSO obtido em 5 horas, sob aquecimento (aumento de 30000 X).

Após a intercalação, as partículas deformam-se enormemente, perdendo sua estrutura pseudo-hexagonal e os vértices tornam-se muito menos nítidos, corroborando os resultados da difração de raios-X (Figura 59).

D) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A Figura 62 mostra os termogramas das amostras de caulim, da solução de DMSO:H_2O utilizada na intercalação e, do nanocompósito de K-DMSO obtido sob a melhor condição experimental, ou seja, sob aquecimento a 95-100°C e com agitação.

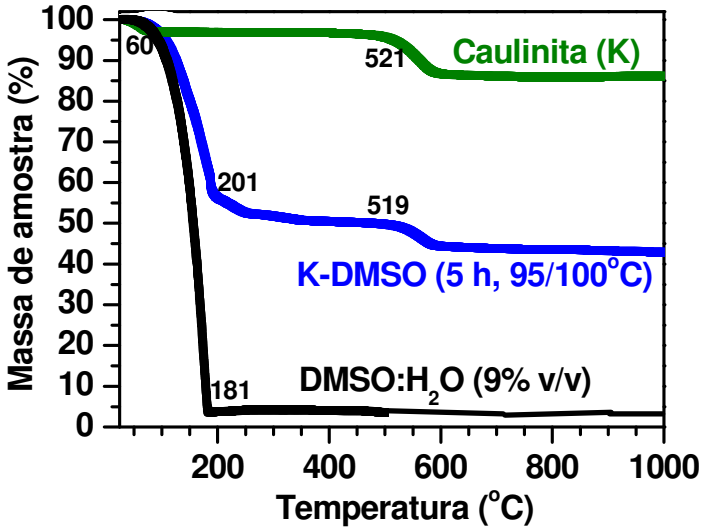


Figura 62 – Análise Termogravimétrica para o nanocompósito de K-DMSO comparado ao caulim original e à solução de DMSO:H_2O.

Embora a diminuição na temperatura de desidroxilação da caulinita no nanocompósito seja um indicativo de um ligeiro aumento do grau de desordem estrutural do caulim quando submetido à intercalação [157, 158], a diminuição observada na Figura 62 é muito pequena e por si só não seria conclusiva.

Contudo, os resultados de difração de raios-X (Figura 59) e as fotomicrografias eletrônicas de varreduras (Figura 61) confirmam a distorção dos cristalitos de caulinita.

4.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PANI-HCl/CAULINITA

A) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 63 mostra os resultados de difração de raios-X dos nanocompósitos obtidos por intercalação.

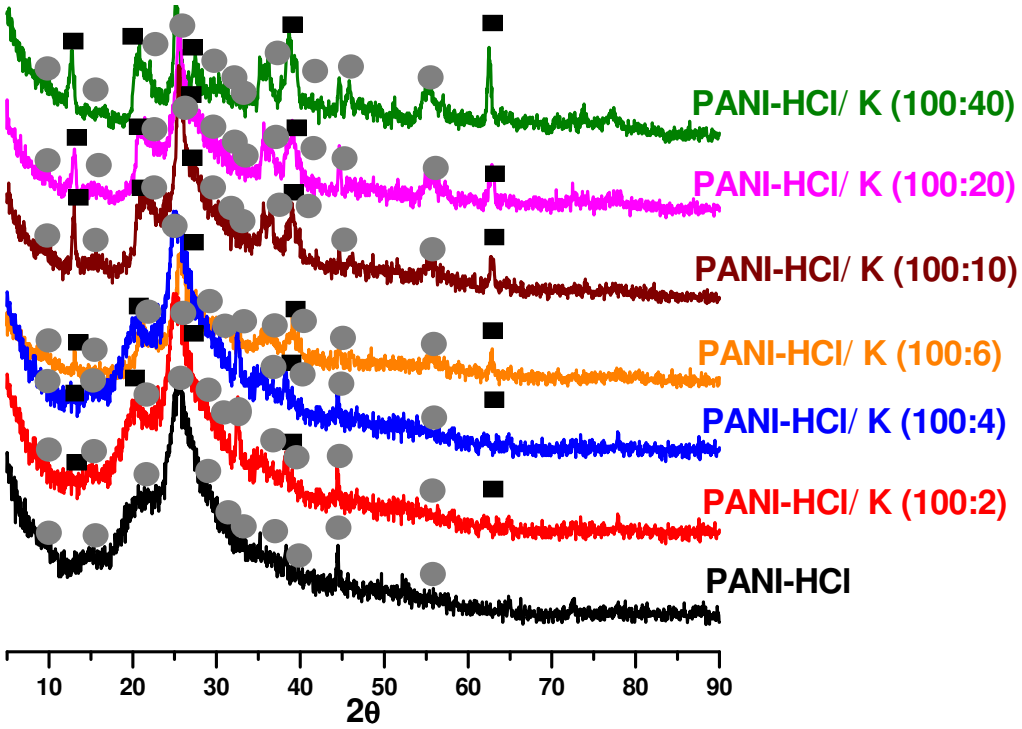


Figura 63 – Difratogramas de raios-X dos nanocompósitos obtidos por intercalação.

Os picos marcados com círculos cheios representam os picos padrões para PANI-HCl.

À medida que aumenta a concentração de argilomineral (caulinita) na composição dos nanocompósitos, nota-se um acréscimo e pequeno estreitamento dos picos de maior intensidade da PANI-HCl e, o aparecimento dos picos de maior intensidade do argilomineral; evidenciado por um retângulo fechado.

A Figura 64 mostra com mais detalhes a região de intercalação do argilomineral, plano (001) da caulinita (marcado com círculo), evidenciando que para as composições com 10, 20 e 40 % de caulinita, a intercalação não foi completa.

Nas composições com 2, 4 e 6% de caulinita, a intercalação foi total e as plaquetas de caulinita foram intercaladas e em sua maior parte, esfoliadas.

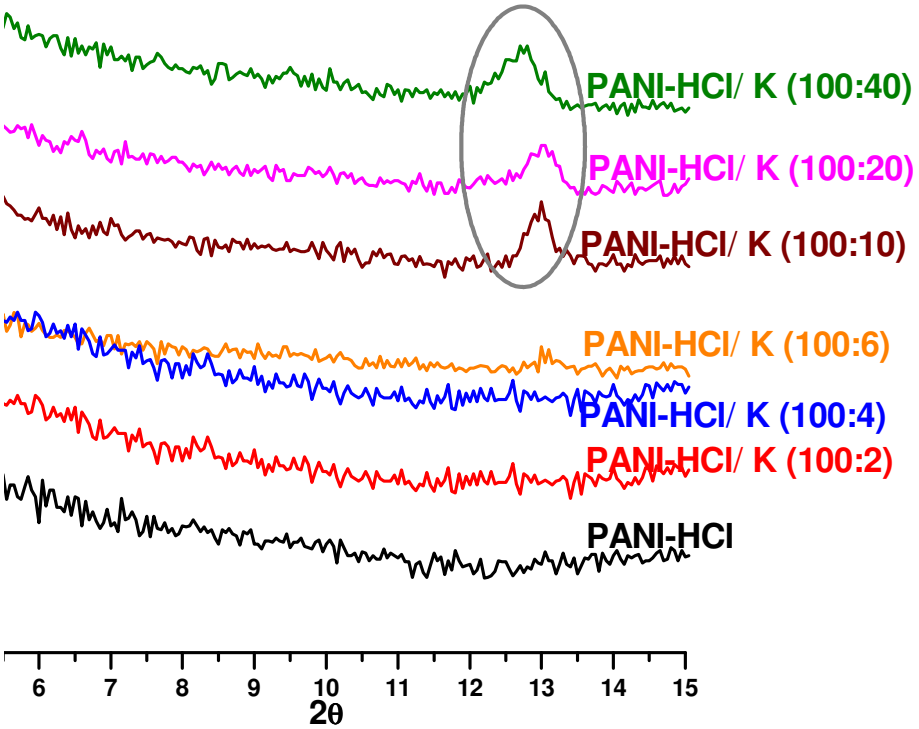


Figura 64 - Difratogramas de raios-X da região de intercalação para a PANI-HCl e os nanocompósitos obtidos por intercalação.

Em um polímero condutor, suas propriedades físico-quimicas, elétricas, etc. são diretamente influenciadas pela cristalinidade deste, que depende do tipo de dopante, do grau de oxidação, da temperatura de reação, dentre outros parâmetros.

A polianilina pode apresentar uma estrutura amorfa ou semi-cristalina dependendo dos parâmetros de síntese. Pouget *et al.* [159] estudaram polianilina com diversos graus de oxidação e propuseram estrutura pseudo-ortorrômbica para sua célula unitária.

A polianilina obtida nesta Tese tem grau de oxidação/dopagem de 50% e os difratogramas mostrados nas Figuras 63 e 64 corroboram os resultados obtidos por estes autores [159] para este grau de oxidação (Tabela 9):

Tabela 9 - Distâncias interplanares características da PANI-HCl (50 % oxidada) [159].

Distância interplanar (d, Å)	2θ (graus)	hkl
9,57	9,57	(001)
5,94	15,44	(010)
4,26	21,59	(100)
3,51	26,28	(110)
3,28	28,16	(111)
2,98	31,06	(020)
2,85	32,52	(112), (021)
2,47	37,69	(120)
2,34	39,88	(121), (113)
~2,10	44,67	—
~1,72	55,29	—

A Figura 65 mostra os difratogramas de raios-X da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

Para os nanocompósitos obtidos por mistura física, observa-se um aumento significativo da intensidade dos picos principais do argilomineral, quando comparados aos dos nanocompósitos obtidos por intercalação.

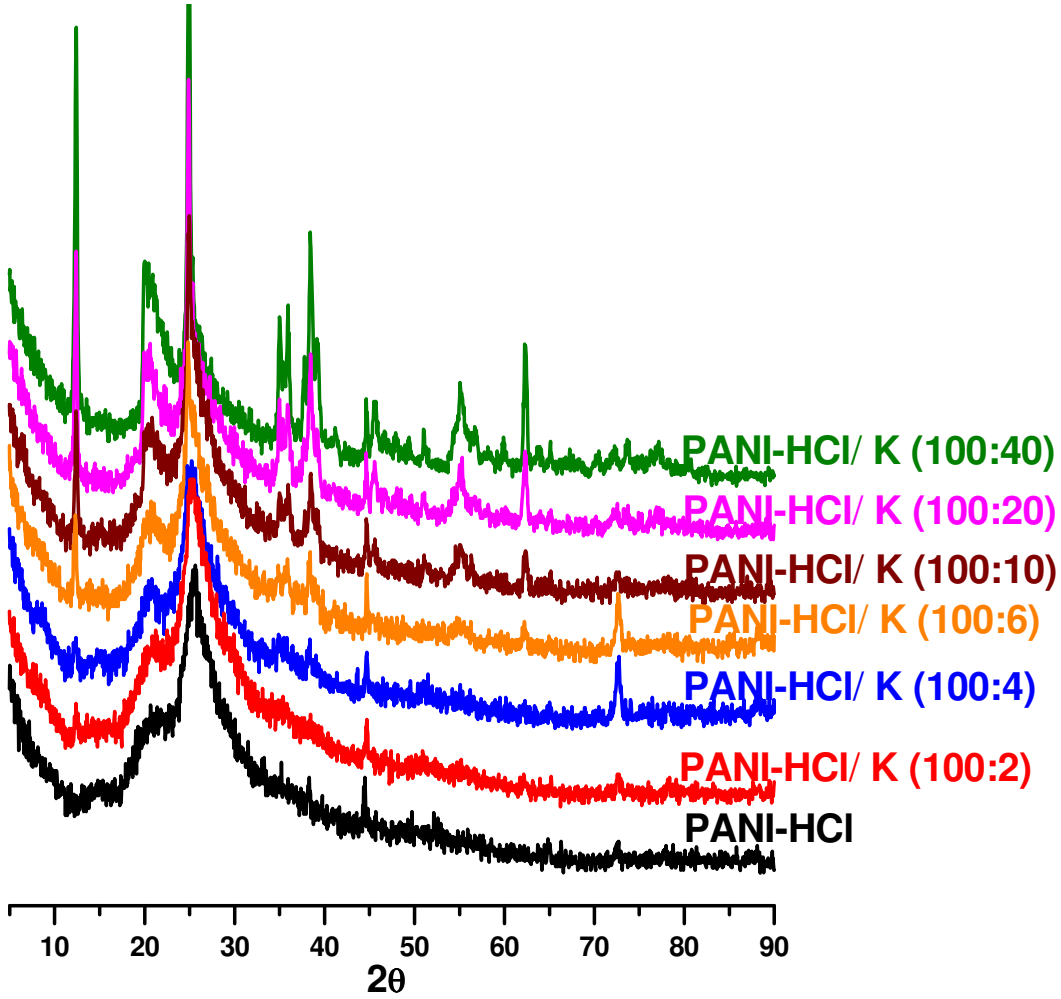


Figura 65 - Difratogramas de raios-X da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

Como era esperado, não houve intercalação. Este comportamento é notadamente evidenciado, pois, a partir de 2% de argilomineral o pico referente ao plano (001) da caulinita aparece no difratograma de raios-X diferentemente do observado para os nanocompósitos intercalados (Figura 58).

A Figura 66 mostra com mais detalhes a região de intercalação do argilomineral, plano (001) para as diferentes composições dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

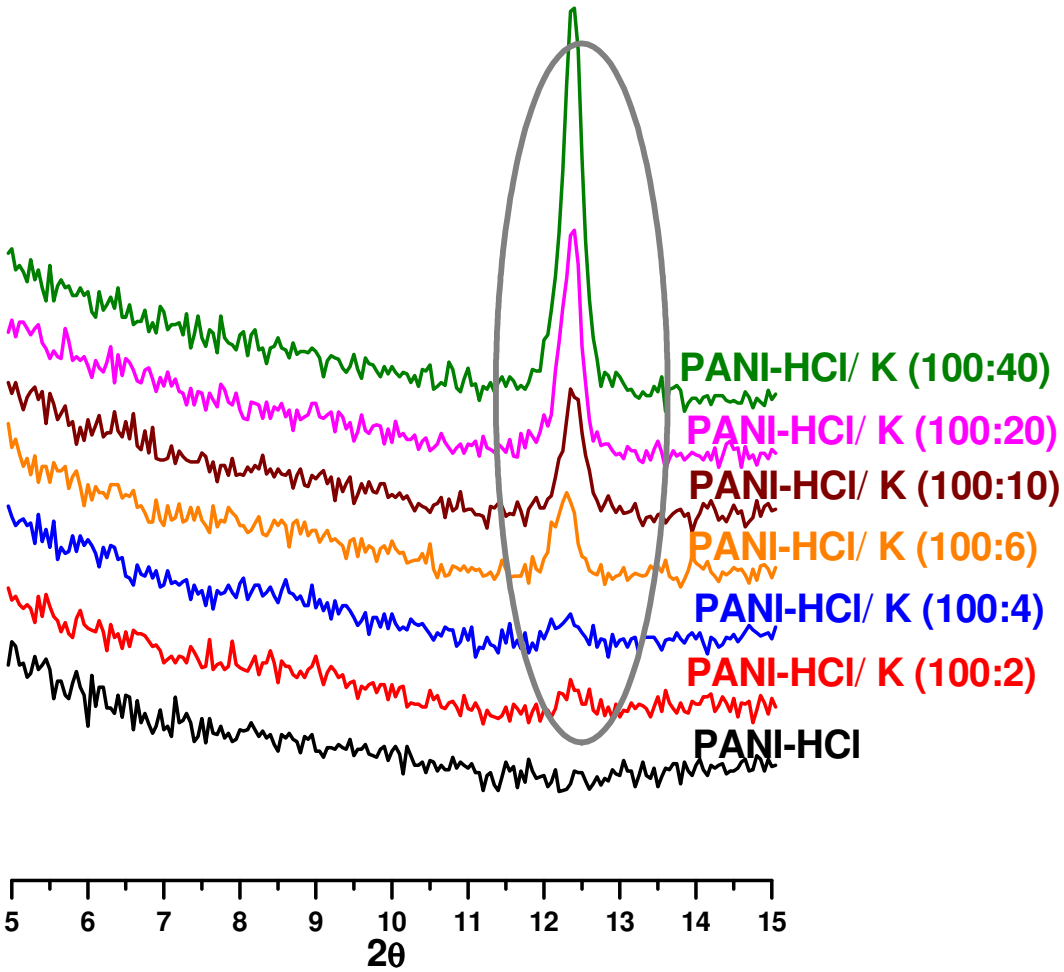


Figura 66 - Difratogramas de raios-X da região de intercalação para a PANI-HCl e os nanocompósitos obtidos por mistura física.

A comparação dos difratogramas de raios-X dos nanocompósitos obtidos por intercalação (Figuras 63 e 64) e por mistura física (Figuras 65 e 66) permitiu concluir que o processo de intercalação e obtenção da PANI-HCl no espaçamento interlamelar da caulinita foi alcançado somente no primeiro método, tendo sido observada a esfoliação da caulinita e sua intercalação.

B) ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 67 mostra as regiões 3800-3500 cm^{-1} e 3500-2800 cm^{-1} dos espectros de FTIR das composições estudadas (a e c) e da caulinita pura (b e d).

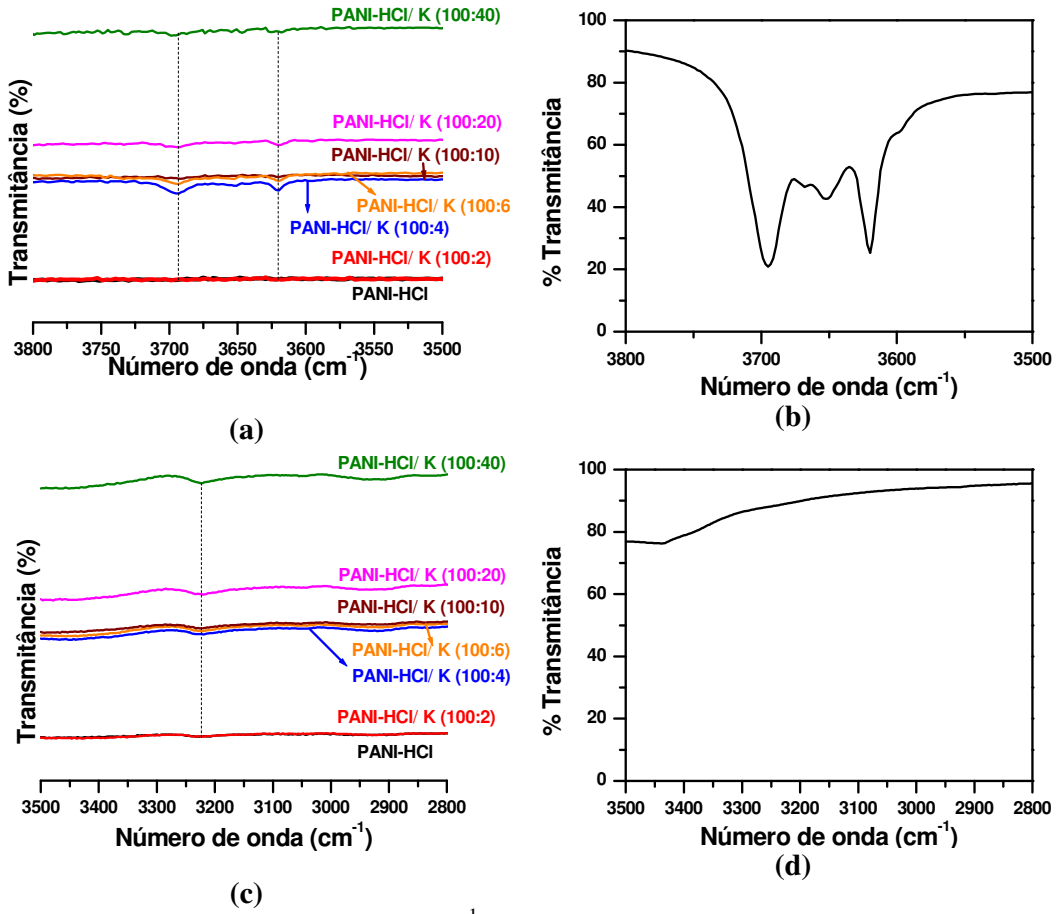


Figura 67 – (a) Região 3800-3500 cm^{-1} dos espectros de FTIR dos nanocompósitos obtidos por intercalação e (b) da caulinita; (c) Região 3500-2800 cm^{-1} dos espectros de FTIR dos nanocompósitos obtidos por intercalação e (d) da caulinita.

As cadeias da PANI-HCl quando intercaladas podem interagir com as hidroxilas da caulinita e, conseqüentemente diminuir a intensidade das bandas das hidroxilas na região entre 3800-3500 cm^{-1}.

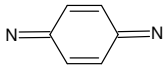
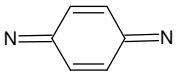
No espectro mostrado na Figura 67 (a), observa-se que a partir da composição PANI-HCL/K (100:4) há o aparecimento das bandas características das hidroxilas. Isto

pode ser atribuído à presença do argilomineral na composição. Estes picos no argilomineral (Figura 67–b) apresentam formato peculiar e são inequívocos para a confirmação da presença das hidroxilas em sua estrutura.

Na região entre 3500 e 2880 cm^{-1} o espectro de FTIR da PANI-HCl (Figura 67-c) não apresenta pico característico. A caulinita quando intercalada, apresenta nesta região a formação de novas bandas, confirmando a presença de cadeias poliméricas da PANI-HCl no interior da caulinita.

De acordo com o ácido utilizado na dopagem da polianilina, as bandas dos sais obtidos podem apresentar valores diferentes. A Tabela 10 mostra as bandas características para a PANI dopada com HCl, H_2SO_4 e H_3PO_4 [160].

Tabela 10 - Bandas características da polianilina dopada com HCl [160].

			**C-N**		**C-H**[a]
PANI-HCl	1559 cm^{-1}	1483 cm^{-1}	1298 cm^{-1}	1108 cm^{-1}	795 cm^{-1}
PANI-H_2SO_4	1558 cm^{-1}	1475 cm^{-1}	1296 cm^{-1}	1109 cm^{-1}	796 cm^{-1}
PANI-H_3PO_4	1558 cm^{-1}	1475 cm^{-1}	1296 cm^{-1}	1124 cm^{-1}	796 cm^{-1}

[a] Ligação fora do plano.

As bandas características da dopagem com HCl estão presentes nos espectros de FTIR obtidos (Figura 68) para a PANI-HCl e os nanocompósitos obtidos por intercalação.

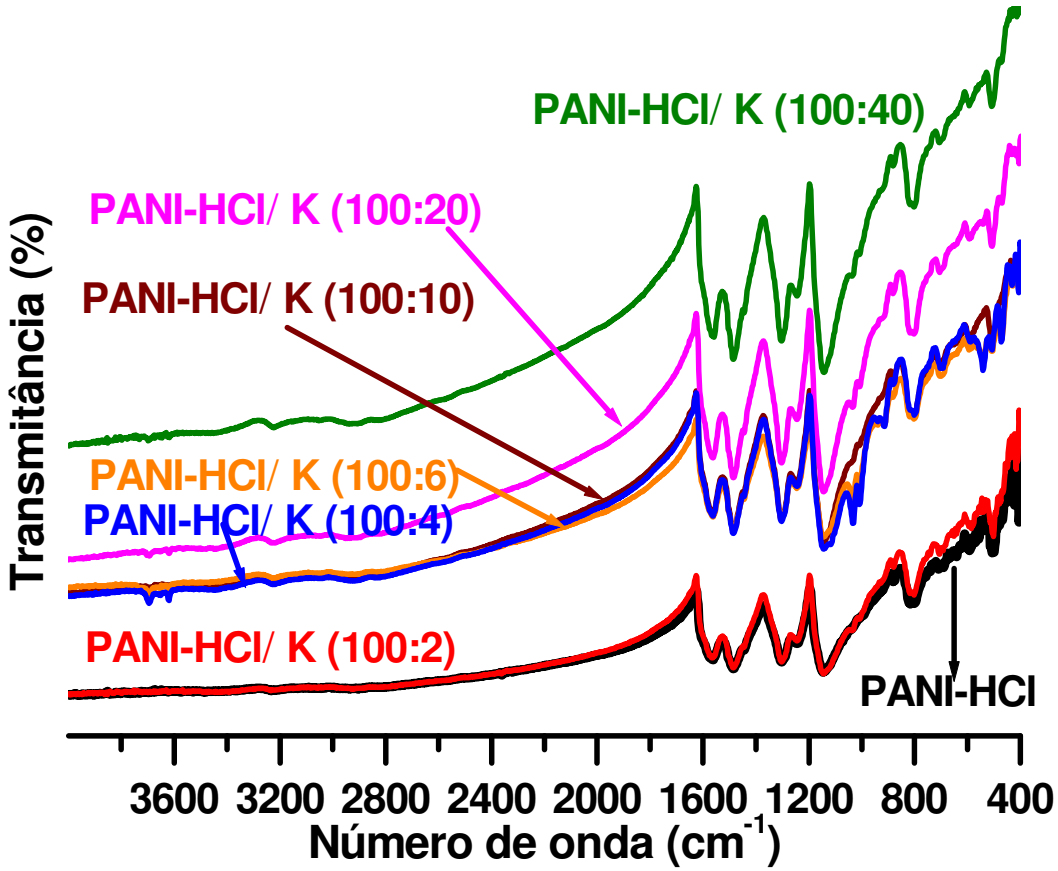


Figura 68 - Espectros de FTIR da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por intercalação.

A banda 1625 cm^{-1} corresponde à absorção do estiramento de anéis **C=C** em segmentos de fenazina [75] e, a banda 1414 cm^{-1} é atribuída ao estiramento totalmente simétrico do anel heterocíclico de fenazina [161, 162].

As unidades fenazina podem também ser reconhecidas através das bandas em 1208 cm^{-1} e pela sua contribuição nas bandas em 1144 e 1108 cm^{-1}. Há presença de significativa quantidade de anéis 1,2,4-trisubstituídos, caracterizados pelas bandas 864 e 858 cm^{-1}.

As bandas 3267 e 3200 cm^{-1} são atribuídas a dois diferentes tipos de interações de hidrogênio em aminas secundárias: intra- e intermoleculares. Também é possível que se

refiram a ligações de hidrogênio do tipo **N-H...O**, onde o átomo de oxigênio pertence ao grupo sulfonato.

A presença de ligações de hidrogênio é indicativa da auto-organização das cadeias de PANI em estruturas supramoleculares, tais como filmes finos [163-165] e nanotubos[166].

No espectro de FTIR da PANI-HCl, as bandas em 1556–1565 cm^{-1} são características de estiramento dos grupos **C=N** e **C=C** da unidade de diimina quinoidal. A banda em aproximadamente 1475-1481 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupamento **C-C** do anel aromático da unidade diamina benzonóide.

As bandas 1296-1298 cm^{-1} e 795-797 cm^{-1} são características do grupamento **C-N** da amina aromática secundária e da vibração da ligação **C-H** fora do plano, respectivamente.

Estas bandas também são observadas nos espectros obtidos para os nanocompósitos obtidos por intercalação, confirmando, desta forma, a presença da polianilina dopada com HCl em todas as composições obtidas.

A Figura 69 mostra os espectros de FTIR para a PANI-HCl e para os nanocompósitos obtidos por mistura física. Observam-se novamente as bandas características da PANI-HCl já discutidas para os nanocompósitos intercalados.

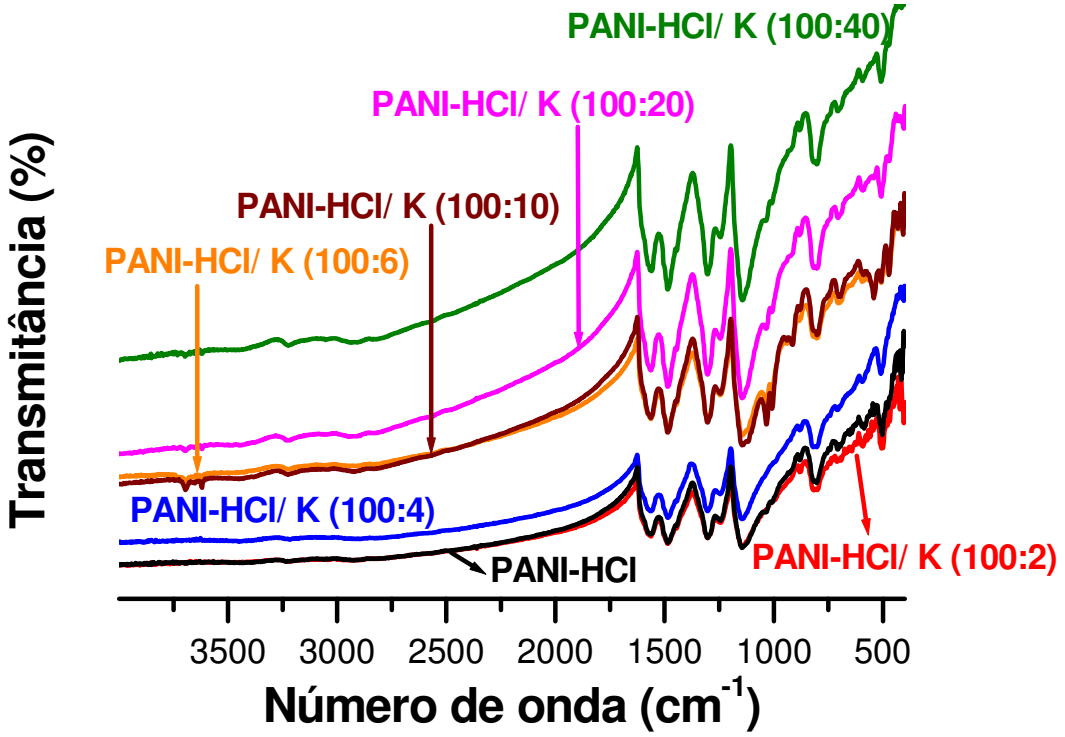


Figura 69 – Espectros de FTIR da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

C) ESPECTROSCOPIA RAMAN

A fim de se obter mais informações sobre a estrutura molecular da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos neste estudo, realizou-se Espectroscopia de Ressonância Raman.

Esta técnica é sensível à estrutura eletrônica e às propriedades vibracionais da polianilina, tornando possível selecionar diferentes cromóforos (radicais cátions, dicátions e unidades benzenóides) da polianilina pela mudança da radiação excitante [167].

No espalhamento Raman uma radiação, geralmente no visível ou ultravioleta, interage com a molécula e é espalhada com freqüência ligeiramente modificada. Esta variação de freqüência corresponde à diferença de energia entre os dois estados vibracionais. Considerando os mesmos estados vibracionais, a freqüência Raman seria a mesma do infravermelho [168].

O espectro Raman da PANI sofre grande variação, dependendo do método de preparação e da radiação excitante utilizada. A Tabela 11 mostra as bandas características para a PANI em pH 2 e 9, com três diferentes comprimentos de onda (514, 633 e 780 nm) da radiação excitante [169].

Tabela 11 - Bandas vibracionais características para a PANI em pH 2 e pH 9 obtidas por espectroscopia Raman [169].

Comprimento de onda x pH						Tipo de ligação
514 nm		633 nm		780 nm		
pH 2	pH 9	pH 2	pH 9	pH 2	pH 9	
1623	1618	—	—	—	—	Estiramento C-C do anel (B)
—	1600	1571	1571	1575	1580	Estiramento C-C do anel (Q)
1568	15557	—	—	—	—	Estiramento C-C
~1500	~1477	~1470	1434	1478	1412	Estiramento C=N e C=C (Q)
1409	1416	—	—	—	—	Estiramento C-C (Q)
1340	1353	1312	~1300	1322	~1315	Estiramento $C\text{-}N^{+\cdot}$ (SQR)
1253	—	~1220	—	~1230	—	Estiramento $C\text{-}N^{+\cdot}$ (SQR)
—	1221	—	1206	—	1212	Estiramento C-N (B)
1191	—	—	—	—	—	Dobramento no plano C-H (B)
—	1170	~1135	~1130, 1155	1145	1148	Dobramento no plano C-H (Q)
881	875	—	—	—	—	Deformação do anel (B)
~830	816	—	—	—	—	Estiramento simétrico do anel: deformação amina (B)
—	789	786	775	~790	804	Deformação do anel (B)
—	748	—	—	—	~745	Deformação imina (Q)

Nesta Tese, a obtenção da PANI e dos nanocompósitos foi realizada em pH ~2, tendo sido utilizada radiação excitante de comprimento de onda de 632,8 nm para o levantamento dos espectros Raman. Esperava-se, portanto, de acordo com a literatura, o

aparecimento de bandas vibracionais nas freqüências em destaque na Tabela 11, o que de fato foi observado.

A Figura 70 mostra espectros de ressonância Raman da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por intercalação.

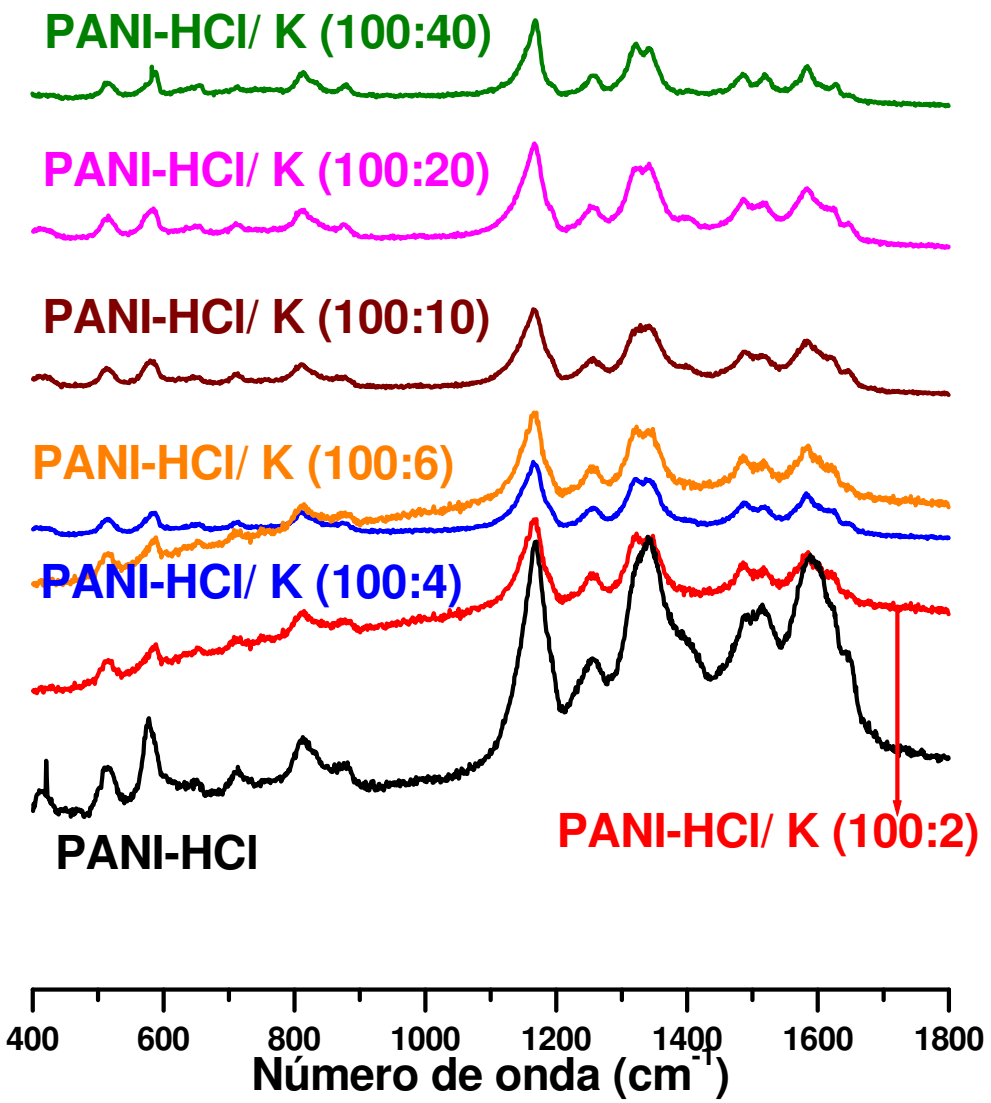


Figura 70 – Espectros Raman da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por intercalação.

As bandas vibracionais de cátions-radical e dicátions apresentam intensidade relativamente alta [170]. Observa-se, ainda, que os espectros da PANI-HCl e dos

nanocompósitos apresentam características similares, que podem ser atribuídas ao sal de esmeraldina.

À medida que aumenta o percentual de argilomineral na composição do nanocompósito, diminui a intensidade dos picos referentes às bandas características dos cromóforos presentes na cadeia polimérica. Isto é um indicativo de que parte das cadeias poliméricas está restrita ao espaçamento lamelar.

Outro ponto importante que pode ser constado é a modificação do formato de alguns picos nos espectros dos nanocompósitos intercalados, que pode ser atribuído à interação entre os grupos cromóforos da cadeia polimérica e os elementos da superfície interna e externa do argilomineral.

A Figura 71 mostra que a caulinita pura apresenta alta fluorescência. Desta forma, quanto maior for sua concentração nos nanocompósitos obtidos por mistura física, menor será a absorção destes.

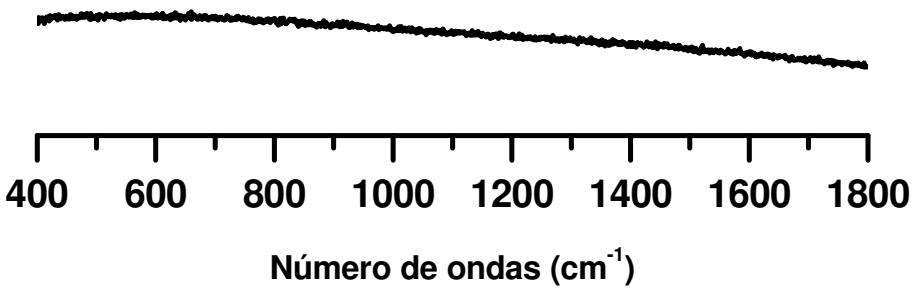


Figura 71 – Espectro Raman da caulinita.

A Figura 72 mostra os espectros Raman obtidos para a PANI-HCl e para os nanocompósitos obtidos por mistura física.

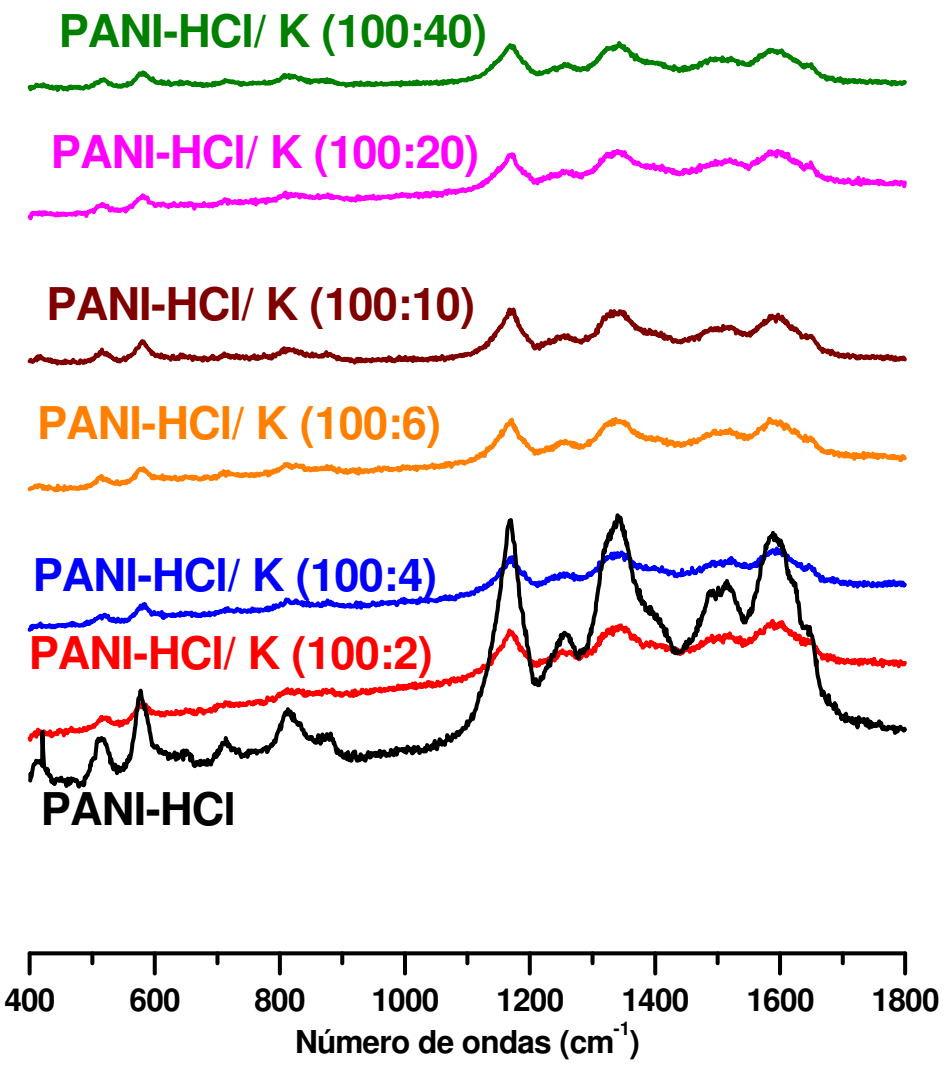


Figura 72 – Espectros Raman da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

De fato, para os nanocompósitos obtidos por mistura física houve uma diminuição mais drástica na intensidade de alguns picos devido ao aumento da percentagem das partículas de caulinita presentes.

D) ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis)

Medidas de absorção baseadas em radiação ultravioleta e visível foram realizadas para todas as composições estudadas.

A banda em torno 600 nm pode ser utilizada para indicar o estado de oxidação do polímero. Nos espectros obtidos, contudo, a intensidade da transição do menor comprimento de onda (320-330 nm) é significativamente maior do que a transição em torno de 640 nm.

A Figura 73 mostra os espectros de Ultravioleta- Visível (UV-Vis) da PANI-HCl, da caulinita e dos nanocompósitos obtidos por intercalação.

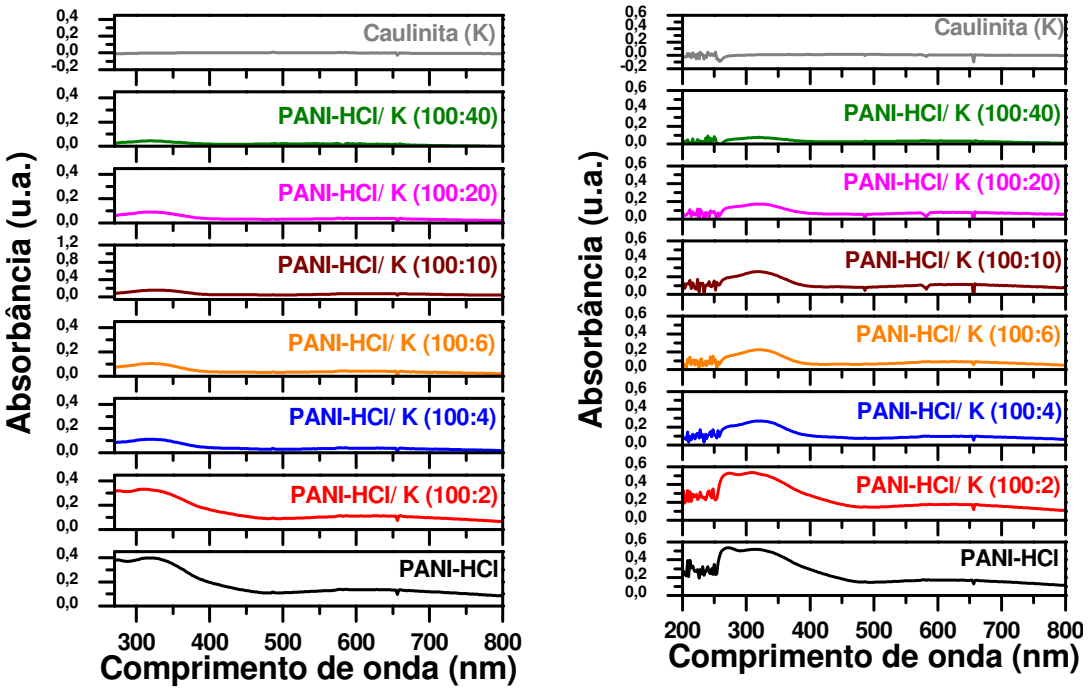


Figura 73 - Espectro de UV-Vis da PANI-HCl, da caulinita e dos nanocompósitos intercalados: (a) 0,0025% p/v e (b) 0,0050% p/v.

A PANI pode apresentar-se sob diversas formas (leucoesmelradina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigralina e pernigranilina), dependendo do grau de dopagem (oxidação), que podem ser interconvertidas variando o pH do meio.

Uma forma de acompanhamento para tais interconversões é a avaliação por espectroscopia de ultravioleta-visível. A base esmeraldina apresenta uma absorção de forte intensidade em torno de 640 nm e, após a dopagem, esta intensidade diminui dependendo

do grau de oxidação, podendo até desaparecer e, concomitantemente há o aparecimento de uma banda em aproximadamente 800nm.

Nos espectros obtidos, não se observa à presença de uma forte absorção em 800 nm, porém, é da mesma ordem de grandeza da absorvida em torno de 640 nm.

Desta forma, através dos espectros conclui-se que o polímero apresenta-se dopado com HCl e que todas as composições possuem oligômeros na forma oxidada, pois, absorvem radiação ultravioleta na região de 440-720 nm.

O pico de elevada intensidade (forte absorção) entre 320 e 330 nm está associado a transições π - π^* em sistemas de anéis conjugados (benzenóides) [171-173] e à extensão da conjugação entre anéis fenílicos adjacentes na cadeia polimérica.

Em aproximadamente 640 nm, observa-se um pico referente a transições de excitação benzenóides e quinóides (B–Q), causadas pelas transferências de carga intercadeia e intracadeia [172]. Estas transições ocorrem em oligoanilinas e a localização do pico em torno de 600 nm depende do comprimento da cadeia do oligômero e do número de anéis reduzidos e oxidados.

No trímero BQB, a banda da transição B-Q ocorre no comprimento de onda de 450 nm; no tetrâmero BQBB, em 570 nm; no BQBQ, em 590 nm; no pentâmero BQBQB, em 593 nm; no nonâmero com fórmula B8Q1, em aproximadamente 620 nm; e, no hexadecâmero de esmeraldina, em 610 nm.

Para os nanocompósitos, à medida que aumenta a porcentagem de argilomineral na composição, diminui a absorção das radiações ultravioleta e visível.

Este comportamento indica que houve a intercalação e polimerização da anilina na estrutura da caulinita, pois, os elétrons envolvidos nas ligações dos átomos pertencentes à cadeia do polímero intercalado tornam-se mais difíceis de serem excitados pela radiação.

Assim, com o aumento do teor de caulinita na composição e, conseqüentemente, com o aumento do número de cadeias da polinianilina no espaçamento lamelar, os grupos cromóforos tornam-se difíceis de absorverem a radiação [174-176].

A Figura 74 mostra os espectros de absorção molecular obtidos para as amostras dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

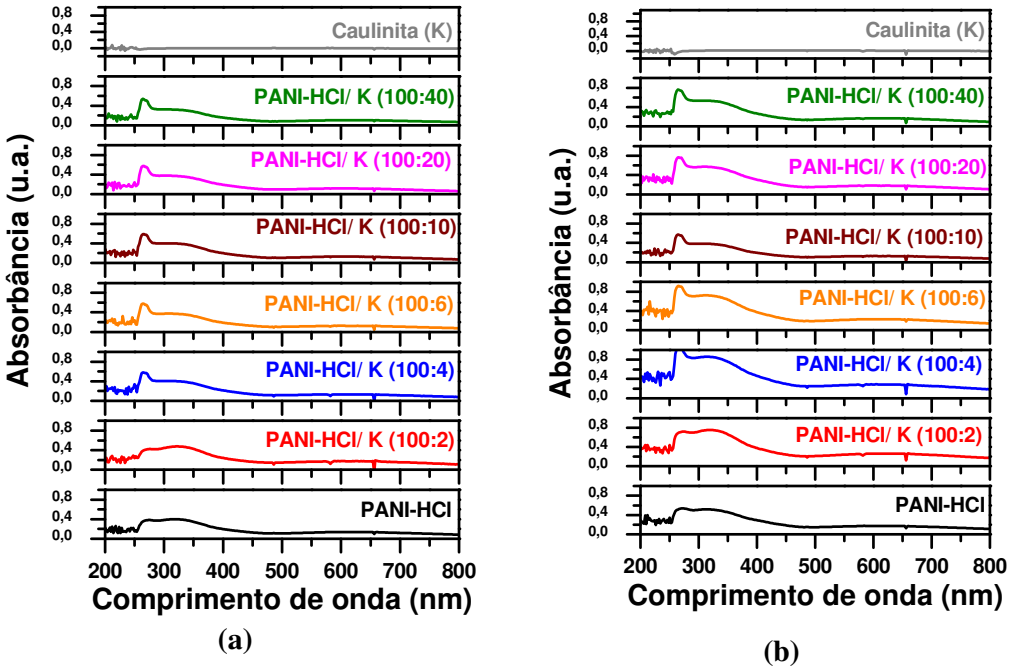


Figura 74 - Espectro de UV-Visível da PANI-HCl, da caulinita e dos nanocompósitos obtidos por mistura física: (a) 0,0025% p/v e (b) 0,0050% p/v.

Para estes nanocompósitos há uma maior definição dos picos próximos ao comprimento de onda de 300 nm, o que pode ser explicado pela inexistência de cadeias poliméricas intercaladas na caulinita.

Outro fato que pode influenciar a absorção é a presença de cadeias do polímero na superfície externa das plaquetas de caulinita.

Observa-se que a intensidade dos picos de absorção não diminui drasticamente com o aumento da porcentagem de argilomineral na composição, conseqüentemente, os nanocompósitos obtidos por este método apresentam maior absorção do que os obtidos por intercalação, pois, nos nanocompósitos intercalados os grupos cromóforos encontram-se

intercalados no interior da caulinita, associados na superfície externa das plaquetas da caulinita e não associados.

E) RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

A Figura 75 mostra as curvas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por intercalação.

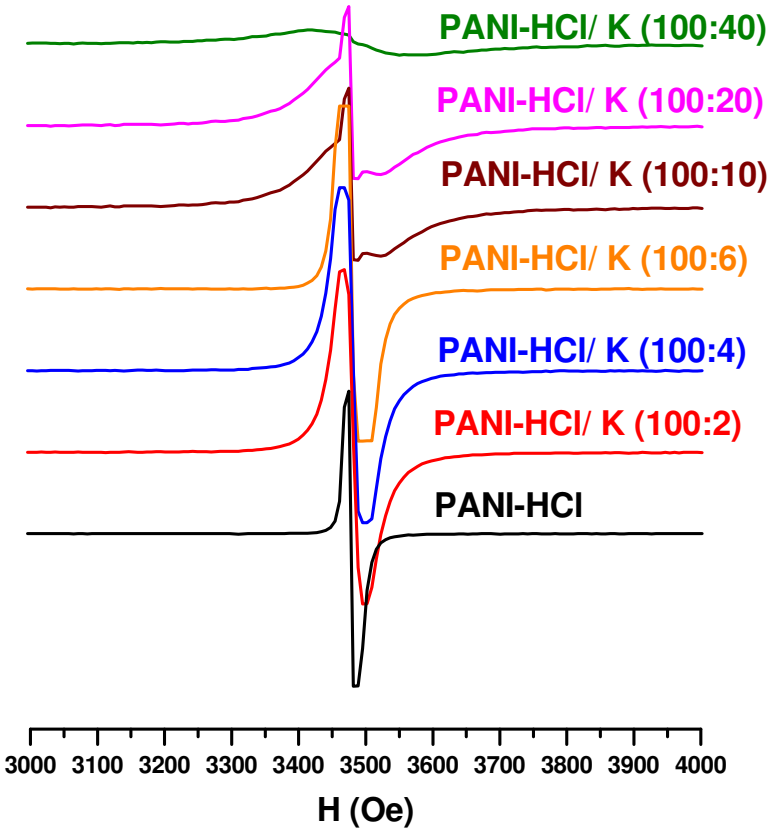


Figura 75 - Ressonância Paramagnética Eletrônica da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por intercalação.

Em todos os espectros, exceto para a composição (100:40), observa-se a presença de um sinal forte associado ao singleto Lorentiziano. Este sinal corresponde à condução dos elétrons deslocalizados, sendo a densidade de spin da ordem de 10^{20} - 10^{21} g^{-1} [177-178].

A Tabela 12 mostra os resultados obtidos para a PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por intercalação.

Tabela 12 – Fator de assimetria para PANI-HCl e nanocompósitos obtidos por intercalação.

	PANI-HCl	PANI-HCL/K (100:2)	PANI-HCL/K (100:4)	PANI-HCL/K (100:6)	PANI-HCL/K (100:10)	PANI-HCL/K (100:20)	PANI-HCL/K (100:40)
Fator de assimetria	1,15	0,84	0,83	0,82	0,46	0,40	0,33

Constata-se que o aumento da percentagem de caulinita acarreta uma diminuição no fator de assimetria, que é calculado através da razão entre a intensidade do pico positivo e negativo do espectro, como exemplificado na Figura 76 para a PANI-HCl.

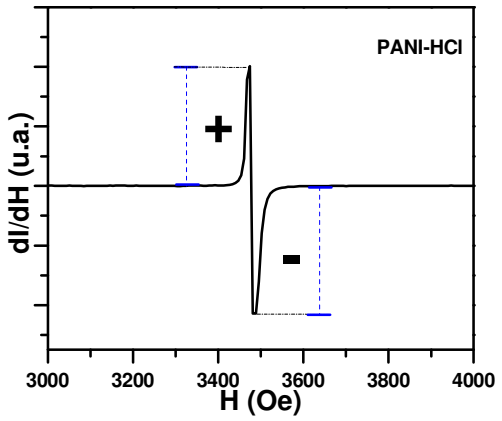


Figura 76 – Espectro de EPR para PANI-HCl.

Nascimento *et alli.* [179], prepararam nanocompósitos de polianilina/montmorilonita por polimerização *in situ* e os caracterizaram através de espectroscopia.

Analisando os espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) dos nanocompósitos obtidos, os autores observaram um decréscimo drástico no sinal dos nanocompósitos obtidos por intercalação *in situ*, que foi atribuído à formação de cadeias do polímero no interior da estrutura do argilomineral.

A Figura 77 mostra os espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

Observa-se que não há uma diferença significativa no sinal característico e que houve um pequeno decréscimo no fator de assimetria.

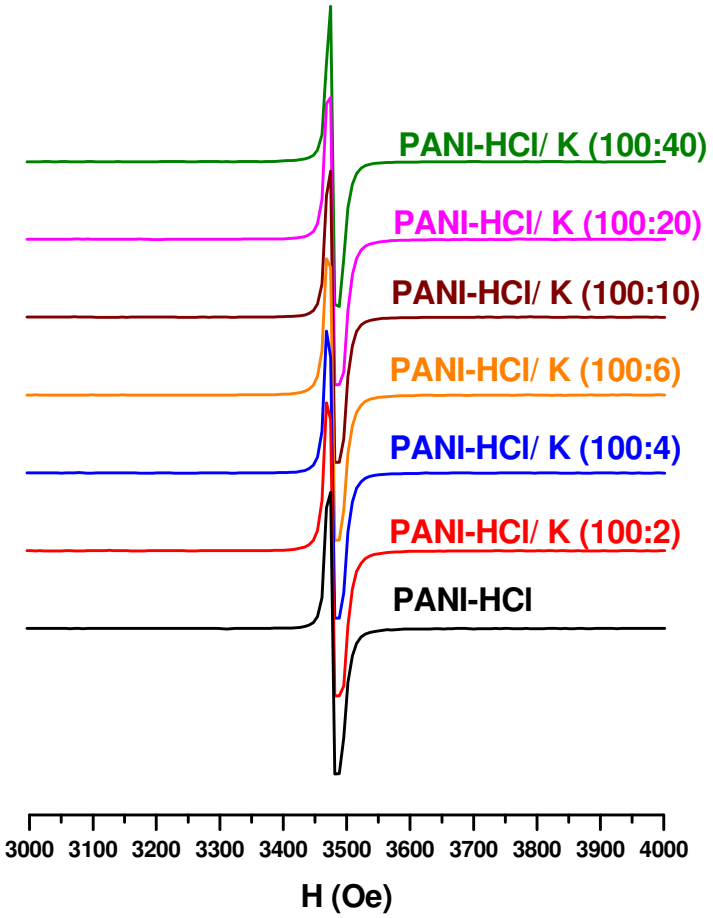


Figura 77 - Ressonância Paramagnética Eletrônica da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

A Tabela 13 mostra os valores dos parâmetros obtidos por Ressonância Paramagnética Eletrônica para a PANI-HCl e para os nanocompósitos obtidos por mistura física.

Tabela 13 - Parâmetros de EPR da PANI-HCl e dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

	PANI-HCl	PANI-HCL/K (100:2)	PANI-HCL/K (100:4)	PANI-HCL/K (100:6)	PANI-HCL/K (100:10)	PANI-HCL/K (100:20)	PANI-HCL/K (100:40)
Fator de assimetria	1,15	1,04	1,02	1,03	0,99	1,04	1,03

F) ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

Nas Tabelas 14 e 15 são apresentados os resultados de Análise Elementar para a PANI-HCl, caulinita e nanocompósitos obtidos por intercalação e por mistura física, respectivamente.

Tabela 14 - Resultados de Análise Elementar (CHN) dos nanocompósitos obtidos por intercalação.

Amostra	Teor de C (%)		Teor de H (%)		Teor de N (%)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
PANI-HCl	66,21	55,64	4,60	5,43	13,12	8,64
PANI-HCL/K (100/2)	64,89	48,49	4,54	5,09	13,12	8,12
PANI-HCL/K (100/4)	63,57	45,80	4,47	5,21	13,12	7,57
PANI-HCL/K (100/6)	62,26	48,71	4,42	5,07	13,12	8,14
PANI-HCL/K (100/10)	59,62	42,61	4,29	4,81	13,12	7,06
PANI-HCL/K (100/20)	53,03	39,24	3,98	4,63	13,12	6,54
PANI-HCL/K (100/40)	39,85	18,02	3,37	3,53	13,12	3,22
Caulinita (K)	—	0,32	—	1,52	—	0,0

Tabela 15 - Resultados de Análise Elementar (CHN) dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

Amostra	Teor de C (%)		Teor de H (%)		Teor de N (%)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
PANI-HCl	66,21	55,64	4,60	5,43	13,12	8,64
PANI-HCL/K (100/2)	64,89	54,82	4,54	4,87	13,12	8,84
PANI-HCL/K (100/4)	63,57	54,10	4,47	4,94	13,12	8,37
PANI-HCL/K (100/6)	62,26	51,79	4,42	5,24	13,12	7,97
PANI-HCL/K (100/10)	59,62	53,28	4,29	4,99	13,12	8,16
PANI-HCL/K (100/20)	53,03	48,48	3,98	4,63	13,12	7,41
PANI-HCL/K (100/40)	39,85	49,73	3,37	4,66	13,12	7,61
Caulinita (K)	—	0,32	—	1,52	—	0,0

Os valores, em termos percentuais, dos elementos C, H e N foram calculados levando-se em consideração que o grau de dopagem/oxidação foi de 50%, isto significa que, para cada 4 unidades repetitivas de anilina existem dois ânions do ácido [180].

Para realizar os cálculos dos valores teóricos dos nanocompósitos, considerou-se que a contribuição dos elementos C, H e N provenientes do caulim é o valor experimental obtido, ou seja, 0,32; 1,52 e 0%, respectivamente.

A partir dos resultados apresentados, observa-se que o valor experimental difere bastante do teórico para a PANI-HCl. Este comportamento pode ser justificado pela oxidação incompleta da amostra durante a análise elementar [180].

Com o aumento do teor de argilomineral, observa-se o decréscimo dos valores de CHN devido à contribuição das partículas inorgânicas e à presença de cadeias poliméricas no espaçamento interlamelar, o que contribui para um aumento da oxidação incompleta do polímero durante a análise.

Os nanocompósitos obtidos por mistura física apresentam comportamento similar aos obtidos por intercalação, ou seja, um decréscimo dos valores de C, H e N em função do aumento do teor de argilomineral na composição.

Os valores experimentais encontrados para os nanocompósitos obtidos por mistura física foram menos discrepantes dos valores teóricos, quando comparados aos obtidos por intercalação.

A Tabela 16 mostra comparativamente os valores experimentais para os nanocompósitos obtidos por intercalação e por mistura física.

Tabela 16 - Valores de análise elementar (CHN) dos nanocompósitos obtidos por intercalação e mistura física.

Amostra	Teor de C (%)		Teor de H (%)		Teor de N (%)	
	Intercalação	Mistura física	Intercalação	Mistura física	Intercalação	Mistura física
PANI-HCl	55,64	55,64	5,43	5,43	8,64	8,64
PANI-HCL/K (100/2)	48,49	54,82	5,09	4,87	8,12	8,84
PANI-HCL/K (100/4)	45,80	54,10	5,21	4,94	7,57	8,37
PANI-HCL/K (100/6)	48,71	51,79	5,07	5,24	8,14	7,97
PANI-HCL/K (100/10)	42,61	53,28	4,81	4,99	7,06	8,16
PANI-HCL/K (100/20)	39,24	48,48	4,63	4,63	6,54	7,41
PANI-HCL/K (100/40)	18,02	49,73	3,53	4,66	3,22	7,61

Os resultados são muito discrepantes, mas corroboram a intercalação no primeiro método, pois, o fato de as cadeias poliméricas encontrarem-se confinadas no espaçamento interlamelar da caulinita dificulta a oxidação do polímero durante a análise elementar, o que implica na diminuição dos teores de C, H e N obtidos à medida que aumenta o teor de argilomineral

G) DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE

As medidas de densidade, realizadas por picnometria de hélio, forneceram como resultados os valores apresentados nas próximas tabelas.

A Tabela 17 mostra os resultados para os nanocompósitos obtidos por intercalação.

Tabela 17 - Medidas de densidade da PANI-HCl, caulinita e dos nanocompósitos obtidos por intercalação.

Amostra	Densidade (g/cm^3)	Desvio padrão (g/cm^3)
PANI-HCl	1,5386	0,0023
PANI-HCL/K (100:2)	1,6301	0,0011
PANI-HCL/K (100:4)	1,6423	0,0018
PANI-HCL/K (100:6)	1,6408	0,0008
PANI-HCL/K (100:10)	1,6512	0,0009
PANI-HCL/K (100:20)	1,7376	0,0012
PANI-HCL/K (100:40)	1,9062	0,0014
Caulinita (K)	2,6590	0,0022

Concluiu-se que a densidade da PANI-HCl possui um valor relativamente alto, quando comparado com valores encontrados na literatura para a polianilina dopada com HCl de composição semelhante [25].

À medida que aumenta a percentagem de argilomineral há um aumento da densidade, o que era esperado dado que a caulinita pura possui uma densidade de 2,6590 g/cm^3.

Os valores de densidade obtidos para os nanocompósitos obtidos por mistura física estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Medidas de densidade da PANI-HCl, caulinita e dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

Amostra	Densidade (g/cm^3)	Desvio padrão (g/cm^3)
PANI-HCl	1,5386	0,0023
PANI-HCL/K (100:2)	1,7947	0,0031
PANI-HCL/K (100:4)	1,6513	0,0060
PANI-HCL/K (100:6)	1,6467	0,0039
PANI-HCL/K (100:10)	1,7006	0,0094
PANI-HCL/K (100:20)	1,9542	0,0049
PANI-HCL/K (100:40)	2,1482	0,0060
Caulinita (K)	2,6590	0,0022

Observa-se um comportamento semelhante ao dos nanocompósitos obtidos por intercalação, ou seja, à medida que aumenta a quantidade de argilomineral na composição, aumenta a densidade do nanocompósito.

Através dos valores encontrados, conclui-se que os nanocompósitos que possuem o mesmo teor de argilomineral, obtidos por métodos diferentes, apresentam uma pequena diferença nos valores de densidade. Os obtidos por mistura física apresentam valores ligeiramente maiores.

H) SUPERFÍCIES ESPECÍFICAS (BET)

A Tabela 19 mostra os resultados de superfície específica das composições estudadas.

Tabela 19 - Resultados de superfície específica para as composições estudadas.

Amostra	Intercalação	Mistura Física
PANI-HCl	27,4918±0,0028	
PANI-HCL/K (100:2)	25,4314±0,0025	26,7525±0,0027
PANI-HCL/K (100:4)	24,7646±0,0023	26,4954±0,0026
PANI-HCL/K (100:6)	22,3714±0,0022	23,8373±0,0024
PANI-HCL/K (100:10)	22,0467±0,0022	22,0789±0,0021
PANI-HCL/K (100:20)	15,1888±0,0015	22,8577±0,0021
PANI-HCL/K (100:40)	14,8121±0,0014	20,3250±0,0020
Caulinita (K)	14,5141±0,0014	

Para os nanocompósitos obtidos pelos dois métodos observa-se um decréscimo na área específica com o aumento do teor de argilomineral, sendo que os obtidos por mistura física apresentam valores bem próximos, porém ligeiramente maiores. A diferença de área específica torna-se pronunciada quando o carregamento é maior.

I) ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A Figura 78 mostra as curvas de análise termogravimétrica da PANI-HCl, dos nanocompósitos obtidos por intercalação e da caulinita.

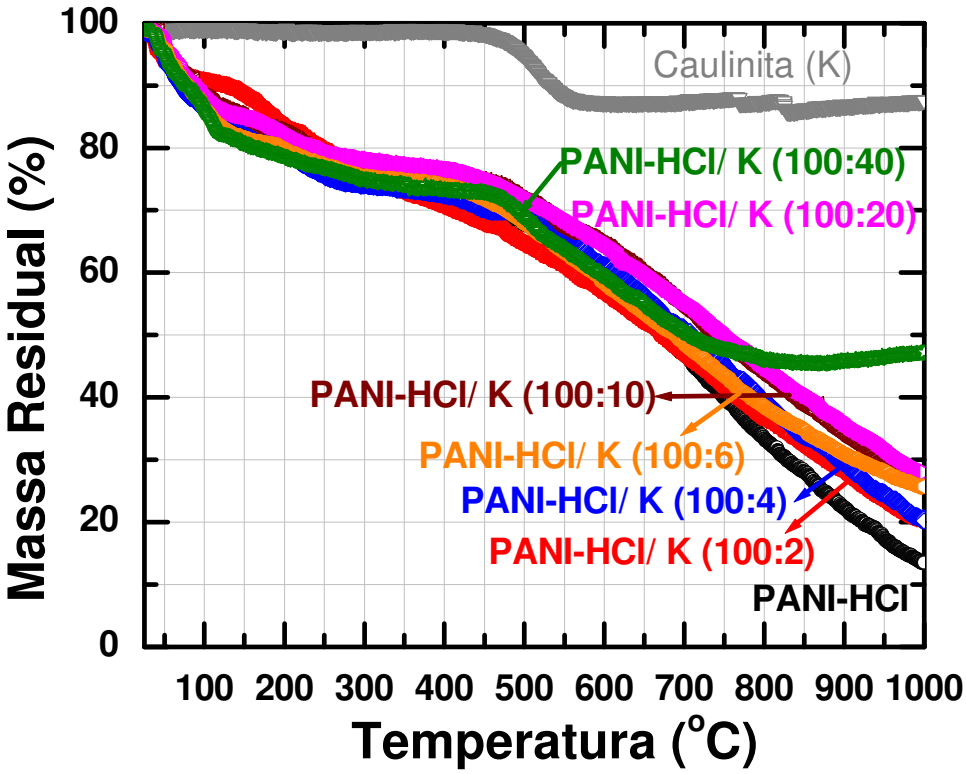


Figura 78 - Curvas termogravimétricas da PANI-HCl, da caulinita e dos nanocompósitos obtidos por intercalação.

Observa-se um comportamento de degradação semelhante para o polímero e para os nanocompósitos até a composição (100:20). Inicialmente, ocorre a perda de água de hidratação em torno de 50-100°C. Posteriormente, há perda de moléculas do ácido dopante (120-280 °C). Entre 280°C e 440 °C, ocorre uma perda gradativa de massa atribuída à eliminação de oligômeros e a partir desta temperatura há perda de massa atribuída a degradação do polímero [25,181].

À medida que aumenta a percentagem de caulinita na composição, desloca-se a temperatura inicial de degradação do polímero para valores ligeiramente maiores,

contribuindo para uma elevação na estabilidade térmica dos nanocompósitos quando comparados ao polímero puro.

Em 1000°C, a PANI-HCl apresenta uma massa residual de 13,3 % e, à medida que se incorpora o argilomineral gradativamente no polímero há um aumento da massa residual. Com a incorporação de pequenas quantidades de argilomineral (100:2) constata-se que há um aumento na massa residual de aproximadamente 7%.

A Figura 79 mostra os termogramas da PANI-HCl, da caulinita e dos nanocompósitos obtidos por mistura física. Também nestes nanocompósitos observa-se que com aumento da porcentagem de argilomineral há um aumento progressivo da massa residual.

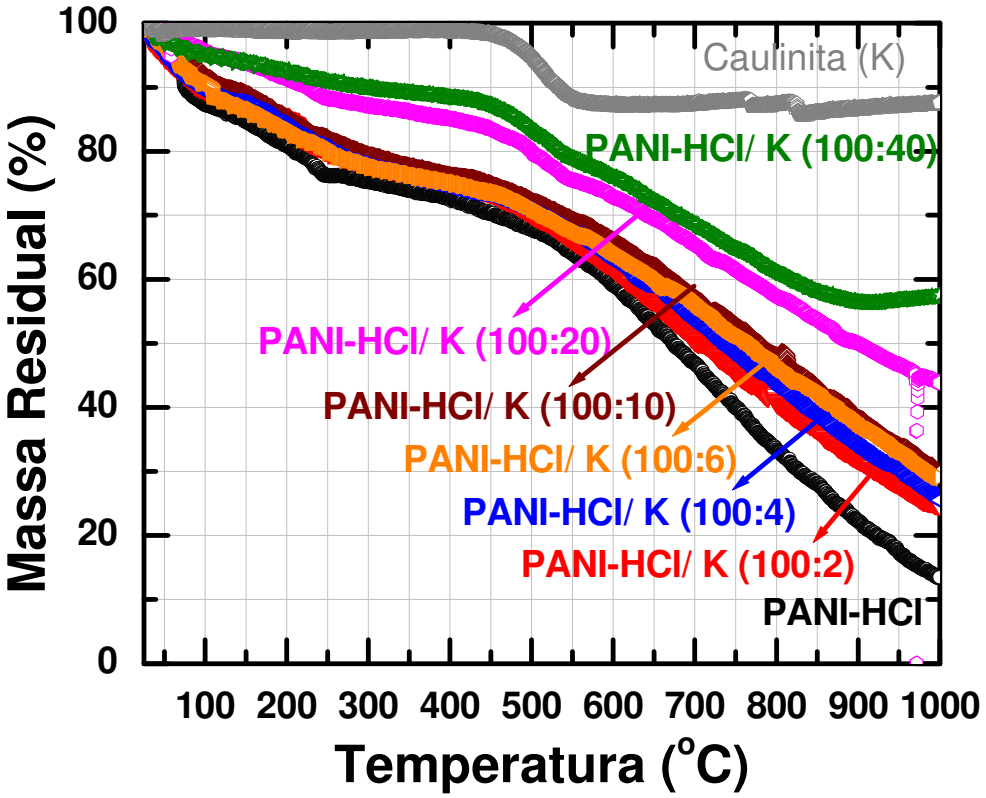


Figura 79 - Curvas termogravimétricas da PANI-HCl, da caulinita e dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

J) CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram realizadas nas amostras estudadas a fim de obter-se informações relativas a transformações de fases.

A Figura 80 mostra as curvas de DSC para o polímero, a caulinita e os nanocompósitos obtidos por intercalação.

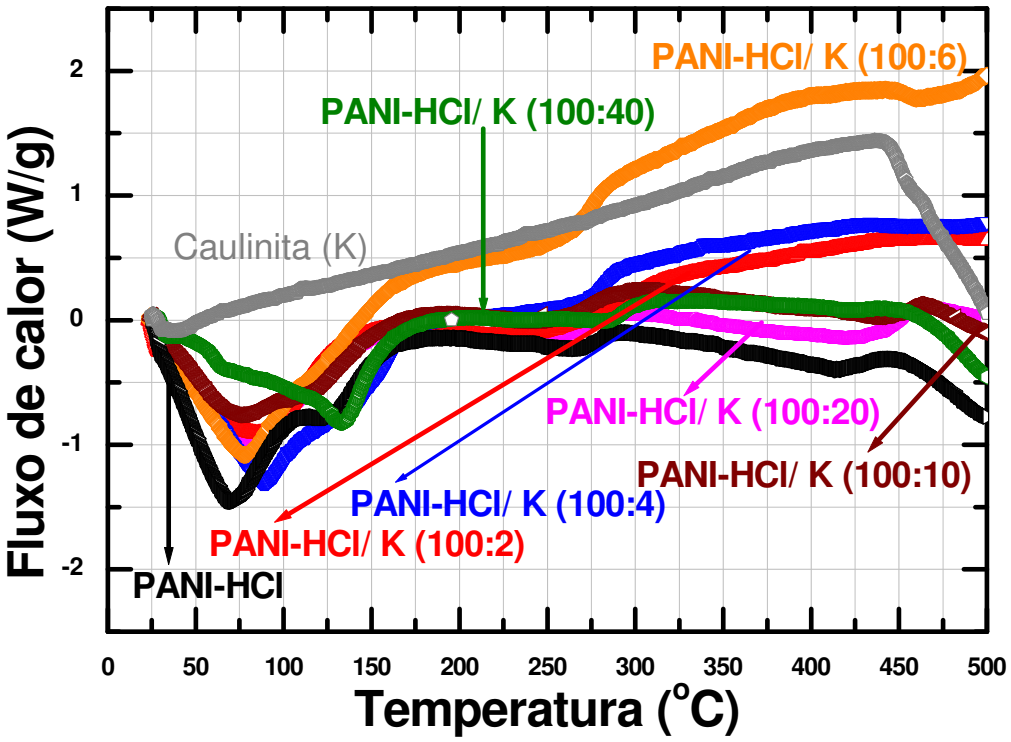


Figura 80 - Curvas de DSC da PANI-HCl, dos nanocompósitos obtidos por intercalação e da caulinita, em atmosfera de N_2 (50,00 ml/min.) com taxa de aquecimento 10 °C/min.

Em torno de 70°C, observa-se um pico endotérmico nos nanocompósitos e na PANI-HCl, característico da liberação de moléculas de água presentes no polímero. A presença de um pico exotérmico na PANI-HCl, em torno de 450°C, indica a degradação do polímero [25, 181].

A Figura 81 mostras as curvas de DSC obtidas para o polímero, o argilomineral e para os nanocompósitos obtidos por mistura física.

A PANI-HCl e os nanocompósitos obtidos por mistura física apresentam um pico exotérmico em torno de 450°C, característico da degradação do polímero [25,181].

A caulinita pura apresenta um pico nesta temperatura, característico do início de da desidroxilação da sua estrutura.

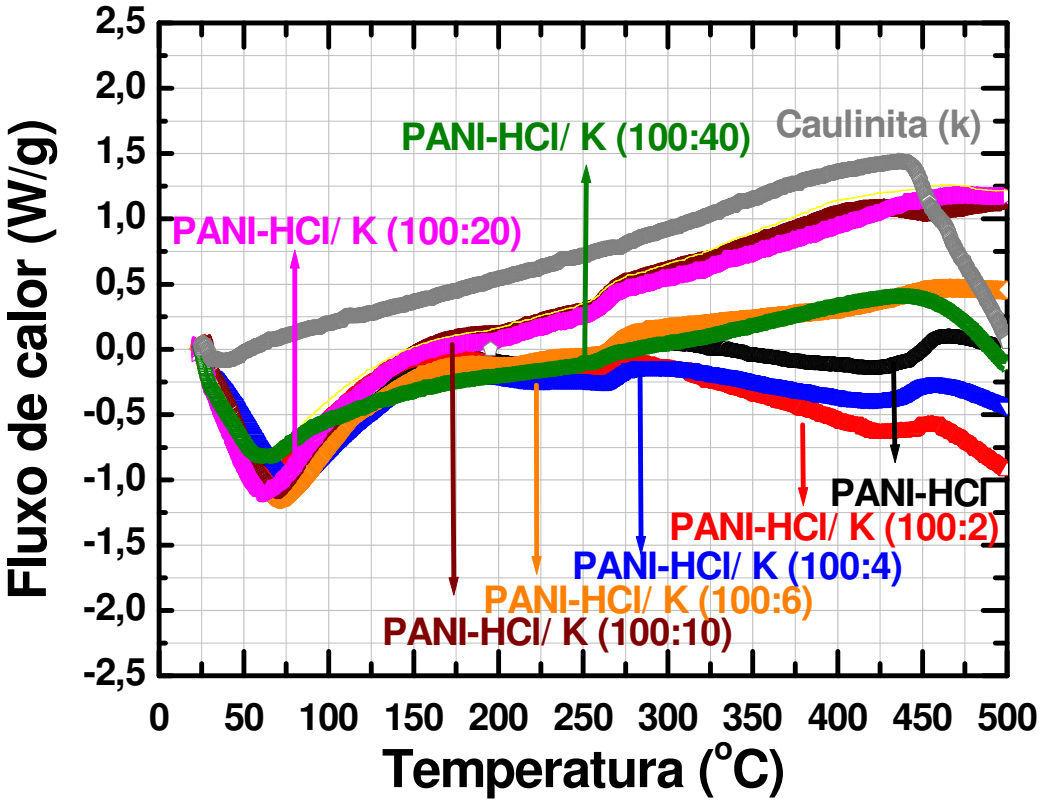


Figura 81 - Curvas de DSC da PANI-HCl, dos nanocompósitos obtidos por mistura física e da caulinita, em atmosfera de N_2 (50,00 ml/min.) com taxa de aquecimento 10 °C/min.

L) DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

A Figura 82 apresenta os resultados de distribuição de tamanho de partículas da PANI-HCl, caulinita e dos nanocompósitos obtidos por intercalação.

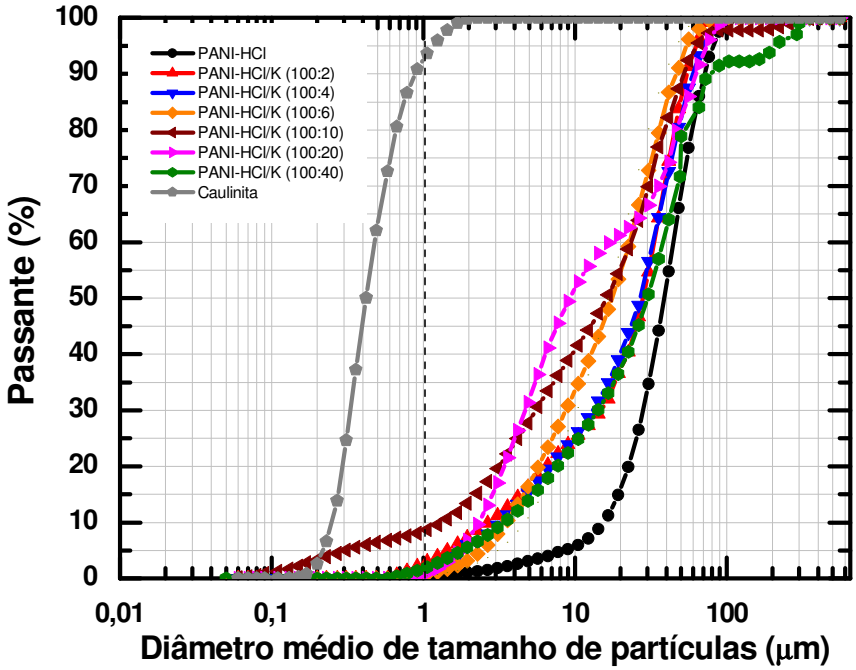


Figura 82 - Distribuição de tamanho de partículas para a PANI-HCl, a caulinita e os nanocompósitos obtidos por intercalação.

A caulinita estudada possui aproximadamente 95% de partículas com tamanho inferior a 1 μm e todas as amostras de nanocompósitos possuem uma distribuição multimodal, apresentando tamanho médio superior.

A Tabela 20 mostra os valores de tamanho de partículas médio para todas as composições estudadas.

Tabela 20 - Tamanho médio de diâmetro de partículas dos nanocompósitos obtidos por intercalação.

	PANI-HCl	PANI-HCL/K (100:2)	PANI-HCL/K (100:4)	PANI-HCL/K (100:6)	PANI-HCL/K (100:10)	PANI-HCL/K (100:20)	PANI-HCL/K (100:40)	Caulinita
(μm)	53,37	37,85	37,82	34,71	39,50	55,31	49,16	0,40

Para os nanocompósitos obtidos por mistura física, observa-se que à medida que aumenta a porcentagem de caulinita na composição, aumenta a percentagem de partículas inferiores a 1 μm, conforme esperado.

A Figura 83 mostra os resultados de distribuição de partículas da PANI-HCl, da caulinita e dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

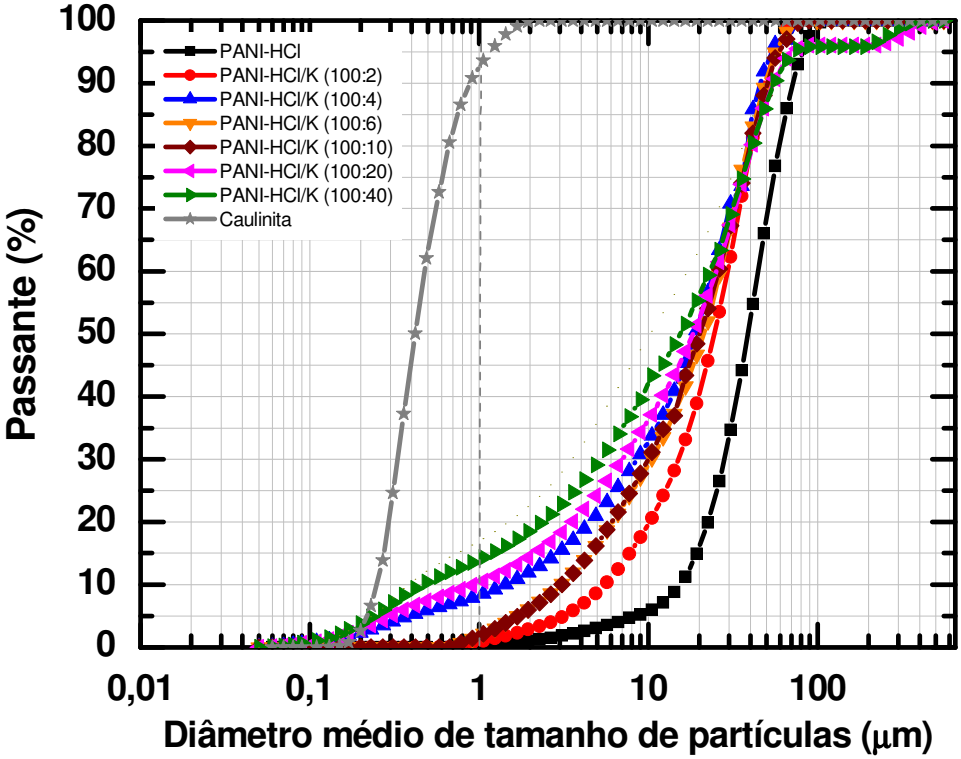


Figura 83 - Distribuição de tamanho de partículas da PANI-HCl, da caulinita e dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

Observa-se um comportamento diferente daquele dos nanocompósitos intercalados, que pode ser explicado pela não homogeneidade das amostras obtidas pelo processo de intercalação.

A Tabela 21 mostra os valores de tamanho de partículas médio para todas as composições estudadas dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

Tabela 21 - Tamanho médio de diâmetro de partículas dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

	PANI-HCl	PANI-HCL/K (100:2)	PANI-HCL/K (100:4)	PANI-HCL/K (100:6)	PANI-HCL/K (100:10)	PANI-HCL/K (100:20)	PANI-HCL/K (100:40)	Caulinita
(μm)	53,37	38,36	38,04	31,99	39,22	45,90	54,89	0,40

Há um decréscimo do tamanho médio de partículas com o aumento da percentagem de caulinita nos nanocompósitos obtidos por mistura física até a composição PANI-HCl/K (100:6). A partir da composição (100:10) de caulinita, o diâmetro médio aumenta, possivelmente devido à formação de aglomerados.

M) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS POR INTERCALAÇÃO:

Neste estudo, foi realizada microscopia eletrônica de varredura das amostras das composições estudadas, com o intuito de avaliar a morfologia da PANI–HCl e da influência do argilomineral na morfologia dos nanocompósitos obtidos.

Os resultados de distribuição de tamanho de partículas, obtidos por Malvern indicaram que a caulinita possui distribuição de tamanho de partículas multimodal, onde cerca de 95% das partículas têm diâmetro médio inferior a 1 μm e os nanocompósitos intercalados apresentam o tamanho médio de partículas superior a 30 μm e pequena parcela de partículas inferior a 1 μm.

A Figura 84 apresenta fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para a PANI-HCl com diferentes aumentos.

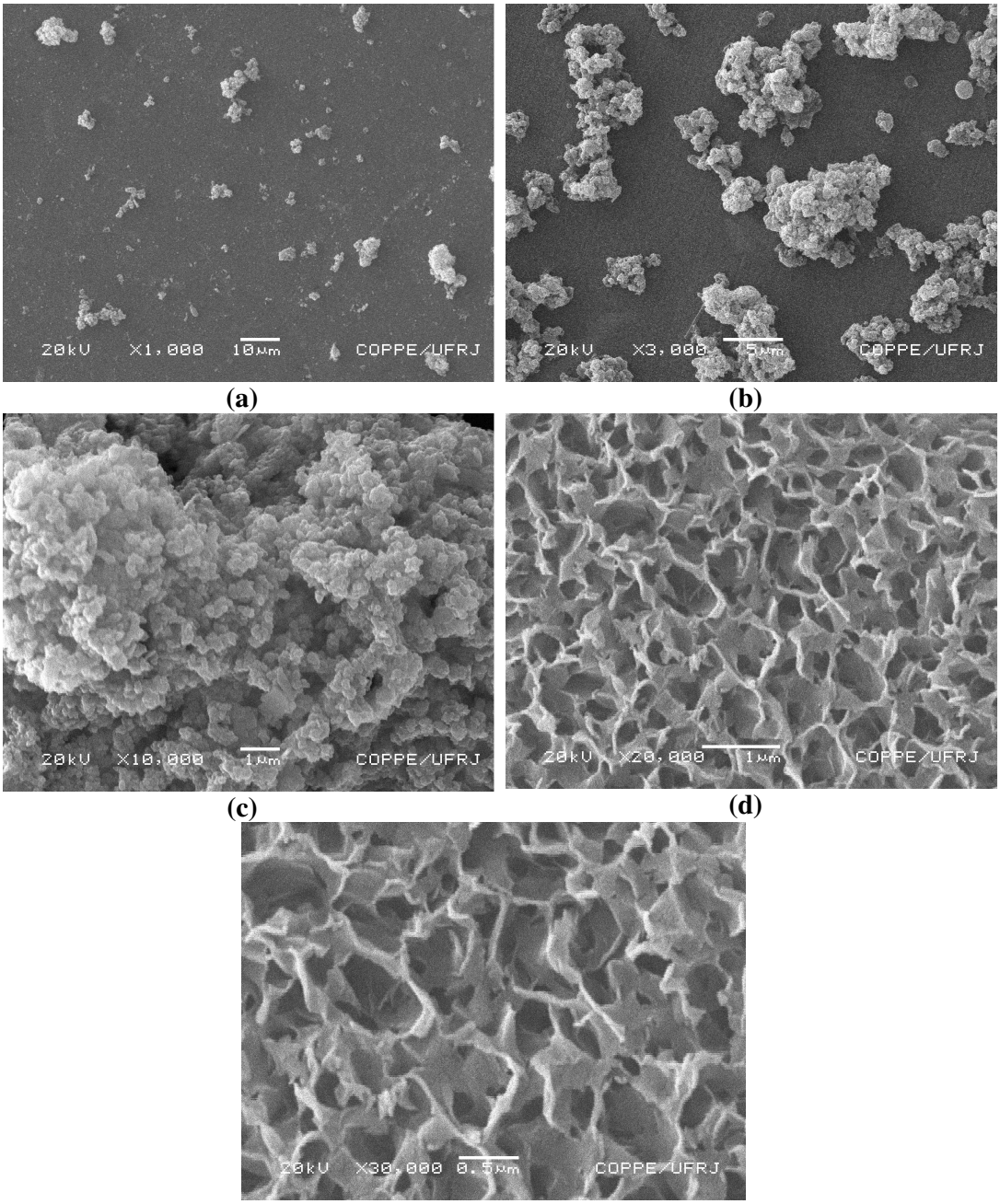


Figura 84 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da PANI-HCl: (a) 1000X, (b)3000X, (c) 10000X, (d) 20000X, (e) 30000X,

Constata-se que o pó apresenta partículas de tamanho inferior a 500 nm, que formam aglomerados porosos, corroborando o elevado valor de superfície específica.

A Figura 85 mostra fotomicrografias da composição PANI-HCL/K (100:2) obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com diferentes aumentos.

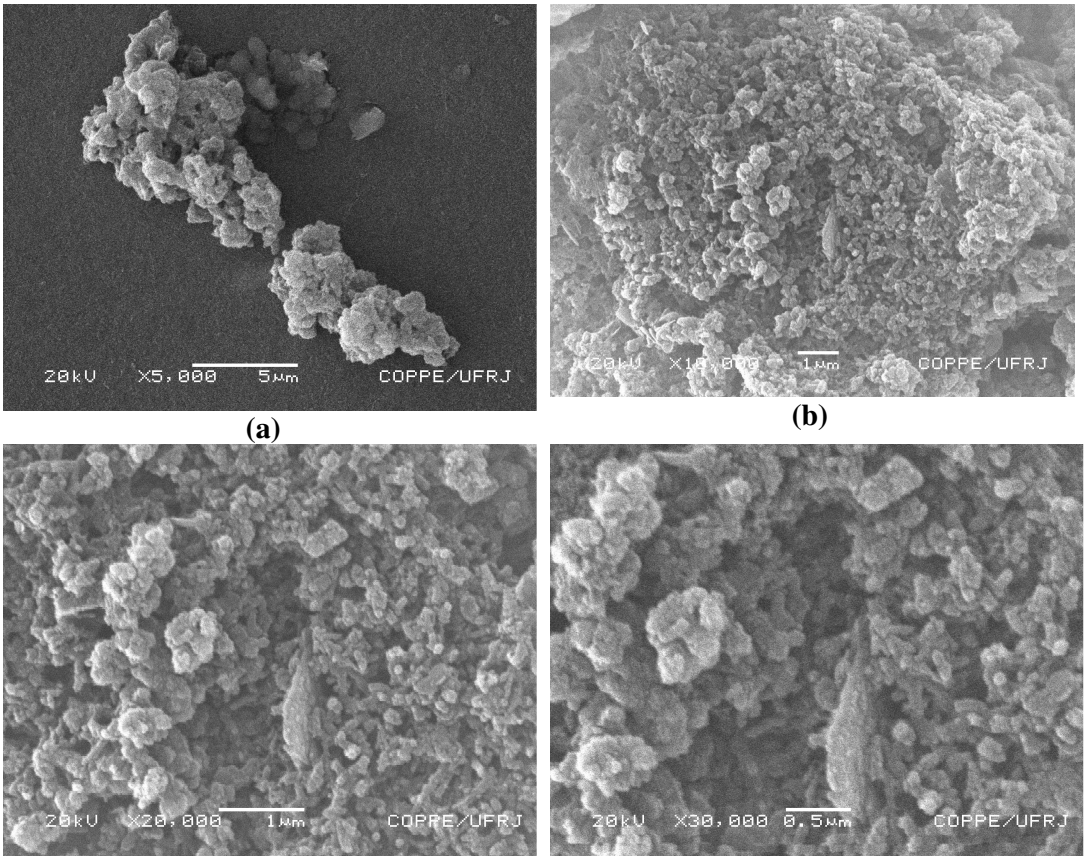


Figura 85 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para PANI-HCL/K (100:2) com diferentes aumentos: (a) 5000X, (b) 10000X, (c) 20000X, (d) 30000X.

Observa-se na Figura 80 (a), (b), (c) e (d) a existência de partículas com diâmetro médio inferior a 500 nm, formando aglomerados. Nas fotomicrografias, fica nítido que há uma distribuição de tamanhos de partículas ligeiramente diferenciada do polímero, com menor tamanho, o que está de acordo com os resultados encontrados pela distribuição de tamanho de partículas.

A Figura 86 mostra fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para a composição PANI-HCl/K (100:4) com diferentes aumentos.

Nesta composição, há uma maior dispersão de tamanho de partículas do que na composição PANI-HCL/K (100:2). Há a presença de uma estrutura fibrilar, que possuem comprimento maior (superior a 20 μm) e diâmetro aproximado de 500 nm.

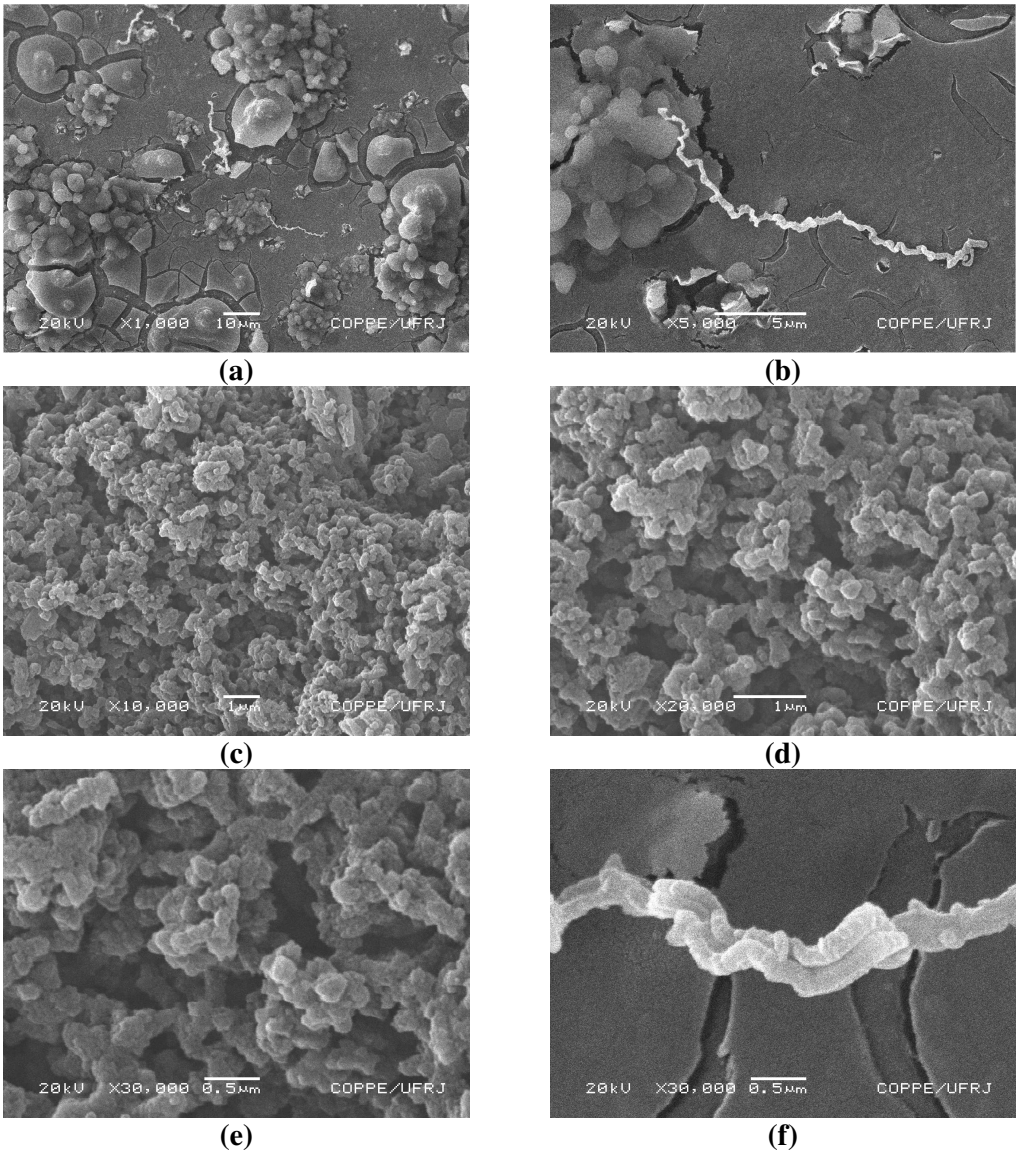


Figura 86 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para a composição PANI-HCl /K (100:4) com diferentes aumentos: (a)1000X, (b) 5000X, (c) 10000X, (d) 20000X, (e)30000X, (f) 30000X.

A Figura 87 mostra as fotomicrografias para a composição (100:6). Diversos autores [56-74] estudaram a polimerização da polianilina em "*templates*", estruturas micelares ou sais de anilina para o entendimento da formação de estruturas, tais como as aqui observadas.

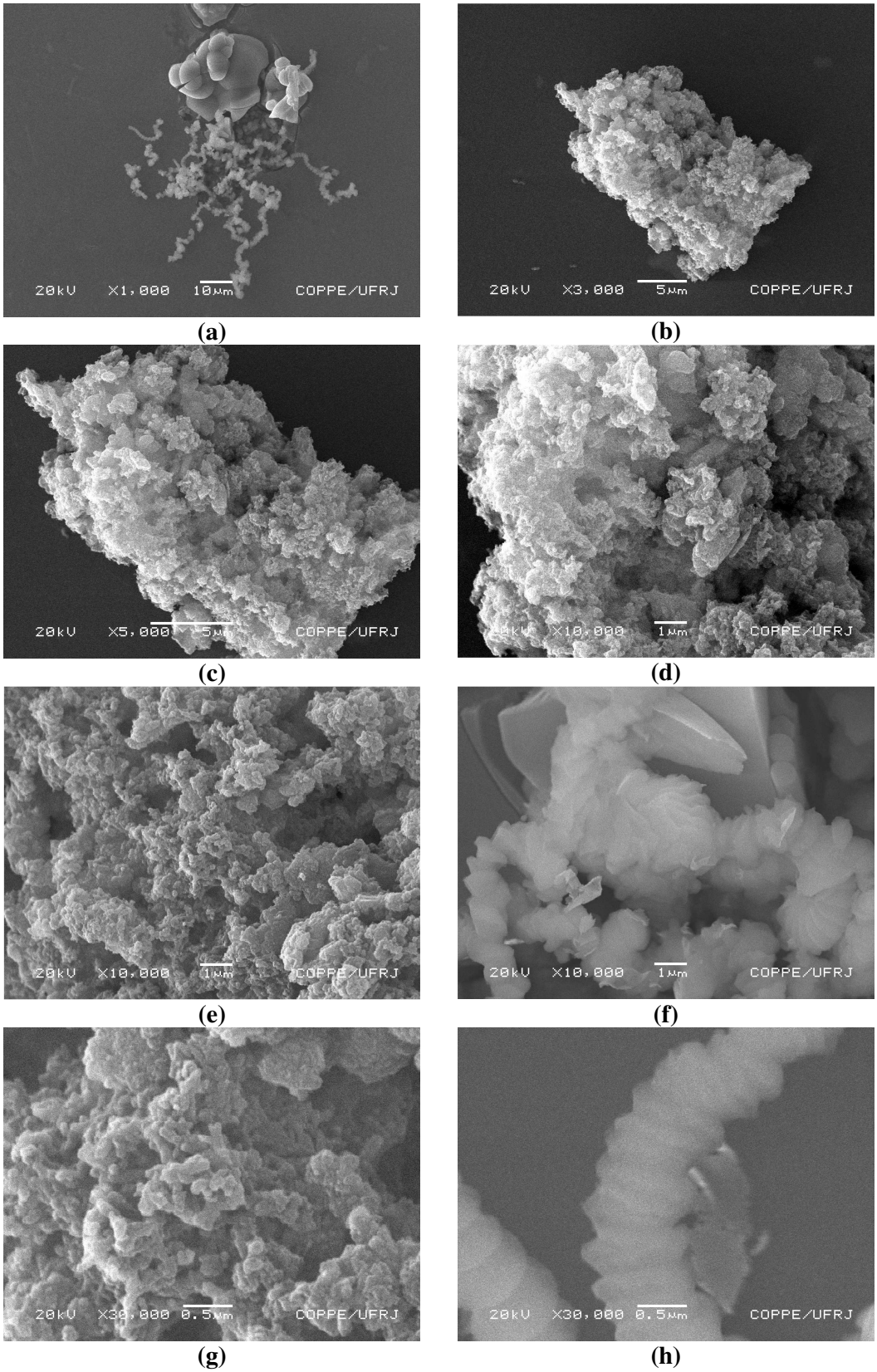


Figura 87 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para PANI-HCl/K (100:6) com diferentes aumentos: (a) 1000X, (b) 3000X, (c) 5000X, (d) 10000X, (e) 10000X, (f) 10000X, (g) 30000X, (h) 30000X.

As fotomicrografias mostram diferentes morfologias. A presença de estrutura fibrilar é mais marcante do que na amostra anterior, o que indica que o aumento da porcentagem de argilomineral na composição do nanocompósito possivelmente leva a este tipo de microestrutura. As partículas menores se aglomeram formando grânulos com tamanho superior a 20 μm.

Observa-se, também, que a estrutura fibrilar enovelada que apresenta diâmetro de aproximadamente 1 μm. Na Figura 87 (h), observa-se uma estrutura fibrilar, possivelmente, proveniente da formação de cadeias poliméricas entre as plaquetas hexagonais da caulinita, que aparentam estarem conectadas com um espaçamento maior do que é comumente observado para as plaquetas de caulinita (Figura 44). Também, nota-se a presença de estruturas de plaquetas esfoliadas [182].

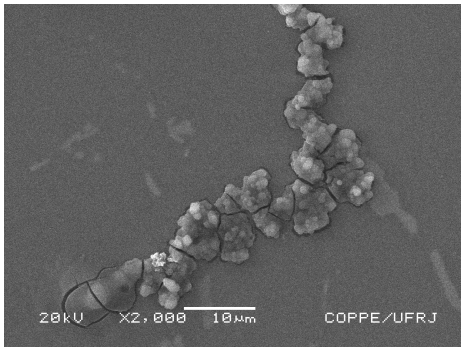
Este tipo de estrutura, também pode ser observada na Figura 87 (f). Pelo exposto, pode-se inferir que a estrutura fibrilar seja proveniente da intercalação e esfoliação do argilomineral. Nesta fotomicrografia há uma maior evidencia de esfoliação.

Estes resultados corroboram o difratograma de raios-X obtido para esta composição e apresentado anteriormente.

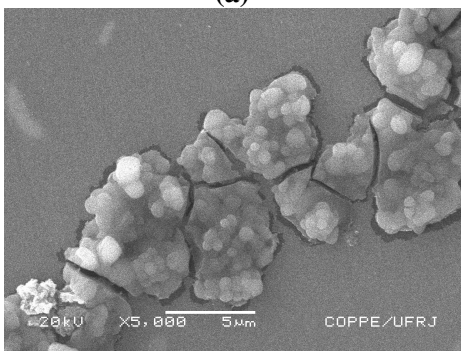
As Figuras 88 e 89 mostram fotomicrografias obtidas para a composição PANI-HCL/K (100:10) com diferentes aumentos.

Nas fotomicrografias com pequenos aumentos, verifica-se que as partículas aglomeram-se formando grânulos de diferentes tamanhos, e que partículas menores estão interconectadas formando estruturas enoveladas.

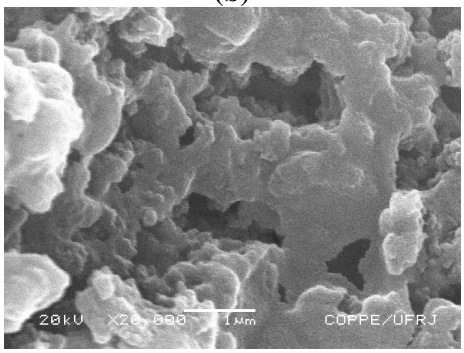
Esta morfologia é atribuída à existência de PANI-HCl no interior das camadas do argilomineral e sobre as plaquetas deste, fazendo conexões entre cadeias poliméricas no interior de algumas plaquetas com a superfície de outras, originando uma rede de conexões.



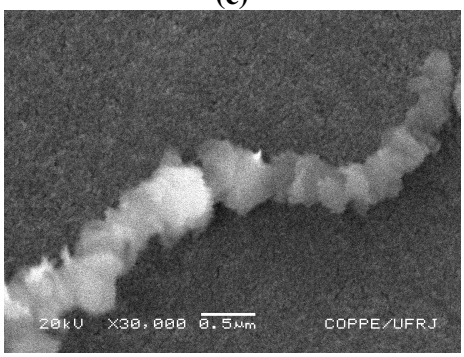
(a)



(b)

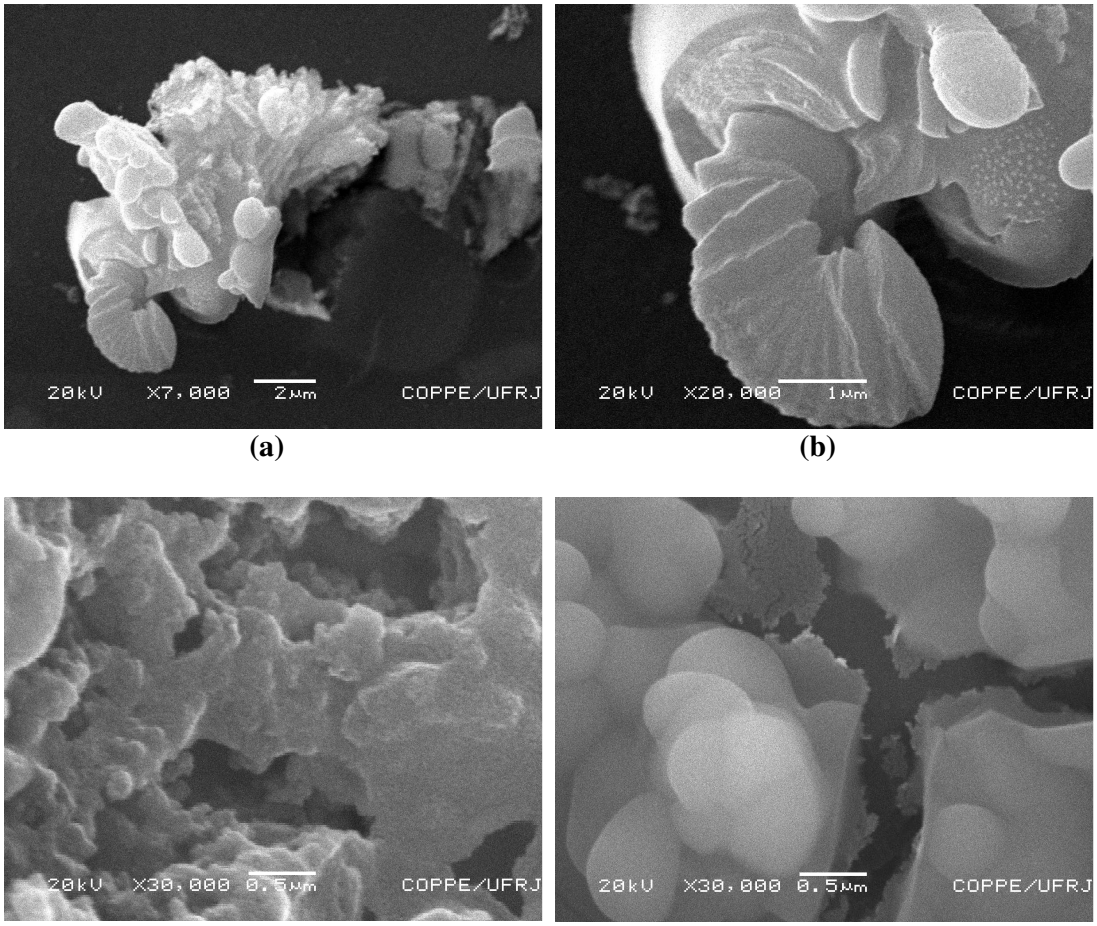


(c)



(d)

Figura 88 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para PANI-HCl /K (100:10) com diferentes aumentos: (a) 2000X, (b) 5000X, (c) 20000X, (d) 30000X.



(a) **(b)**

(c) **(d)**

Figura 89 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para PANI-HCl /K (100:10): (a) 7000X, (b) 20000 X, (c) 30000X e (d) 30000X.

Nota-se, também, em algumas regiões da amostra, o coalescimento de algumas partículas, tornando-as unidas, aumentado o tamanho do aglomerado.

A Figura 90 mostra as fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para a composição PANI-HCl/K (100:20) com diferentes aumentos.

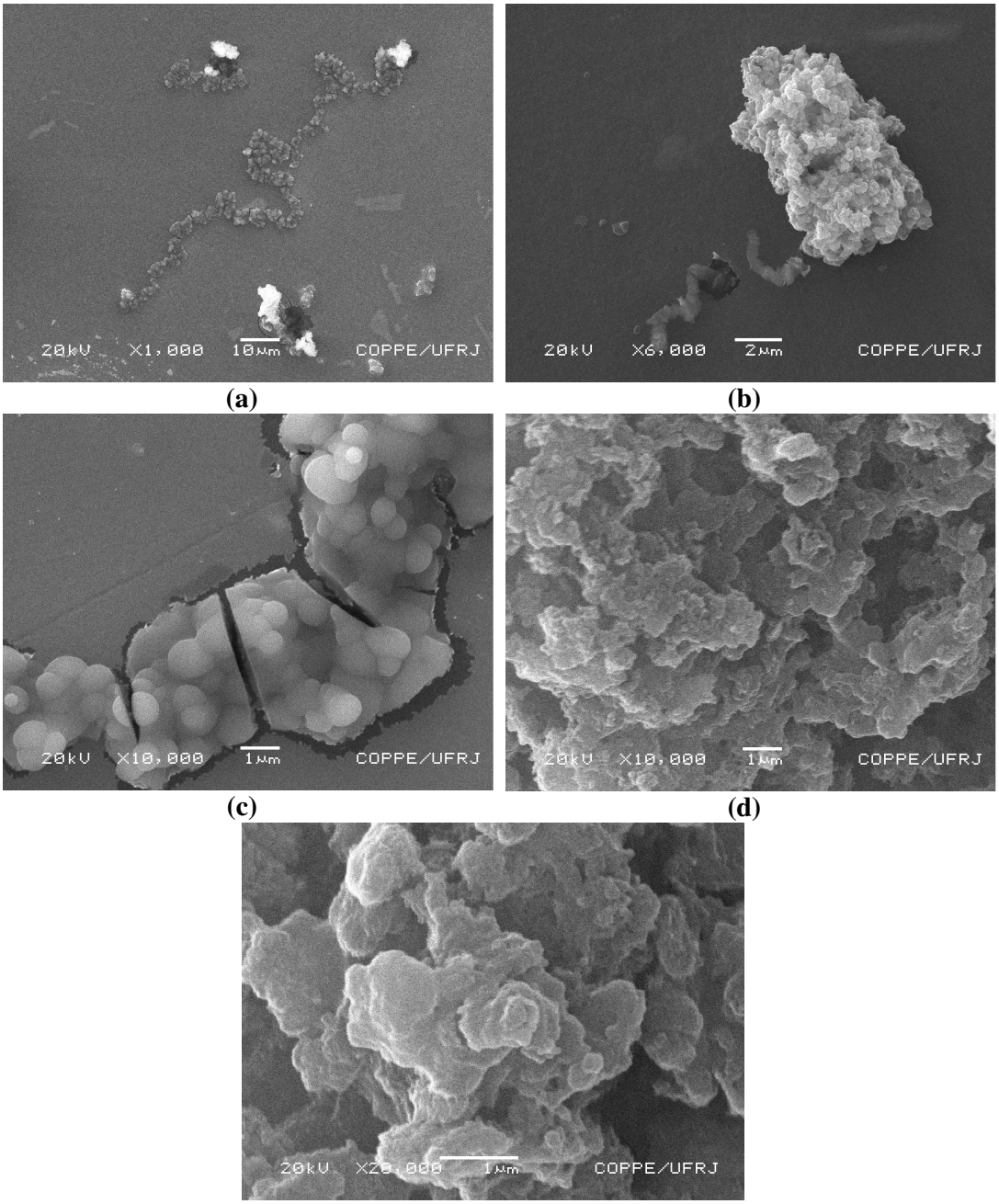


Figura 90 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para PANI-HCl /K (100:20) com diferentes aumentos: (a) 1000X, (b) 6000X, (c) 10000X, (d) 10000X, (e) 20000X.

Observa-se, como na composição anterior, morfologias diferentes: as partículas menores estão interconectadas formando uma estrutura fibrilar emaranhada com comprimento superior a 50 µm e diâmetro superior a 5 µm.

Para a composição PANI-HCL/K (100:40), observa-se a presença em maior quantidade desse tipo de estrutura (Figura 91).

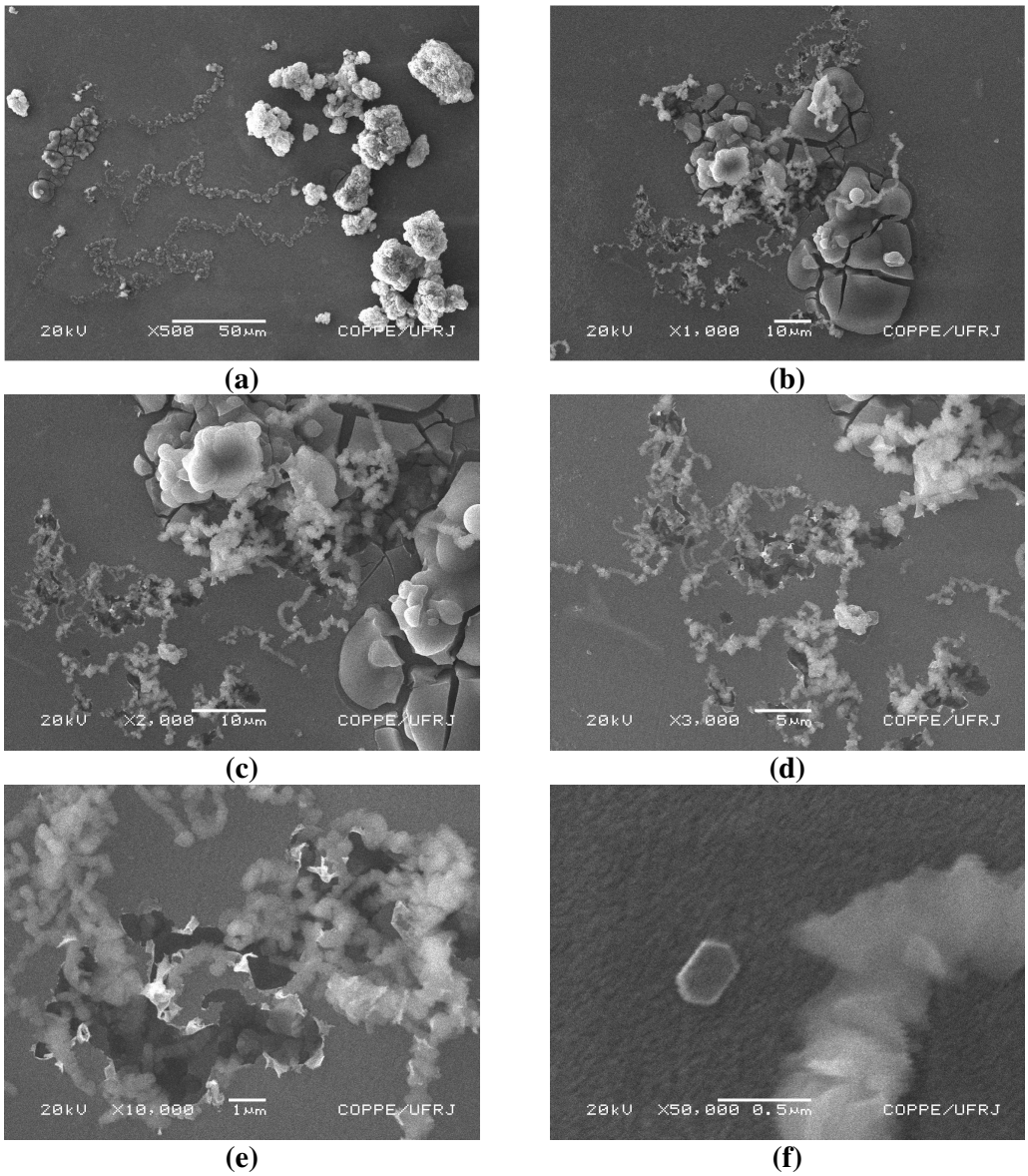


Figura 91 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para PANI-HCl /K (100:40) com diferentes aumentos: (a) 500X, (b) 1000X, (c) 2000X, (d) 3000X, (e) 10000 X, (f) 50000X.

O aumento da percentagem de argilomineral na composição do nanocompósito obtido por intercalação, leva à formação de estruturas com morfologias distintas, que podem ser aglomerados ou fibrilares, com diâmetro e comprimento maiores à medida que aumenta a percentagem de argilomineral.

Na Figura 91 (f), observa-se uma plaqueta de caulinita, que é um indicativo de que nesta composição há presença de argilomineral não intercalado. Ou seja, nesta composição há presença de argilomineral intercalado, esfoliado e não intercalado.

Através do difratograma de raios-X observou-se que nesta composição há um pequeno percentual de plaquetas de caulinita remanescentes, ou seja, que não sofreram intercalação. Logo, as fotomicrografias estão de acordo com o difratograma de raios-X, como esperado.

NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS POR MISTURA FÍSICA:

Para fins comparativos, obtiveram-se fotomicrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura das composições dos nanocompósitos obtidos por mistura física (Figura 92).

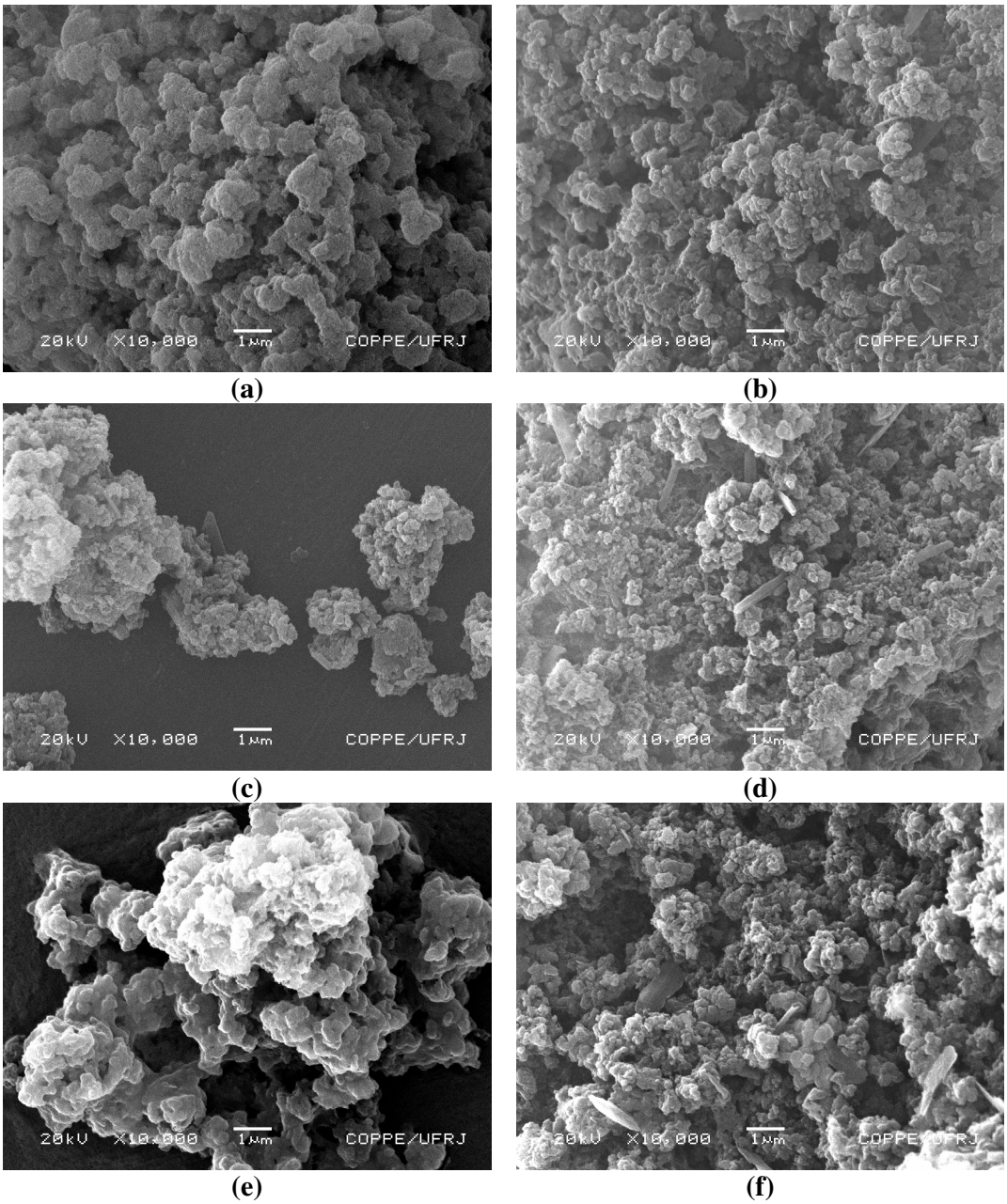


Figura 92 – Fotomicrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 10000 X para os nanocompósitos PANI-HCL/K obtidos por mistura física: (a) 100:2, (b) 100:4, (c) 100:6, (d) 100:10, (e) 100:20, (f) 100:40.

Entretanto, apenas a composição PANI-HCL/K (100:40) será discutida, pois o comportamento foi semelhante para todas as demais. A Figura 93 mostra as fotomicrografias de MEV da composição PANI-HCL/K (100:40).

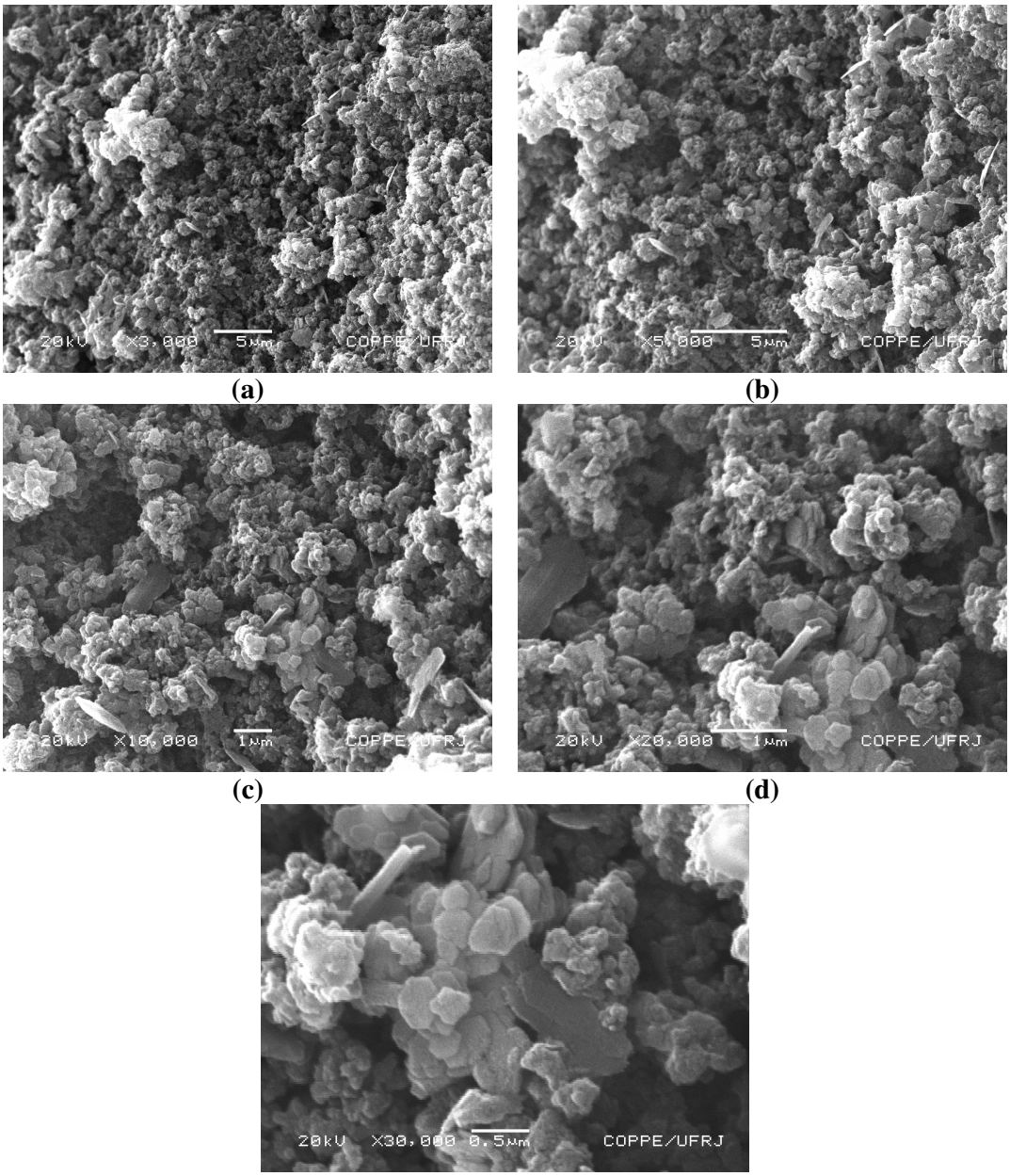


Figura 93 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para PANI-HCL/K (100:40), obtida por mistura física, com diferentes aumentos: (a) 3000X, (b) 5000X, (c) 10000X, (d) 20000X, (e) 30000X.

A Figura 94 mostra comparativamente algumas fotomicrografias dos nanocompósitos de PANI-HCL/K (100:40) obtidos pelos dois métodos.

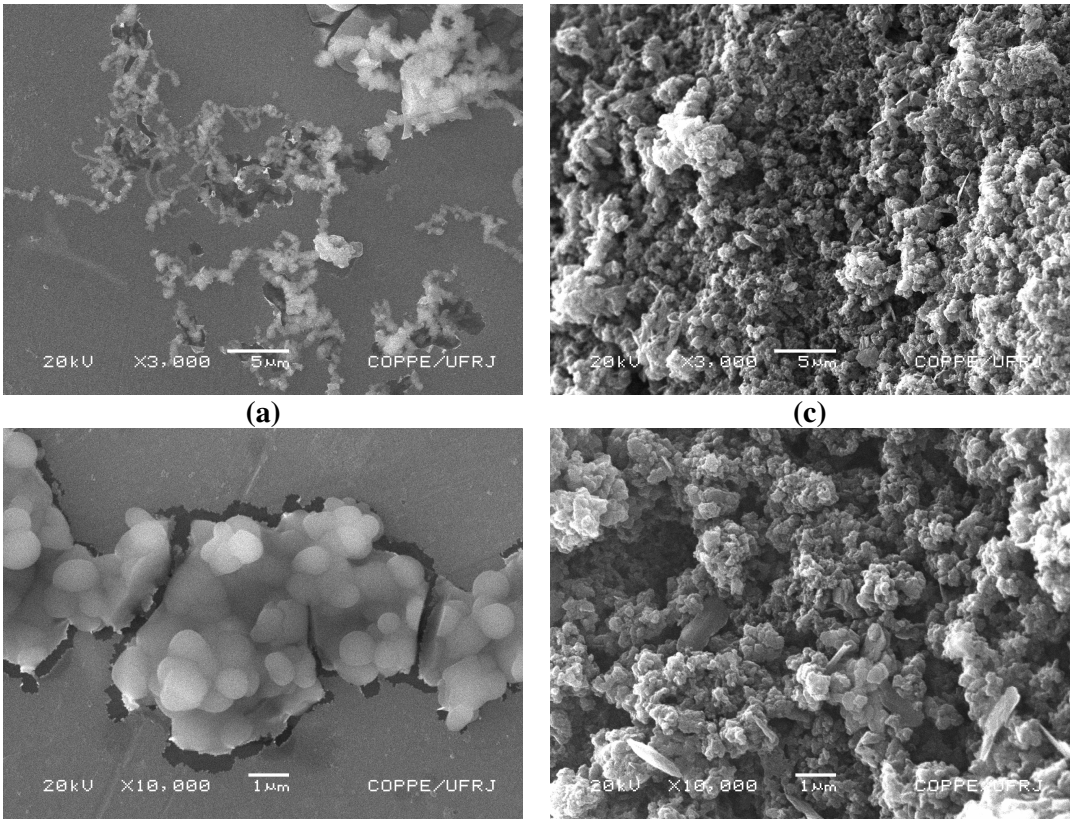
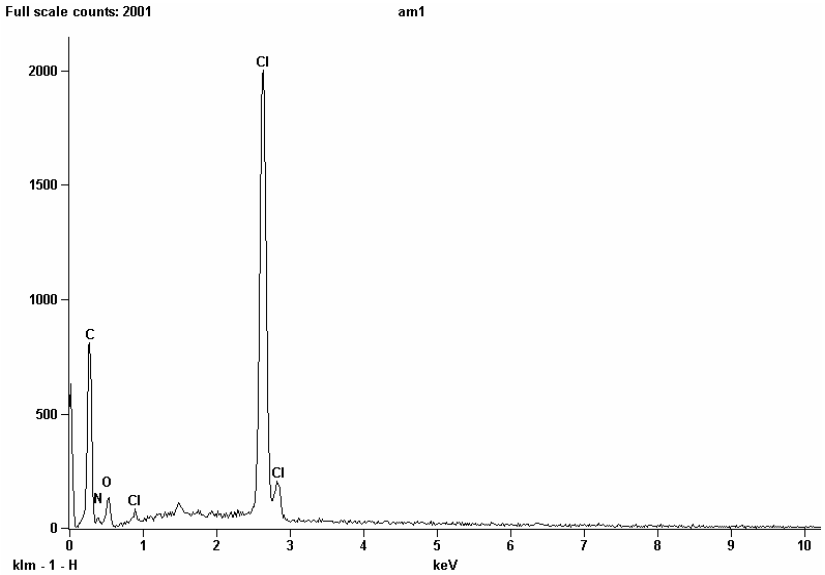


Figura 94 - Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para a composição PANI-HCL/K (100:40), obtida pelos dois métodos: Intercalação - (a) 3000X e (b) 10000X; Mistura física- (c) 3000X e (d) 10000X.

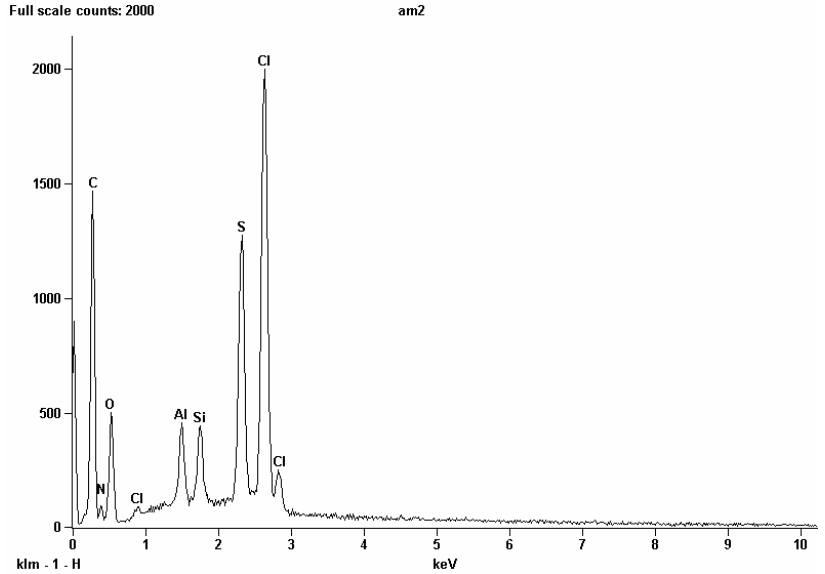
Observa-se uma distribuição de partículas não uniforme, com tamanho de partículas entre 0,5 e 2 μm. Nota-se que a morfologia é diferente da amostra do nanocompósito obtido por intercalação com a mesma percentagem de argilomineral na composição. Nas fotomicrografias dos nanocompósitos obtidos por mistura física, observa-se a presença de plaquetas pseudo-hexagonais de caulinita, mostrando que o argilomineral não foi intercalado, ou seja, a sua estrutura cristalina permanece inalterada neste nanocompósito.

N) ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

As Figuras 95, 96 e 97 mostram os espectros de EDX obtidos para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por intercalação.

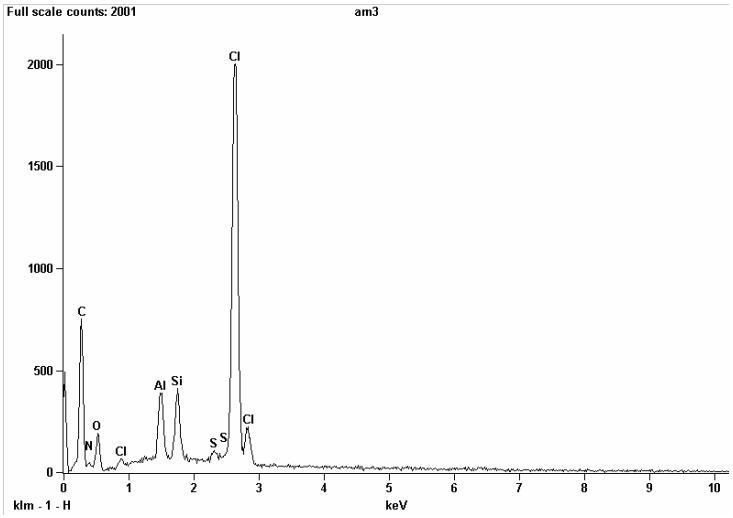


(a)

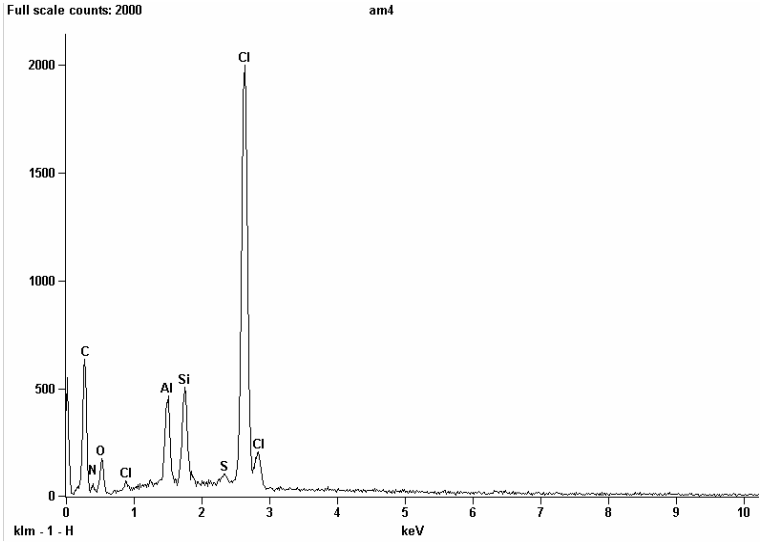


(b)

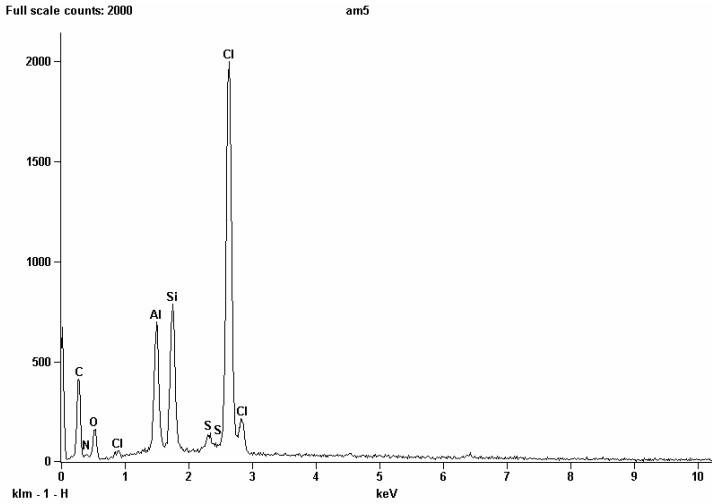
Figura 95 - (a) Espectros de EDX da PANI-HCl e (b) EDX do nanocompósitos intercalado (100:2)



(a)

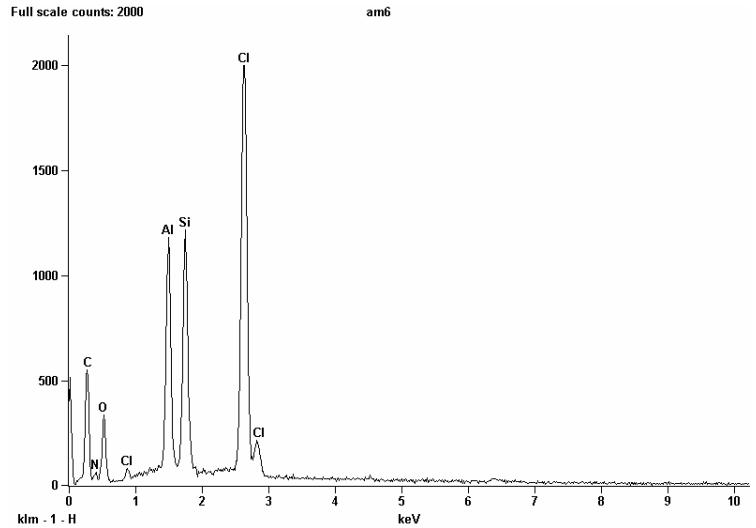


(b)

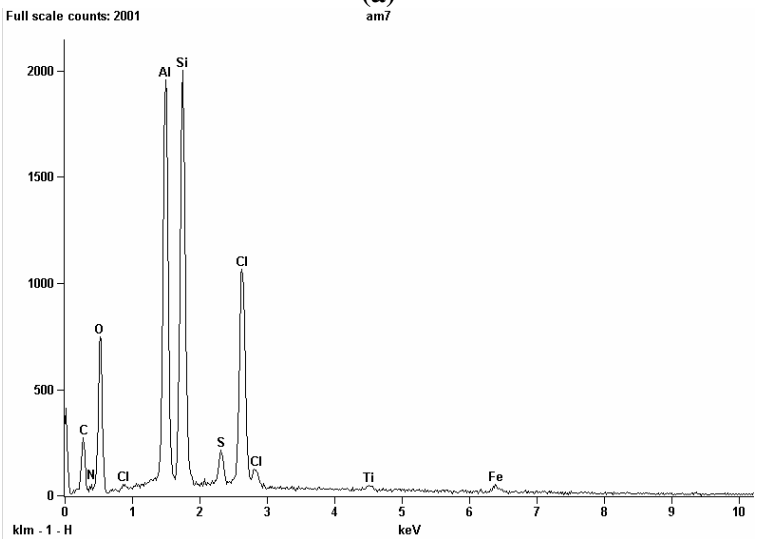


(c)

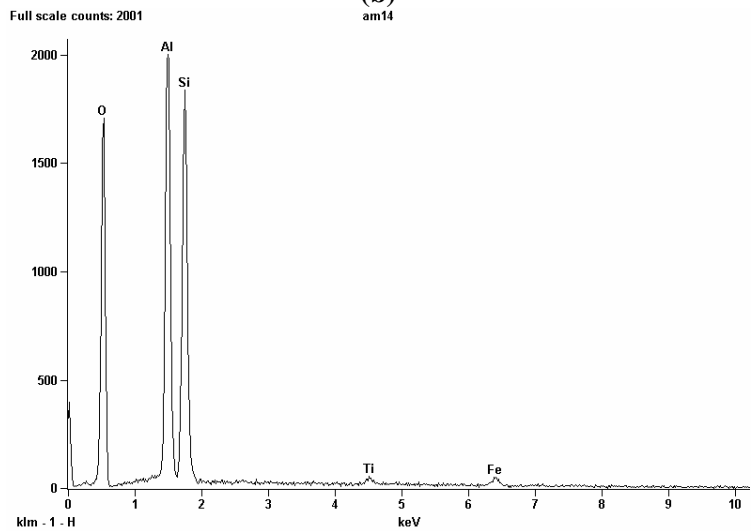
Figura 96 - -(a) EDX dos nanocompósitos intercalado: (a) (100:4), (b) (100:6) e (c) (100:10).



(a)



(b)



(c)

Figura 97 - EDX dos nanocompósitos intercalados: (a) (100:20), (b) (100:40), (c) caulinita.

No espectro de EDX da polianilina (Figura 95 –a), observam-se picos relativos aos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e cloro.

Para todos os nanocompósitos obtidos por intercalação, nota-se a presença de picos relativos aos elementos alumínio, silício e enxofre.

Na composição com maior teor de argilomineral, PANI-HCl/K (100:40), Figura 97 (b), há a presença de pequenos picos característicos de ferro e titânio provenientes do argilomineral, estando presentes em sua estrutura cristalina em pequenas concentrações.

No espectro da caulinita (Figura 97-c) constata-se a presença de picos característicos dos elementos silício, alumínio, oxigênio, ferro e titânio.

As Figuras 98, 99 e 100 mostram os espetros de EDX para os nanocompósitos obtidos por mistura física.

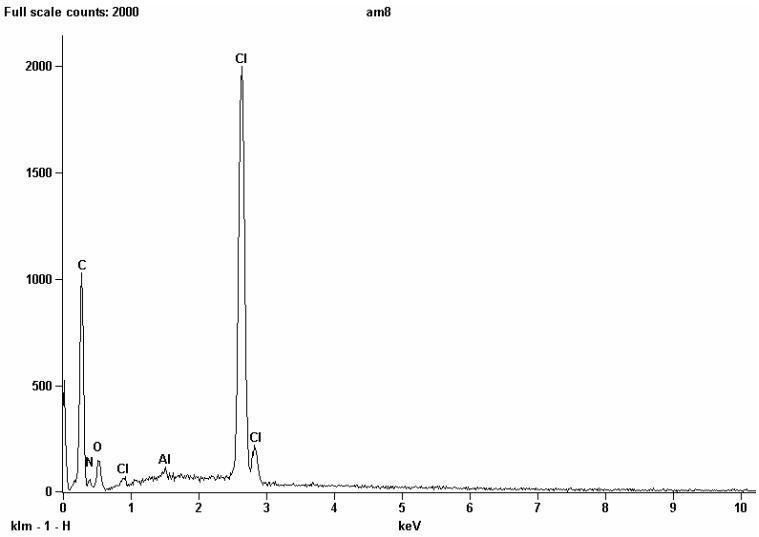
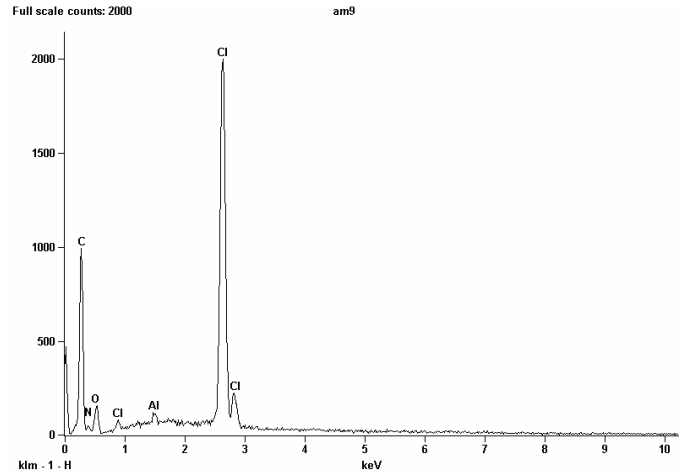
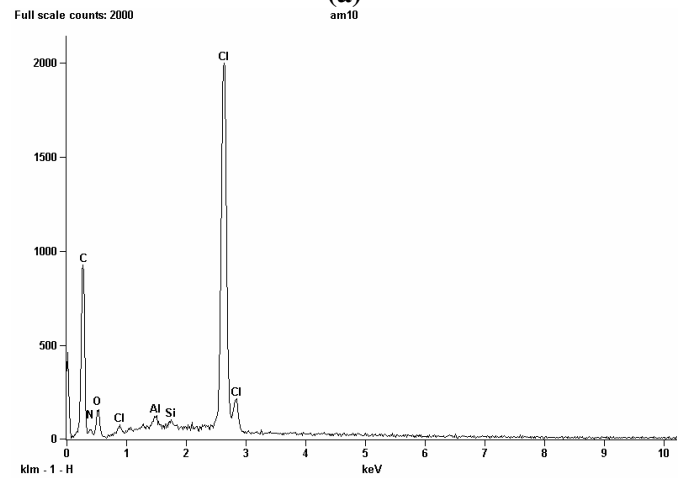


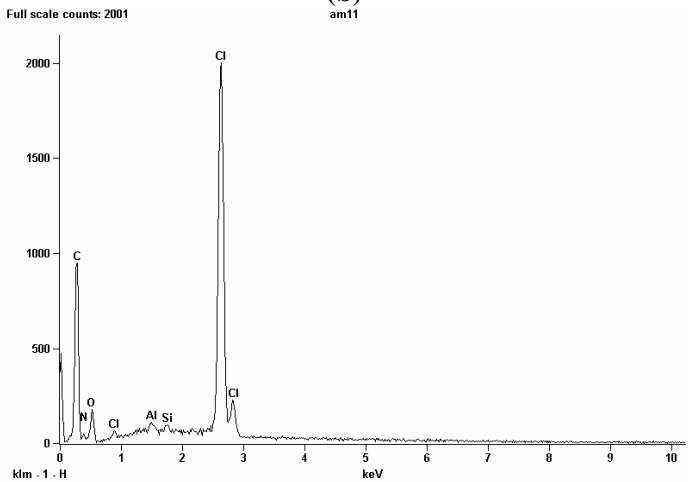
Figura 98 - EDX do nanocompósito obtido por mistura física (100:2),



(a)

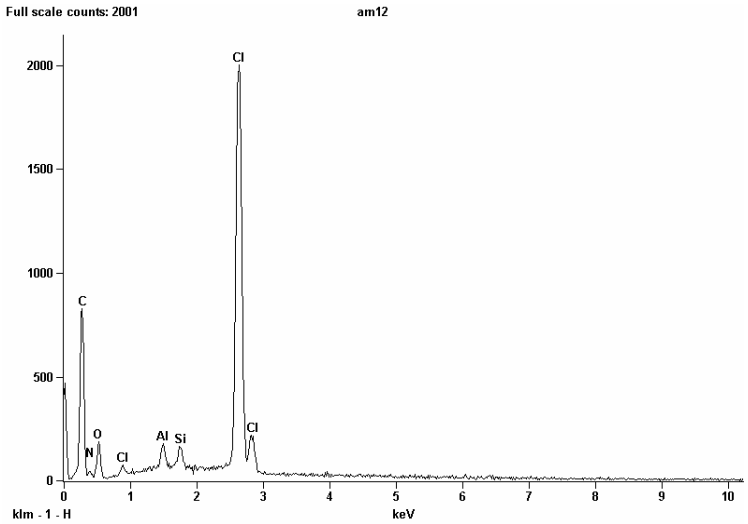


(b)

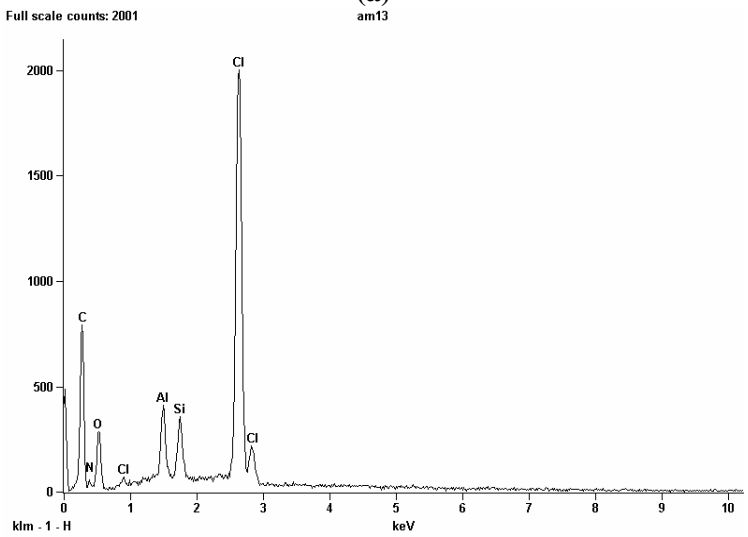


(c)

Figura 99 –EDX dos nanocompósitos obtidos por mistura física: (a) (100:4), (b) (100:6), (c) (100:10).



(a)



(b)

Figura 100 - Espectros de EDX para os nanocompósitos PANI-HCl/K obtidos por mistura física: (a) 100:20, (b) 100:40.

Através dos espectros dos compósitos obtidos por mistura física, observa-se a presença de picos característicos dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio, cloro e alumínio.

A partir da composição PANI-HCL/K (100:6) há o surgimento de um pico característico do silício e, à medida que aumenta a porcentagem de argilomineral, aumenta a intensidade deste.

O) MICROSCOPIA ÓTICA

As fotomicrografias óticas obtidas para todas as composições dos nanocompósitos intercalados (Figura 101) ilustram o crescimento de estruturas fibrilares a partir de *templates* tais como os ramos de árvores a partir do tronco [69-77].

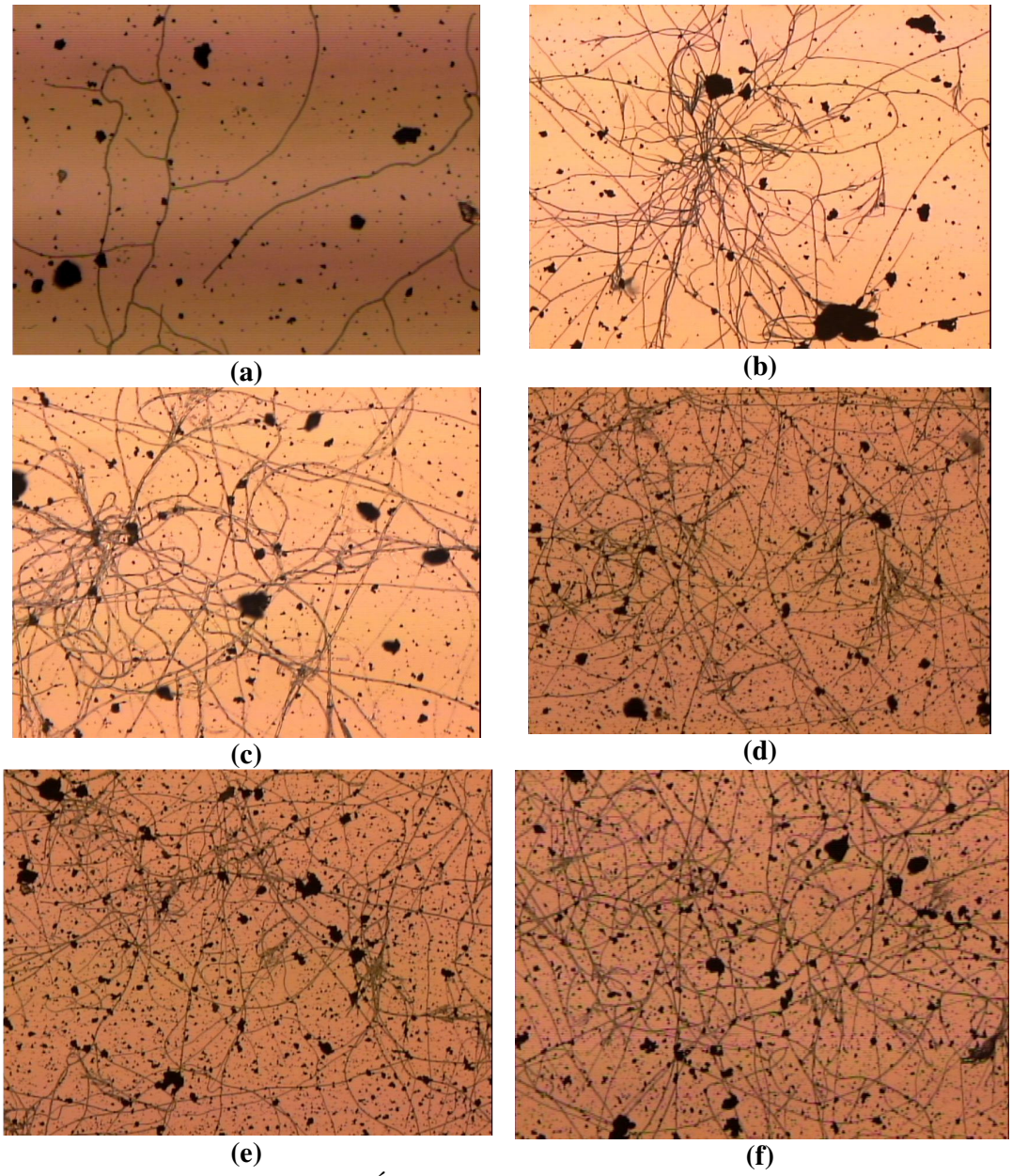
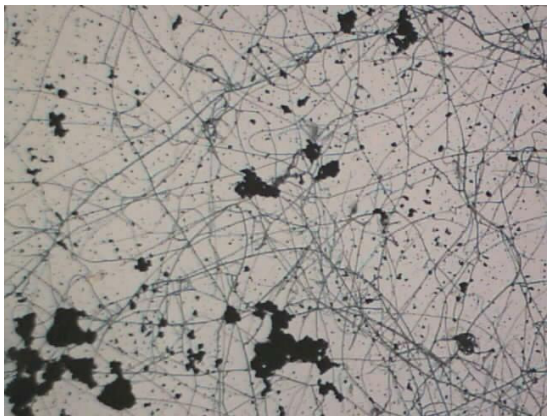


Figura 101 – Fotomicroscopia Ótica com aumento de 100 vezes para os nanocompósitos PANI-HCl/K obtidos por intercalação: (a) 100:2, (b) 100:4, (c) 100:6, (d) 100:10, (e) 100:20, (f) 100:40.

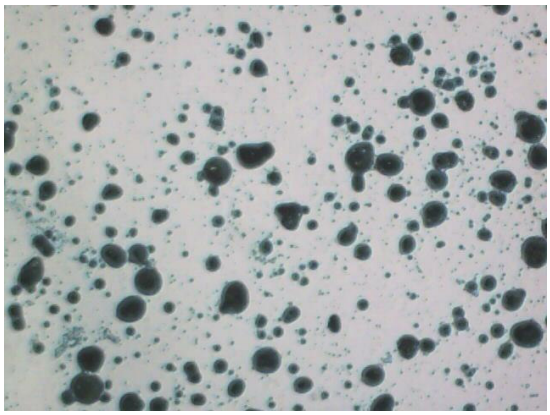
Morfologia similar foi observada por Stejskal *et al.* [75], recentemente.

Para fim ilustrativo será mostrado apenas a composição PANI-HCL/K (100:40) obtida por intercalação (Figura 102– a) e por mistura física (Figura 102–b).

A amostra intercalada, Figura 102-a, apresenta dois tipos de morfologia: aglomerados e fibrilar.



(a)

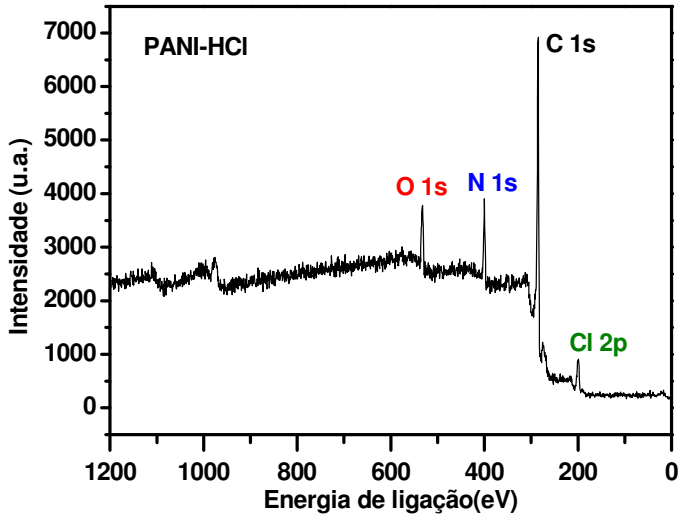


(b)

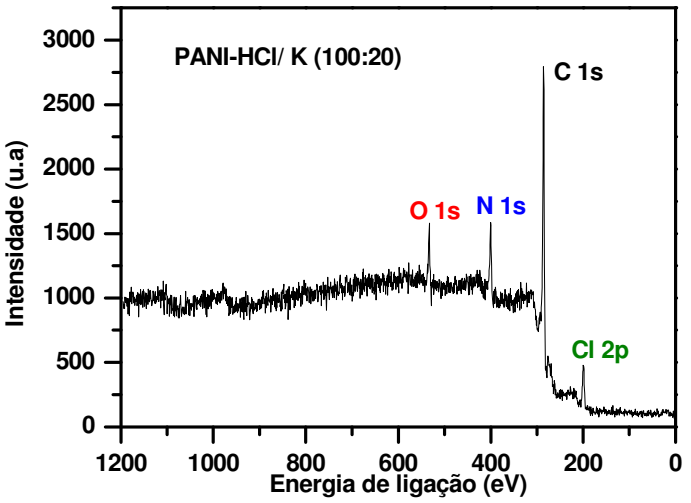
Figura 102 - Microscopia Ótica da amostra PANI-HCl/K (100:40) obtida por: (a) intercalação e (b) mistura física, com aumento de 100 vezes.

P) ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X (XPS)

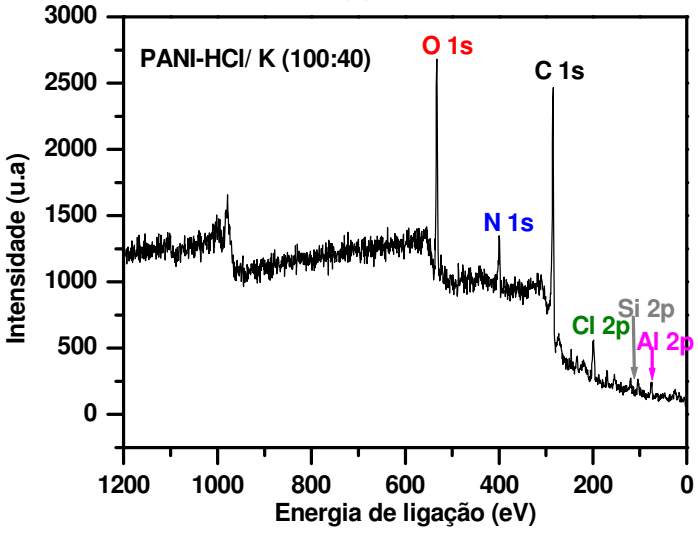
A Figura 103 apresenta os espectros de fotoelétrons excitados por raios-X para a PANI-HCl e para os nanocompósitos de PANI-HCL/K (100:20) e PANI-HCL/K (100:40), obtidos por intercalação.



(a)



(b)



(c)

Figura 103 – Espectros de fotoelétrons excitados por raios-x: (a) PANI-HCl, (b) PANI-HCl/K (100:20) e PANI-HCl/K (100:40).

Observam-se picos referentes aos elementos carbono, nitrogênio, cloro e oxigênio nas três amostras. Na composição PANI-HCL/K (100:40) há também a presença de picos referentes aos elementos silício e alumínio.

A Tabela 22 mostra os resultados quantitativos dos elementos presentes e a razão cloro/nitrogênio nas superfícies das amostras analisadas.

Tabela 22 – Composição superficial das amostras analisadas.

Elemento	PANI-HCl Peso at. (%)	PANI-HCL/K(100:20) Peso at. (%)	PANI-HCL/K(100:40) Peso at. (%)	PANI-HCl (teórica) 50 % Peso at. (%)
C 1s	77,794	77,163	54,760	80,0
N 1 s	10,324	11,758	8,037	13,3
O 1s	6,257	5,136	13,412	—
Cl 2p	5,625	5,943	3,986	6,6
Si 2p1/2	—	—	11,532	—
Al 2p	—	—	8,273	—
Cl/N	0,54	0,50	0,50	0,50

Os valores atômicos percentuais referentes ao elemento carbono na PANI-HCl e na PANI-HCL/K (100:20) são bem próximos e ligeiramente menores do que o valor teórico para a PANI-HCl com grau de oxidação de 0,50.

Para a composição PANI-HCL/K (100:40) este valor é bem menor do que o valor teórico. Comportamento similar foi observado também para o nitrogênio e o cloro.

Na composição com maior porcentagem de caulinita há a presença dos elementos alumínio e silício, corroborando os resultados encontrados por energia dispersiva de raios-X (EDS).

A razão cloro/nitrogênio para as três composições está de acordo com o valor teórico (0,50) [25]. Esta razão pode ser convenientemente utilizada como uma medida do grau de dopagem e indicativo de que as três composições estão com o grau de dopagem desejado (0,50).

A fim de obter informações quanto a forma em que o nitrogênio se encontra nas amostras fez-se a deconvolução nas três amostras . A Figura 104 mostra o espectro de XPS para a PANI-HCl, PANI-HCL/K (100:20) e PANI-HCL/K (100:40). O pico em 389,1 eV é atribuído ao N_{imina}; o pico em 399,5 eV ao N_{amina} e, em 400,8-402,5 eV são atribuídos aos nitrogênios carregados (N^+) [183-185].

Através dos espectros de XPS observa-se que a PANI-HCl possui maior área percentual referente ao nitrogênio carregado do que as demais composições e, à medida que aumenta a percentagem de caulinita na composição há um decréscimo desta área, o que é um indicativo de que a composição com 40 % de argilomineral apresenta uma percentagem menor de espécies protonadas.

Desta forma, à medida que aumenta a percentagem de argilomineral há uma tendência para formação de espécies cromóforas diferentes da PANI-HCl. Sendo assim, o polímero quando obtido entre o espaçamento interlamelar apresentará propriedades eletrônicas diferenciadas [183-185].

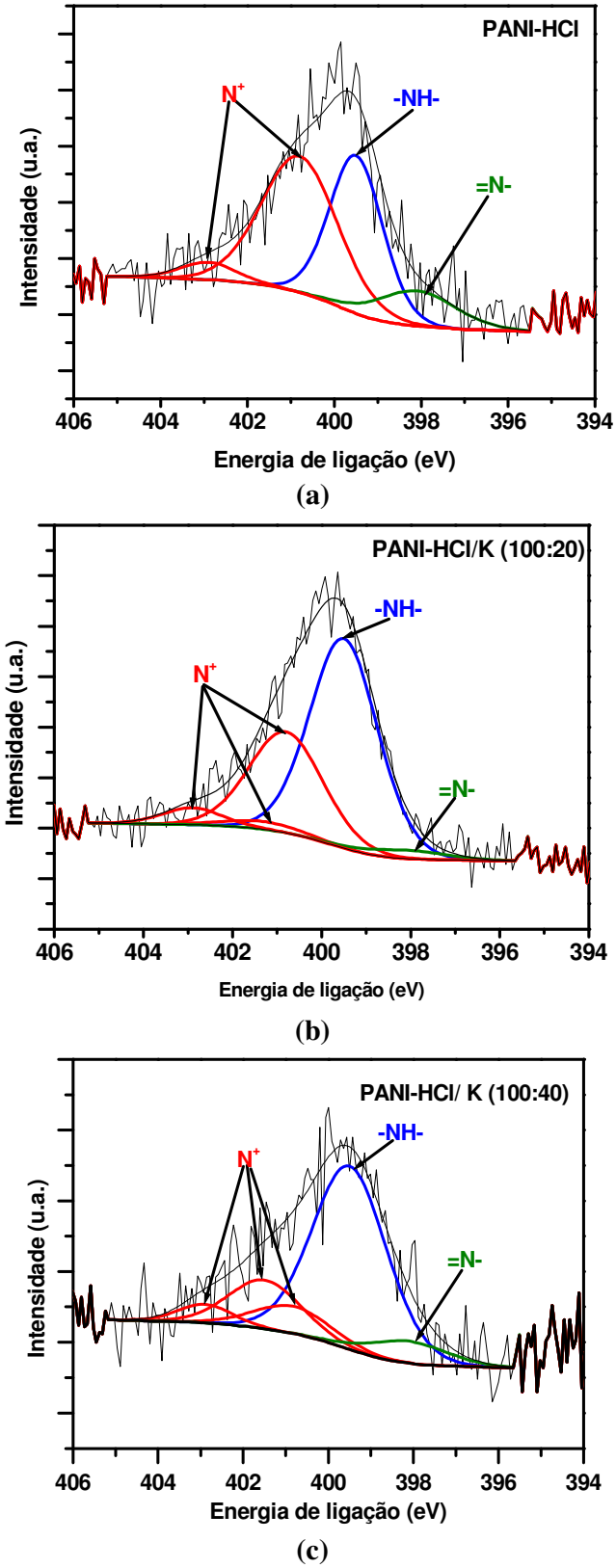


Figura 104 - Espectro de XPS (N1s) para: (a) PANI-HCl, (b) PANI-HCL/K(100:20) e (c) PANI-HCL/K (100:40).

A Tabela 23- mostra a porcentagem para as diversas formas do nitrogênio nas composições estudadas.

Tabela 23 –Formas do nitrogênio na PANI-HCl e nos nanocompósitos intercalados PANI-HCL/K(100:20) e PANI-HCL/K(100:40).

Amostra	**=N-**	**-NH-**	**-N^+-**
PANI-HCl	**11,43**	**39,78**	**51,21**
PANI-HCL/K(100:20)	**2,78**	**59,47**	**37,75**
PANI-HCL/K(100:40)	**7,64**	**62,4**	**29,96**

Nota-se que além do decréscimo da porcentagem de N^+ há o aumento da porcentagem –NH- com o aumento do teor de argilomineral na composição.

Q) MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

As propriedades dos polímeros condutores são dependentes de vários fatores como, por exemplo, da freqüência e da temperatura. Existem diversos modelos para correlacionar a permissividade a estas variáveis [186].

A Figura 105 mostra os resultados de condutividade elétrica, obtidos em diferentes freqüências (20 Hz a 1 MHz) para a PANI-HCl, a caulinita e os nanocompósitos intercalados.

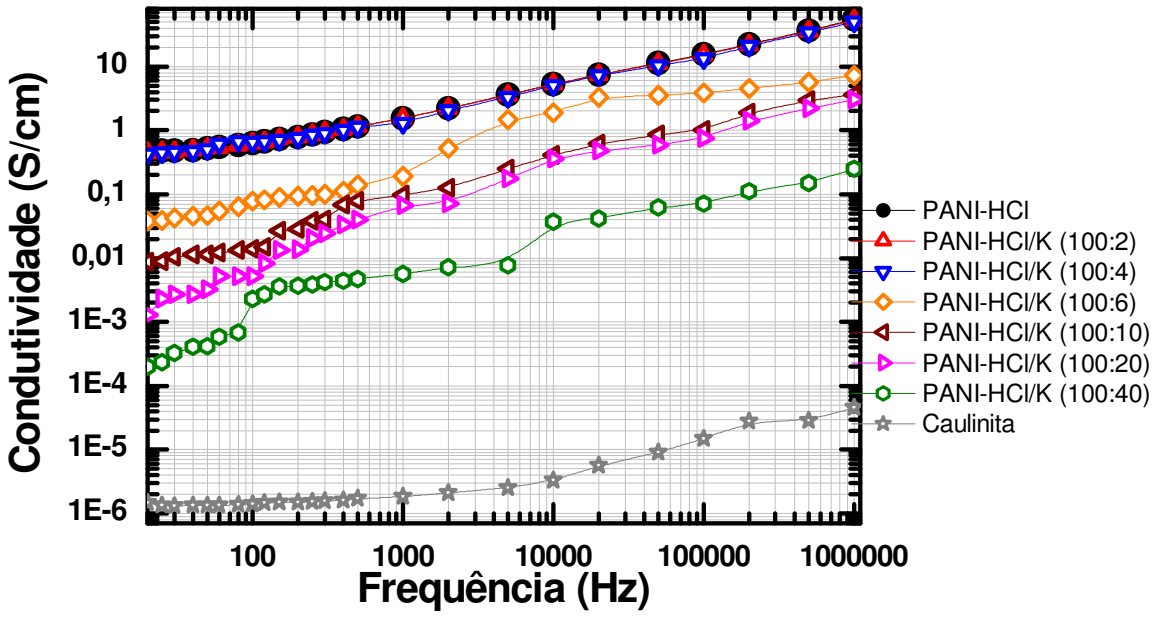


Figura 105 - Condutividade elétrica das composições estudadas entre 20 Hz e 1 MHz, para PANI-HCl, caulinita e nanocompósitos obtidos por intercalação.

Há um acréscimo da condutividade elétrica em função do aumento da freqüência.

Os mecanismos de condução envolvidos em sistemas desordenados são, em princípio, controlados por sítios onde os portadores de carga podem residir por um determinado tempo. Após esse tempo os portadores estimulados termicamente, saltam as barreiras de potencial até outro sítio. Esse processo ocorre continuamente no volume do polímero, preferencialmente na direção do campo elétrico aplicado gerando a corrente elétrica.

Em polímeros semicristalinos os portadores de carga podem se deslocar ao longo da molécula (condução intramolecular), saltar de uma molécula para outra (condução intermolecular) ou saltar entre regiões amorfas e cristalinas (condução interfacial) [187].

Em baixas freqüências (< 100 Hz), os portadores de carga alcançam rapidamente a região de interface e chegam a região amorfa onde o número de caminhos de condução é menor. Nesta situação, a maioria dos portadores de carga tem a sua mobilidade afetada

pelas barreiras de potenciais mais elevadas, responsáveis pelo baixo valor de condutividade elétrica.

Em altas freqüências, o portador de carga possui uma mobilidade maior nas regiões cristalinas contribuindo com a condutividade elétrica devido ao confinamento dos portadores de cargas móveis nessas regiões [188, 189].

Nos gráficos obtidos, observa-se que a PANI-HCl apresenta, na freqüência de 20 Hz, condutividade elétrica de 4,71 x 10^{-1} S/cm e 5,47 x 10^{-1} S/cm para 60 Hz. Estes valores são concordantes com os da literatura (10^{-1} -10^{-4} S/cm), para a polianilina dopada com HCl com esta razão oxidante/monômero [187-188]. Para a maior freqüência medida (1 MHz), este valor aumentou para 50,45 S/cm.

Para as composições PANI-HCl/K (100:2) e PANI-HCl/K (100:4) há um decréscimo do valor da condutividade elétrica quando comparada com o da PANI-HCl. Os valores para as freqüências de 20 e 60 Hz são de 4,5 x 10^{-1} S/cm e 5,39 x 10^{-1} S/cm para a primeira composição e, 4,30 x 10^{-1} S/cm e 4,91 x 10^{-1} S/cm, para a segunda.

Para pequenas incorporações de argilomineral nos nanocompósitos intercalados, a condutividade elétrica decresce, porém, é da mesma ordem de grandeza.

De maneira geral, com o aumento da percentagem de caulinita há um decréscimo da condutividade elétrica, pois, as partículas de caulinita não são condutoras.

A partir da composição PANI-HCl/K (100:6), os valores de condutividade elétrica começam a decrescer de forma significativa. A 20 Hz, o valor de condutividade elétrica se torna 3,88.10^{-2} S/cm, com diminuição de uma ordem de grandeza.

Os valores de condutividade elétrica dos nanocompósitos obtidos por mistura física são mostrados na Figura 106.

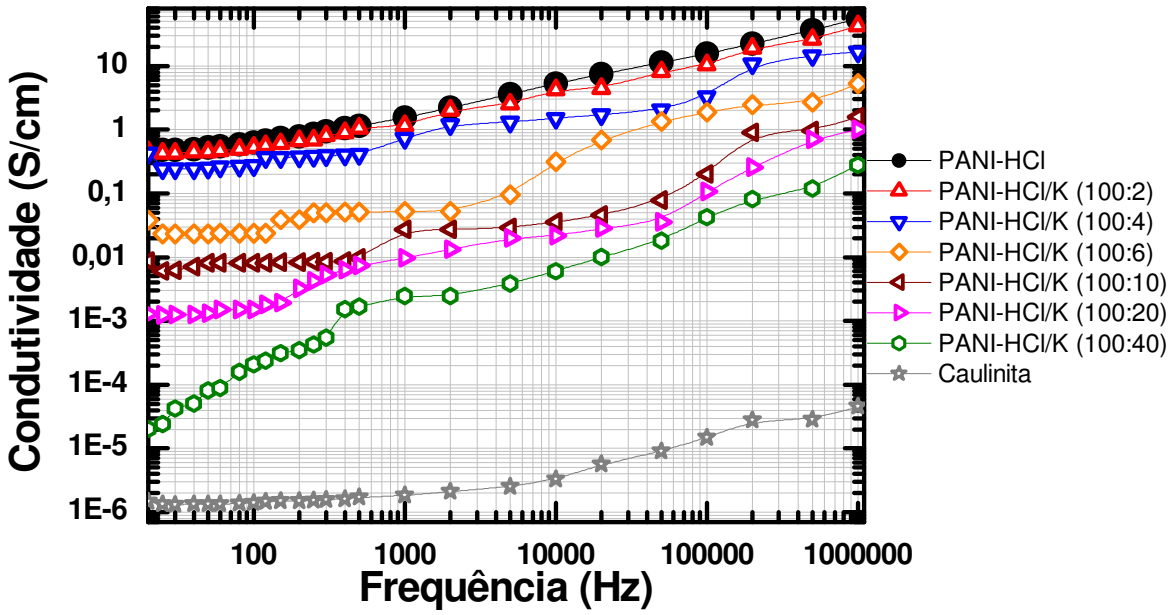


Figura 106 - Condutividade elétrica das composições estudadas, em diversas freqüências, da PANI-HCl, da caulinita e dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

De modo similar ao observado para os nanocompósitos intercalados, a condutividade elétrica aumenta em função da freqüência e diminui à medida que aumenta a percentagem de caulinita na amostra.

Para as composições com mesmo teor de argilomineral obtidas por métodos diferentes, a condutividade elétrica é menor para os nanocompósitos obtidos por mistura física.

Possivelmente, isto ocorre devido a algumas cadeias poliméricas estarem mais orientadas nos nanocompósitos intercalados, favorecendo o transporte eletrônico e, por conseguinte, aumentando a condutividade elétrica.

R) MEDIDAS DE ABSORÇÃO DE MICROONDAS

PERMISSIVIDADE REAL, PERMISSIVIDADE IMAGINÁRIA E FATOR DE DISSIPAÇÃO DIELÉTRICA

a) Nanocompósitos intercalados

A permissividade complexa de acordo com a Equação (24) é constituída pela contribuição da permissividade real (ε') e pela contribuição da permissividade imaginária (ε").

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (24)$$

A permissividade elétrica (ε) está relacionada com o armazenamento de energia (parte real da equação – permissividade real), também chamada de constante dielétrica do material; e com as perdas de energia (parte complexa – permissividade imaginária).

De forma mais simplificada pode-se assumir que os materiais dielétricos são capacitores colocados em paralelo com um resistor. Desta forma, estes materiais podem ser comparados a um circuito elétrico, onde o componente ε' está relacionado a um capacitor (armazenamento de energia) e o componente ε" está relacionado ao resistor (dissipação de energia) [190-193].

Um material com alto valor de perda dielétrica não estoca energia efetivamente; sendo assim, uma determinada quantidade será convertida em energia térmica no material. Desta forma, materiais que possuem alto valor deste parâmetro absorvem grande quantidade de energia em vez de estocá-las. Esta energia (absorvida) é dissipada por diversos mecanismos [190,194].

A Figura 107 apresenta a permissividade complexa para a PANI-HCl, caulinita e para as composições PANI-HCL/K (100:2), PANI-HCL/K (100:4), PANI-HCL/K (100:6) e PANI-HCL/K (100:10) dos nanocompósitos obtidos por intercalação, tendo sido utilizado o Método NRW para obtenção dos dados experimentais.

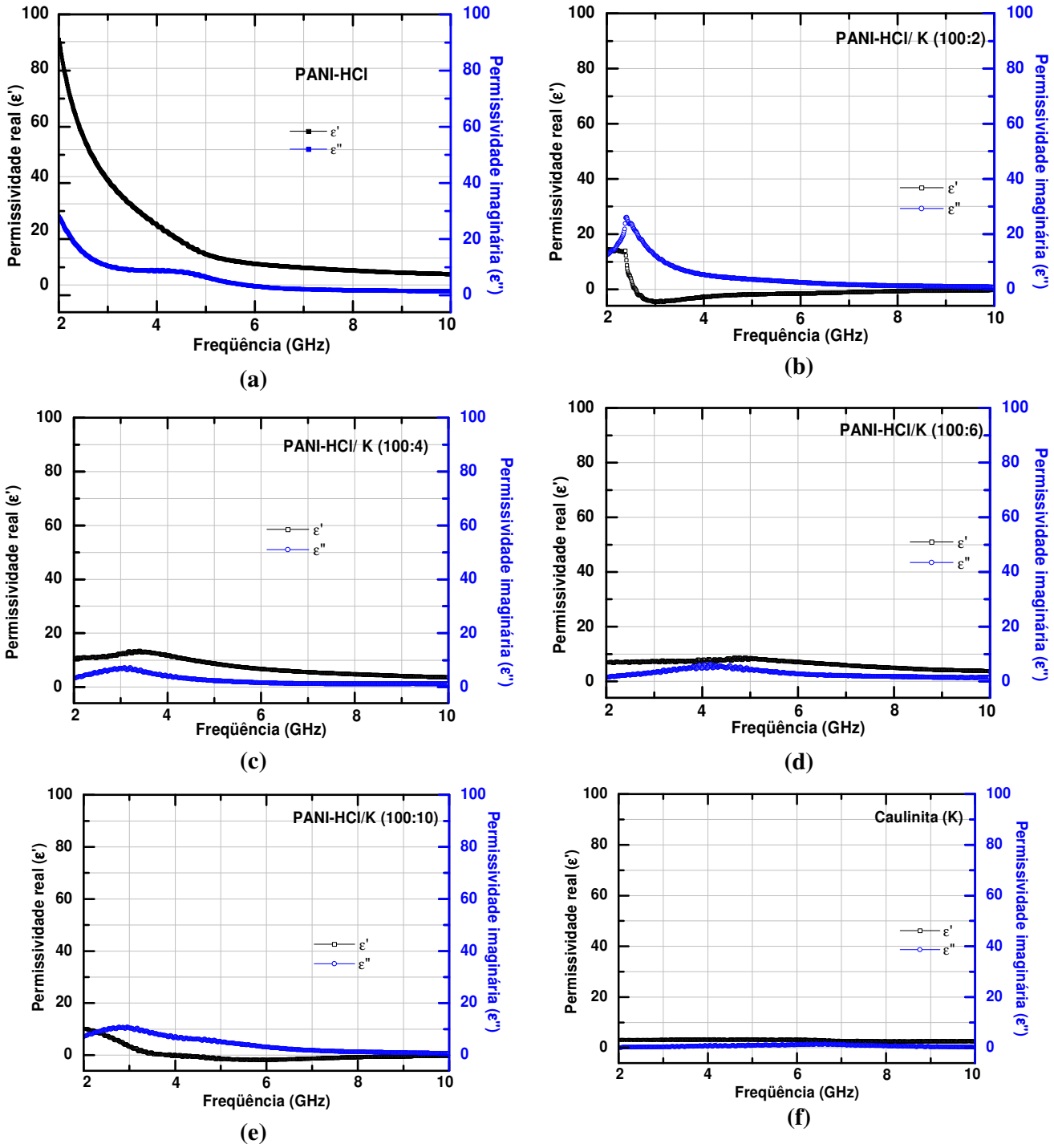


Figura 107 – Permissividade real e imaginária para: (a) PANI-HCl (b), PANI-HCL/K (100:2), PANI-HCL/K (100:4), PANI-HCL/K (100:6), PANI-HCL/K (100:10), dos nanocompósitos obtidos por intercalação

A fim de comparar os valores de permissividade real e imaginária das composições estudadas, foram plotados gráficos de permissividade real contendo todas as

composições e gráficos de permissividade imaginária em função da freqüência para todas todas as composições.

A Figura 108 mostra as curvas de permissividade real e imaginária para a PANI-HCl, caulinita e as composições PANI-HCl/K (100:2), PANI-HCl/K (100:4), PANI-HCl/K (100:6) e PANI-HCl/K (100:10).

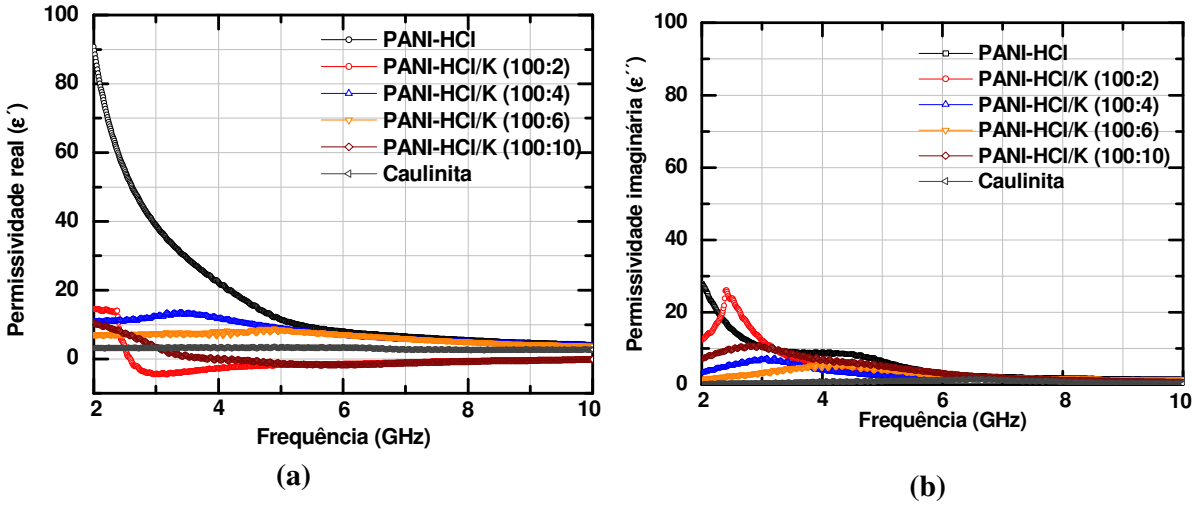


Figura 108 - (a) Permissividade real e (b) permissividade imaginária para as composições obtidas por intercalação.

Constata-se que entre 2,0 e 4,0 GHz, os valores de permissividade real são superiores aos de permissividade imaginária para todas as composições. Para a PANI-HCl, em 2,0 GHz o valor é de 92,51 e à medida que aumenta a freqüência até 4,0 GHz este valor decresce para 21,77.

A composição PANI-HCl/K (100:2) apresenta um valor máximo em 2,0 GHz decrescendo para -2,60 em 4,0 GHz. A composição PANI-HCL/K (100:4) apresentou o maior valor 13,93 de permissividade real.

Entre 4,0 e 6,0 GHz, o valor permissividade real para PANI-HCl decresce para 8,37. Já composição PANI-HCL/K (100:4) assume valor de 7,35. Os valores para as demais composições permanecem praticamente constantes nesta faixa de freqüência.

Entre 6,0 e 10,0 GHz a variação da permissividade real não foi significativa para nenhuma das composições estudadas.

Na Figura 108–b, observa-se que a PANI-HCl apresenta o maior valor de permissividade imaginária (28,12) em 2,0 GHZ, e, à medida que aumenta a freqüência há um decréscimo do valor deste parâmetro, passando a 9,2 em 4,0 GHz. Para todas as composições, observa-se comportamento bastante similar nesta faixa de freqüência.

Todas as composições apresentaram valores inferiores a PANI-HCl, exceto a composição PANI-HCL/K (100:2) que apresentou valor de 26,40 em 2,43 GHz.

De 4,0 a 10,0 GHz nota-se um comportamento semelhante para todas as composições, há um decréscimo da permissividade imaginária com o aumento da freqüência.

Materiais que possuem alto valor de perda dielétrica podem ser avaliados quanto o fator de dissipação ou tangente de perda (tan δ), que representa a velocidade com que a energia eletromagnética é dissipada.

A Figura 109 apresenta o fator de dissipação dielétrica em função da freqüência para a PANI-HCl, caulinita e das composições PANI-HCl/K (100:2), PANI-HCl/K (100:4), PANI-HCl/K (100:6) e PANI-HCl/K (100:10) para os nanocompósitos obtidos por intercalação.

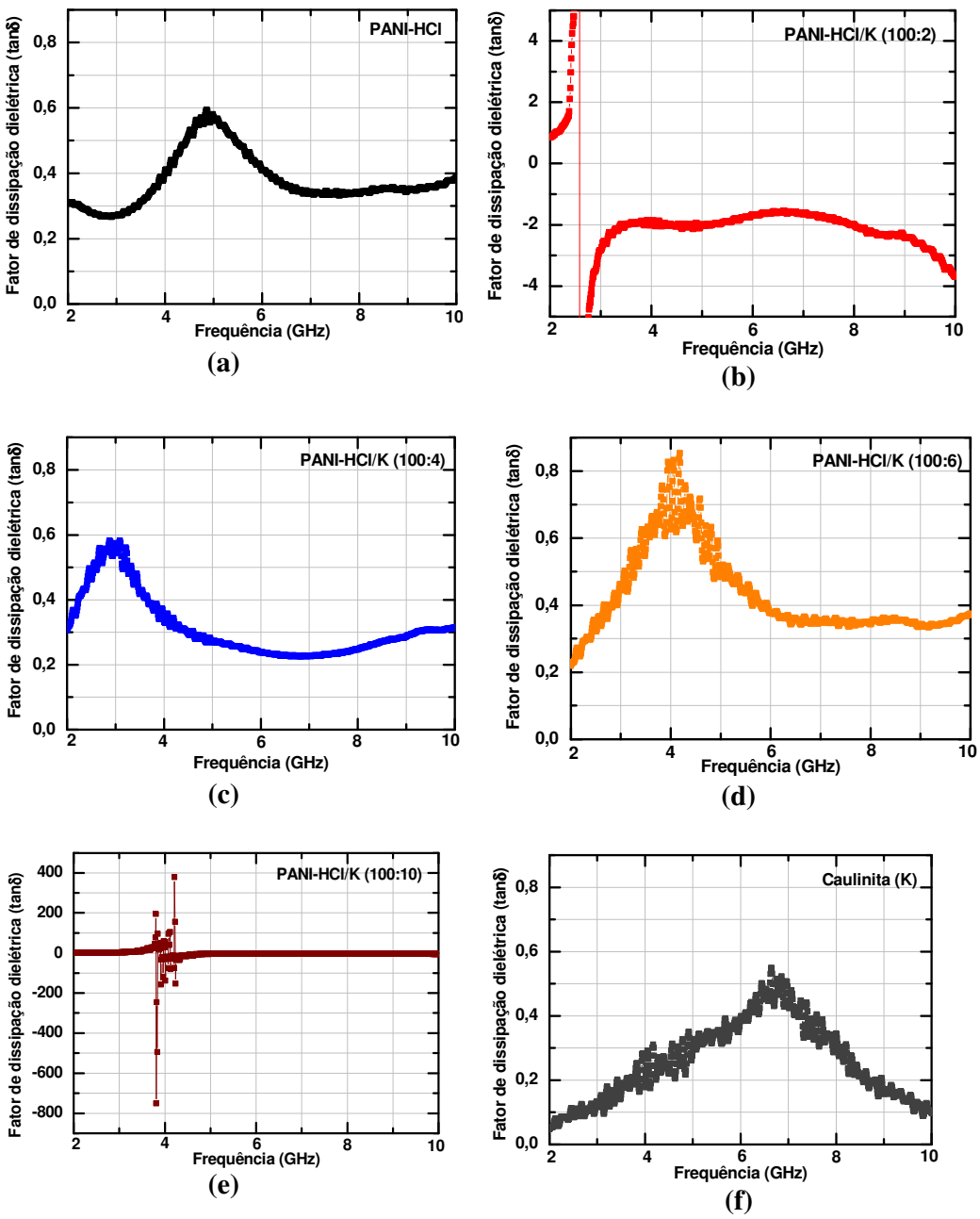


Figura 109 - Fator de dissipação dielétrica- (a) PANI-HCl, para os nanocompósitos obtidos por intercalação das composições: (b) PANI-HCL/K (100:2), (d) PANI-HCL/K (100:4), (d) PANI-HCL/K (100:6), (e) PANI-HCL/K (100:10) e (f) caulinita.

A PANI-HCl apresenta fator de dissipação dielétrica (tan δ) máximo em 5,0 GHz, a composição PANI-HCL/K (100:2) em 2,6 GHz, PANI-HCL/K (100:4) em 3,0 GHz, PANI-HCL/K (100:6) em 4,3 GHz, e PANI-HCL/K (100:10) em 4,3 GHz. O argilomineral apresenta maior valor para tan δ em 6,8 GHz.

b) Nanocompósitos obtidos por mistura física

A Figura 110 mostra os valores de permissividade complexa para todas as composições obtidas por mistura física.

Com exceção da composição PANI-HCL/K (100:40), a permissividade real é maior do que a permissividade imaginária em toda a faixa de freqüência estudada.

Inicialmente, há um aumento tanto da permissividade real quanto da permissividade imaginária chegando a um valor máximo e em seguida decrescendo com o aumento da freqüência.

A composição PANI-HCl/K (100:40) apresenta comportamento inverso das demais composições. A permissividade real é menor do que a permissividade imaginária, de 2,2 a 10,0 GHz praticamente toda a faixa de freqüência avaliada.

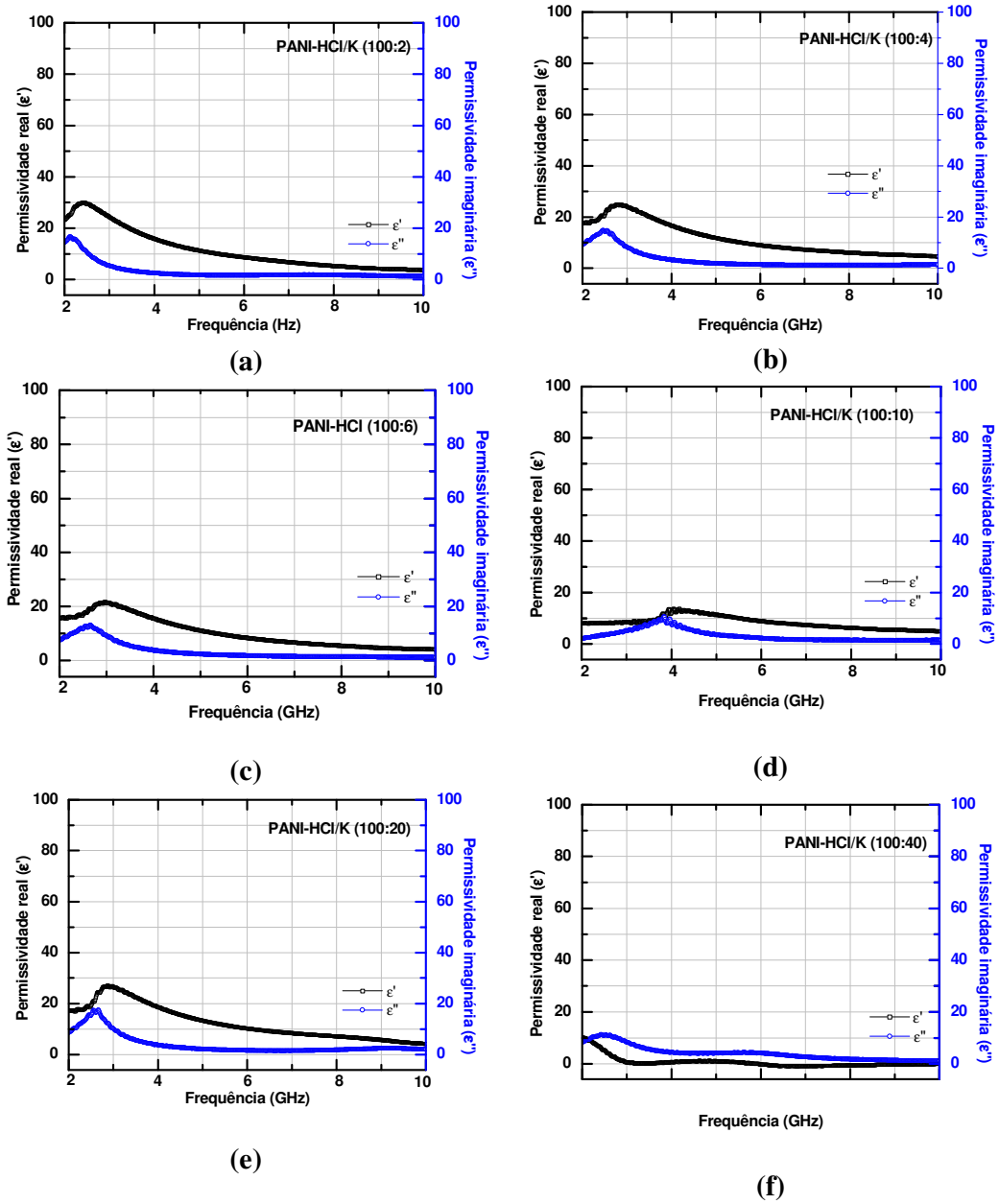
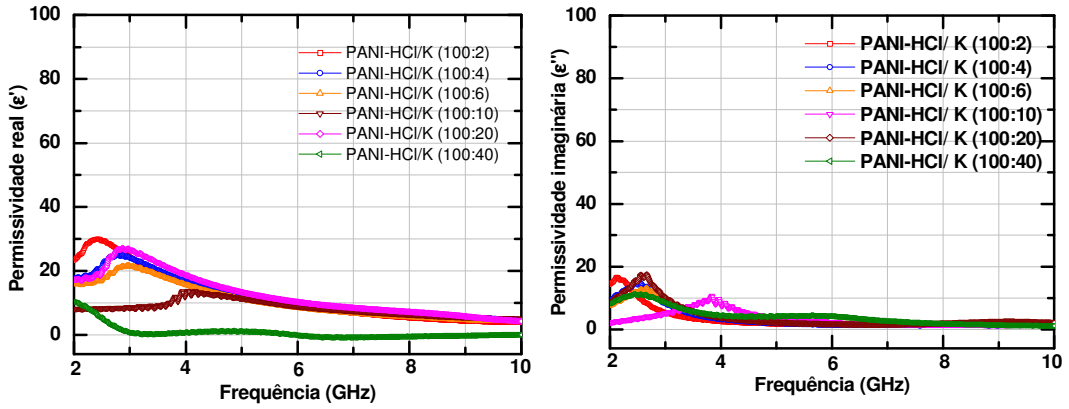


Figura 110 – Permissividade real e imaginária para os nanocompósitos obtidos por mistura física: (a) (100:2), (b) (100:4), (c) (100:6), (d) (100:10), (e) (100:20) e (100:40).

A Figura 111 mostra as curvas de permissividade real em função da freqüência para todas as composições e as curvas de permissividade imaginária para todas as composições.



(a) **(b)**

Figura 111 - (a) Permissividade real e (b) permissividade imaginária para as composições estudadas dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

Observa-se que a composição PANI-HCl/K (100:2), Figura 111 (a), apresenta maior valor de permissividade real em 2,42 GHz, superior inclusive às demais composições.

Para a composição PANI-HCl/K (100:4), o valor máximo deste parâmetro é de 25,60 em 2,79 GHz. Para a composição com 6 % de caulinita, o valor máximo é de 21,85 em 2,99 GHz.

A composição com 10 % de caulinita apresenta o máximo em 4,09 GHz com valor de 14,54 e, para 20% este é 27,14 em 2,90 GHz.

A composição PANI-HCl/K (100:40) apresenta um máximo de permissividade real em 2,0 GHz de 10,48 e com o aumento da freqüência decresce para valores próximos a zero.

As amostras obtidas por mistura física, Figura 111 (b), apresentam comportamento semelhante para todas as composições para a variação da permissividade imaginária em função da freqüência. Inicialmente, há um aumento do valor deste parâmetro chegando a um valor máximo e em seguida, um decréscimo.

Os valores máximos com as respectivas freqüências são: 17,06 – 2,16 GHz, 15,02 – 2,54 GHz, 12,73 – 2,63 GHz, 10,48 – 3,84 GHz, 18,04 – 2,60 GHz e 11,47 – 2,58 GHz,

para as composições PANI-HCl/K (100:2), PANI-HCl/K (100:4), PANI-HCl/K (100:6), PANI-HCl/K (100:10), PANI-HCl/K (100:20) e PANI-HCl/K (100:40), respectivamente.

A Figura 112 apresenta o fator de dissipação dielétrica em função da freqüência para todas as composições dos nanocompósitos obtidos por mistura física.

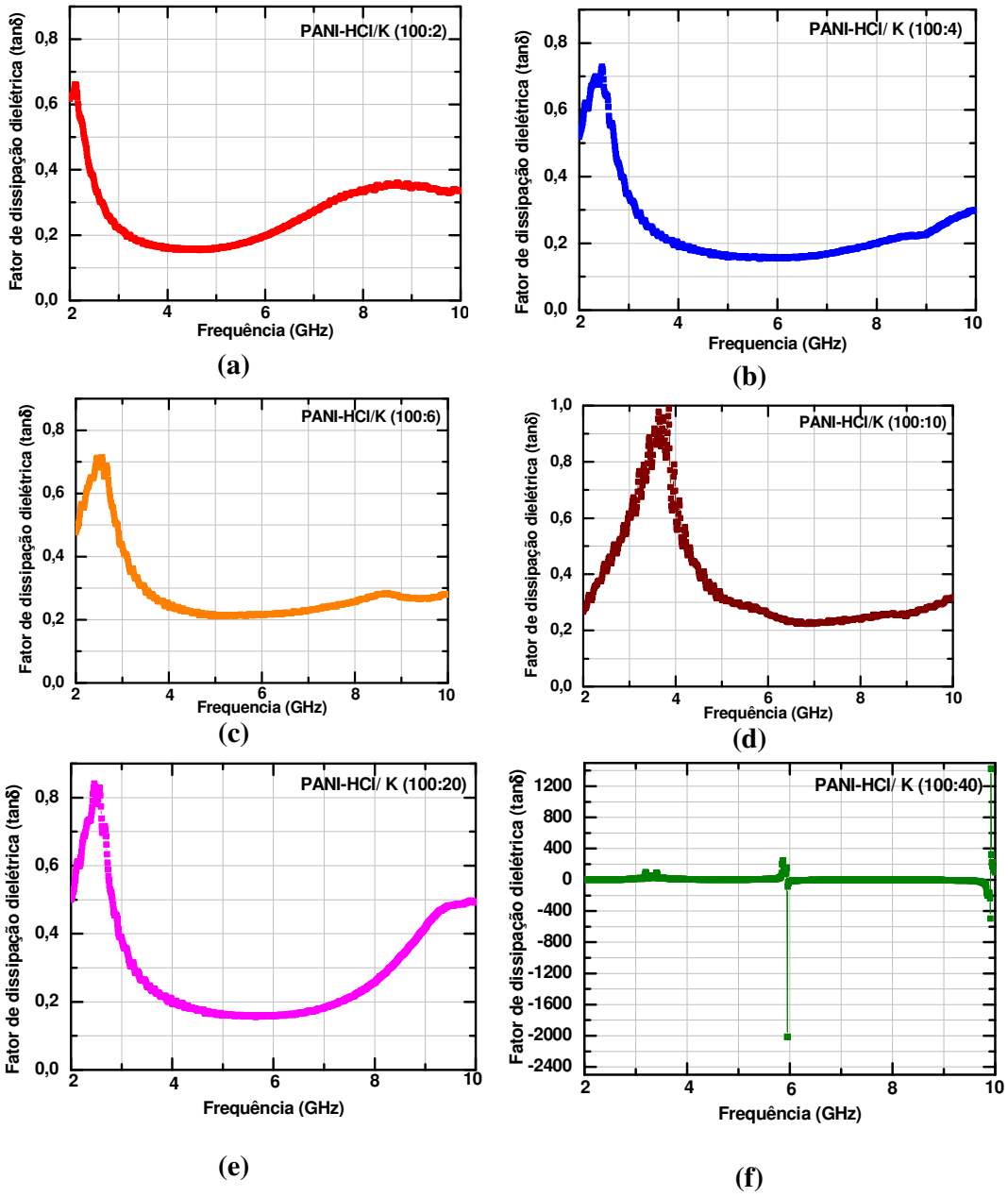


Figura 112 - Fator de dissipação dielétrica para os nanocompósitos obtidos por mistura física: (a) PANI-HCL/K (100:2), (b) PANI-HCL/K (100:4), (c) PANI-HCL/K (100:6), (d) PANI-HCL/K (100:10), (e) PANI-HCL/K (100:20) e (f) PANI-HCL/K (100:40).

A Figura 113 apresenta as curvas de permissividade real e imaginária para a PANI-HCl, caulinita e os nanocompósitos obtidos por intercalação e mistura física.

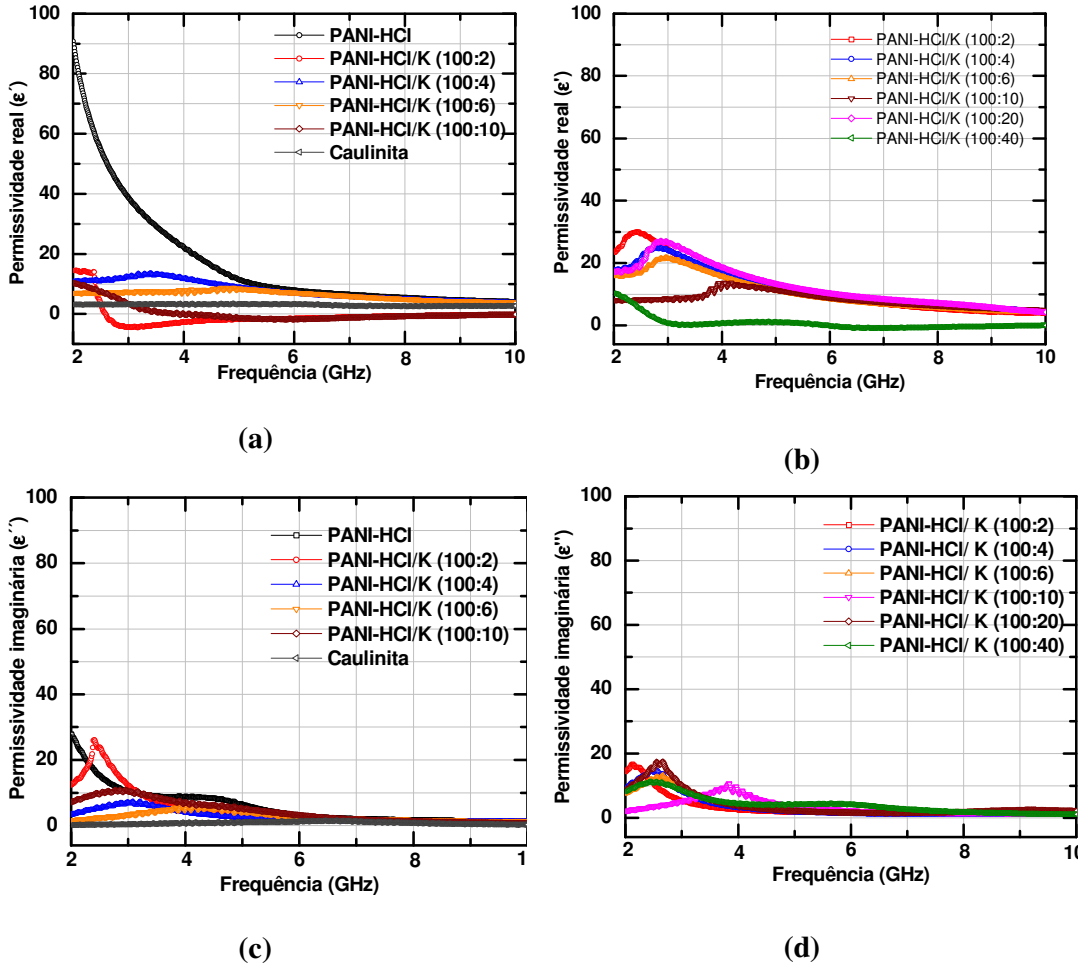


Figura 113 - Permissividade real e imaginária: (a) e (b) para os nanocompósitos obtidos por intercalação; (c) e (d) para os nanocompósitos obtidos por mistura física.

Comparando-se as Figuras 113 (a) e (c), observa-se que as composições PANI-HCL/K (100:2), PANI-HCL/K (100:4), PANI-HCL/K (100:6) e PANI-HCL/K (100:10) obtidas por mistura física apresentam maiores valores de permissividade real em toda a faixa de freqüência avaliada.

A partir das Figuras 113 (b) e (d) observa-se que a composição com 2 % de argilomineral obtida por intercalação apresentou maiores valores de permissividade imaginária. As demais composições apresentaram maiores valores deste parâmetro, quando obtidas por mistura física.

A Figura 114 apresenta as curvas do fator de dissipação dielétrica (tanδ) em função da freqüência para as composições PANI-HCL/K (100:2), PANI-HCL/K (100:4), PANI-HCL/K (100:6), PANI-HCL/K (100:10) obtidas pelos dois métodos.

Para a composição PANI-HCL/K (100:2), observa-se que de 2,0 a 2,6 GHz o nanocompósito obtido por intercalação apresenta maiores valores de tanδ.

A composição com 4 % de caulinita apresenta comportamento semelhante para os dois métodos. Inicialmente há um aumento de tanδ, que chega a um máximo e, em seguida decresce com o aumento da freqüência.

Em 2,5 GHz o nanocompósito obtido por mistura física apresenta maior valor. A partir de aproximadamente 3,0 GHz, os valores de dos nanocompósitos obtidos por intercalação são maiores.

Para a composição PANI-HCL/K (100:6), observa-se que entre 2,0 e 3,0 GHz, os nanocompósitos obtidos por mistura física apresentam maiores valores de tanδ. A partir de 3,0 GHz, os valores são maiores para os obtidos por intercalação, apresentando um valor máximo em 4,2 GHz.

Para a composição PANI-HCL/K (100:10), observa-se um comportamento bem distinto entre os nanocompósitos obtidos pelos dois métodos. O obtido por mistura física apresenta um aumento do fator de dissipação dielétrica da freqüência de 2,0 até 3,8 GHz chegando a um valor de aproximadamente 1,0. A partir desta freqüência há um decaimento deste parâmetro chegando a 0,3. Diferentemente, para o nanocompósito obtido por intercalação a variação do fator de dissipação é bem pequena para toda a faixa de freqüência estudada.

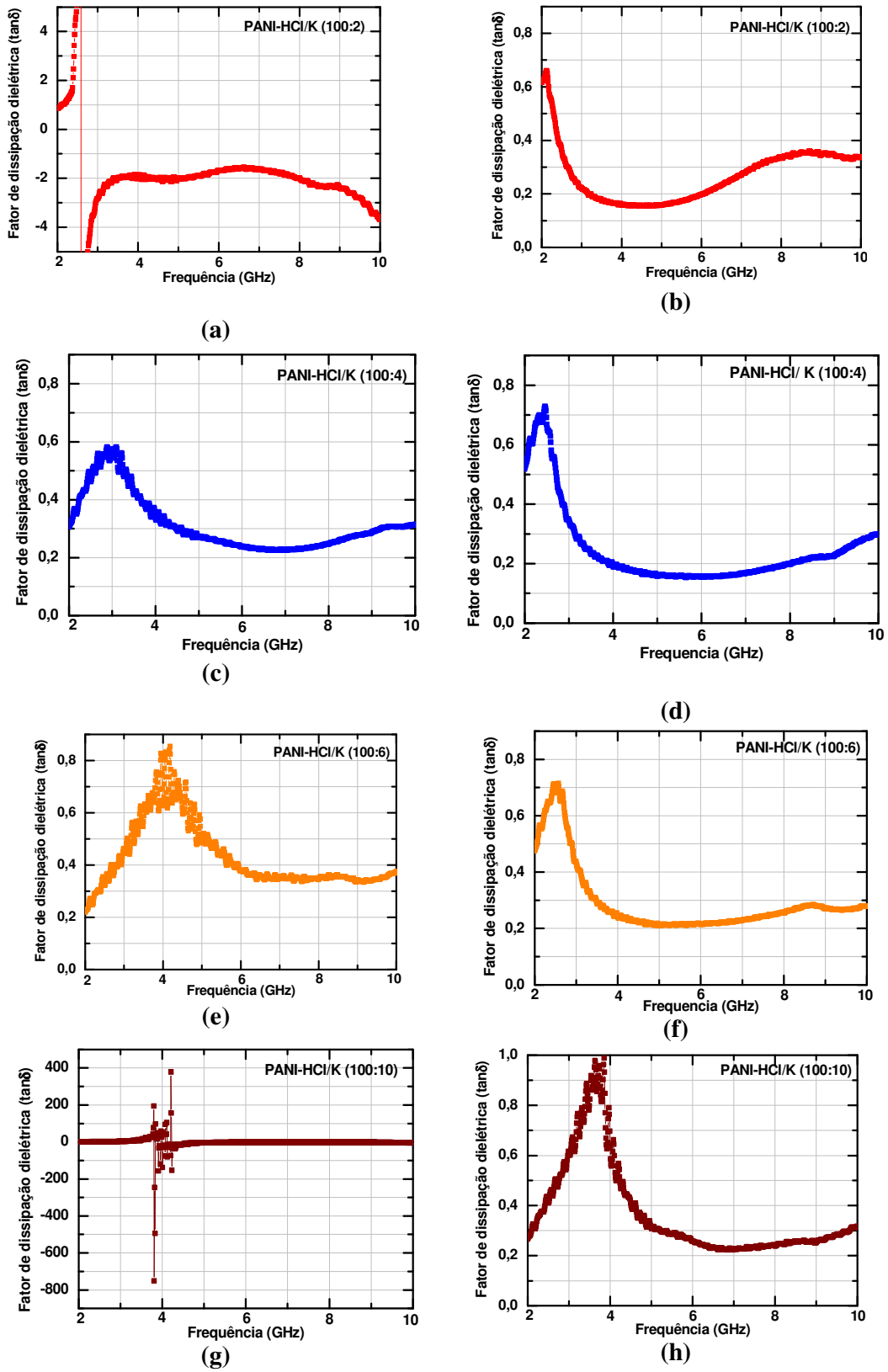


Figura 114 – Fator de dissipação dielétrica (tanδ) em função da freqüência para os nanocompósitos obtidos por: (a), (c), (e), (g) – intercalação; (b), (d), (f), (h) – mistura física.

REFLETIVIDADE NAS BANDAS S (2-4 GHz), C (4-8 GHz), X (8-12 GHz) PELO MÉTODO T/R PARA DIVERSAS ESPESSURAS DE ABSORVEDOR

Neste estudo, foram considerados candidatos a material absorvedor de microondas (RAM) aqueles que apresentaram no mínimo 90 % de absorção (refletividade ≤-10 dB).

Foram avaliados a polianilina, a caulinita e os nanocompósitos obtidos por intercalação e mistura física, considerando-se espessuras de 3,0 mm, 4,0 mm, 4,5 mm, 5,0 mm, 5,5 mm e 6,0 mm.

Não foi possível obter os corpos-de-prova (silicone:nanocompósito 50/50) para os nanocompósitos obtidos por intercalação PANI-HCl/K (100:20) e (100:40), portanto, estes resultados não puderam ser apresentados.

a) Nanocompósitos obtidos por intercalação

A Figura 115 apresenta os resultados de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por intercalação das composições (100:2), (100:4), (100:6) e (100:10), na faixa de freqüência de 2,0 a 10,0 GHz e espessura de 3,0 mm.

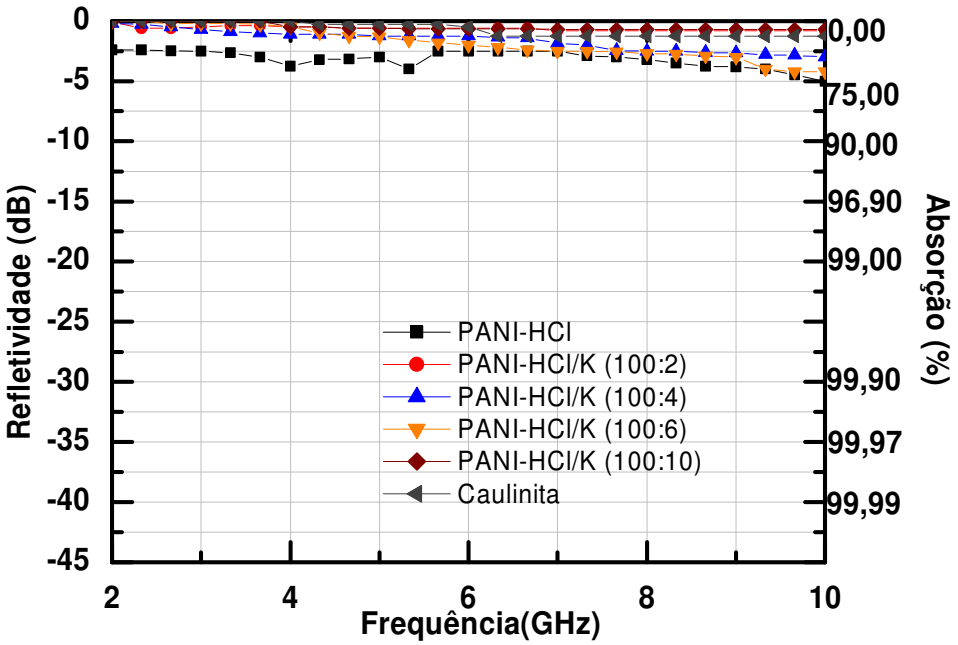


Figura 115 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por intercalação para as composições (100:2), (100:4), (100:6) e (100:10), com 3,0 mm de espessura.

Observa-se que a PANI-HCl apresentou maiores valores de absorção em toda a faixa de freqüência avaliada, entretanto estes valores são considerados baixos. O maior valor encontrado foi de aproximadamente 75,0 % de absorção.

A Figura 116 mostra os resultados de refletividade da PANI-HCl, caulinita e dos nanocompósitos obtidos por intercalação com 4,0 mm de espessura.

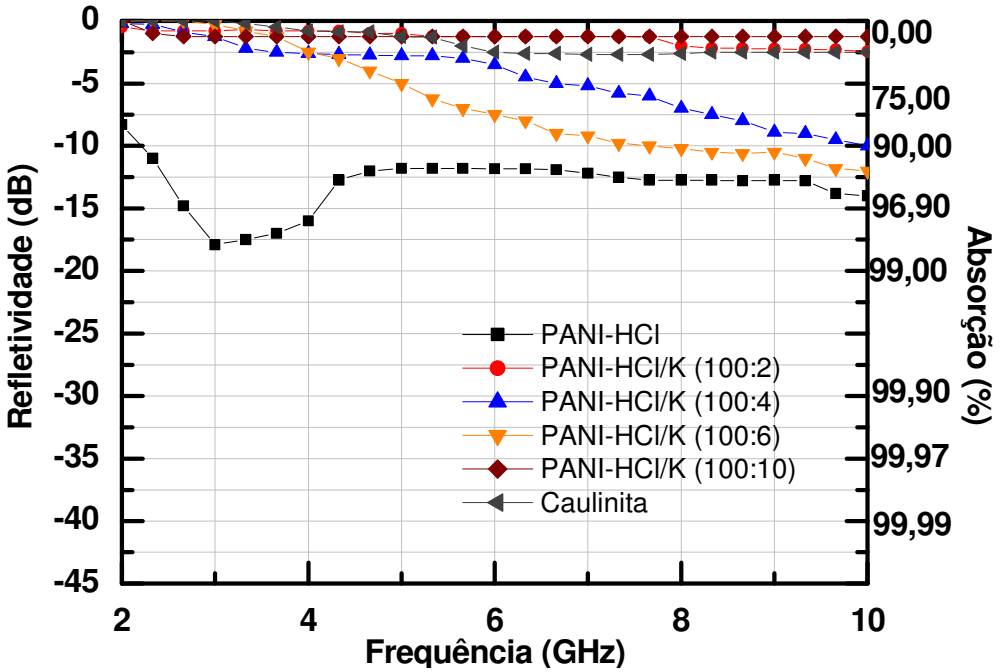


Figura 116 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por intercalação com as composições (100:2), (100:4), (100:6) e (100:10), com 4,0 mm de espessura.

Através das curvas de refletividade, observa-se que PANI-HCl absorve acima de 90% em toda a faixa de freqüência avaliada, mostrando um bom desmpenho como absorvedor de microondas. Na freqüência de 3,0 GHz, o polímero puro apresentou o maior valor de absorção (98 %). De 4,3 GHz a 10 GHz, a PANI-HCl apresentou aproximadamente 95 % de absorção, sendo portanto um bom candidato a absorvedor de microondas para as bandas S, C e X.

Para as composições PANI-HCl (100:4) e PANI-HCl (100:6), observa-se um comportamento semelhante. A partir de 4,0 GHz há um aumento da absorção com a freqüência. A composição PANI-HCl (100:4) apresentou o maior valor em 10,0 GHz,

aproximadamente 90% de absorção. Já a composição PANI-HCl (100:6), mostra-se um bom absorvedor de 7,5 a 10,0 GHz, absorvendo mais de 90% da radiação incidente.

A Figura 117 mostra as curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos intercalados: PANI-HCl/K (100:2), PANI-HCL/K (100:4), PANI-HCL/K (100:6) e PANI-HCL/K (100:10); com 4,5 mm de espessura.

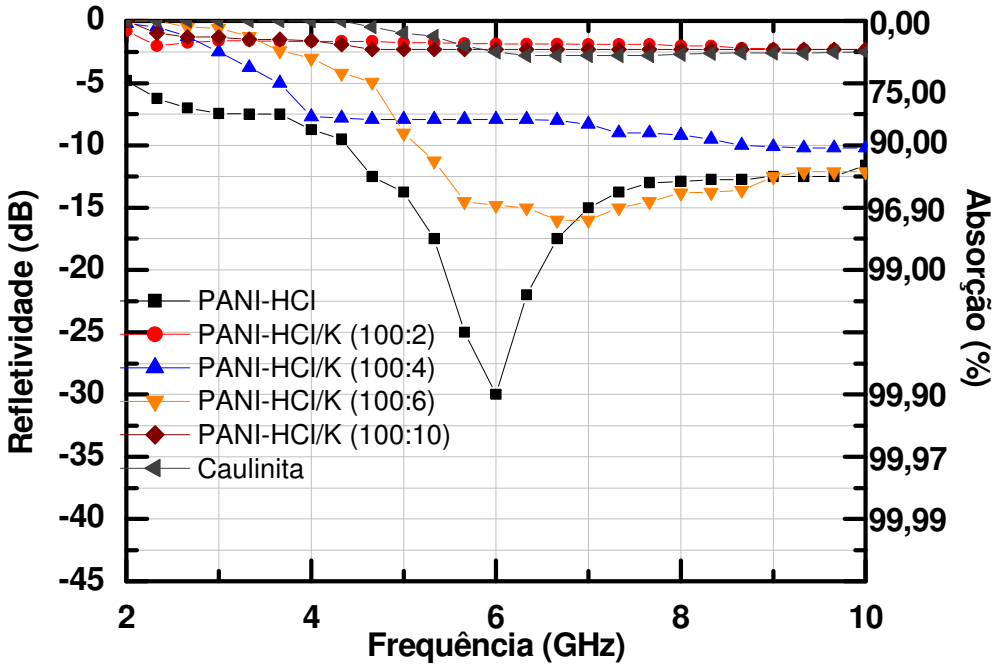


Figura 117 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por intercalação com as composições (100:2), (100:4), (100:6) e (100:10), com 4,5 mm de espessura.

Nesta espessura, a PANI-HCl apresenta-se como um bom absorvedor de microondas entre 4,3 e 10,0 GHz. Este material apresentou maior valor de absorção (99,90%) na freqüência de 6,0 GHz e, entre 7,0 e 10,0 GHz atingiu aproximadamente 95,0% de absorção. Logo, a PANI-HCl é um bom absorvedor de microondas para as bandas C e X, quando a espessura é de 4,5 mm.

Para a composição PANI-HCl/K (100:4), observa-se que com o aumento da freqüência há um aumento do valor de absorção e que em 10,0 GHz apresenta o maior valor, de aproximadamente 90,0% de absorção.

A composição PANI-HCL/K (100:6), entre 5,2 e 10,0 GHz, apresenta-se como bom absorvedor de microondas, com um valor máximo em 7,0 GHz de aproximadamente 97% de absorção. De maneira similar à amostra de PANI-HCl, este nanocompósito apresenta-se como um bom absorvedor com 4,5 mm espessura, para as bandas C e X.

A Figura 118 mostra as curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos intercalados: PANI-HCL/K (100:2), PANI-HCL/K (100:4), PANI-HCL/K (100:6) e PANI-HCL/K (100:10) com 5,0 mm de espessura.

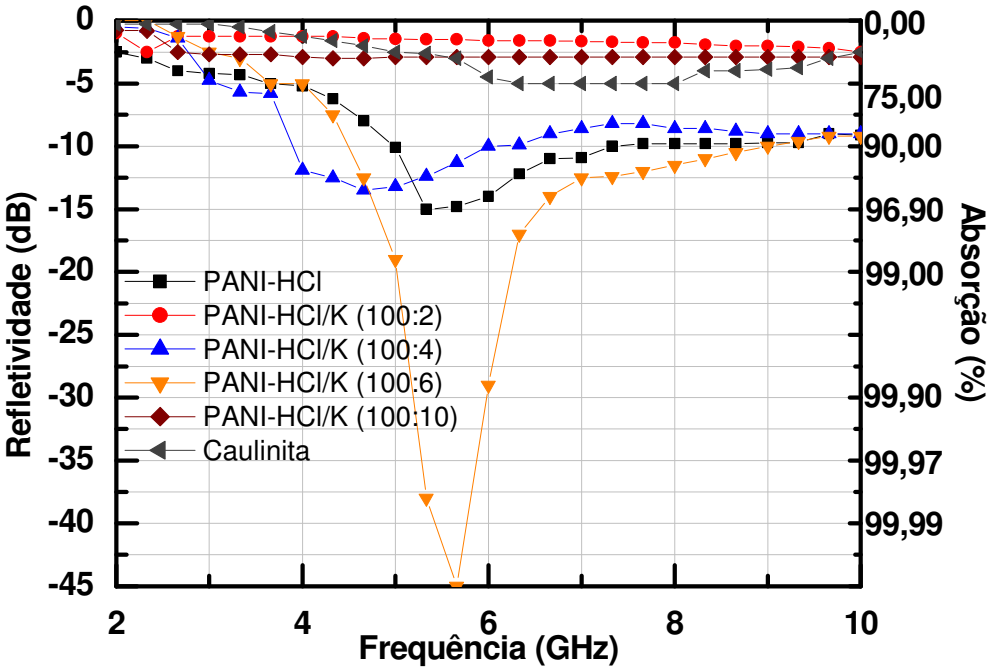


Figura 118 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por intercalação com as composições (100:2), (100:4), (100:6) e (100:10), com 5,0 mm de espessura.

Nesta espessura, a PANI-HCl apresenta-se como bom absorvedor de microondas entre 5,0 e 10,0 GHz, com um a valor máximo de 96,90% de absorção em 5,4 GHz. A composição PANI-HCL/K (100:4) apresenta-se com um bom absorvedor entre 3,8 e 6,4 GHz, com valor máximo de absorção de aproximadamente 95% em 4,8 GHz.

Dentre as composições estudadas com esta espessura, constata-se que a composição PANI-HCl/K (100:6) é um bom absorvedor de microondas entre 4,5 e 9,0 GHz

chegando a atingir 99,999% de absorção em 5,8 GHz. Desta forma, esta composição apresenta-se como um possível material a ser utilizado como RAM para as bandas C e X.

Para a espessura de 5,5 mm, dentre as composições estudadas a que apresentou maior valor de absorção (aproximadamente 99,98%) foi a composição PANI-HCl/K (100:4). Esta composição apresenta-se como um bom absorvedor entre 3,3 e 5,5 GHz, ou seja, na banda C.

A Figura 119 mostra as curvas de refletividade para as composições estudadas com 5,5 mm de espessura.

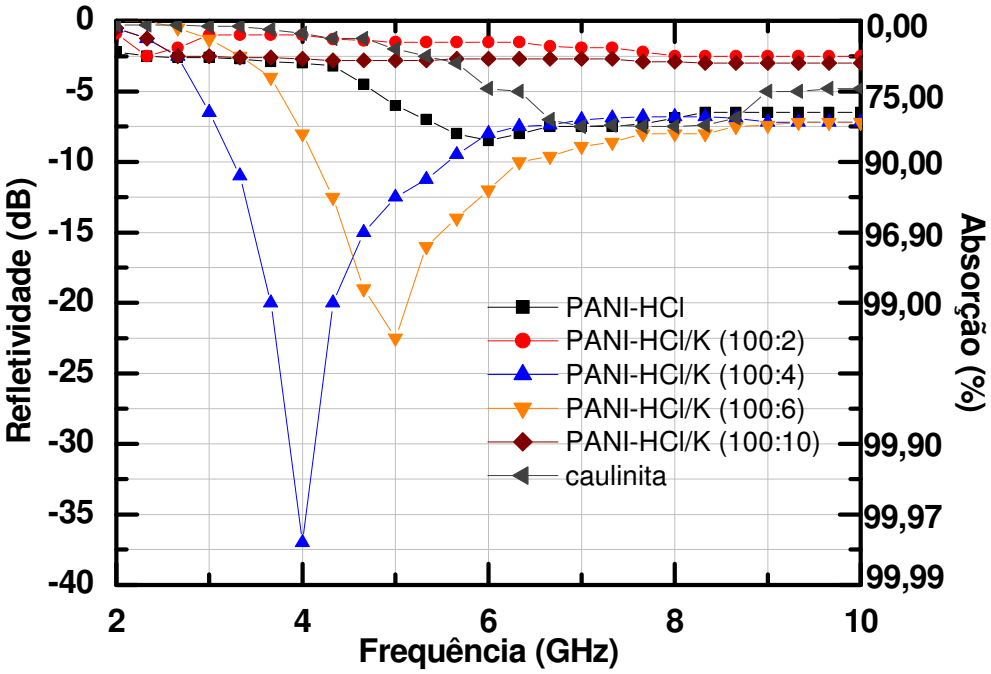


Figura 119 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por intercalação com as composições (100:2), (100:4), (100:6) e (100:10), com 5,5 mm de espessura.

Para a composição PANI-HCL/K (100:6), constata-se que é um bom absorvedor entre 4,2 e 6,5 GHz, com um valor máximo de absorção (superior a 99,0 %) em 5,0 GHz.

A Figura 120 mostra as curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos intercalados PANI-HCL/K (100:2), PANI-HCL/K (100:4), PANI-HCL/K (100:6) e PANI-HCL/K (100:10) com 6,0 mm de espessura.

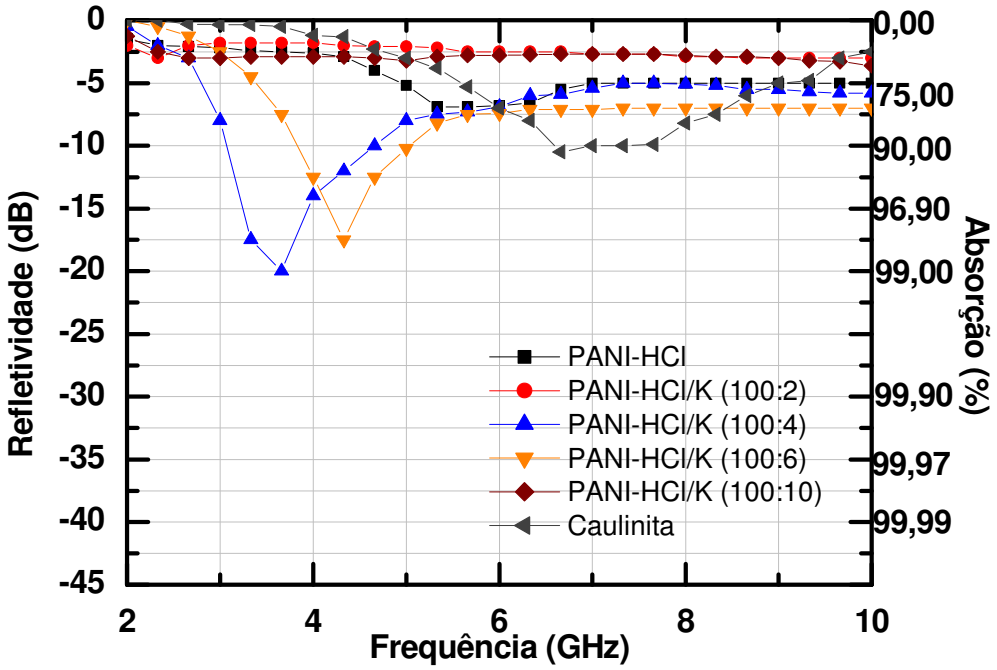


Figura 120 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por intercalação com as composições (100:2), (100:4), (100:6) e (100:10), com 6,0 mm de espessura.

Nota-se que a caulinita pura apresenta absorção de aproximadamente 90,0 % entre 6,6 e 7,7 GHz. Dentre as composições estudadas com esta espessura, a composição PANI-HCl/K (100:4) apresentou o maior valor de absorção (99,00%) em 3,8 GHz, mostrando-se um bom absorvedor entre 3,2 e 4,8 GHz.

Para a composição PANI-HCl/K (100:6), o maior valor de absorção encontra-se na freqüência de 4,4 GHz com aproximadamente 98 % de absorção e, mostrando-se um bom absorvedor entre 3,8 e 4,5 GHz.

b) Nanocompósitos obtidos por mistura física

A Figura 121 apresenta os resultados de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e nanocompósitos obtidos por mistura física com as composições : (100:2), (100:4), (100:6), (100:10), (100:20) e (100:40) na faixa de freqüência de 2,0 a 10,0 GHz e com 3,0 mm de espessura.

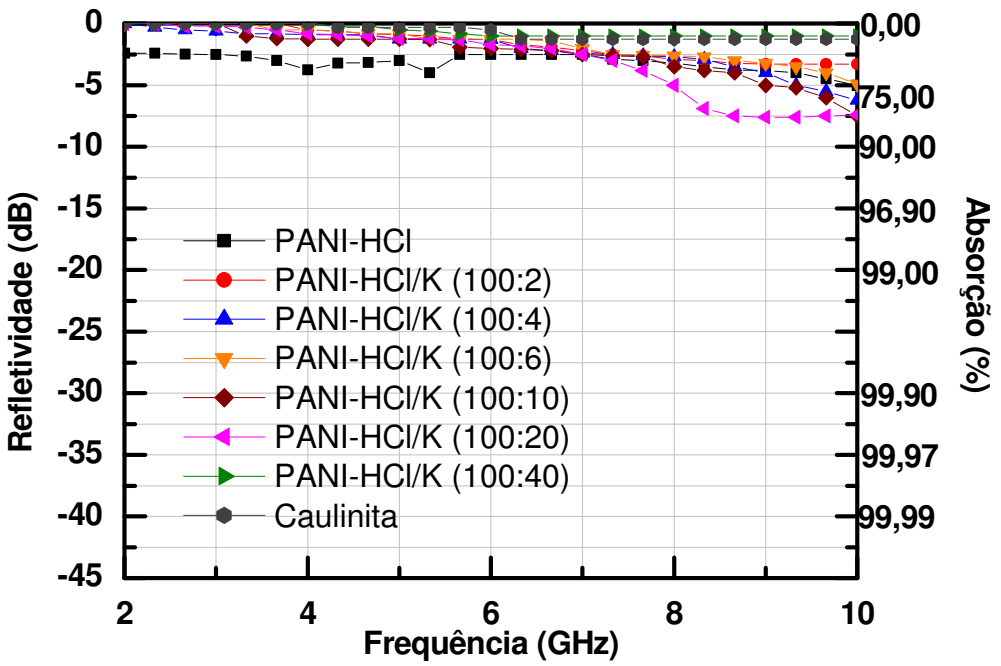


Figura 121 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por mistura física com as composições (100:2), (100:4), (100:6), (100:10), (100:20) e (100:40) com 3,0 mm de espessura.

Constata-se que nesta espessura todos os materiais apresentaram absorção de microondas inferior a 90,00% em toda a faixa de freqüência avaliada. A composição PANI-HCL/K (100:20) apresentou maior valor de absorção (aproximadamente 80 %), entre 8,3 e 10,0 GHz.

A Figura 122 apresenta os resultados de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por mistura física com composições (100:2), (100:4), (100:6), (100:10), (100:20) e (100:40) na faixa de freqüência de 2,0 a 10,0 GHz, com 4,0 mm de espessura.

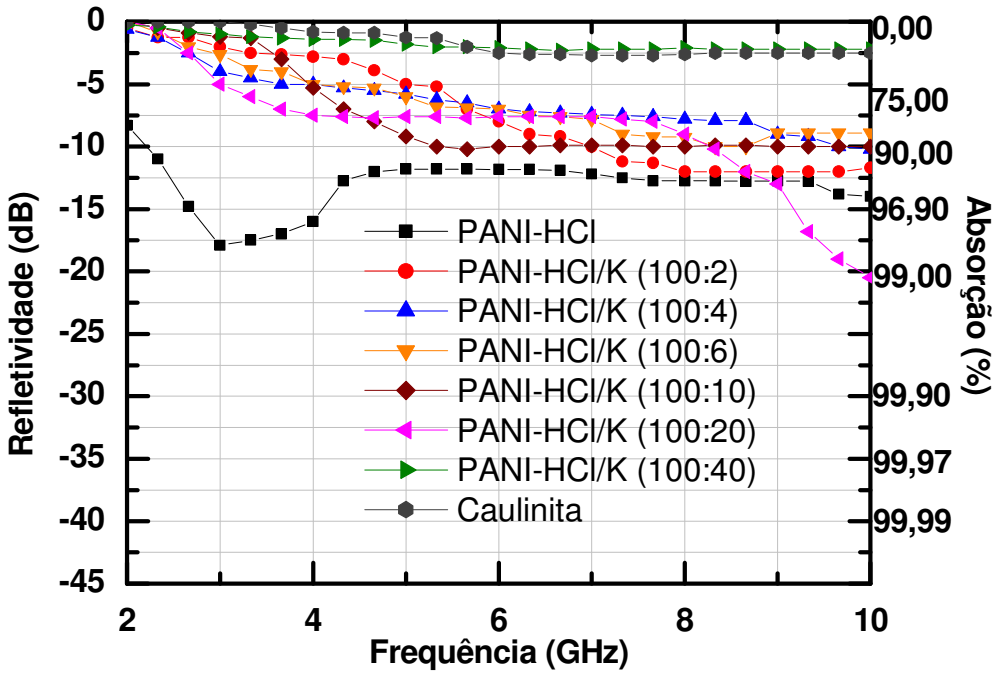


Figura 122 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por mistura física com as composições (100:2), (100:4), (100:6), (100:10), (100:20) e (100:40) com 4,0 mm de espessura.

Para todas as composições dos nanocompósitos obtidos por mistura física, exceto para a PANI-HCL/K (100:40), observa-se que à medida que aumenta a freqüência há um aumento da absorção.

A composição PANI-HCl/K (100:2) apresentou absorção de microondas superior a 90,0% entre 7,0 e 10,0 GHz. Para a composição PANI-HCL/K (100:4), entre 5,0 e 8,5 GHz, o valor de absorção foi de aproximadamente 80,0 % e, a partir desta freqüência os valores de absorção aumentam, chegando num valor máximo de 90,0 % em 10,0 GHz.

Para a composição PANI-HCl/K (100:6), observa-se um valor máximo de aproximadamente 85,0 % de absorção de microondas entre 7,3 e 10,0 GHz.

A composição com 10% de argilomineral, 100:10, apresenta absorção de 90,0% entre 5,3 e 10,0 GHz, mostrando-se um bom absorvedor nesta faixa de freqüência (bandas C e X).

Já para a composição PANI-HCL/K (100:20), entre 4,0 e 7,8 GHz, a absorção foi de aproximadamente 85,0 %. A partir de 7,8 GHz os valores de refletividade aumentam chegando ao valor máximo de 99,0% de absorção de microondas em 10,0 GHz. Para a composição com 40 % de caulinita, não foram observados valores de absorção significativos nesta espessura.

A Figura 123 apresenta as curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para todas as composições obtidas por mistura física com 4,5 mm de espessura.

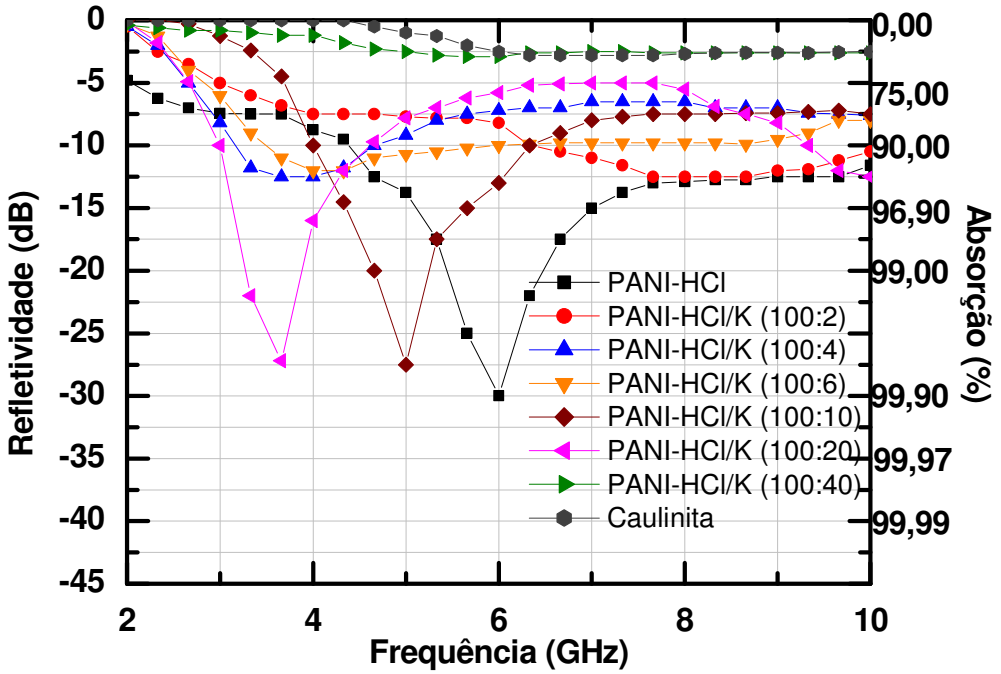


Figura 123 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por mistura física com as composições (100:2), (100:4), (100:6), (100:10), (100:20) e (100:40) com 4,5 mm de espessura.

Nesta espessura, para a composição PANI-HCl/K (100:2) observa-se que entre 2,0 e 4,0 GHz há um aumento da absorção, chegando a 80,0%. A partir desta freqüência, o valor de refletividade permanece constante até 6,0 GHz. De 6,0 a 8,0 GHz, há um aumento de absorção de microondas, com o valor máximo de aproximadamente 95,0%. Na faixa de 8,0 a 10GHz, o valor da absorção de microondas decresce para aproximadamente 93,0%.

Para a composição com 4% de argilomineral, constata-se que de 2,0 a 4,0 GHz há um aumento da absorção, chegando a aproximadamente 95,0%. A partir desta freqüência há um decréscimo, atingindo aproximadamente 87% em 10,0 GHz.

Para a composição PANI-HCL/K (100:6), o comportamento na faixa de 2,0 a 4,0 GHz foi bastante similar, chegando a aproximadamente 87% de absorção de microondas. A partir desta freqüência houve um pequeno decréscimo de absorção, com valor de aproximadamente 85% em 10,0 GHz.

Para o nanocompósito com 10% de caulinita, observa-se que entre 2,0 GHz e 4,0 GHz a absorção chega a 90,0%. Com o aumento da freqüência, há um acréscimo na absorção, que em 5,0 GHz atinge 99,80%. A partir desta freqüência a absorção decresce e em 6,3 GHz apresenta 90% de absorção de microondas. Desta forma, entre 4,0 GHz e 6,3 GHz, o nanocompósito 100:10 é um bom candidato a RAM. A partir desta freqüência, os valores de absorção diminuem até aproximadamente 87,0 % em 10,0 GHz.

Na composição PANI-HCL/K (100:20), entre 2,0 e 3,6 GHz, há um grande aumento na absorção atingindo 99,80% de absorção de microondas. Desta freqüência até 4,6 GHz há um decréscimo da absorção até 90%, caracterizando-se como um bom absorvedor nesta faixa de freqüência. De 4,6 GHz a 6,3 GHz, há um decréscimo de absorção tornando o valor de absorção de aproximadamente 70,0%. Este valor permanece constante até 7,6 GHz e posteriormente aumenta, chegando a aproximadamente 95,0 % de absorção de microondas em 10,0 GHz.

A composição com 40 % de caulinita apresentou absorção inferior a 50,0 % em toda a faixa de freqüência avaliada (2,0-10,0 GHz).

A Figura 124 apresenta as curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para todas as composições dos nanocompósitos obtidos por mistura física, com 5,0 mm de espessura.

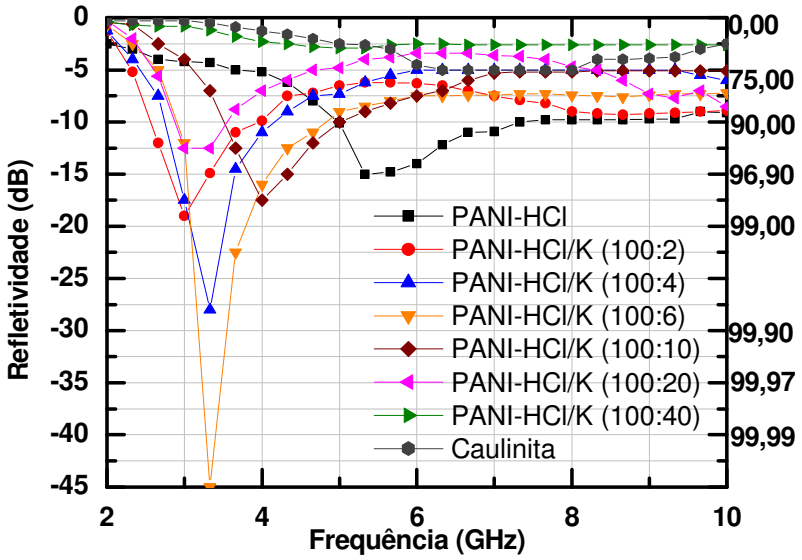


Figura 124 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por mistura física com as composições (100:2), (100:4), (100:6), (100:10), (100:20) e (100:40) com 5,0 mm de espessura.

Nesta espessura (5,0 mm), observa-se que a composição PANI-HCL/K (100:2) apresenta um aumento de absorção até 3,0 GHz atingindo um valor de aproximadamente 98,0%. Desta freqüência até 4,0 GHz, a absorção decresce para 90 %, mostrando-se um bom absorvedor. Entre 4,0 GHz e 6,0 GHz, o valor passa a ser de aproximadamente 80,0%. Posteriormente, este valor aumenta passando para aproximadamente 89,0 %.

O nanocompósito com 4% de argilomineral apresenta um aumento no valor de absorção chegando a aproximadamente 99,80 % de absorção em 3,4 GHz. Desta freqüência até 4,4 GHz, a absorção decresce até 90 % de absorção. Entre 4,4 GHz e 6,0 GHz há decréscimo para aproximadamente 60,0 % de absorção, que permanece constante até 9,4 GHz. Posteriormente, este valor aumenta para aproximadamente 75,0 % em 10,0 GHz.

Para a composição PANI-HCL/K (100:6), entre 2,0 e 3,4 GHz há um aumento da absorção de microondas para 99,999%. A partir desta freqüência, o valor de absorção decresce chegando a 90% em 5,9 GHz. Continua a decrescer com o aumento da

freqüência, tornando-se aproximadamente 85,0 % em 6,0 GHz, permanecendo constante até 10,0 GHz.

A composição com 10 % de caulinita apresenta um aumento de absorção de microondas entre 2,0 e 4,0 GHz, onde atinge aproximadamente 98,0 %. De 4,0 GHz a 5,0 GHz a absorção diminui para 90,0%. A partir desta freqüência, decresce para aproximadamente 60,0% em 7,0 GHz, permanecendo constante até 10,0 GHz.

A composição com 20 % de caulinita apresenta um valor máximo de absorção (95,0 %) entre 3,0 e 3,3 GHz. De 3,3 GHz a 6,0 GHz a absorção passa para aproximadamente 60,0 %, permanecendo constante até 7,0 GHz. O valor posteriormente aumenta, chegando a aproximadamente 87,0 %.

A composição com maior percentagem de argilomineral absorveu valores inferiores a 50,0 % para toda a faixa de freqüência analisada.

A Figura 125 mostra as curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para todas as composições dos nanocompósitos obtidos por mistura física com 5,5 mm de espessura.

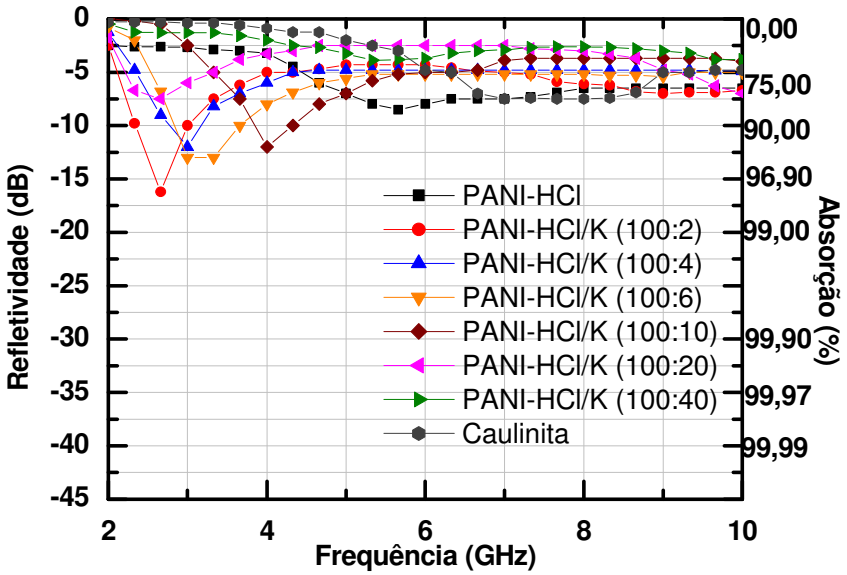


Figura 125 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por mistura física com as composições (100:2), (100:4), (100:6), (100:10), (100:20) e (100:40) com 5,5 mm de espessura.

A composição PANI-HCL/K (100:2) apresenta um valor máximo de absorção de aproximadamente 97,00 % em 2,6 GHz. A partir desta freqüência este valor decresce para 90,00 % de absorção em 3,0 GHz e continua decrescendo a aproximadamente 60,0% em 4,0 GHz. De 4,0 a 7,6 GHz a absorção permanece constante neste valor. A partir desta freqüência há um aumento para aproximadamente 80 % de absorção em 10,0 GHz.

Na composição com 4% de caulinita, o valor máximo de absorção é de aproximadamente 95,0 % em 3,0 e 3,3 GHz. A partir desta freqüência, o valor decresce para aproximadamente 75,0% em 10,0 GHz.

Já a composição PANI-HCL/K (100:6) apresenta maior valor em 3,0 GHz (aproximadamente 94,0% de absorção de microondas) e depois, decresce com o aumento da freqüência, chegando a aproximadamente 70,0% em 10,0 GHz.

Os nanocompósitos com 10 % de caulinita apresentaram absorção máxima de aproximadamente 95,0% em 4,0 GHz e, à media que aumenta a freqüência há uma diminuição da absorção para aproximadamente 50,0% em 10,0 GHz.

Com 20% de caulinita, o máximo de absorção (75,0%) ocorre em 2,6 GHz permanecendo constante até 7,5 GHz. A partir desta freqüência, a absorção aumenta chegando a 75,0% em 10,0 GHz.

Para os nanocompósitos com 40% de caulinita, a absorção não ultrapassa 60,0 % para toda a faixa de freqüência analisada.

A Figura 126 mostra as curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para todas as composições dos nanocompósitos obtidos por mistura física com 6,0 mm de espessura.

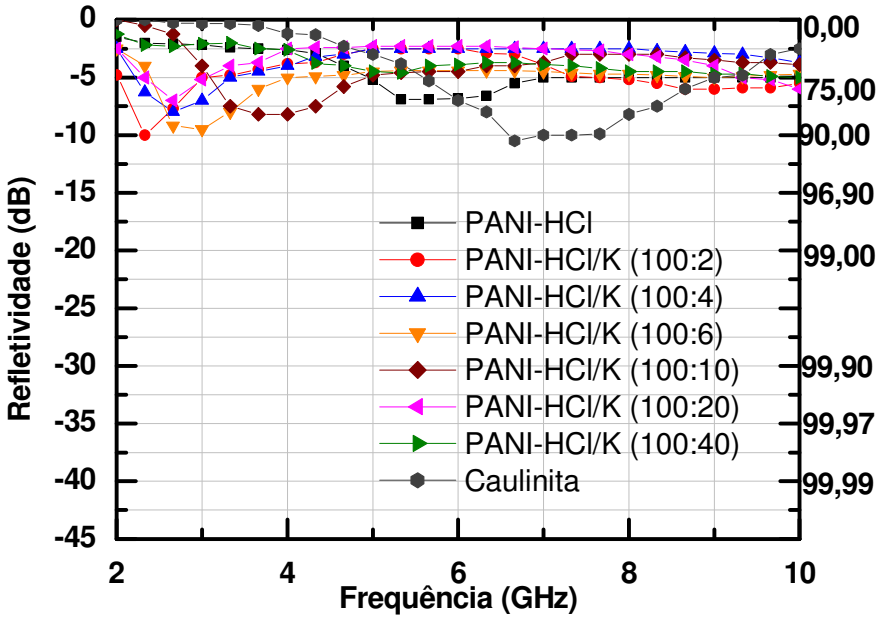


Figura 126 – Curvas de refletividade para a PANI-HCl, caulinita e para os nanocompósitos obtidos por mistura física com as composições (100:2), (100:4), (100:6), (100:10), (100:20) e (100:40) com 6,0 mm de espessura.

Nesta espessura, a PANI-HCL/K (100/2) apresenta 90,0 % de absorção em 2,4 GHz e à medida que aumenta a freqüência decresce a absorção para aproximadamente 75,0% em 10,0 GHz.

Para a PANI-HCL/K (100/4), o valor máximo é de 87,0% em 2,6 GHz e a partir desta freqüência o valor decresce para aproximadamente 60,0 % na freqüência mais alta.

Os nanocompósitos PANI-HCL/K (100/6) apresentaram aproximadamente 89,0% de absorção em 3,0 GHz que posteriormente decresceu para aproximadamente 60,0%.

Com 10% de caulinita, a absorção máxima foi de 85,0% em 4,0 GHz, decrescendo com o aumento da freqüência até aproximadamente 60,0 % em 10,0 GHz.

A absorção de microondas para os nanocompósitos PANI-HCL/K (100: 20) foi de aproximadamente 80,0 % em 2,6 GHz e, à medida que a freqüência aumenta o valor de absorção não ultrapassa 75,0%.

Já com 40 % de argilomineral, a absorção máxima não ultrapassou 70,0 % para toda a faixa de freqüência analisada.

COMPARAÇÃO ENTRE COMPOSIÇÕES COM MESMO PERCENTUAL DE CAULINITA OBTIDAS POR MÉTODOS DIFERENTES

Como não foi possível obter os corpos-de-prova (silicone:nanocompósito 50/50) para os nanocompósitos obtidos por intercalação PANI-HCl/K (100:20) e (100:40), não pôde ser feita a comparação dos resultados com diferentes espessuras para estas amostras.

A Figura 127 apresenta as curvas de refletividade das composições PANI-HCl/K (100:2), PANI-HCl/K (100:4), PANI-HCl/K (100:6) e PANI-HCl/K (100:10) dos nanocompósitos obtidos por intercalação e por mistura física com diferentes espessuras (3,0 mm, 4,0 mm, 4,5 mm, 5,0 mm, 5,5 mm e 6,0 mm).

Como pode ser observado nas Figuras 127 (a) e (b), os nanocompósitos PANI-HCl/K (100:2) obtidos por intercalação e por mistura física apresentaram comportamento diferente em função da espessura. Em todas as espessuras, para o nanocompósito intercalado, a absorção máxima não ultrapassou 50,00%. Para o nanocompósito obtido por mistura física, entre 2,0 e 4,0 GHz, o maior valor de absorção de microondas (99,00%) foi observado com 5,0 mm de espessura.

Entre 4,0 e 6,0 GHz, as espessuras de 4,5 e 5,0 mm apresentam valores bem próximos de absorção e, de 6,0 a 10 GHz as espessuras de 4,0 e 4,5 mm apresentam comportamento semelhante, ou seja, absorção superior a 90,00%.

Para os nanocompósitos PANI-HCl/K (100:4), Figura 127 (c) e (d), entre 2,0 GHz e 4,0 GHz, o maior valor de absorção de microondas tanto para os intercalados quanto para os obtidos por mistura física foi observado para o nanocompósito intercalado com 5,5 mm de espessura. Para a mistura física, com espessura de 5,0 mm, a absorção de microondas foi maior do que nas demais espessuras. Observa-se, de maneira geral, que no nanocompósito intercalado à medida que aumenta a espessura até 5,0 mm há um aumento na quantidade de energia absorvida. Acima dessa espessura, tal comportamento não é observado.

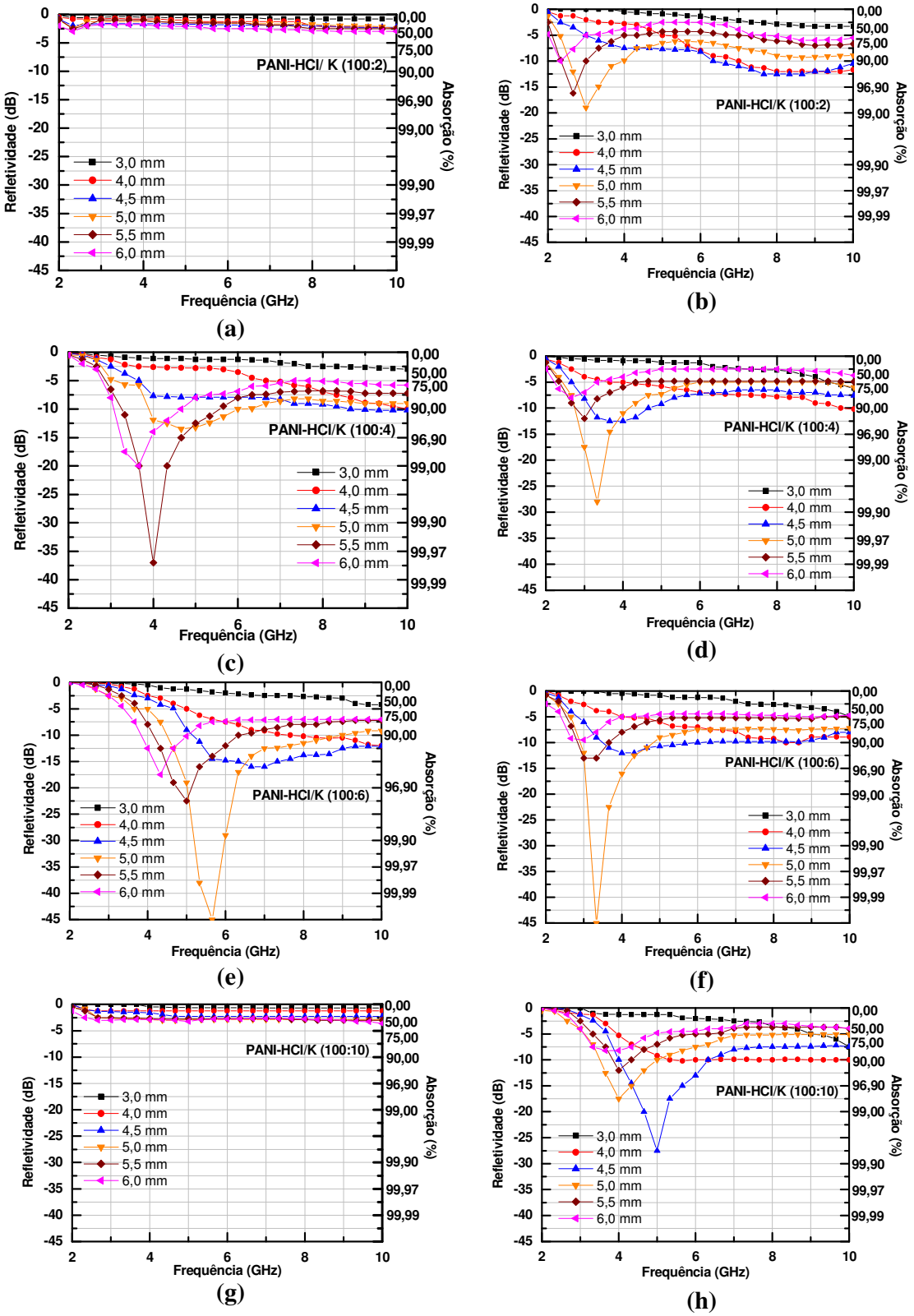


Figura 127 - Curvas de refletividade das composições PANI-HCl/K (100:2), PANI-HCl/K (100:4), PANI-HCl/K (100:6) e PANI-HCl/K (100:10) dos nanocompósitos obtidos por intercalação e por mistura física com diferentes espessuras (3,0 mm, 4,0 mm, 4,5 mm, 5,0 mm, 5,5 mm e 6,0 mm).

Para o nanocompósito obtido por mistura física, entre 4,0 e 6,0 GHz, a espessura de 4,0 mm apresentou o maior valor de absorção de microondas. Entre 8,0 e 10,0 GHz, o maior valor de absorção é observado para a espessura de 4,0 mm.

Nas Figuras 127 (e) e (f) observa-se o comportamento da composição PANI-HCL/K(100:6) obtida por intercalação e mistura física, respectivamente. No nanocompósito obtido por intercalação, na freqüência de 2,0 a 4,3 GHz constata-se que com o aumento da espessura há um aumento da energia absorvida. Desta freqüência até 5,5 GHz, a espessura de 5,0 mm apresenta um valor superior às demais, de aproximadamente 99,999% de absorção de microondas. A partir desta freqüência a espessura de 4,5 mm apresenta maior valor de absorção.

Para o nanocompósito obtido por mistura física observa-se que para a espessura de 5,0 mm entre 2,0 e 4,5 GHz o valor de absorção é máximo (aproximadamente 99,999%), superior às demais composições. A partir desta freqüência a espessura 4,5 mm apresenta maiores valores de absorção; porém, inferiores aos obtidos no nanocompósito intercalado.

No nanocompósito obtido por intercalação para a composição PANI-HCl/K (100:10), Figura 127 (g), constata-se que para toda a faixa de freqüência avaliada e para todas as espessuras, a absorção máxima não ultrapassou 60,0%.

Já para o obtido por mistura física, Figura 127 (h), o comportamento é totalmente diferente. Entre 2,0 e 4,0 GHz, o maior valor de absorção de microondas é observado para 5,0 mm de espessura. De 4,0 a 6,3 GHz, a espessura de 4,5 mm apresenta o maior valor de energia absorvida. A partir desta freqüência, o maior valor de atenuação ocorre em 4,0 mm de espessura.

5. CONCLUSÕES

A contribuição científica deste trabalho para a síntese e caracterização de nanocompósitos de PANI-HCl:caulinita é relevante, principalmente pelo fato de que o estudo destes materiais é ainda muito incipiente, limitando-se em geral ao uso do argilomineral montmorilonita e pouco tendo sido estudado acerca da condutividade elétrica destes nanomateriais.

Com relação à síntese, cabe destacar a possibilidade de emprego de caulinita, argilomineral abundante no Brasil, no preparo de materiais de elevado valor agregado, através da pré-expansão de suas lamelas com o uso de dimetilsulfóxido como agente intercalante.

A modificação introduzida no procedimento de obtenção dos precursores tornou viável sua síntese em apenas 5 horas, ou seja, com redução significativa do tempo de reação reportado pela literatura, através da síntese a 95-100°C sob refluxo e agitação contínua. O processo foi avaliado por DRX, FTIR, TGA/DTA e MEV/EDX.

Foram plenamente alcançados os objetivos desta Tese, de sintetizar os nanocompósitos de PANI-HCl:caulinita (100:2), (100:4), (100:6), (100:10), (100:20) e (100:40) por intercalação e mistura física.

Os resultados de TGA/DSC indicaram que pequenas percentagens de argilomineral aumentam a estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos.

A caracterização por DRX, FTIR, Raman, UV-Vis, MEV, EDX indicou que ambos os procedimentos conduzem à formação destes nanocompósitos.

Os resultados evidenciaram que o procedimento utilizado para a intercalação foi efetivo para obtenção destes novos materiais, que apresentaram propriedades nitidamente distintas daquelas obtidas para a mesma composição por mistura física.

As medidas de condutividade elétrica para os nanocompósitos obtidos por intercalação apresentam valores mais elevados para toda faixa de freqüência avaliada (20 Hz a 1 MHz) em relação os obtidos por mistura física.

Quanto à absorção de microondas, os nanocompósitos PANI-HCl/K (100:2) obtidos por intercalação e por mistura física apresentaram comportamento diferente em função da espessura. Em todas as espessuras, para o nanocompósito intercalado, a absorção máxima não ultrapassou 50,00%. Para o nanocompósito obtido por mistura física, entre 2,0 e 4,0 GHz, o maior valor de absorção de microondas (99,00%) foi observado com 5,0 mm de espessura.

Entre 4,0 e 6,0 GHz, as espessuras 4,5 e 5,0 mm apresentam valores bem próximos de absorção e, de 6,0 a 10 GHz as espessuras 4,0 e 4,5 mm apresentam comportamento semelhante, ou seja, absorção superior a 90,00%.

Para os nanocompósitos PANI-HCl/K (100:4), entre 2,0 GHz e 4,0 GHz, o maior valor de absorção de microondas tanto para os intercalados quanto para os obtidos por mistura física foi observado para o nanocompósito intercalado com 5,5 mm de espessura. Para a mistura física, na espessura de 5,0 mm, a absorção de microondas foi maior do que nas demais espessuras. Observa-se, de maneira geral, que no nanocompósito intercalado à medida que aumenta a espessura até 5,0 mm há um aumento na quantidade de energia absorvida. Acima dessa espessura, tal comportamento não é observado.

Para o nanocompósito obtido por mistura física, entre 4,0 e 6,0 GHz, a espessura de 4,0 mm apresenta o maior valor de absorção de microondas em relação as demais composições. Entre 8,0 e 10,0 GHz, o maior valor de absorção é observado para a espessura de 4,0 mm.

No nanocompósito PANI-HCL/K(100:6) obtido por intercalação, na freqüência de 2,0 a 4,3 GHz constata-se que com o aumento da espessura há um aumento da energia

absorvida. Desta freqüência até 5,5 GHz, a absorção de microondas em 5,0 mm de espessura foi superior às demais, de aproximadamente 99,999% de absorção de microondas. A partir desta freqüência a espessura de 4,5 mm apresenta o maior valor de absorção.

Para o nanocompósito PANI-HCL/K(100:6) obtido por mistura física observa-se que na espessura de 5,0 mm entre 2,0 e 4,5 GHz o valor de absorção é máximo (aproximadamente 99,999%), superior às demais composições. A partir desta freqüência a espessura 4,5 mm apresenta maiores valores de absorção; porém, inferiores aos obtidos no nanocompósito intercalado.

No nanocompósito obtido por intercalação para a composição PANI-HCl/K (100:10) constata-se que para toda a faixa de freqüência avaliada e para todas as espessuras, a absorção máxima não ultrapassou 60,0%. Já para o obtido por mistura física, o comportamento é totalmente diferente. Entre 2,0 e 4,0 GHz, o maior valor de absorção de microondas é observado para 5,0 mm de espessura. De 4,0 a 6,3 GHz, a espessura de 4,5 mm apresenta o maior valor de energia absorvida. A partir desta freqüência, o maior valor de atenuação ocorre em 4,0 mm de espessura.

Os nanocompósitos PANI-HCL/K (100:20) obtidos por mistura física, somente são bons candidatos a RAM em espessura superior a 4,0 mm, quando a partir de 7,8 GHz os valores de refletividade aumentam chegando ao valor máximo de 99,0% de absorção de microondas em 10,0 GHz. Para 5,0 mm de espessura, apresenta entre 2,0 e 3,6 GHz um grande aumento na absorção atingindo 99,80% de absorção de microondas. Em 10,0 GHz, a absorção de microondas atinge 95,0 %. Em espessuras superiores, a absorção de microondas não foi superior a 80,0 %, valor apresentado para 6,0 mm em 2,6 GHz.

Para a composição com 40 % de caulinita (mistura física) não foram observados valores de absorção significativos em nenhuma das espessuras consideradas.

6. SUGESTÕES

São sugeridas as seguintes idéias para continuação de trabalhos de pesquisa no tema da presente Tese de Doutorado:

a) Quanto ao processo de intercalação com DMSO

- Utilizar diferentes frações (diferentes tamanhos de partículas) de argilomineral no processo de intercalação, selecionadas através de classificação granulométrica;
- Utilizar caulim beneficiado proveniente de diferentes regiões do Brasil, que apresentam estruturas cristalinas diferentes (haloisitas, caulinita bem cristalizada e mal cristalizada) e outros elementos químicos metálicos em substituição isomórfica no retículo cristalino;
- Avaliar a utilização de caulim não beneficiado e de argilas cauliníticas com tratamento prévio (eliminação de algumas impurezas, tais como: matéria orgânica e minerais associados) e sem este tratamento prévio;
- Avaliar o processo de obtenção do precursor por outras técnicas, tais como: Espectroscopia Raman, Espectroscopia Fotoacústica no Infravermelho (PAS–IR), Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS), Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

b) Quanto ao processo de obtenção dos nanocompósitos polianilina/caulinita

- Utilizar diferentes razões de monômero (anilina)/oxidante (perssulfato de amônio);
- Dopagem com diferentes ácidos, tais como: ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), ácido para-tolueno sulfônico (TSA) e ácido canforsulfônico (CSA);
- Testar menores percentagens de argilomineral na formulação dos nanocompósitos;

- Avaliar a cinética do processo de intercalação/polimerização através de Espectroscopia Raman, Espectroscopia Fotoacústica no Infravermelho (PAS–IR), Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS), Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

c) Quanto à caracterização de propriedades elétricas

- Avaliar a condutividade elétrica em freqüências menores do que 20 Hz e maiores do que 1 MHz;
- Avaliar a permissividade elétrica e a tangente de perdas em diversas freqüências;
- Avaliar a constante dielétrica.

d) Quanto à aplicação

- Avaliar a aplicação como Material Absorvedor de Microondas (RAM) em outras bandas;
- Avaliar a aplicação como material para blindagem eletromagnética em aplicações civis, tais como: telefonia móvel e fixa, telecomunicações e aplicações biomédicas;
- Avaliar o seu emprego como material empregado em fluidos inteligentes (fluidos eletroreológicos).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ALMEIDA, A. M. L. F., *Modelização do Transporte de Carga em Polímeros Conjugados*, Tese de D. Sc., Universidade do Minho, Portugal, 2003.

[2] ROCHA-FILHO, R.C., "Nobel 2000 – Polímeros Condutores: Descobertas e Aplicações", *Química Nova na Escola*, n. 12, pp. 11-14, 2000.

[3] PINHO, M. S., LIMA, R. C., SOARES, B. G., NUNES, C. R., "Avaliação do Desempenho de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética por Guia de Ondas", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Out/Dez, pp. 23-26, 1999.

[4] BISCARO, R. S., BOTELHO, E. C., TAKAHASHI, M.F.K., FAEZ, R., REZENDE, M.C., "Estudo Reológico de Tintas de Poliuretano Contendo Pani-DBSA Aplicadas como Materiais Absorvedores de Microondas (8-12 GHz)", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.12, n.4, pp.318-327, 2002.

[5] FAEZ, R., REZENDE, M. C., MARTIN, I. N., DE PAOLI, M. A., "Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas", *Polímeros: Ciência e Tecnologia,* v.10, n.3, pp. 130-137, 2000.

[6] CAFFARENA, V. R., "*Estudos das Propriedades Magnéticas e Absorvedoras de Microondas da Hexaferrita de Bário Tipo Z Obtida Pelo Método Citrato*", Tese de D. SC., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.

[7] TOMA, H. E., ARAKI, K., "Supramolecular assemblies of ruthenium complexes and porphyrins", *Coord. Chem. Rev*., v.196, pp. 307-329, 2000.

[8] ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., "Polymer-layered Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New class of Materials", *Materials Science and Engineering*, v. 28, pp. 1-63, 2000.

[9] MURRAY, H. H., "Traditional and new application for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview", *Applied Clay Science*, v. 17, pp. 207-221, 2000.

[10] ESTEVES, A. C. C., BARROS-TIMONS, A., TRINDADE, T., "Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos", *Química Nova*, v. 27, n.5, pp.798-806, 2004.

[11] ZARBIN, A. J. G., "*Novos Nanocompósitos Obtidos Pelas Interações de Compostos Organometálicos e Polímeros Condutores com Vidros Porosos"*, Tese de D. Sc., Instituto de Química/UNICAMP, Campinas, 1997.

[12] DEMETS, G. J-F, *"Desenvolvimento de Interfaces Eletroquímicas à Base de Nanocompósitos de Poli(Pirrol) e Xerogel Lamelar de Pentóxido de Vanádio"*, Tese de D.Sc., Instituto de Química/USP, São Paulo, 2001.

[13] MAIA, D. J., *"Intercalação de Polianilina em Composto Lamelar e suas Propriedades Eletro- e Fotoeletroquímicas",* Tese de D. Sc, Instituto de Química/UNICAMP, Campinas, 1998

[14] JOHSON, R. N., "Radar Absorbing Material: a passive role in an active scenario", *RF Products Technical Bulletin*, v.1-2, 2002.

[15] SCHULZ Jr., A., *"Kaolin Exploration in The Capim River Region State of Pará"*, Departamento de Recursos Minerais, 2000.

[16] SANTOS, P. S., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ª edição, São Paulo, Editora Edgard Blücher, volume 1, 1989.

[17] CAPITANEO, J. L., *Formulação de massas cerâmicas para pisos extrudados semiporosos de cor clara utilizando fonolito e argilas cauliníticas*, Tese de M. Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.

[18] JACKSON, M. L., *Soil Chemical Analysis-Advanced Course*, 2nd Edition, Madison Wis., 1969.

[19] *"Mineral Fillers For Rubbers- Kaolin Clay"*, R.T. Vanderbilt Company, Inc.

[20] DENG,Y, WHITE, G. N., DIXON, J. B., "Effect of Structural Stress on The Intercalation Rate of Kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science,* n. 250, pp. 379–393, 2002.

[21] GRIM, R. E., *Clay Mineralogy*, 2ª edição, New York, McGraw-Hill, p. 596, 1968.

[22] MURAY, H.H., "*Kaolin Mineral: Their Genesis and Occurrences, Review in Mineralogy: Hydrous Phillosilicate"*, Ed. S. W. Baily, v. 19, pp. 67-89, 1988.

[23] BETOLINO, L. C., "*Caracterização Mineralógica e Tecnológica do Caulim da Região do Prado – BA, Visando sua Utilização na Indústria de Papel",* Tese de D. Sc., PUC-RJ, Rio De Janeiro, 2000.

[24] FAEZ, R., REIS, C., FREITAS, P. S., KOSINA, O., RUGGERI, DE PAOLI, M. A., "Polímeros Condutores", *Química Nova na Escola*, n.11, 2000.

[25] PINHO, M. S., *"Síntese e Caracterização de Polianilina e sua Utilização na Obtenção de Misturas Físicas e Compósitos com Policloropreno"*, Tese de M. Sc., Instituto de Macromoléculas/UFRJ, Rio de Janeiro, 2000.

[26] GIRO, R., *"Estudo da Estrutura Eletrônica de Copolímeros de Polianilina"*, Tese de M. Sc., Instituto de Física- Gleb Wataghin/UNICAMP, Campinas, 2000.

[27] FREITAS, P. S., *"Síntese da Polianilina em Escala Piloto e seu Processamento*", Tese de D. Sc., UNICAMP, Campinas, 2000.

[28] PARK, Y. W., LEE, H., " Proceedings of the International Conference on Science and Technolgy of Synthetic Metals, Seol, *Synthetic Metals,* v. 69-71, pp. 2320-2326, 1995.

[29] BORGES, C., A., M. , "*Processos Radioativos e não Radioativos em Polímeros Conjugados Emissores de Luz",* Tese de M. Sc., IF/USP, São Carlos, 2001.

[30] LACAZE, P. C. AEIYACH, S., LACROIX, J. C., "Poly(p-phenylene): Preparation Techniques and Properties", *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, v.2, John Wiley, New York, 1997.

[31] CALLISTER Jr., W. D., *"Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução"*, 5ª. edição, Rio de Janeiro, Editora LTC, S.A., 2002.

[32] SANTOS, A. D., *"Estrutura Eletrônica de Polímeros Conjugados: A Influência da Desordem"*, Tese de D. Sc., Instituto de Física- Gleb Wataghin/UNICAMP, Campinas, 1992.

[33] BLTHE, A. R., *"Electrical Properties of Polymers"*, Cambridge University Press, 1979.

[34] LAMPERT, M. A., MARK, P., *"Current Injections in Solids"*, Academic Press Inc., 1970.

[35] IEDA, M., "Electrical Conduction and Carrier Traps in Polymeric Materials", *IEEE Trans. Electra. Insul*., v. E1-19, n. 3, pp. 162-178, 1984.

[36] IEDA, M., SUZUOKI, Y., MIZUTANI, T., "Carrier Transport in Polymeric Insulating Materials", *International Symposium on Electrical Insulation,* pp.158-161, 1980.

[37] LEWIS, T. J., "Charge Transporte in Polymers", *IEEE proc. Electr. Insul. And Die*l., pp. 533-561, 1976.

[38] MARÇAL, A., *"Estudo Estrutural Eletrônico do Poliselenofeno Pelo Modelo de Hückel Simles com Compressibilidade"*, Tese de M. Sc., Instituto de Física- Gleb Wataghin/UNICAMP, Campinas, 2002.

[39] KUO, C. T., CHEN, S. A., HWANG, G.-W, KUO, H. H., "Synthesis of water-soluble self-acid-doped polyaniline", *Synthetic Metals*, v. 93, pp.155-159, 1988.

[40] MATTOSO, L. H. C. "Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades", *Química Nova*, v.19, pp.388-399, 1996.

[41] CHIANG, J.C., MACDIARMID, A. G., "Polyaniline: Protonic Acid Doping of The Esmeraldine Form to the Mettalic Regime", *Synthetic Metals*, v.13, pp. 193-205, 1986.

[42] GERHARD, A. K., " Semiconducting and Conducting Polymers With Aromatic and Heteroaromatic Units*", Handbook of Conducting Polymers, Skothein*, T. A., New York, v.1, cap.10, pp. 351-399, 1986.

[43] PINHO, M. S., "*Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética em Matrizes de Policloropreno"*, Tese de D.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

[44] SALANECK, W. R., CLARK, D. T., SAMUELSEN, E. J., "Science and Applications of Conducting Polymers", *Proceedings of the 6th Europhysics Industrial Workshop*, Adam, Hilger, Bristol, 1991.

[45] GENIES, E. M., BOYLE, A., LAPKOWSKI, M., TINSINTAVIS, C., "Polyaniline: a historical survey", *Synthetic Metals*, v. 36, pp. 139, 1990.

[46] ABE, M., OHTANI, A., UMEMOTO, Y., AKIZUKI, S., EZOE, M., HIGUCHI, J., NAKAMOTO, K., OKUNO, A., NODA, Y., "Thermal Analysis of Electroactive Polymers based on Aniline and its Derivatives", *J. Chem. Soc. Chem. Commn.*, 1736, 1989.

[47] RETHI, M., PONRANTHNAM, S., RAJAN, C. R., "Effect of Ethanol on chemically synthesized Polyaniline Nanothread", *Macromolecules*, 28, 1727, 1995.

[48] GENIÉS, E. M., BOYLE, A., LAPKOWSKI, TSINTAVIS, C., "Polyaniline: A historical survey", *Synthetic Metals*, v. 36, n. 2, pp. 139-182, 1990.

[49] CHEN, L., YU, Y., MAO, H., LU, X., ZHANG, W., WEI, Y., "Synthesis phenyl-capped aniline heptamer and its UV-Vis spectral study", *Synthetic Metals*, v. 149, pp. 129-134, 2005.

[50] DING, Y., PADIAS, A. B., HALL Jr., H. K, "Chemical trapping experiments support a cation-radial mechanism for the oxidative polymerization of aniline", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 37, n 14, pp. 2569-2579, 1999.

[51] YANG, C., CHIH, Y., CHENG, H., CHEN, C., "Nanofibers of self-doped polyaniline", *Polymer*, v. 46, pp. 10688-10698, 2005.

[52] WEI, Y., SUN, Y., TANG, X., "Autoacceleration and Kinetics of Electrochemical Polymerization of Aniline", *Journal of Physical Chemistry*, v. 93, pp. 4878-4881, 1989.

[53] GENG, Y., ZAICHENG SUN, J. L., JING, X., WANG, F., "Polymerization of aniline in aqueous system containing organic solvents", *Synthetic Metals*, v. 96, pp. 1-6, 1998.

[54] MATTHEW, R., MATTES, R., B., ESPE, M. P., "A solid state NMR characterization of cross-linked polyaniline powder", *Synthetic Metals*, v. 131, pp. 141-147, 2002.

[55] CIRIC-MARJANOVIC, G., THROVA, M., STEJSKAL, J., "MNDO_PM# Study of the early stages of the chemical oxidative polymerization of aniline", *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, v. 71, n. 10, pp. 1407-1426, 2006.

[56] HUANG, J., WAN, M., "Polyaniline doped with different sulfonic acids by in situ doping polymerization", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 37, n 9, pp. 1277-1284, 1999.

[57] LONG, Y., ZHANG, L., MA, Y, CHEN, Z., WANG, Z., WAN, M., "Electrical conductivity of an individual polyaniline nanotube synthesized by a self-

assembled method", *Macrolocular Rapid Communications*, v. 24, n. 16, pp. 938-942, 2003.

[58] ZHANG, Z., WEI, Z., ZHANG, L., WAN, M., "Polyaniline nanotubes and their dentrites doped with different naphthalenes sulfonic acids", *Acta Materialia*, v. 53, pp. 1373-1379, 2005.

[59] KONYUSHENKO, E. N., STEJSKAL, J., SEDENKÓVA, I., TRCHOVÁ, M., SAPURINA, I., CIESLAR, M., "Polyaniline nanotubes: conditions of formation", *Polymer International*, v. 55, pp. 31- , 2006.

[60] ZHANG, X., MANOHAR, S. K., 'Narrow pore-diameter polypyrrole nanotubes", *Journal American Chemical Society*, v. 127, pp14156-14157, 2005.

[61] ZHANG, X., GOUX, W. J., MANOHAR, S., K., 'Synthesis of polyaniline nanofibers by "nanofiber seeding"", *Journal American Chemical Society*, v. 126, pp4502-4503, 2004.

[62] ZHANG, X., KOLLA, H. S., WANG, X., RAJA, K., MANOHAR, S. K., "Fibrilar growth in polyaniline", *Advanced Funtional Materials*, v. 16, n.9, pp. 1145-1152, 2006.

[63] CHIOU, N. R., EPSTEIN, A., J., "Polyaniline nanofibers prepared by dilute polymerization", *Advanced Materials*, v. 17, n. 13, pp.1679-1683, 2005.

[64] HUANG, K., WAN, M., LONG, Y., CHEN, Y., WEI, Y., "Multi-functional polypirrole nanofibers via a functionsal dopant-introduced process", *Synthetic Metals*, v. 155, pp. 495-500, 2005.

[65] HUANG, J., "Synthesis and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers", *Journal of Pure Applied Chem.*, v. 78, n.1, pp. 15-27, 2006.

[66] KAN, J., ZHANG, S., JING, G., "Effect of ethanol on chemically synthesized polyaniline nanothread", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 99, n. 4, pp. 1848-1853, 2005.

[67] LI, D., KANNER, R. B., "Shape and aggregation control of nanoparticles: not shaken, not stirred", *Journal American Chemical Society*, v. 128, pp968-975, 2006.

[68] ZHANG, L., ZHANG, L., WAN, M., WEI, Y., "Polyaniline micro/nanofibers doped with saturation fatty acids", *Synthetic Metals*, v. 156, pp. 454-458, 2006.

[69] STEJSKAL, J., SPÍRKOVÁ, M., RIEDE, A., HELMSTEDT, M., MOKREVA, P., PROKES, J., "Polyaniline dispersion 8. The control of particle morphology", *Polymer*, v. 40, pp. 2487-2492, 1999.

[70] CHATTOPADHYAY, D., CHAKRABORTY, M., MANDAL, B. M., "Dispersion of aniline using hydroypropylcellulose as stabilizer: role of rate of polymerization", *Polymer International*, v. 50, n. 5, pp. 538-544, 2001.

[71] McCARTHY, P.A., HUANG, J., YANG, S-C., WANG, H-L., "Synthesis and characterization of water-soluble chiral conducting polymer nanocomposites", *Langmui*r, v. 18, pp. 259-263, 2002.

[72] JING, X., WANG, Y., WU, D., SHE. L., GUO, Y., "Polyaniline nanofibers prepared with ultrasonic irradiation", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 44, n. 2, pp. 1014-1019, 2005.

[73] DÍEZ, I., TAUER, K., SCHULZ, B., "Polypyrrole tubes via casting of pyrrole-β-naphthalenesulfonic acid rods", *Colloid Polymer Science*, v. 283, pp. 125-132, 2004.

[74] ZHANG, Z., WEI, Z., WAN, M., "Nanostructures of Polyaniline Doped with Inorganic Acids", *Macromolecules*, v. 35, pp. 5937-5942, 2002.

[75] STEJSKAL, J., SAPURINA, I., TRCHOVÁ, M., KONYUSHENKO, E. N., HOLLER, P., "The genesis of polyaniline nanotubes", *Polymer*, v. 47, pp. 8253-8262, 2006.

[76] INZELT, G., PUSKAS, Z., "Adsortion and precipitation during the redox transformations of phenazine", *Elecrochemica Acta*, v. 49, pp. 1969-1980, 2004.

[77] CASES, F., HUERTA, F., GARCÉS, P., MORALLÓN, E., VÁSQUEZ, J. L., "Voltammetric and in situ FTIRS study of the electrochemical oxidation of aniline from aqueous solutions buffered at pH=5", *Journal of Electrochemical Chemistry*, v. 501, pp. 186-192, 2001.

[78] OKUBO, M., FUJII, S., MINAMI, H., "Production of electrically conductive, core/Shell polystyrene/polyaniline composite particles by chemical oxidative seeded dispersion polymerization", *Colloid Polymer Science*, v. 279, n. 2, pp. 139-145, 2001.

[79] CAO, Y., SMITH, P., HEEGER, A. J., "Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers", *Synthetic Metals*, v. 48, n. 1, pp. 91-97, 1992.

[80] STEJSKAL, J., SAPURINA, I., "Polyaniline: Thin films and colloidal dispersions", *Pure Applied Chemistry*, v. 77, n. 5, pp. 815-826, 2005.

[81] LI, G., PANG, S., XIE, G., WANG, Z., PENG, H. ZHANG, Z., "Synthesis of radially aligned polyaniline dendrites", *Polymer*, v. 47, pp. 1456-1459, 2006.

[82] STEJSKAL, J., RIEDE, A., HLAVATÁ, D., PROKES, D., HELMSTELDT, M., HOLLER, P., "The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline", *Synthetic Metals*, v. 96, pp. 55-61, 1998.

[83] CRISPIN, X., CORNIL, A., FRIEDLEIN, R., OKUDAIRA, K. K., LEMAUR, V., CRISPIN, A., "Electronic Delocalization in Discotic Liquid Crystals: A Joint Experimental and Theorical Study", *Journal American Chemical Society*, v. 126, pp. 11889-11899, 2004.

[84] KOKUNOV, Y. V., GORBUNOVA, Y. E., KHMELEVSKAYA, L. V., "Supramolecular Assembly of Silver with Phenazine: Synthesis and Structure of $[Ag(Phz)_2(H_2O)_2]BF_4$", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, v. 51, n. 12, pp. 1184-1190, 2005.

[85] TAGOWSKA, M., PALYS, B., JACKOWSKA, K., "Polyaniline nanotubules — anion effect on conformation and oxidation state of polyaniline studied by Raman Spectroscopy", *Synthetic Metals*, v. 142, pp. 223-229, 2004.

[86] KOCHERGINSKY, N. M., LEI, W., WANG, Z., "Redox Reactions without Direct Contact of the Reactants. Electron and Ion Coupled Transport through Polyaniline Membrane", *Journal of Physical Chemistry A*, v. 109, pp. 4010-4016, 2005.

[87] TZOU, K., GREGORY, R. V., "Kinetic study of the chemical polymerization of aniline in aqueous solutions", *Synthetic Metals*, v. 47, n. 3, pp. 267-277, 1992.

[88] CHAO, D., CHEN, J., LU, X., CHEN, L., ZHANG, W., WEI, Y., "SEM study of the morphology of high molecular weight polyaniline", *Synthetic Metals*, v. 150, pp. 47-51, 2005.

[89] GALAMBECK, A., *"Aplicação da Técnica de Decomposição de Precursores Metalorgânicos (MOD) à Obtenção de Filmes Finos de óxidos e Heteroestruturas Planares Óxido/Polímero Condutor"*, Tese de D. Sc., Instituto de Química/UNICAMP, Campinas, 1998.

[90] ADHIKARI, B., MAJUNDAR, S., "Polymers in Sensor Aplications", *Progress in Polymer Science*, In Press, 2004.

[91] FROMMER, J. E., CHANCE, R., R., " Electrically Conductive Polymers", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberg, C., G., Menges, G., John Wiley & Sons, New York, v. 5, pp. 462-507, 1986..

[92] MARTINS, C. R., FAEZ, R., REZENDE, M. C., DE PAOLI, M. A., "Microwave Absorbation Properties of a Conductive Thermoplastic Blend Based on Polyaniline", *Polymer Bulletin*, n. 51, pp. 321-326, 2004.

[93] DHAWAWAN, S. K., SINGH, N., VENKATACHALAM, S., "Shielding Effectiveness of Conducting Polyaniline Coated Fabrics at 101 GHz," *Synthetic Metals*, n.125, pp. 389-393, 2002.

[94] FORD, K. L., CHAMBERS, B. " Dynamically Adaptive Microwave Structures", *High Frequency Postgraduate Student Colloquim, IEEE*, PP. 59, 1999..

[95] OLMEDO, L., HOURQUEBIE, P., JOUSSE, F., "Microwave Properties of Conductive Polymers", *Synthetic Metals*, n. 69, pp.205-208, 1995.

[96] TRUONG, V. T., TERNAM, J. G., "Complex Conductivity of a Conducting Polymer Composite at Microwave Frequencies", *Polymer*, v.36, n. 5, pp. 905-909, 1995.

[97] RAY, S. S., OKAMOTO, M., "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to process", *Progress in Polymer Science*, in press.

[98] VAIA, R. A., ISHII, H., GIANNELIS, E. P., "Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates", *Chemistry of Materials*, v. 5, pp. 1694-1696, 1993.

[99] KOMARNENI, S., "Nanocomposites", *Journal of Materials Chemistry*, v. 2, n. 12, pp. 1219-1230, 1992.

[100] OLIVEIRA, C. A., RIOS, R. V. R.A., FABRIS, J. D., SAPAG, K., GARG, V. K., LAGO, R.M., "Clay-iron Oxide Magnetic Composite for the Adsorption of Contaminants in Waters", *Applied Clay Science*, n. 22, pp. 169-177, 2003.

[101] CHOI, H.J., KIM, J. W., JOO, J., KIM, B. H., "Synthesis and Electrorheology of Emulsion intercalated PANI-clay Nanocomposite", *Synthetic Metals*, n.121, pp. 1325-1326, 2001.

[102] HOU, S. S., BONAGAMBA, T. J., BEYER, F. L., MADISON, P.H., SHIMIDT-ROHR, "Clay Intercalation of Poly(styrene-ethylene oxide) Block Copolymers Studied by Two-Dimensional Solid-State NMR", *Macromolecules*, n. 36, 2003.

[103] LEBARON, P. C., WANG, Z., PINNAVAIA, T. J., "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview", *Applied Clay Science*, v. 15, pp. 11-29, 1999.

[104] CAPITANEO, J. L., SILVA, F. T., VIEIRA, C. M. F, MONTEIRO, S. N., CAFFARENA, "Method to Separate Nanometric Particles of Clays*", Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 20-21, pp. 665-670, 2004.

[105] DENG, Y, DIXON, J. B., WHITE, N., "Molecular Configuration and Orientations of Hidrazine Between Structural Layers of Kaolinite", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 257, pp. 208-227, 2003.

[106] GARDOLINSK, J. E., WYPYCH, F., "Esfoliação e Hidratação da Caulinita Após Intercalação com Uréia", *Química Nova*, v. 24, n. 6, 761-767, 2001.

[107] OLEJNIK, S., ALMORE, L. A. G., POSNER A. M., QUIRK, J. P., "Infrared Spectra of Kaolin Mineral-Dimethyl Sulfoxide complexes", *J. Phys. Chem.*, V.72, n.1, pp. 241-249, 1968.

[108] OLEJNIK, S., POSNER, A. M., QUIRK, J. P., "The Intercalation of Polar Organic Compouds Into Kaolinite", *Clay Min.*, n.8, 421-434, 1970.

[109] FROST, R. L., KRISTOF, J., PAROZ, G. N., TRAN, T. H., KLOPROGGE, J. T., "The Role of Water in the Intercalation of Kaolinite With Potassium Acetate", *Journal of Colloid and Interface Science,* v. 204, pp227- , 1998.

[110] HAYASHI, S., "NMR Study of Dynamics and Evolution of Guest Molecules in Kaolinite/Dimethyl Sulfoxide Intercalation Compound", *Clay and Clay Minerals*, v.45, n. 5, pp. 724-732, 1997.

[111] THOMPSON, J.G, CUFF, C. "Crystal Structure of Kaolinite: dimethylsulfoxide intercalate, *Clays and Clays Min*., v. 33, 6, pp. 490-500, 1985.

[112] FROST, R. L., KRISTOF, J. HORVARTH, E., KLOPROGGE, J. T., "Deintercalation of Dimethylsulfoxide Intercalated Kaolinites –a DTA/TGA and Raman Spectroscopic Study, *Thermochimica Acta*, v. 327, pp. 155-166, 1999.

[113] WEISS, A., THIELEPAPE, W. ORTH, H., "Neue Kaolinit-Einlagerungsverbindungen", *Proc. Int. Clay Con. Jerusalem 1966*", Israel University Press, v.1, pp. 277-293, 1966.

[114] WEISS, A., BECKER, A. O., ORTH, H., MAI, G., LECHNER, H. RANGE, K. J., "Effects and Reaction Mechanism of the Intercalation into Kaolinite", *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo 1969,* Israel University Press, v.2, pp. 180-184, 1970.

[115] LAGALY, G., "Clay-Organic Interactions", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 311, série A, pp. 311-332, 1984.

[116] GARDOLINSK, J. E. F. C., *"Compostos de Intercalação Derivados da Caulinita"*, Tese de M. Sc., UFPR, Curitiba, 2001.

[117] GARDOLINSK, J. E. F .C, CARRERA, L .C. M., Layered Polymer-Kaolinite Nanocomposites, *Journal of Materials Science*, v.35, pp.3113-3119, 2000.

[118] GARDOLINSK, J .E. F. C, RAMOS, L. P., SOUZA, G. P., WYPYCH, F., "Intercalation of Benzamide into Kaolinite", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.221, pp. 284-290, 2000.

[119] GARDOLINSK, J. E. F. C, PERALTA-ZAMORA, P., WYPYCH, F., "Preparation and Characterization of Kaolinite-1-methyl-2-pyrrolidone Intercalation Compound", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.211, pp. 137-141, 1999.

[120] MICHALKOVÁ, A., TUNEGA, D., NAGY, L.T., "Theoretical Study of Interactions of Dickite and Kaolinite With Small Organic Molecules", *Journal of Molecular Structures (Theochem)*, v. 581, pp. 37-49, 2002.

[121] MAIA, D.J., DE PAOLI, M. A., ALVES, O. L., ZARBIN, A. J. G., NEVES, S., "Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras", *Química Nova*, v. 23, n.2, pp. 204-215.

[122] JOHNSON, S. A., OLLIVIER, P. J., MALLOUK, T. E., "Ordered Mesoporous Polymers of Tunable Pore Size from Colloidal Silica Templates", *Science* , v.283, n. 5404, pp. 963-965, 1999.

[123] JIA, W., SEGAL, E., KORNEMANDEL, D., LAMBOT, Y., NARKIS, M., SIEGMANN, A., "Polyaniline-DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization", *Synthetic Metals*, v. 128, pp. 115-120, 2002.

[124] MARTIN, C. R, DYKE, L. S. V., CAI, Z, LIANG, W., "Template Synthesis of Organic Microtubules", *Journal of American Chemical Society*, v. 112, pp. 8976, 1990.

[125] CAI, Z., MARTIN, C.R., "Electronically Conductive Polymer Fibers with Mesoscopic Diameter Show Enhanced Electronic Conductivities", *Journal of American Chemical Society*, v. 111, pp 4138, 1989,

[126] LIANG, W. MARTIN, C.R., "Template-Synthesized Polyacetylene Fibrils Show Enhanced Supermolecular Order", *Journal of American Chemical Society*, v. 112, pp. 4138, 1990,

[127] MARTIN, C.R., "Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures", Acc. Chem. Res., v. 28, pp. 61-68, 1995.

[128] BURFORD, R. P., TONGNAN, T., "Conducting polymers with controlled fibrillar morphology", *Journal of Materials Science*, v.26, pp.3264-3270, 1991.

[129] WU, C-G., BEIN, T., "Conducting Polyaniline Filaments in a Mesoporous Channel Host", *Science,* v. 264, 1994.

[130] JANG, J., LIM. B., LEE, J., HYEON, T., "Fabrication of a Novel Polypyrrole/poly(methyl methacrylate) coaxial Nanocable Using Mesoporous Sílica as a Nanoreactor", *Chem. Commun*., pp. 83-84, 2001.

[131] LEE, D., LEE, S-H., CHAR, K., KIM, J., "Expansion Distribution of Basal Spacing of the Silicate Layers in Polyaniline/Na^+- montmorrillonite Nanocomposites Monitored With X-ray Diffraction*", Macrommol. Rapid Commun*., v.21, pp. 1136-1139, 2000.

[132] LEE, D., CHAR, K., LEE, S. W., PARK, Y. W., "Structural Changes of Polyaniline/montmorillonite and Their Effects on Physical Properties", *Journal of Materials Chemistry*, v.13, pp.2942-2947, 2003.

[133] LUCA, V., THOMSON, S., "Intercalation and Polimerization of Aniline Within a Tubular Aluminosilicate", *Journal of Materials Chemistry*, v.10, pp.2121-2126, 2000.

[134] CAPITANEO, J. L., TEIXEIRA, F., S., CAFFARENA, V. R., "Study of Intercalation Ability/time/temperature in DMSO/kaolinite Nanocomposite", *Americas Regional Meeting of Polymer Processing Society*, Florianópolis, 2004.

[135] SEAH, M. P.; DENCH, W. A.; "Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids", v.1, n.2, *Surf. Interface Ana.*, 1979.

[136] CEZAR, J. C.; "*Estudo por EXAFS de nanopartículas de cobalto imersas em uma matriz de cobre*", Tese de M. Sc., UNICAMP, Campinas, SP, 1998.

[137] CLARK, R.J.H., "Spectroscopy for Surface Science"; John Wiley & Sons; Estados Unidos; 1998.

[138] NIEMANTSVERDRIET, J. W.; **"**Spectroscopy in Catalysis: An Introduction", VCH Publishers, New York, 1995.

[139] NASCENTE, P. A. P.; "Análise de Superfícies por Espectroscopia de Elétrons", *Rev. Bras. Aplic. Vácuo*, 17, 15, 1998.

[140] WOODRUFF, D. P.; DELCHAR, T. A**.**; "Modern Techniques of Surface Science"; Cambridge University Press; Cambridge, 1986.

[141] SIEGBAHN, K.; "ESCA: Atomic, Moleculcar and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy"; Almquist & Wiksells; Uppsala, 1967.

[142] BRUNDLE, C. R.; BAKER, A. D.; "Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications"; Vols. 1-4; Academic Press; London, 1977-1981.

[143] LU, G; BERNASEK, S.L.; SCHWARTZ, J.; "Oxidation of a Polycrystalline Titanium Surface by Oxygen and Water" *Surf. Sci.*, 458, 80. 2000.

[144] ERTL, G.; KÜPPERS, J.; "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", VCH Publishers; Weinheim, 1985.

[145] MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D.; "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy"; Chastain, J. (ed), Perkin-Elmer Corporation; Eden Prairie, 1992.

[146] SMITH, G. C.; “Surface Analysis by Electron Spectroscopy: Measurement and Interpretation”; Plenum Press; New York, 1994.

[147] CHUSUEI, C. C.; BROOKSHIER, M. A.; GOODMAN, D. W.; “Correlation of Relative X-Ray Photoelectron Spectroscopy Shake-Up Intensity with CuO Particle Size” *Langmuir*, V.15, pp. 2806. 1999.

[148] HARRISON, K.; HAZELL, L. B.; “The Determination of Uncertainties in Quantitative XPS AES and its Impact on Data Acquisition Strategy” *Surf. Interface Anal.*, V.18, pp. 368, 1992.

[149] Disponível em http://www.chemkeys.com.; Acessado 02 de fevereiro de 2007.

[150] .M. NICHOLSON, G.F. ROSS, Measurement of the intrinsic properties of materials by time domain techniques, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, V. IM-19, n. 4, pp. 377-382, 1970.

[151] WEIR, W. B., Automatic measurement of complex dielectric Constant and permeability at microwave frequencies, *Proc. IEEE*, V. 62, n.1, pp. 33-36, 1974.

[152] J.BAKER-JARVIS, E.J. VANZURA, W.A. KISSICK, Improved technique for determining complex permittivity with the transmission/reflection method, *IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques*, V. 38, n.8, pp. 1096-1103,1990.

[153] POZAR, D. M., *Microwave Engineering*. 3th. ed., John Wiley&Sons, Inc., 2005.

[154] BAKER-JARVIS, J., JANEZIC, M. D., GROSVENOR JR., J. H. AND GEYER R. G., Transmission/Reflection and Short-Circuit Line Methods for Measuring Permittivity and Permeability. *NIST Technical Note 1355-R*, December, 1993

[156] TOLEDO, S. P., SANTOS, H., S., SANTOS, P. S., "Caracterização dos Argilominerais do Grupo da Caulinita em Alguns caulins e Ball Clays" de Santa Catarina. Parte II", *Cerâmica Industrial,* v.8, n. 5/6, 2003.

[157] SMYKAATZ-KLOSS, W., "Differential Thermal Analysis/Application and Result in Mineralogy*", parte II (7), Berlin-Hidelberg: Springer-Verlag, Alemanha*, pp. 64-87, 1974.

[158] TODOR, D.N., *"Thermal Analysis of Minerals"*, cap. 5, Kent: Abacus press, Inglaterra, pp. 98-234, 1976.

[159] POUGET, J.P., JÓZEFOWICZ, M. E., EPSTEIN, A., J., TANG, X., MacDIAMIRD, A. G, "X-RAY Structure of Polyaniline", *Macromolecules*, v. 24, 779-789.

[160] PING, Z., NAUER, G. E., NEUGEBAUER, H., THEINMER, J., NECKEL, A., "In situ Fourier transform infrared attenuated total reflection (FTIR_ATR) spectroscopic investigations on the base-acid transition of leucoemeraldine", *Electrochemica Acta*, v. 42, n. 11, pp. 1693-1700, 1997.

[161] VIVA, F., ANDRADE, E. M., MOLINA, F. V., FLORIT, M. I., "Polymerization of 2-Methoxy aniline. Electrochemical and Spectroscopical Product Characterization", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 471, pp. 180-187, 1999.

[162] DINES, T. J., MACGREGOR, L. D., ROCHESTER, C. H., "The surface acidity of oxides probed by IR spectroscopy of adsorbed diazines", *Physics Chemistry and Chemistry Physics*, v. 3, pp. 2676-2685, 2001.

[163] TRCHOVÁ, M., SAPURINA, I., PROKES, J., STEJSKAL, J., "FTIR spectroscopy of ordered polyaniline films", *Synthetic Metals*, v. 135-136, pp. 305-306, 2003..

[164] WU, C.G, YEH, Y. R., CHEN, J. Y., CHIOU, Y. H., "Electroless surface polymerization of ordered conducting polyaniline films on aniline-primed substrates", *Polymer,* v. 42, pp. 2877-2885, 2001.

[165] SAPURINA, I., OSADCHEV, A. YU., VOLCHEK, B.Z., TRCHOVA, M., RIEDE, A., STEJSKAL, J., "In-situ polymerized polyaniline films 5. Brush-like chain ordering", *Synthetic Metals*, v. 129, pp. 29-37, 2002..

[166] ZHANG, L., LONG, Y., CHEN, Z., WAN M., "The effect of hydrogen bonding on self-assembled polyaniline nanostructures", *Advanced Functional materials*, v. 14, n. 7, pp. 693-698, 2004.

[167] DO NASCIMENTO, G. M., CONSTANTINO, V. R. L., LANDERS, R., TEMPERINI, M. L. A., "Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay", *Polymer*, v. 47, pp. 6131-6139, 2006.

[168] SALA, O., *"Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho"*, São Paulo, Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.

[169] LINDFORS, T., IVASKA, A., "Raman based pH measurements with polyaniline", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.580, pp. 320-329, 2005.

[170] FURUKAWA, Y., UEDA, F., HYODO, Y., HARADA, I., NAKAJIMA, T., KAWAGOE, T., "Vibrational Spectra and Structure of Polyaniline", *Macromolecules*, v. 21, pp. 1297-1305, 1988.

[171] JING, X., WAMG, Y., WU, D., QIANG, J., "Sonochemical synthesis of polyaniline nanofibers", *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 14, pp. 75-80, 2007.

[172] SU, Y-Z, DONG, W., ZHANG, J-H, SONG, J-H, ZHANG, Y-H, GONG, K-C, "Poly[bis(2-aminophenyloxy)disulfide]: A polyaniline derivative containing disulfide bonds as a cathode material for lithium battery", *Polymer*, v. 47, pp. 165-173, 2007.

[173] MOULTON, S. E., INNIS, P. C., KANE-MAGUIRE, L. A. P., NGAMMA, O., WALLACE, G.G., "Polymerization and characterization of conducting polyaniline nanoparticle dispersions", *Current Applied Physics*, v. 4, pp. 402-406, 2004.

[174] SKOOG, D. A., WEST, D., M., HOLLER, F., J., CROUCH, S. R., "*Fundamentos de Química Analítica"*, São Paulo, Editora Pioneira Thomson Learnig, 2006.

[175] CHRISTIAN, G. D., *"Analytical Chemistry*", 6 th ed, John Wiley & Sons Inc., 2004.

[176] HARRIS, D. C., *"Análise Química Quantitativa"*, 6ª edição, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2005.

[177] LANGER, J., J., KRZYMINIEWSKI, R., KRCZY´NSKI, Z., GINBISKI, T., CZAJOWSKI, I., FRAMSKI, G., "EPR and electrical conductivity in microporous polyaniline", *Synthetic Metals*, n.122, pp. 359-362, 2001.

[178] LANGER, J. J., CZAJKOWSKI, I., "Polyaniline microrods", *Advanced Materials Optical Electronic*, v. 7, pp. 149-152, 1997.

[179] NASCIMENTO, G. M., CONSTANTINO, V. R. L., TEMPERINI, M.L.A., "Spectroscopic characterization of a New Type of Conducting Polymer-Clay Nanocomposite", *Macromolecules*, v. 35, pp. 7535-7537, 2002.

[180] VALLIM, M. R., *"Blendas de Polianilina e Borracha Nitrílica"*, Dissertação de M. Sc., Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 1995.

[181] FOLGUERAS, L. C., *"Obtenção e Caracterização de Materiais Absorvedores de Microondas Flexíveis Impregnados com Polianilina"*, Tese de D.Sc., Engenharia Aeronáutica Mecânica na Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais, ITA, São José dos Campos, 2005.

[182] NASCIMENTO, G. M, CONSTANTINO, V. R. L., LAUNDERS, R., TEMPERINI, M. L. A., "Aniline Polymerization into Montmorillonite Clay: A Spectroscopic

Investigation of the Intercalated Conducting Polymer", *Macromolecules*, V. 37, pp. 9373-9385, 2004.

[183] RODRIGUES, P. C., "Síntese, caracterização e correlações estrutura/propriedades de redes mistas de polianilina/poliuretano com arquitetura molecular pré-desenhada", Tese de D. Sc. , Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2004.

[184] KANG, E. T., NEOH, K. G., TAN, K.L., "Protonation and deprotonation of polyaniline films and powders revisited", *Synthetic Metals*, V. 68, pp. 141-144, 1995.

[185] KANG, E. T., NEOH, K. G., TAN, K.L, "Polyaniline: a polymer with many interesting intrisic redox states", *Prog. Polym. Sci.,* V. 23, pp. 277-324, 1998.

[186] YOUNGS, I. J. LAWRENCE, C. R, TREEN, A. S., STICKLAND, T., MIAH, M., "Broadband dielectric spectroscopy of conducting polyaniline", *Electromagnetic Measurements – IEE Proc. Sci. Meas. Technol.*, v. 154, n 4, July, 1998.

[187] NAGASHIMA, H. N., DAECTO, G.S., MALMONGE, L. F., "Análise dos Processos de Condução em Filmes de PVDF e Blendas de PVDF/POMA Através de uma Técnica de Matriz de Transferência", *Revista Matéria*, v.9, n.4, pp. 445-452, 2004.

[188] DERRIBA, B., ZABOLITZKY, J.G., VANNIMENUS, J., STAUFER, D., "A transfer matrix program to calculate the conductivity of random resistor networks', *Journal of Statistical physics*, v. 36, pp. 31-42, n. 1-2 July, 1984.

[189] DYRE, J. C., "The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids", *Journal Applied Physics*, v. 64, n. 5, pp. 2456-2468, 1988.

[190] WU, Q., XUE, Z., QI, Z., WANG, F., "Synthesis and characterization of Pan/clay nanocomposite with extended chain conformation of polyaniline", *Polymer*, v. 41, pp. 2029-2032, 2000.

[191] KIM, B. H., JUNG, J. H., KIM, J. W., CHOI, H. J., JOO, J., "Physical characterization of polyaniline-Na^+-montmorillonite nanocomposite intercalated by emulsion polymerization", *Synthetic Metals*, v. 117, pp. 115-118, 2001.

[192] KIM, B. H., JUNG, J. H., KIM, J. W., CHOI, H. J., JOO, J., "Effect of dopant and clay on nanocomposite of polyaniline (PAN) intercalated into Na^+-montmorillonite (Na^+-MMT), *Synthetic Metals*, v. 121, pp. 1311-1312, 2001.

[193] BISCARO, R. S., " *Estudos dos mecanismos de absorção de microondas (100 MHz – 20 GHz) de revestimentos á base de polímeros condutores*", Tese de D.Sc., Engenharia Aeronáutica Mecânica na Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais, ITA, São José dos Campos, 2006.

[194] HIPPEL, A., Dielectric Materials and Applications. London: Artech House, 1954.

[195] HOURQUEBIE, P., OLMEDO, L., "Influence of structural parameters of conducting polymers on their microwave properties , *Synthetic Metals*, V. 65, pp. 19-26, 1994.

[196] NOHARA, L. N., "*Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (8-12 GHz) obtidos pela combinação de compósitos avançados dielétricos e revestimentos magnéticos"*, Tese de D. Sc., Engenharia Aeronáutica Mecânica na Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais, ITA, São José dos Campos, 2003.

[197] FRANCHITTO, M., "*Caracterização eletomagnética de materiais absorvedores de microondas*", Tese de M. Sc., Engenharia Aeronáutica Mecânica na Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais, ITA, São José dos Campos, 2001