

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Rita Aparecida Zoppi e aprovado pela Comissão Julgadora.



Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

10/07/1991

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO
POLI(3-METIL-TIOFENO)/BORRACHA NITRÍLICA

Tese de Mestrado

Rita Aparecida Zoppi

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Julho - 1991

1107182/82

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

*Este trabalho é dedicado
a meus pais, Benedicto e Antonia,
por todo apoio, carinho e, principalmente,
pela vida.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Marco pela amizade e dedicada orientação
- Ao CNPq pela bolsa concedida e a FAPESP pelo auxílio referente ao processo 89/2686-6
- A todos os amigos do laboratório
- A todas as pessoas, que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

PUBLICAÇÕES

Rita Aparecida Zoppi e Marco-Aurelio De Paoli. "Poly(3-methyl-thiophene)/nitrilic rubber, an electroactive elastomeric composite". *J. Electroanal. Chem.*, 290, (1990), 275.

Rita Aparecida Zoppi e Marco-Aurelio De Paoli. "Síntese e propriedades eletroquímicas do compósito poli(3-metil-tiofeno)/borracha nitrílica". Anais do 9^o CBECIMAT, Águas de São Pedro, SP, dezembro de 1990, p. 986-90.

Marco-Aurelio De Paoli e Rita Aparecida Zoppi. "Propriedades eletroquímicas do compósito poli(3-metil-tiofeno)/borracha nitrílica". Anais do IX Congresso Iberoamericano de Electroquímica, La Laguna (Tenerife), Espanha, julho de 1990, p. 308.

Rita Aparecida Zoppi e Marco-Aurelio De Paoli. "O compósito poli(3-metil-tiofeno)/borracha nitrílica". 14^a Reunião Anual da SBQ, Caxambu, MG, maio de 1991.

ABREVIACÖES

p3met	= poli(3-metil-tiofeno)
NBR	= borracha nitrílica
PPY	= polipirrol
PVC	= poli(cloreto de vinila)
p3met/NBR	= compósito de poli(3-metil-tiofeno) com borracha nitrílica
PVDF-TrFE	= poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno)
NIGT	= nafion impreganado com Gore-tex
PPY/NBR	= compósito de polipirrol com borracha nitrílica
PPY/PVDF-TrFE	= compósito de polipirrol com poli(fluoreto de vinilideno-co-trifluoretileno)
SBR	= borracha de estireno-butadieno
p3met/PMMA	= compósito de poli(3-metil-tiofeno) com poli(metil-metacrilato)
Tg	= temperatura de transiçãõ vítrea
SCE	= eletrodo de calomelano saturado
n	= número de elétrons envolvidos no processo redox
A	= área do eletrodo de trabalho
C*	= concentração de espécies eletroativas
D	= coeficiente de difusãõ
ip	= corrente de pico
$v^{1/2}$	= raiz quadrada da velocidade de varredura
v	= velocidade de varredura
F	= constante de Faraday
Q	= carga coulômbica
t	= tempo
$t^{1/2}$	= raiz quadrada do tempo
EPR	= espectroscopia de ressonância eletrônica paramagnética
SSCE	= eletrodo de calomelano saturado com NaCl
Ag/Ag ⁺	= eletrodo de referência de Ag/Ag ⁺
Ag/AgCl	= eletrodo de referência de Ag/AgCl
ER	= eletrodo de referência
EA	= eletrodo auxiliar
ET	= eletrodo de trabalho

ITO	= eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio
E_{pa}	= potencial de pico anódico
E_{pc}	= potencial de pico catódico
ΔE_p	= deslocamento dos potenciais de pico ($E_{pa} - E_{pc}$)
E_i	= potencial inicial
E_f	= potencial final
E	= potencial elétrico
i	= corrente elétrica
E°	= potencial de equilíbrio
σ	= condutividade elétrica
v_t	= velocidade de varredura de transição

ÍNDICE

Resumo	11
Synopsis	12
Capítulo I - Introdução	13
1.1. Polímeros condutores eletrônicos	14
1.2. Síntese eletroquímica dos polímeros condutores eletrônicos	15
1.2.1. As primeiras sínteses	15
1.2.2. O mecanismo de eletropolimerização	16
1.2.3. As condições de eletropolimerização	19
1.2.3.1. Escolha do monômero	19
1.2.3.2. Os solventes	20
1.2.3.3. Os eletrólitos	20
1.2.3.4. Os eletrodos de trabalho	21
1.2.3.5. Os métodos de polimerização	21
1.3. Os politiofenos obtidos eletroquimicamente	21
1.3.1. Algumas propriedades dos politiofenos	23
1.4. Combinação de materiais poliméricos	25
1.4.1. Materiais compósitos	26
1.4.2. Blendas poliméricas	26
1.4.3. Copolímeros	27
1.5. Materiais compósitos incluindo polímeros condutores eletrônicos	28
1.5.1. Tipos de compósitos	29
1.5.2. Métodos de síntese	29
1.5.2.1. Inclusão do polímero condutor eletrônico dentro de um filme de polímero isolante pré-depositado	29
1.5.2.2. Constituição simultânea das matrizes de polímero condutor eletrônico e polímero isolante	30
1.5.3. Compósitos incluindo os politiofenos	31
Bibliografia	35

Capítulo II - Objetivos	40
Capítulo III - Parte Experimental	42
3.1. Reagentes	43
3.1.1. Acetonitrila	43
3.1.2. Tetrafluorborato de tetrabutilamônio	43
3.1.3. 3-Metil-tiofeno	43
3.1.4. Borracha nitrílica N726	43
3.1.5. Tolueno	44
3.2. Eletrodos	44
3.2.1. Eletrodo de referência	44
3.2.2. Eletrodo auxiliar e eletrodo de trabalho	44
3.3. Cella eletroquímica	44
3.4. Descrição dos equipamentos utilizados	44
3.4.1. Medidas eletroquímicas	44
3.4.2. Espectroscopia de infra-vermelho	46
3.4.3. Termogravimetria e calorimetria diferencial de varredura	46
3.4.4. Medidas de condutividade elétrica	47
3.4.5. Análise elementar	47
3.4.6. Difratometria de raios-X	47
3.4.7. Microscopia eletrônica de varredura	47
3.4.8. Ensaio mecânicos	47
3.5. Síntese do poli(3-metil-tiofeno) e do composto de poli(3-metil-tiofeno)/borracha nitrílica	48
3.5.1. Síntese potenciostática	48
3.5.2. Síntese galvanostática	48
3.5.2.1. Poli(3-metil-tiofeno)	48
3.5.2.2. Compósito poli(3-metil-tiofeno)/borracha nitrílica	49
3.5.3. Síntese galvanostática	49
3.5.3.1. Poli(3-metil-tiofeno)	49
3.5.3.2. Compósito poli(3-metil-tiofeno)/borracha nitrílica	49
3.6. Caracterização eletroquímica	49
3.6.1. Varredura linear de potencial - volta-	

metria cíclica	50
3.6.1.1. Efeito das condições de síntese	50
3.6.1.2. Voltametria cíclica em diferen- tes velocidades	50
3.6.2. Cronoamperometria	50
Bibliografia	51
Capítulo IV - Resultados e Discussão	52
4.1. Estudo eletroquímico - Caracterização	53
4.1.1. O meio eletrolítico	53
4.1.2. Síntese potenciodinâmica	54
4.1.3. Efeito das condições de síntese	58
4.1.3.1. Síntese potencioestática - efei- to do tempo de polimerização	58
4.1.3.2. Síntese potencioestática - efei- to do potencial aplicado ao ele- trodo de trabalho	61
4.1.3.3. Síntese galvanostática - efeito da densidade de carga	65
4.1.3.4. Síntese galvanostática - efeito da densidade de corrente	67
4.1.4. Voltametria cíclica realizada em dife- rentes velocidades	70
4.1.4.1. Materiais obtidos potencioestati- camente	70
4.1.4.2. Materiais obtidos galvanostati- camente	72
4.1.5. Cronoamperometria	76
4.1.5.1. Materiais obtidos potencioestati- camente	76
4.1.5.2. Materiais obtidos galvanostati- camente	78
4.1.5.3. Estimativa do coeficiente de di- fusão	81
4.2. Caracterização através de técnicas não eletro- químicas	85
4.2.1. Análise elementar	86

4.2.2. Espectroscopia de infra-vermelho	87
4.2.3. Condutividade elétrica	92
4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura	96
4.2.5. Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura	104
4.2.5.1. Análise termogravimétrica	104
4.2.5.2. Calorimetria diferencial de varredura	109
4.2.6. Ensaio mecânicos	115
Bibliografia	118
Conclusões	122
Apêndices	124
Bibliografia	135

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvida a síntese eletroquímica do compósito poli(3-metil-tiofeno)/borracha nitrílica.

O efeito das condições de síntese dos filmes compósitos sobre suas propriedades eletroquímicas foi analisado por voltametria cíclica. Utilizou-se ainda cronoamperometria para comparar o comportamento redox apresentado pelos filmes compósitos com o do poli(3-metil-tiofeno) puro sintetizado sob as mesmas condições.

Espectroscopia de infra-vermelho, termogravimetria, calorimetria diferencial de varredura, difratometria de raios-X, análise elementar, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para caracterizar a inclusão do poli(3-metil-tiofeno) na matriz de borracha nitrílica.

Foram realizadas medidas de condutividade elétrica para os filmes compósitos e para o poli(3-metil-tiofeno) puro.

A resistência mecânica de filmes de borracha nitrílica e de filmes compósitos foi avaliada através de experimentos de tensão-alongamento.

SYNOPSIS

The electrochemical synthesis of a poly(3-methyl-thiophene)/nitrilic rubber composite was developed in this work.

The effect of the synthesis conditions on the electrochemical properties of the composites was analyzed using cyclic voltammetry. Chronoamperometry was utilized to compare the redox behaviour of the composite films with that showed by pure poly(3-methyl-thiophene) obtained under the same conditions.

The characterization of the composite films was done by infra-red spectroscopy, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, X-ray diffratometry, elementary analysis, optic microscopy and scanning eletron microscopy.

The electrical condutivity of the composite films and of pure poly(3-methyl-thiophene) was measured.

The mechanical properties of nitrilic rubber films and composite films was also measured using stress-strain experiments.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Até pouco tempo atrás, o uso dos polímeros orgânicos para aplicações elétricas estava limitado devido às suas propriedades isolantes. Entretanto, na década de 60 surgiu a hipótese de que certos compostos orgânicos sintéticos poderiam ser condutores e com isso muitos pesquisadores iniciaram estudos a fim de desenvolver materiais que pudessem ter aplicações especiais e, em alguns casos, até mesmo substituir os metais.

Assim, os polímeros orgânicos condutores têm sido sintetizados em uma variedade razoável, mas não apresentam ainda o alto grau de condutividade e a estabilidade dos metais.

Cabe ressaltar que o desenvolvimento de tais materiais tem enorme interesse tecnológico, uma vez que, além da possibilidade de condução da corrente elétrica, apresentam todas as vantagens associadas aos polímeros, principalmente no que diz respeito ao valor econômico.

1.1. POLÍMEROS CONDUTORES ELETRÔNICOS

Os polímeros condutores eletrônicos são constituídos por cadeias carbônicas que possuem duplas ligações conjugadas.

A principal característica de um polímero condutor eletrônico é a mudança de sua condutividade elétrica devido a oxi-redução. A supressão de um elétron delocalizado leva o polímero de isolante (ou do estado neutro) a condutor (ou ao estado oxidado). A condutividade elétrica destes materiais vai desde 10^{-3} a 1 S/cm (semi-condutores) até 10^6 S/cm (metais). Estes polímeros condutores podem ser sintetizados química ou eletroquimicamente.

De maneira geral, as aplicações dos polímeros condutores eletrônicos são devidas às suas propriedades muito interessantes que são: a condução e o eletrocromismo. Assim, diversos campos são explorados:

- baterias recarregáveis
- dispositivos eletrocromáticos
- componentes eletrônicos e outros.

O polímero condutor que apresenta a maior condutividade é o

poliacetileno ($10^2 - 10^6$ S/cm). [1] Entretanto, estudos referentes às baterias de poliacetileno demonstram que o material é extremamente instável ao oxigênio e à umidade do ar. [2] Por isso, muitos pesquisadores têm investigado outras famílias de polímeros como os polipirróis e os politiofenos, os quais apresentam uma melhor estabilidade ao oxigênio e umidade do ar associados a melhor ciclabilidade. Porém, a condutividade desses materiais varia de $10^{-2} - 10^2$ S/cm. Já a polianilina, tem se apresentado mais eficaz quanto a eletroatividade e hoje no Japão se dispõe de baterias recarregáveis tipo "botão", produzidas a nível comercial. [3]

1.2. SÍNTESE ELETRÓQUÍMICA DOS POLÍMEROS CONDUTORES ELETRÔNICOS

Entre os polímeros condutores eletrônicos sintetizados por via eletroquímica os principais são o polipirrol, a polianilina e o politiofeno.

1.2.1. As primeiras sínteses

A existência de materiais agora incluídos na classe dos polímeros condutores é conhecida há mais de 100 anos. A primeira síntese eletroquímica de tais polímeros e sua caracterização como sistemas insolúveis foi efetuada por Letheby em 1862, em que o autor descreve a oxidação anódica de anilina em uma solução de ácido sulfúrico diluído, e que o pó brilhante azul escuro depositado sobre um eletrodo de platina era insolúvel em água, álcool e outros solventes orgânicos. [4]

Em 1968 Dall'Olio e colaboradores publicaram o primeiro artigo análogo de eletrossíntese em outros sistemas. Eles observaram a formação de uma camada quebradiça de negro de pirrol sobre um eletrodo de platina durante a oxidação de pirrol em ácido sulfúrico diluído. Medidas de condutividade feitas sobre o material isolado, no estado sólido, deram um valor de 8 S/cm. Além disso, um forte sinal no espectro de EPR evidenciou um grande número de spins desemparelhados. [5]

Em 1979, Diaz e colaboradores produziram o primeiro filme de polipirrol, com alta condutividade (100 S/cm). A substância foi polimerizada sobre um eletrodo de platina por oxidação anódica em acetonitrila. [6a-6c] Os métodos químicos de síntese então conhecidos, usualmente produziam pós de baixa condutividade. [7-9] Em contraste, a eletropolimerização em solventes orgânicos formava filmes manuseáveis com boa condutividade. Assim, esta técnica ganhou credibilidade, tendo grande aceitação e proporcionou experimentos de eletropolimerização com outros monômeros. Em 1982, Tourillon e Garnier mostraram que a oxidação anódica de monômeros hetero e homocíclicos produziam politiofeno, polifurano, poliindol e poliazuleno. [10] Independente desses experimentos, dois grupos de pesquisadores descreveram eletropolimerização de benzeno a poliparafenileno em $\text{SO}_2 / (\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ e HF / SbF_5 . [11-12] Entretanto, a qualidade dos filmes não foi satisfatória e os valores de condutividade não excederam 10^{-3} S/cm.

Desde então, este princípio tem sido usado para polimerizar numerosos compostos heterocíclicos substituídos de pirrol e tiofeno, bem como de outras substâncias similares. A eletrossíntese apresenta duas vantagens particulares: os polímeros são formados no estado dopado, isto é, no estado condutor, e os filmes geralmente possuem propriedades mecânicas mais favoráveis.

1.2.2. O mecanismo de eletropolimerização

Numerosos experimentos incluindo a eletropolimerização de pirrol e tiofeno, bem como análise elementar, têm mostrado que a oxidação anódica requer uma estequiometria eletroquímica de 2,07 a 2,7 F/mol de monômero, sendo que 2 F/mol, isto é, 2 elétrons/molécula de monômero são necessários para a formação do filme, e a carga adicional serve para a oxidação parcial (ou dopagem) do filme polimérico. [13-15] Como o potencial necessário para a oxidação do monômero é sempre significativamente maior que para a dopagem do polímero, os dois processos - formação do filme e sua oxidação - ocorrem simultaneamente.

Experimentos de polimerização com vários monômeros de pirrol substituídos mostraram que somente os derivados α -substituídos não

polimerizavam. [16] Estes resultados levaram a conclusão de que a polimerização de pirrol e tiofeno via intermediários catiônicos origina polímeros lineares em que as unidades monoméricas estão ligadas por acoplamento α - α' , havendo eliminação de prótons na posição α . [17]

O mecanismo de eletropolimerização geralmente proposto para os heterocíclicos de cinco membros inclui uma primeira etapa eletroquímica muito rápida que é a oxidação anódica do monômero para um cátion radical. [18] Por analogia às reações de acoplamento de cátions radicais em compostos aromáticos [19-20], Diaz e colaboradores sugeriram que na polimerização de pirrol os monômeros dimerizam através de acoplamento radical-radical, que seria uma etapa química do mecanismo após a oxidação no eletrodo. Sugeriram ainda que prótons são eliminados do dihidrodímero duplamente carregado, formando a espécie neutra. Como o dímero ($E_{pa} = 0,6$ V versus Eletrodo de Calomelano Saturado com NaCl, SSCE) é mais facilmente oxidável que o monômero ($E_{pa} = 1,2$ V versus SSCE), sob as mesmas condições experimentais, ele é imediatamente reoxidado ao cátion, sendo esta uma nova etapa eletroquímica do mecanismo. O crescimento da cadeia é acompanhado pela adição de novos cátions do pirrol monomérico aos oligômeros (dímeros) já carregados. Segue-se outra eliminação de prótons e nova oxidação da unidade monomérica propagada a um cátion. Desta forma, o processo de polimerização pode ser descrito por uma extensão dessas reações segundo um esquema geral, Figura 1.1.. Este processo de propagação das cadeias corresponde a uma cascata de etapas eletroquímicas (transferência de elétrons) e químicas (acoplamento radical-radical). [13, 21]

Alguns autores têm questionado este mecanismo alegando que a forte repulsão coulômbica entre os pequenos cátions radicais torna improvável a dimerização direta de tais espécies. Eles propõem o ataque de um cátion radical sobre um monômero neutro. [22-24]

Segundo Heinze as dificuldades em caracterizar as reações de eletropolimerização de pirrol ou tiofeno são conseqüentes das altas velocidades de reação, impossibilitando a análise de sua cinética dentro das escalas de tempo das técnicas eletroquímicas. Ele ressalta que o mecanismo de eletropolimerização, e em

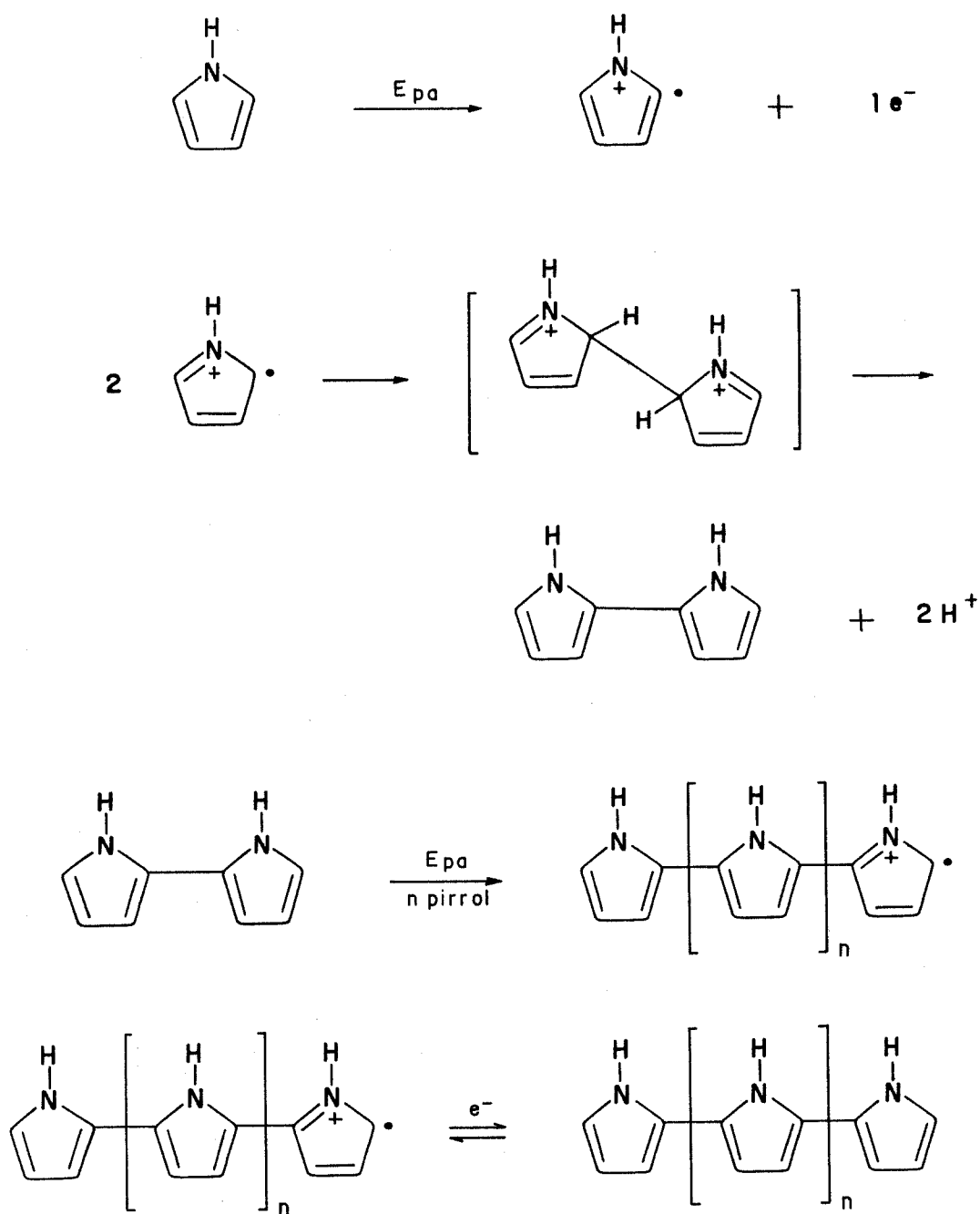


Figura 1.1.-Mecanismo proposto para a eletropolimerização de heterocíclicos de cinco membros.[25]

particular a iniciação do processo, ainda não está completamente explicado. [18]

1.2.3. As condições de eletropolimerização

A polimerização eletroquímica é geralmente feita em uma cela de compartimento simples com uma configuração clássica com três eletrodos: um eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência, os quais são imersos no meio eletrolítico que contém o monômero e o eletrólito dissolvidos. É importante ressaltar que é indispensável um bom controle das condições de síntese para se obter reprodutibilidade nas respostas eletroquímicas. Os principais fatores que interferem na qualidade dos filmes são apresentados a seguir.

1.2.3.1. Escolha do monômero

Segundo Servagent a escolha do monômero é ditada pela:

- estabilidade à ciclagem do polímero obtido;
- limitação dos defeitos ao longo das cadeias poliméricas com o propósito de otimizar a condutividade do material. [25]

As principais causas de aparecimento de defeitos dentro do material são os acoplamentos $\alpha-\beta'$ que podem ser evitados empregando-se derivados com substituintes na posição β . Bargon e colaboradores estudaram a influência do grupamento na posição β sobre as condições de eletropolimerização e observaram que os grupos doadores diminuem o potencial de oxidação do monômero com conseqüente aumento na estabilidade relativa do cátion radical formado. [15]

O fator estérico dos grupos substituintes é também um parâmetro determinante da síntese. Garnier e colaboradores constataram que grupamentos alquila ramificados desfavorecem a eletrossíntese. [26]

Além disso, a concentração do monômero também é importante para a obtenção de um polímero com uma boa condutividade. A utilização de baixas concentrações de monômero tende a melhorar o comportamento reversível do polímero, sendo que os voltamogramas

apresentados por eles são mais simétricos. Ao contrário, para altas concentrações de monômero, há formação de oligômeros em solução paralelamente ao crescimento das cadeias poliméricas nucleadas sobre o eletrodo. Devido a sua solubilidade limitada e sua baixa reatividade, a inserção dos oligômeros dentro da matriz polimérica se efetua sem acoplamento eletroquímico e isto leva a uma diminuição da condutividade. [25]

1.2.3.2. Os solventes

O solvente deve possuir uma inerticidade química muito boa e uma larga faixa de potencial acessível. No caso do tiofeno e seus derivados, os solventes comumente utilizados são as nitrilas, carbonato de propileno e nitrobenzeno, devido a sua baixa solubilidade em água. Estudos sobre a adição de pequenas quantidades de água aos solventes de síntese têm mostrado que as correntes de oxidação diminuem e que os filmes obtidos são quebradiços e apresentam condutividades baixas. Pletcher e Downard ressaltam ainda que a adição de água inibe o processo de formação do filme e sugerem que os cátions radicais de tiofeno reagem com a água. Tais autores afirmam que a presença de água no meio reacional é catastrófica. [27] Hillman e colaboradores descrevem a eletrodeposição de tiofeno, bem como seu monitoramento por elipsometria, e concluem que a presença de água na solução de polimerização leva à produção de um filme cujas propriedades ópticas são inferiores àquelas de um filme obtido na ausência de água. [27b]

1.2.3.3. Os eletrólitos

Os sais geralmente utilizados são os percloratos, tetrafluorboratos, hexafluorofosfatos ou trifluormetano sulfonatos de lítio ou de tetraalquilamônio, que são solúveis nos solventes citados anteriormente. A concentração dos sais pode variar de 0,02 a 0,1 M.

1.2.3.4. Os eletrodos de trabalho

São comumente usados eletrodos de platina e de vidro recoberto com uma camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO). Este último é um eletrodo opticamente transparente. Tanaka e colaboradores têm estudado a polimerização de tiofeno em acetonitrila sobre outros substratos metálicos. Eles observaram uma boa formação de filmes em eletrodos de ouro, níquel, crômio e platina. Já sobre alumínio, ocorre polimerização, mas esta é insatisfatória. Sobre cobre, prata e chumbo não há formação de filmes, ocorrendo a oxidação dos eletrodos. [28]

1.2.3.5. Os métodos de polimerização

Três modos de síntese são possíveis: potenciostático, galvanostático e através da varredura linear de potencial.

Segundo Servagent para as sínteses feitas sobre platina, qualquer uma das três maneiras é adequada. [25]

1.3. OS POLITIOFENOS OBTIDOS ELETROQUIMICAMENTE

Foi visto anteriormente que o desenvolvimento de um polímero condutor estável, que possa ser reversivelmente dopado e desdopado sob as condições ambientais, é bastante atrativo, devido à possibilidade de aplicá-lo em vários setores. O politiofeno e seus derivados parecem ser bons candidatos. De acordo com Tourillon os politiofenos exibem:

- alta estabilidade química e eletroquímica em ambos os estados, dopado e desdopado.
- nível de dopagem reversível na faixa de 25-50%, enquanto que para o poliacetileno e para o poliparafenileno se tem 6-12%.
- uma cadeia polimérica altamente regular obtida variando-se a natureza do dopante e a estrutura do monômero. [29]

No caso do poli(3-metil-tiofeno), o processo envolvido durante sua oxi-redução pode ser esquematizado conforme a Figura 1.2. [25]

A mudança de condutividade, do estado neutro/isolante ao

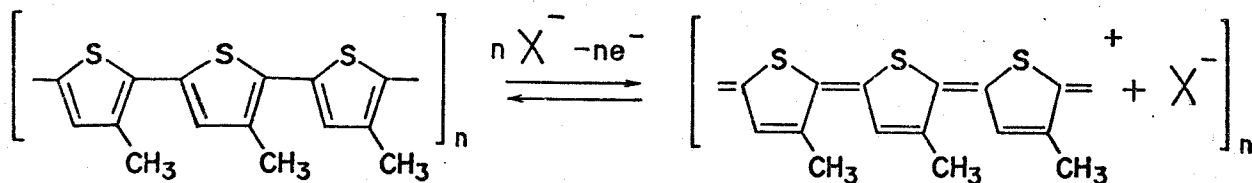


Figura 1.2. -Esquema do processo redox do poli(3-metil-tiofeno). [25]

estado oxidado/condutor, que é observada durante a oxidação eletroquímica, é devida à perda de um elétron delocalizado. A oxidação (ou dopagem), do polímero ocorre com concomitante mudança de cor do vermelho para o azul. Há a inserção de contra-íons, dopantes, que asseguram a eletroneutralidade do filme.

1.3.1. Algumas propriedades dos politiofenos

De acordo com Tourillon de maneira geral o politiofeno e seus derivados que possuem grupos substituintes como metil ou etil na posição 3, são insolúveis e infusíveis, e isto faz com que a determinação de sua massa molecular seja praticamente impossível. Tais polímeros são estáveis até 350 °C, ao ar, e até 900 °C sob vácuo ou na presença de gases inertes. Os politiofenos são ainda resistentes a ácidos concentrados, porém, são atacados, lentamente, por soluções alcalinas concentradas. Suas densidades, determinadas através da técnica de flotação, se encontram na faixa de 1,4 a 1,6 g/cm³. [29]

Conforme dados da literatura, a técnica eletroquímica de caracterização dos polímeros condutores mais utilizada é a voltametria à varredura linear de potencial, ou voltametria cíclica, pois todos os trabalhos referentes a polímeros condutores exibem voltamogramas que confirmam a obtenção do material desejado.

Esta técnica fornece informações a respeito do processo redox dos diferentes polímeros. Servagent [25] e Tourillon [29] têm descrito experimentos de voltametria cíclica realizados com poli(3-metil-tiofeno). Os autores discorrem sobre uma particularidade suplementar de seu voltamograma, que é uma dissimetria provocada pela presença de um pico anódico e dois picos catódicos, conforme mostra a Figura 1.3.. [25]. Tourillon mostra ainda que existe uma variação linear da corrente de pico com a velocidade de varredura e conclui que o transporte de massa não é controlado por uma difusão linear semi-infinita (Apêndice A). [29]

Neste ponto é importante ressaltar novamente que as propriedades dos polímeros condutores em geral, são grandemente

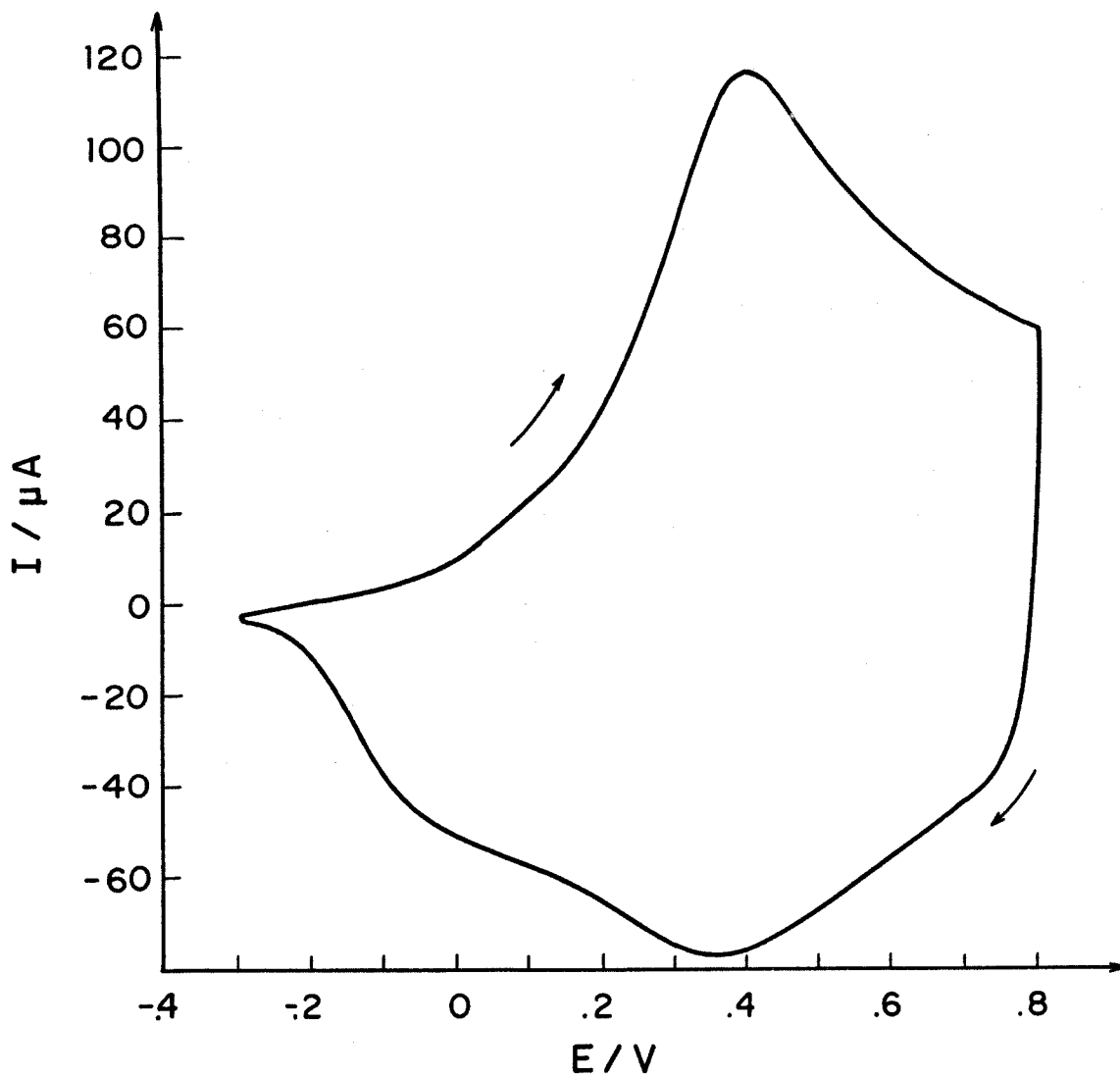


Figura 1.3. - Voltamograma cíclico de um filme de p3met, em solução 0,1 M de LiClO_4 em CH_3CN . Carga de síntese = 318 mC/cm^2 e $v = 50 \text{ mV/s}$. [25]

afetadas pelas condições de síntese, principalmente pelo modo de polimerização, tipo de eletrólito e eletrodo de trabalho utilizados. Assim, não só o comportamento redox apresentado pelo polímero pode ser afetado originando voltamogramas cíclicos com formas diferentes, mas também todas as outras propriedades. Por exemplo, quando se analisam filmes finos ($10^2 - 2 \times 10^9$ Å de espessura) de politiofeno e seus derivados por Microscopia Eletrônica de Varredura observa-se que suas superfícies são muito homogêneas, qualquer que seja o ânion dopante. Mas, quando a espessura dos filmes é aumentada para 0,5 - 1 μm , aparecem muitos defeitos e a superfície é menos homogênea, além de serem obtidos na forma de pó.[30]

Com respeito à condutividade elétrica, vários resultados têm sido obtidos. Na literatura encontram-se trabalhos cujos valores de condutividade são da ordem de 10^2 S/cm.[31-33a, 33b] Já os valores publicados por Bargon e colaboradores são da ordem de 1 S/cm.[15] Estas discrepâncias podem estar relacionadas às condições empregadas durante a síntese, e também ao método utilizado na determinação da condutividade elétrica, já que muitos dos polímeros são obtidos na forma de pó e a medida é feita sobre pastilhas.

1.4. COMBINAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

De acordo com Hage, no decorrer da década de 70 verificou-se uma desaceleração na produção comercial de novos polímeros (homopolímeros), acompanhada de um aumento acentuado no número de técnicas de modificação de polímeros já existentes.[34] Isso se deve ao fato de que a produção de novos polímeros tornou-se um processo muito dispendioso economicamente, tendo em vista a necessidade de desenvolvimento do sistema de polimerização e de equipamentos especiais. Assim, tem-se dado maior atenção ao emprego de novas técnicas de modificação ao invés da descoberta de novos polímeros, sendo que as principais envolvem os processos de copolimerização e fabricação de blendas (misturas) e compósitos.

1.4.1. Materiais compósitos

O termo "materiais compósitos" é bastante abrangente e complexo. Como ocorre com a maioria dos termos técnico-científicos, sua origem é baseada na língua inglesa, e vem de "composite materials", que foi usado para definir a conjugação de materiais para alcançar propriedades desejadas no produto final. Assim, o termo material compósito tem sido usado como sinônimo de material conjugado. [34]

Segundo Hage várias definições têm sido encontradas na literatura com diferentes interpretações. Mas, de maneira geral, os materiais compósitos são definidos como os materiais gerados pela combinação racional de duas ou mais substâncias discretas, de tal forma que a presença de uma substância afeta o ambiente do conjunto, e, portanto, afeta o comportamento da outra substância. Entretanto, existe uma grande polêmica em torno dessa definição no que diz respeito à dimensão estrutural da substância discreta. [34]

Se a substância discreta estiver a um nível atômico, por exemplo, as ligas metálicas poderiam ser consideradas material compósito. A mesma observação é válida para, por exemplo, ferrita em aços comuns, em que o material possui diferentes fases em sua estrutura. Porém, estes materiais não são considerados compósitos. [34]

Então, o nível dimensional das substâncias discretas em materiais compósitos é classificado como macroestrutural, ou seja, dimensões muito maiores do que o nível microscópico ou microestrutural.

Uma definição mais específica de material compósito pode ser dada como "um material constituído da mistura ou combinação de dois ou mais macroconstituintes, diferindo em forma e/ou composição química, e que sejam essencialmente insolúveis entre si". [34]

1.4.2. Blendas poliméricas

De acordo com a literatura blendas poliméricas são materiais poliméricos originários da mistura física de dois ou mais

polímeros, sem que haja qualquer reação química entre eles. [34-37] Manson e Sperling descrevem ainda que blendas poliméricas podem ser definidas como sendo uma mistura íntima de dois tipos de polímeros sem ligação covalente entre eles. [37]

Historicamente, o método mais simples e mais antigo de manufatura de blendas envolve a mistura mecânica de um plástico e um elastômero não reticulado, feita em extrusoras. Nestes materiais o componente plástico geralmente predomina e o elastômero permanece disperso, sendo que a dimensão das partículas do elastômero é da ordem de alguns micrômetros.

A motivação inicial para o desenvolvimento desta técnica foi a tentativa de eliminar limitações de alguns polímeros puros ou homopolímeros. Como exemplos podemos citar a fragilidade ou baixa resistência ao impacto do poliestireno, a pouca flexibilidade do poli(cloreto de vinila) e a baixa processabilidade do polioxifenileno.

Estes problemas foram resolvidos através da mistura de polímeros, ou seja, manufatura de blendas. Sob condições controladas, esta mistura pode resultar num produto com propriedades altamente desejadas a um baixo custo.

Entretanto, durante o desenvolvimento de blendas poliméricas podem aparecer dificuldades. Um dos principais problemas é a miscibilidade, pois a maior parte das misturas de polímeros não leva a um sistema miscível a nível molecular, gerando assim uma heterogeneidade inevitável. Quanto maior a miscibilidade, maior é a homogeneidade do sistema, e isto é extremamente importante para que as propriedades físico-mecânicas sejam boas.

A miscibilidade pode ser esperada quando as estruturas moleculares dos componentes proporcionam interações específicas entre as moléculas de cada componente. Estas interações específicas incluem pontes de hidrogênio e dipolos permanentes, as quais garantirão o fenômeno da miscibilidade.

1.4.3. Copolímeros

Copolímeros são definidos como sendo sistemas que apresentam uma ou mais ligações covalentes entre estruturas poliméricas de

diferentes composições. A existência desta ligação covalente melhora notavelmente a miscibilidade de duas ou mais espécies poliméricas dissimilares.[35, 37]

As modificações de polímeros através da copolimerização foram muito utilizadas no desenvolvimento das principais borrachas sintéticas existentes nos dias atuais.[34]

Durante a segunda guerra mundial, um dos grandes problemas tecnológicos foi a escassez da borracha natural. Como consequência, muitas tentativas de produção da borracha natural em laboratório [poli(cis-isopreno) sintético] foram efetuadas, mas sem sucesso. Em vista desta dificuldade, outras pesquisas foram realizadas na procura de uma borracha sintética que reproduzisse as propriedades da borracha natural. Assim, muitas modificações foram executadas, e, com isto muitos copolímeros apareceram, como por exemplo o poli(estireno-co-butadieno), SBR.

1.5. MATERIAIS COMPÓSITOS INCLUINDO POLÍMEROS CONDUTORES ELETRÔNICOS

Durante o desenvolvimento dos polímeros condutores eletrônicos nos últimos 10 anos, foi dada especial atenção às propriedades eletrônicas desses materiais. No entanto, a infusibilidade e a insolubilidade de muitos polímeros condutores impedem a sua processabilidade. Esta intratabilidade também limita sua caracterização com respeito à determinação do massa molecular. Além disso, a maior limitação para a industrialização dos polímeros condutores eletrônicos reside em dificuldades geradas devido às suas pobres propriedades mecânicas.

Para tentar resolver tais dificuldades, os pesquisadores têm explorado a elaboração de compósitos compreendendo um polímero condutor eletrônico e um polímero plástico isolante em que um dos componentes fornece a condutividade, e o outro as propriedades mecânicas desejadas.[38-40]

De acordo com Bidan depois destes trabalhos pioneiros citados acima, tem havido um grande progresso com respeito à síntese de compósitos envolvendo os polímeros condutores eletrônicos e outras matrizes, incluindo membranas como Nafion, argilas,

polieletrólitos e látex.[41] Manipulando as condições de síntese, bem como a natureza dos pares, Bidan afirma que é possível controlar a morfologia e dominar a condutividade, a transmissão óptica e as propriedades eletroquímicas destes materiais compósitos. [41]

1.5.1. Tipos de compósitos

Bidan classificou os compósitos em dois tipos, de acordo com sua forma de obtenção:

i) aqueles em que o compósito é obtido por dispersão das partículas do polímero condutor eletrônico em um plástico;

ii) aqueles em que o compósito é obtido através da mistura em escala molecular dos dois pares. Neste caso as cadeias se entrelaçam e as interações entre as duas matrizes poliméricas são do tipo Van der Waals, covalentes ou eletrostáticas. Bidan ressalta um caso particular desta classe que é o copolímero em bloco, obtido por sucessivas polimerizações químicas do tiofeno e do metil-metacrilato. O material resultante possui blocos de politiofeno e poli(metil-metacrilato) e apresenta a vantagem de ser solúvel em tetraidrofurano e clorofórmio.[41]

Nota-se que a classificação feita por Bidan [41] discorda das definições dadas por Hage [34] a respeito do termo "material compósito". Bidan [41] e a maioria dos autores citados no item 1.5. parecem utilizar o termo "compósito" de forma bastante generalizada. Todos os materiais que resultam da combinação de um polímero condutor eletrônico com um outro polímero, na maioria dos artigos, são denominados compósitos sem diferenciação. Desta forma, em muitos trabalhos, materiais compósitos, blendas ou copolímeros são denominados simplesmente compósitos.

1.5.2. Métodos de síntese

1.5.2.1. Inclusão do polímero condutor eletrônico dentro de um filme de polímero isolante pré-depositado

Neste modo de síntese, um polímero plástico ou isolante

funciona como hospedeiro de um polímero condutor eletrônico que é obtido química ou eletroquimicamente. A estrutura da matriz hospedeira influencia fortemente o crescimento do polímero condutor eletrônico.

Este método permite modificar a morfologia, a plasticidade, a condutividade elétrica e a transmissão óptica do polímero condutor eletrônico incluso.

A inclusão do polímero condutor eletrônico pode se dar através da:

i) síntese química, que é baseada na oxidação dos monômeros pirrol, tiofeno ou anilina por oxidantes como FeCl_3 , CuCl_2 ou $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$. Este método se constitui de duas etapas: a impregnação de um substrato por um dos reagentes (monômero ou oxidante) seguida pela ação em fase líquida ou gasosa do segundo reagente. Os substratos assim tratados são os plásticos poli(cloreto de vinila), poli(álcool vinílico), Nafion e ainda materiais diversos como madeira, papel e tecidos, cujas aplicações visam principalmente as manipulações antiestáticas.

ii) síntese eletroquímica, que é efetuada em duas etapas: um eletrodo limpo é recoberto por um filme de polímero isolante através da evaporação do solvente de uma solução deste polímero. Depois, este eletrodo é utilizado como anodo dentro de um solvente adequado para a oxidação de um monômero como pirrol, tiofeno ou anilina. O intumescimento do filme plástico pela solução eletrolítica permite que o monômero difunda até atingir a superfície do eletrodo, polimerizando no interior do filme plástico. Este método tem sido usado com sucesso com os polímeros do tipo poli(cloreto de vinila) [38, 39, 42], poli(álcool vinílico) [40] ou elastômeros [43] e poliuretano. [44, 45]

1.5.2.2. Constituição simultânea das matrizes de polímero condutor eletrônico e polímero isolante

Neste método as duas matrizes se constituem ao mesmo tempo durante a eletropolimerização do filme composto. O modo de síntese é essencialmente eletroquímico e realizado em uma etapa. A matriz de polímero condutor eletrônico é sintetizada por

eletrocondensação anódica, e, paralelamente, a matriz complementar é elaborada de diferentes maneiras:

i) polimerização anódica: Druy descreve que no potencial de polimerização do tiofeno (0,7 V versus Ag/Ag^+), o tetraidrofurano, utilizado como solvente da eletrólise, sofre uma polimerização catiônica. [46]

ii) captura eletroquímica ou química: se o eletrólito contém o polímero isolante em alta concentração, o entrelaçamento das cadeias das duas matrizes arrasta o polímero isolante durante a eletropolimerização do polímero condutor eletrônico. Esta técnica é descrita por Roncali e Garnier que prepararam um compósito de politiofeno com poli(metil-metacrilato) cujas propriedades são muito atraentes. [47] Bidan discorre ainda sobre a captura de metil-celulose durante a polimerização do pirrol por $FeCl_3$ em solução aquosa em que é obtido um polipirrol coloidal. [41]

iii) síntese eletroquímica a partir de um polímero precursor: este procedimento é uma variação da síntese de compósitos por captura eletroquímica e envolve a eletro-copolimerização de um monômero 1 com um monômero 2 crescido sobre um polímero isolante. Street e colaboradores obtiveram um compósito de polipirrol/poliestireno utilizando esta metodologia. A Figura 1.4. ilustra o processo de obtenção. [48]

iv) síntese eletroquímica envolvendo polieletrólitos: neste caso, polieletrólitos como poliestireno sulfonato, poli(vinil-sulfato) ou soluções de Nafion, que contêm grupos aniônicos pendentes, são utilizados como eletrólito durante a eletrodeposição do polímero condutor eletrônico, sendo incluídos como íons dopantes. Segundo Bidan esta técnica de síntese fornece compósitos em que os pares estão ligados eletrostaticamente. [41]

1.5.3. Compósitos incluindo os politiofenos

Na literatura são encontrados poucos trabalhos que descrevem a preparação de compósitos incluindo politiofeno e seus derivados.

Roncali e Garnier relataram a preparação de filmes compósitos através da eletropolimerização direta de 3-metil-tiofeno, num meio reacional contendo um polímero isolante dissolvido, como

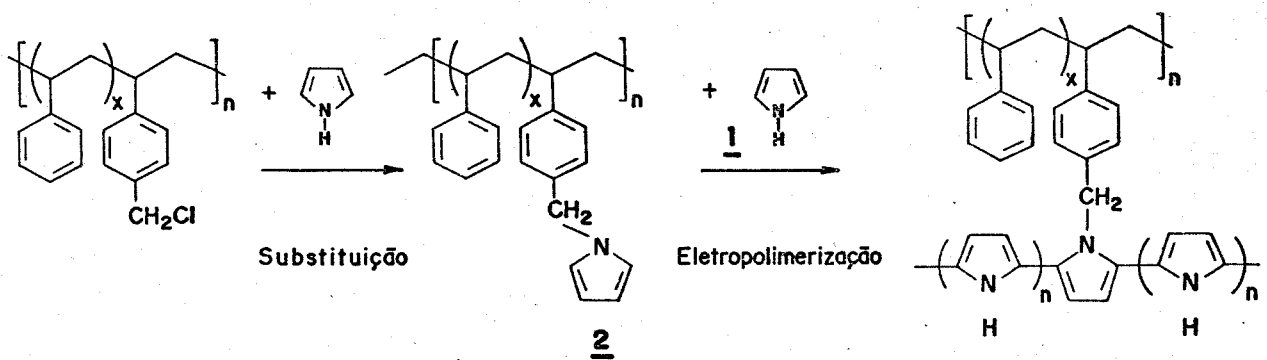


Figura 1.4. -Processo de obtenção do composto polipirrol/poliestireno. [48]

poli(metil-metacrilato) ou poli(cloreto de vinila). Eles descrevem ainda que tal procedimento permitiu controlar as características dos compósitos resultantes, bem como obter filmes condutores mais homogêneos, dependendo das condições de síntese empregadas.[47, 49, 50]

Já Niwa e Tamamura estudaram a polimerização eletroquímica de tiofeno sobre um eletrodo de vidro recoberto com uma camada de óxido de estanho dopado com índio, ITO. Sobre o ITO foi depositado um filme de poli(cloreto de vinila). Os autores obtiveram um compósito homogêneo, condutor e exibindo excelentes propriedades redox, acompanhadas por uma reação de dopagem/desdopagem comparável àquela de um filme de politiofeno simples.[51]

Penner e Martin descreveram a preparação de membranas-compósito condutoras eletrônicas através da polimerização de tiofeno dentro de uma membrana ionicamente condutora de Nafion impregnada com Gore-tex, denominada NIGT. Os autores mostram que o tiofeno é oxidado em um eletrodo de platina coberto com NIGT. As curvas voltamétricas obtidas para esta membrana-compósito são qualitativamente similares às ondas do politiofeno preparado sobre um eletrodo de platina limpo. Outra evidência de que o politiofeno é depositado dentro da membrana é o escurecimento da mesma durante a polimerização.[52]

Hotta e colaboradores têm relatado as propriedades ópticas e eletrônicas de compósitos obtidos de derivados de politiofeno solúveis, poli(3-hexil-tienileno) e poli(3-benzil-tienileno), com poliestireno. Os autores descrevem a preparação dos filmes compósitos efetuada através da evaporação, em atmosfera inerte, de uma solução contendo o polímero condutor eletrônico e o polímero isolante dissolvidos. Eles afirmam ainda que os compósitos obtidos retêm a excelente condutividade elétrica dos poli(3-alkil-tiofenos).[53]

Huang e Park descrevem a síntese de copolímeros em bloco de 3-metil-tiofeno e metil-metacrilato, obtidos quimicamente. O bloco constituído de poli(3-metil-tiofeno) foi sintetizado por acoplamento de Grignard com iodeto de 5-iodo,4-metil,2-tienil magnésio. Os monômeros tipo Grignard agem como iniciadores para a polimerização do metil-metacrilato. Voltamogramas cíclicos revelam

que este material apresenta um comportamento redox reversível, indicando que o copolímero é eletroativo devido a existência de blocos de poli(3-metil-tiofeno). [54]

Nalwa tem estudado a condutividade elétrica e as propriedades térmicas e ópticas apresentadas pelo copolímero de 3-metil-tiofeno e metil-metacrilato, sintetizado segundo o método descrito anteriormente. [54] O autor conclui que o copolímero possui alta condutividade, solubilidade e estabilidade térmica satisfatórias.

Wang e colaboradores publicaram recentemente um trabalho em que é descrita a preparação de blendas de politiofeno e poliestireno, bem como politiofeno e policarbonato. Estas foram sintetizadas eletroquimicamente sobre um eletrodo de platina recoberto com um filme do polímero isolante. Os autores determinaram o limiar de condutividade, isto é, a transição isolante/semi-condutor para as blendas mencionadas, com o propósito de conhecer a quantidade mínima de polímero condutor que fornece uma condutividade razoável para o material. Uma condutividade de 10^{-5} S/cm foi obtida para as blendas contendo 20% e 12%, em massa, de politiofeno misturado ao poliestireno e ao policarbonato, respectivamente. Verificaram que a miscibilidade entre os componentes afeta o valor desta quantidade mínima, pois a mesma condutividade foi obtida para uma blenda de polipirrol/policarbonato, na qual, segundo os autores, existem interações do tipo ligações de hidrogênio, com 7% em massa de polipirrol. [56]

BIBLIOGRAFIA

- [1] Y.W. Park, A.J. Heeger, M.A. Druy, A.G. MacDiarmid; *J. Chem. Phys.*, 73, (1980), 946.
- [2] A.O. Patil, Y. Ikenoue, F.Wudl, A.J. Heeger; *J. Am. Chem. Soc.*, 107, (1987), 1858.
- [3] T. Matsunaga, H. Daifuku, T. Nakajima, T. Kawagoe; *Polym. Adv. Techn.*, 1, (1990), 33.
- [4] H. Letheby; *J. Chem. Soc.*, 15, (1862), 161.
- [5] A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi; *C. R. Hebd. Seances. Acad. Sci. Ser.*, C267, (1968), 433. Apud [17].
- [6] a) A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979), 635. b) K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979), 854. c) K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.M. Grant, G.B. Street, G.P. Gardini, J.K. Kwak; *Synth. Met.*, 1, (1979/80), 329.
- [7] A. Angeli; *Gass. Chim. Ital.*, 46, (1916), 279. Apud [17].
- [8] G.P. Gardini; *Adv. Heterocycl. Chem.*, 15, (1973), 67. Apud [17].
- [9] P. Kovacic, M.B. Jones; *Chem. Rev.*, 87, (1987), 357.
- [10] G. Tourillon, F. Garnier; *J. Electroanal. Chem.*, 135, (1982), 173.
- [11] M. Delamar, P-C. Lacaze, J-Y. Dumousseau, J-E. Dubois; *Electrochim. Acta*, 27, (1982), 61.
- [12] G. Brilmyer, R. Jasinski; *J. Electrochem. Soc.*, 129, (1982),

1950.

[13] A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, W-Y. Lee; *J. Electroanal. Chem.*, 129, (1982), 115.

[14] A.F. Diaz; *Chem. Scr.*, 17, (1981), 145.

[15] R.J. Waltman, J. Bargon, A.F. Diaz; *J. Phys. Chem.*, 87, (1983), 1459.

[16] A.F. Diaz, A. Martinez, K.K. Kanazawa, M. Salmon; *J. Electroanal. Chem.*, 130, (1980), 181.

[17] G.B. Street em "Handbook of Conducting Polymers", ed. por T.A. Skotheim, Marcel Dekker, Nova Yorque, 1986, p.265.

[18] J. Heinze; *Top. in Curr. Chem.*, 152, (1990), 1.

[19] A.J. Bard, A. Ledwith, H.J. Shine; *Adv. Phys. Org. Chem.*, 12, (1976), 155. *Apud* [17].

[20] O. Hammerich, V.D. Parker; *Adv. Phys. Org. Chem.*, 20, (1984), 55. *Apud* [17].

[21] E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz; *J. Electroanal. Chem.*, 149, (1983), 101.

[22] T. Inoue, T. Yamase; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, (1983), 985.

[23] a) G. Kossmehl, G. Chatzitheodorou; *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 2, (1982), 551. b) G. Kossmehl, G. Chatzitheodorou; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 83, (1982), 291. *Apud* [17].

[24] S. Asavapiriyant, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena, D. Pletcher; *J. Electroanal. Chem.*, 177, (1984), 229.

[25] S. Servagent, *Tese de Doutorado*, Universidade Joseph Fourier -

Grenoble 1, Grenoble, 1990.

[26] M. Lemaire, R. Garreau, F. Garnier, J. Roncali; *New. J. Chem.*, 11, (1987), 703.

[27] a) A.J. Downard, D. Pletcher; *J. Electroanal. Chem.*, 206, (1986), 147. b) A.R. Hillman, A. Hamnett; *J. Electrochem. Soc.*, 135, (1988), 2517.

[28] K. Tanaka, T. Shichiri, S. Wang, T. Yamabe; *Synth. Met.*, 24, (1988), 203.

[29] G. Tourillon em "*Handbook of Conducting Polymers*", ed. por T.A. Skotheim, Marcel Dekker, Nova Yorque, 1986, p. 294.

[30] G. Tourillon, F. Garnier; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 22, (1984), 33.

[31] G. Tourillon, F. Garnier; *J. Phys. Chem.*, 87, (1983), 2289.

[32] K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inuishi; *Solid State Commun.*, 46, (1983), 389.

[33] a) S. Hotta, T. Hosaka, W. Shimotsuma; *Synth. Met.*, 6, (1983), 317. b) K. Yoshino, K. Kaneto, S. Inoue, K. Tsukagoshi; *Jpn. J. Phys.*, 22, (1983), L698.

[34] E. Hage Jr., *Compósitos e Blendas Poliméricas*, ed. pelo Instituto Latino-Americano de Tecnologia, IBM Brasil, Campinas, 1989.

[35] O. Olabisi, L.M. Robeson, M.T. Shaw; *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, Nova Yorque, 1979, p. 3.

[36] D.R. Paul, J.W. Barlow; *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, C18, (1980), 109.

- [37] J.A. Manson, L.H. Sperling; *Polymers Blends and Composites*, Plenum Press, Nova Yorque, 1976, p. 52.
- [38] M.-A. De Paoli, R. Waltman, A. Diaz, J. Bargon; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984), 1015.
- [39] O. Niwa, T. Tamamura; *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, (1984), 817.
- [40] S. Lindsey, B. Street; *Synth. Met.*, 10, (1984/85), 67.
- [41] G. Bidan; *J. Chim. Phys.*, 86, (1989), 45.
- [42] K. Uosaki, K. Okazaki, H. Kita; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 28, (1990), 399.
- [43] E.L. Tassi, M-A. De Paoli; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990), 155.
- [44] X. Bi, Q. Pei; *Synth. Met.*, 30, (1989), 351.
- [45] Q. Pei, X. Bi; *Synth. Met.*, 22, (1987), 145.
- [46] M. Druy; *J. Electrochem. Soc.*, 133, (1986), 353.
- [47] J. Roncali, F. Garnier; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986), 783.
- [48] I. Nazzari, B. Street; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985), 375.
- [49] J. Roncali, A. Mastar, F. Garnier; *Synth. Met.*, 18, (1987), 857.
- [50] J. Roncali, F. Garnier; *J. Phys. Chem.*, 92, (1988), 833.
- [51] O. Niwa, T. Tamamura; *Synth. Met.*, 20, (1987), 235.

[52] R.M. Penner, C.R. Martin; *J. Electrochem. Soc.*, 133, (1986), 310.

[53] S. Hotta, S.D.D.V. Rughooputh, A.J. Heeger; *Synth. Met.*, 22, (1987), 79.

[54] W-S. Huang, J.M. Park; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987), 856.

[55] H.S. Nalwa; *Synth. Met.*, 35, (1990), 387.

[56] H.L. Wang, L. Toppare, J.E. Fernandez; *Macromolecules*, 23, (1990), 1053.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

Conforme descrito anteriormente, a síntese de polímeros condutores eletrônicos e o estudo de suas propriedades têm despertado o interesse de muitos pesquisadores devido ao fato de tais materiais apresentarem um vasto campo de aplicações. Foi visto também que a maioria dos polímeros condutores são frágeis e muitas vezes intratáveis impossibilitando sua processabilidade e a extensão de suas aplicações. Como tentativa de solucionar tal problema, percebemos o crescente desenvolvimento de novas técnicas, e entre elas, a combinação dos polímeros condutores com polímeros isolantes, originando blendas e/ou compósitos.

Dentro deste contexto, neste trabalho desenvolveu-se a síntese eletroquímica de um compósito de poli(3-metil-tiofeno) com borracha nitrílica. Sua caracterização foi feita através de técnicas eletroquímicas e outras técnicas convencionais empregadas no estudo de materiais poliméricos.

As razões para escolher a borracha nitrílica foram sua alta resistência a ataques químicos e ótima estabilidade térmica.

O poli(3-metil-tiofeno) é razoavelmente estável ao ar, conservando sua condutividade e eletroatividade, porém apresenta propriedades mecânicas ruins.

Com a combinação destes polímeros obteve-se um material cujas características são intermediárias àquelas dos componentes puros. Estudou-se o efeito das condições de síntese sobre as propriedades eletroquímicas dos compósitos resultantes. Após a determinação das melhores condições de síntese, prosseguiu-se com a caracterização propriamente dita dos materiais preparados. Com isto, verificou-se a natureza das interações existentes entre os constituintes do material resultante, bem como sua proporção aproximada.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. REAGENTES

3.1.1. Acetonitrila

A acetonitrila (Merck) foi submetida a um tratamento de purificação segundo a metodologia descrita na literatura.[1-2] Inicialmente a acetonitrila foi seca com CaCl_2 . Após filtração, adicionou-se P_2O_5 e repetidas destilações foram realizadas até o P_2O_5 tornar-se incolor. Para eliminar traços de P_2O_5 , adicionou-se carbonato de potássio e destilou-se novamente. Destilou-se, então, mais uma vez, sob argônio, porém sem a adição de carbonato de potássio. O teor de água contido no solvente após a purificação foi medido em um Analisador de Karl Fischer Quimis Q 348 e não ultrapassou 0,06%.

Toda a acetonitrila usada neste trabalho foi tratada desta forma.

3.1.2. Tetrafluorborato de tetrabutylamônio

O tetrafluorborato de tetrabutylamônio (Merck) foi seco sob P_2O_5 em dessecador mantido sob vácuo, sem prévia purificação.

3.1.3. 3-Metil-tiofeno

O 3-metil-tiofeno (Aldrich) foi destilado a 95°C e armazenado ao abrigo da luz.

3.1.4. Borracha Nitrílica N726

A borracha nitrílica N726 é um copolímero que contém butadieno e acrilonitrila na proporção 71:29 e foi fornecida pela Nitriflex. Esta foi purificada conforme descrito por Dias.[3] Dissolveram-se 5 g de borracha nitrílica em 100 ml de clorofórmio agitando-se por 24 horas ao abrigo da luz. Deixou-se em repouso por 6 horas e filtrou-se em algodão. Ao filtrado adicionaram-se cerca de 300 ml de metanol. A borracha coagulada foi filtrada e lavada com pequenas porções de metanol. Secou-se a borracha purificada em dessecador mantido sob vácuo e ao abrigo da luz. Repetiu-se o mesmo procedimento mais uma vez antes de utilizá-la.

3.1.5. Tolueno

O tolueno (Merck) foi submetido a um tratamento de purificação conforme descrito na literatura.[1-2] Inicialmente o tolueno foi seco com CaCl_2 . Após filtração, adicionaram-se fitas de sódio metálico ao filtrado e destilou-se sob argônio. Armazenou-se sob argônio e peneira molecular (4 Å).

3.2. ELETRODOS

3.2.1. Eletrodo de Referência

Utilizou-se um eletrodo de Ag/AgCl de dupla junção Ingold EA 441/5 colocando-se uma solução de tetrafluorborato de tetrabutylamônio em acetonitrila na junção.

3.2.2. Eletrodo Auxiliar e Eletrodo de Trabalho

O contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho utilizados foram placas de platina (99,99%) fornecidas pela Degussa do Brasil S.A., com dimensões 10 x 50 x 0,5 mm.

3.3. CELA ELETROQUÍMICA

Utilizou-se uma cela eletroquímica composta de um compartimento simples vedado com uma tampa de Nylon usinada que possui cinco orifícios, como mostra a Figura 3.1.. Deste modo, pode-se dispor adequadamente os eletrodos e o borbulhador para deaerar as soluções com argônio (seco em peneira molecular e desoxigenado em catalisador BTS).

A montagem permitiu que a distância entre os eletrodos de trabalho (ET) e auxiliar (EA) fosse mantida constante em 10 mm, posicionando-os de tal forma a permanecerem paralelos. O eletrodo de referência (ER) foi fixado entre os eletrodos de trabalho e auxiliar.

3.4. DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

3.4.1. Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram feitas utilizando-se a cela

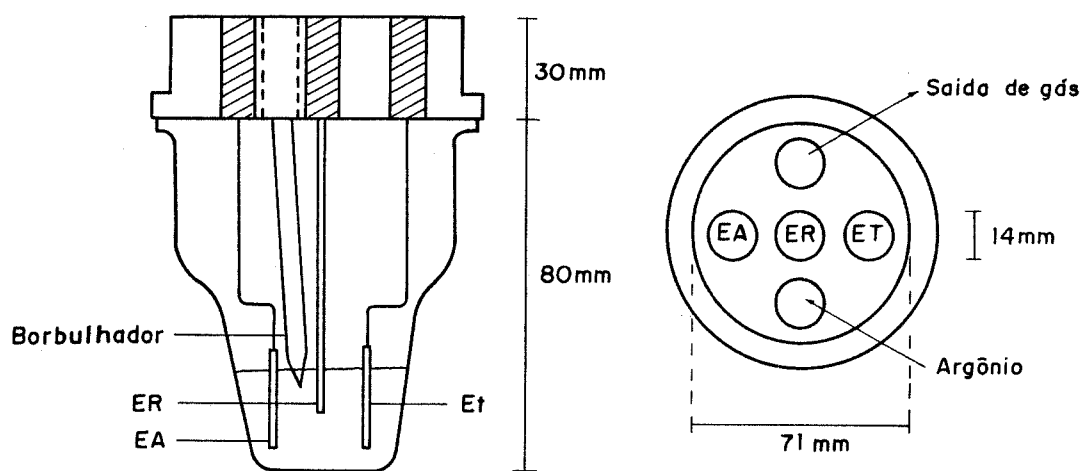


Figura 3.1.-Esquema da cela eletroquímica de compartimento simples.

eletroquímica descrita no item 3.3., acoplada a um Potenciostato/Galvanostato FAC 200 interfaceado a um microcomputador Prológica/Solution 16 através de um sistema analógico-digital desenvolvido em nosso laboratório.[4]

O potenciostato/galvanostato foi controlado através de um *software* desenvolvido por Juliano [4], o qual permitiu fazer a programação do potenciostato, a aquisição e o processamento dos dados.

A Figura 3.2. mostra um diagrama esquemático do sistema utilizado para a realização das medidas eletroquímicas.

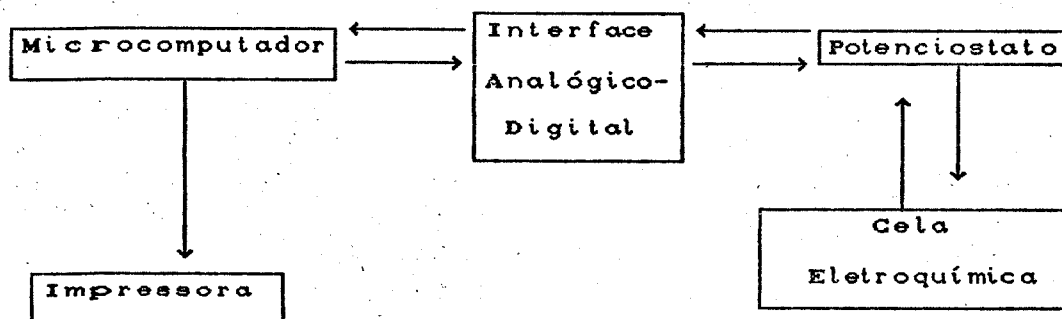


Figura 3.2. - Diagrama do sistema utilizado nas medidas eletroquímicas.

3.4.2. Espectroscopia de Infra-Vermelho

Espectros de infra-vermelho foram obtidos em um Espectrofotômetro Jasco A-202 acoplado a um microcomputador Microtec PC/XT através de uma interface e *software* desenvolvidos por Juliano.[4] Para as amostras na forma de pó, os espectros foram obtidos de pastilhas de KBr (Spectrosol), em concentração de 1% do soluto, prensadas a aproximadamente $5,7 \times 10^8$ Pa.

3.4.3. Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura

Os termogramas foram obtidos em termoanalísadores DU PONT modelos 1090 B e 9900. Análise termogravimétrica foi feita a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, utilizando-se nitrogênio como gás de purga, numa faixa de temperatura de 20°C a 950°C . Calorimetria Diferencial de Varredura foi feita utilizando-se a mesma velocidade de aquecimento na faixa de temperatura de -160°C

a 20 °C e de 20 °C a 600 °C.

3.4.4. Medidas de Condutividade Elétrica

Valores de condutividade elétrica foram obtidos através da técnica de quatro pontas em um sistema Keithley 530 com fonte de corrente 225 e voltímetro digital 163. Para as amostras na forma de pó, a condutividade foi medida em pastilhas contendo o material puro prensado a $2,5 \times 10^8$ Pa.

3.4.5. Análise Elementar

Medidas realizadas em um Analisador Elementar CHN 2400 da Perkin Elmer permitiram estimar a composição aproximada dos materiais sintetizados durante este trabalho.

3.4.6. Difratometria de Raios-X

As análises feitas empregando-se a técnica de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro XD-3A Shimadzu utilizando a radiação do cobre $K\alpha$ em 30 kV e 20 mA, e ângulos de 5 a 50°.

3.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram obtidas com auxílio de um Microscópio eletrônico de varredura Jeol JS-T300, a um potencial que variou de 25 kV a 15 kV, sendo que as amostras foram metalizadas com ouro.

3.4.8. Ensaio Mecânicos

As amostras, com dimensões de 10x40 mm, foram testadas em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC MEM 200, interfaceada a um microcomputador tipo PC/XT para aquisição e tratamento de dados, utilizando-se uma cela de carga com capacidade de 20 N, a uma velocidade de deslocamento de 50 mm/min.

A espessura dos filmes ensaiados foi medida com um micrômetro Mitutoyo de precisão 0,002 mm e a largura e o comprimento foram medidos com uma régua de precisão de 0,05 mm.

Nos ensaios mecânicos utilizou-se uma garra constituída de PVC, previamente descrita por Peres.[5]

3.5. SÍNTESE DO POLI(3-METIL-TIOFENO) E DO COMPÓSITO DE POLI(3-METIL-TIOFENO) COM BORRACHA NITRÍLICA

Para as sínteses descritas abaixo utilizou-se uma solução de tetrafluorborato de tetrabutilamônio 0,1 M e 3-metil-tiofeno 0,5 M em acetonitrila.

Como eletrodo de trabalho utilizou-se uma placa de platina, anteriormente descrita no item 3.2.3., com uma área imersa em solução de 1,0 cm², salvo para a preparação dos compósitos que foram ensaiados mecanicamente e para aqueles submetidos à análise por difração de raios-X, onde a área imersa em solução foi de 4,0 cm².

Para a síntese dos compósitos utilizou-se a placa de platina com ambas as faces recobertas por um filme de borracha nitrílica de aproximadamente 100µm de espessura, o qual foi obtido por evaporação de uma solução contendo 40 g/l de borracha em tolueno, purificados de acordo com os itens 3.1.4. e 3.1.5..

3.5.1. Síntese Potenciodinâmica

O poli(3-metil-tiofeno) puro e o compósito poli(3-metil-tiofeno)/borracha nitrílica foram preparados potenciodynamicamente utilizando-se o sistema para medidas eletroquímicas, anteriormente descrito no item 3.4.1., onde foi aplicada uma varredura de potencial ao eletrodo de trabalho de zero a 1,80 V, numa velocidade de 50 mV/s, até serem completados 50 ciclos.

3.5.2. Síntese Potenciostática

O poli(3-metil-tiofeno) e o compósito poli(3-metil-tiofeno)/borracha nitrílica foram preparados potenciostaticamente utilizando-se uma cela eletroquímica descrita conforme o item 3.3. acoplada a um Potenciostato/Galvanostato Omnimetra PG 05.

3.5.2.1. Poli(3-metil-tiofeno)

Foi preparado aplicando-se um potencial de 1,70 V durante cinco minutos.

3.5.2.2. Compósito Poli(3-metil-tiofeno)/Borracha Nitrílica

Foram preparados compósitos em duas condições diferentes:

i) aplicando-se ao eletrodo de trabalho um potencial de 1,70 V e variando-se o tempo de síntese em 5, 15 e 30 minutos;

ii) mantendo-se o tempo de síntese constante em cinco minutos e variando-se o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho em 1,85 V e 1,95 V.

Os materiais sintetizados foram lavados com acetonitrila, secos ao ar e caracterizados.

3.5.3. Síntese Galvanostática

O poli(3-metil-tiofeno) e o compósito poli(3-metil-tiofeno)/borracha nitrílica foram sintetizados galvanostaticamente utilizando-se uma cela eletroquímica descrita conforme no item 3.3., na ausência de eletrodo de referência, acoplada a um Potenciostato/Galvanostato Omnimetra PG 05.

3.5.3.1. Poli(3-metil-tiofeno)

Foi sintetizado aplicando-se ao eletrodo de trabalho uma densidade de corrente de $4,0 \text{ mA/cm}^2$ durante 20 minutos, resultando uma densidade de carga de $4,8 \text{ C/cm}^2$.

3.5.3.2. Compósito Poli(3-metil-tiofeno)/Borracha Nitrílica

Os compósitos foram preparados em duas condições diferentes:

i) mantendo-se a densidade de corrente constante em $4,0 \text{ mA/cm}^2$ e variando-se o tempo de síntese em 20, 30 e 40 minutos, resultando variações da densidade de carga de 4,8; 7,2 e $9,6 \text{ C/cm}^2$, respectivamente.

ii) mantendo-se a densidade de carga constante em $4,8 \text{ C/cm}^2$ e variando-se a densidade de corrente em 2,0; 4,0 e $8,0 \text{ mA/cm}^2$.

Os materiais obtidos foram lavados com acetonitrila, secos ao ar e caracterizados.

3.6. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

O comportamento redox dos materiais sintetizados foi estudado eletroquimicamente no sistema de medidas descrito no item 3.4.1..

A cela eletroquímica foi preenchida com uma solução de tetrafluorborato de tetrabutilamônio 0,1 M em acetonitrila.

3.6.1. Varredura Linear de Potencial - Voltametria Cíclica

3.6.1.1. Efeito das condições de síntese

O efeito destas condições sobre o comportamento redox dos compósitos sintetizados nos itens 3.5.2. e 3.5.3. foi analisado através da técnica de voltametria cíclica, variando-se linearmente o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho de zero a 1,35 V a uma velocidade de 5 mV/s.

3.6.1.2. Voltametria cíclica em diferentes velocidades

Foram realizadas varreduras de potencial de zero a 2,00 V em diferentes velocidades, compreendidas entre 2mV/s e 200 mV/s, para quatro amostras. Duas das amostras foram o poli(3-metil-tiofeno) e o compósito poli(3-metil-tiofeno)/borracha nitrílica preparados potenciostaticamente (1,70 V durante cinco minutos, conforme item 3.5.2.). As outras duas amostras foram o poli(3-metil-tiofeno) e o compósito poli(3-metil-tiofeno)/borracha nitrílica preparados galvanostaticamente (4,0 mA/cm² durante 20 minutos, conforme item 3.5.3.).

3.6.2. Cronoamperometria

As quatro amostras citadas anteriormente no item 3.6.1.2. foram analisadas através desta técnica aplicando-se ao eletrodo de trabalho um pulso de potencial de 1,35 V a zero V durante 50 segundos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.M.V. Assumpção e T. Morita; *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1968.
- [2] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego e D.R. Perrin; *Purification of Laboratory Chemicals*, 2^a ed., Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [3] M.A. Dias, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1989).
- [4] V.F. Juliano, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, em andamento.
- [5] R.C.D. Peres, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1989).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de iniciar a discussão sobre a caracterização propriamente dita dos materiais sintetizados, julgou-se importante ressaltar que, independentemente do modo empregado durante as sínteses eletroquímicas, galvanostático, potenciostático ou através da varredura linear de potencial, as preparações do poli(3-metil-tiofeno) puro realizadas sobre platina resultaram depósitos de um material escuro bastante frágil e quebradiço, o qual permanecia fortemente aderido à superfície do eletrodo de trabalho, sendo de difícil manuseio.

Já a eletro-oxidação do 3-metil-tiofeno realizada sobre um eletrodo de platina recoberto com a borracha nitrílica, resultou filmes compósitos escuros, que puderam ser facilmente destacados da superfície do eletrodo, apresentando características como flexibilidade e, dependendo das condições empregadas durante a síntese, homogeneidade.

4.1. ESTUDO ELETROQUÍMICO - CARACTERIZAÇÃO

4.1.1. O meio eletrolítico

Como visto anteriormente no Capítulo I, a reação de polimerização processa-se via intermediários cátions-radicais, sendo sensível à nucleofilicidade do meio. Assim, de um modo geral, as sínteses são feitas em solventes apróticos, os quais possuem baixa nucleofilicidade, sendo a acetonitrila bastante adequada para tal finalidade.

O sal empregado como eletrólito deve ser solúvel, pouco nucleofílico e estar altamente dissociado, sendo o tetrafluorborato de tetrabutylamônio comumente utilizado.

Outro requisito que o meio eletrolítico deve apresentar é a inerticidade química na faixa de potencial a ser aplicada durante o estudo eletroquímico. Segundo a literatura, o limite de potencial anódico para a acetonitrila contendo tetrafluorborato de tetraetilamônio é de 3,5 V versus Eletrodo de Calomelano Saturado. [1]

Com o intuito de se determinar a faixa de potencial acessível

do meio eletrolítico utilizado neste trabalho, realizou-se um teste em branco. Para isto, a cela eletroquímica foi preenchida com uma solução de tetrafluorborato de tetrabutylamônio 0,1 M em acetonitrila. Realizou-se uma varredura de potencial de zero a 2,00 V, numa velocidade de 50 mV/s, utilizando-se tanto o eletrodo de trabalho limpo como o eletrodo de trabalho recoberto com o filme de borracha nitrílica.

Os resultados obtidos para o teste em branco indicaram que, nesta faixa de varredura de potenciais, tanto o meio eletrolítico como os eletrodos de trabalho são inertes, não sofrendo processos de oxidação ou redução concomitantemente às reações de interesse, sendo adequados ao estudo eletroquímico desenvolvido durante este trabalho.

4.1.2. Síntese Potenciodinâmica

O potencial a partir do qual a oxidação do 3-metil-tiofeno é promovida foi determinado através da técnica de síntese potenciodinâmica. A cela eletroquímica foi preenchida com uma solução de tetrafluorborato de tetrabutylamônio 0,1 M e 3-metil-tiofeno 0,5 M em acetonitrila. O potencial do eletrodo de trabalho foi variado de zero a 1,80 V numa velocidade de 50 mV/s, até serem completados 50 ciclos.

A Figura 4.1. mostra as curvas voltamétricas registradas durante a síntese potenciodinâmica, realizada sobre um eletrodo de platina limpo e sobre um eletrodo de platina recoberto com o filme de borracha nitrílica. Em ambos os casos, logo após ser iniciado o experimento, observou-se o depósito de um filme escuro na superfície do eletrodo de trabalho.

Alguns pesquisadores descreveram a preparação do poli(3-metil-tiofeno) e do poli(tiofeno) através da aplicação de uma varredura linear de potencial ao eletrodo de trabalho. Heinze e colaboradores eletropolimerizaram o tiofeno em um meio eletrolítico contendo hexafluorofosfato de tetrabutylamônio em CH_3NO_2 , a uma velocidade de varredura de 200 mV/s e a uma temperatura de 0 °C. Observaram que a oxidação do monômero se inicia a 1,90 V (versus Ag/AgCl). O voltamograma registrado por eles revela ainda que o poli(tiofeno) sofre oxidação a 1,0 V.

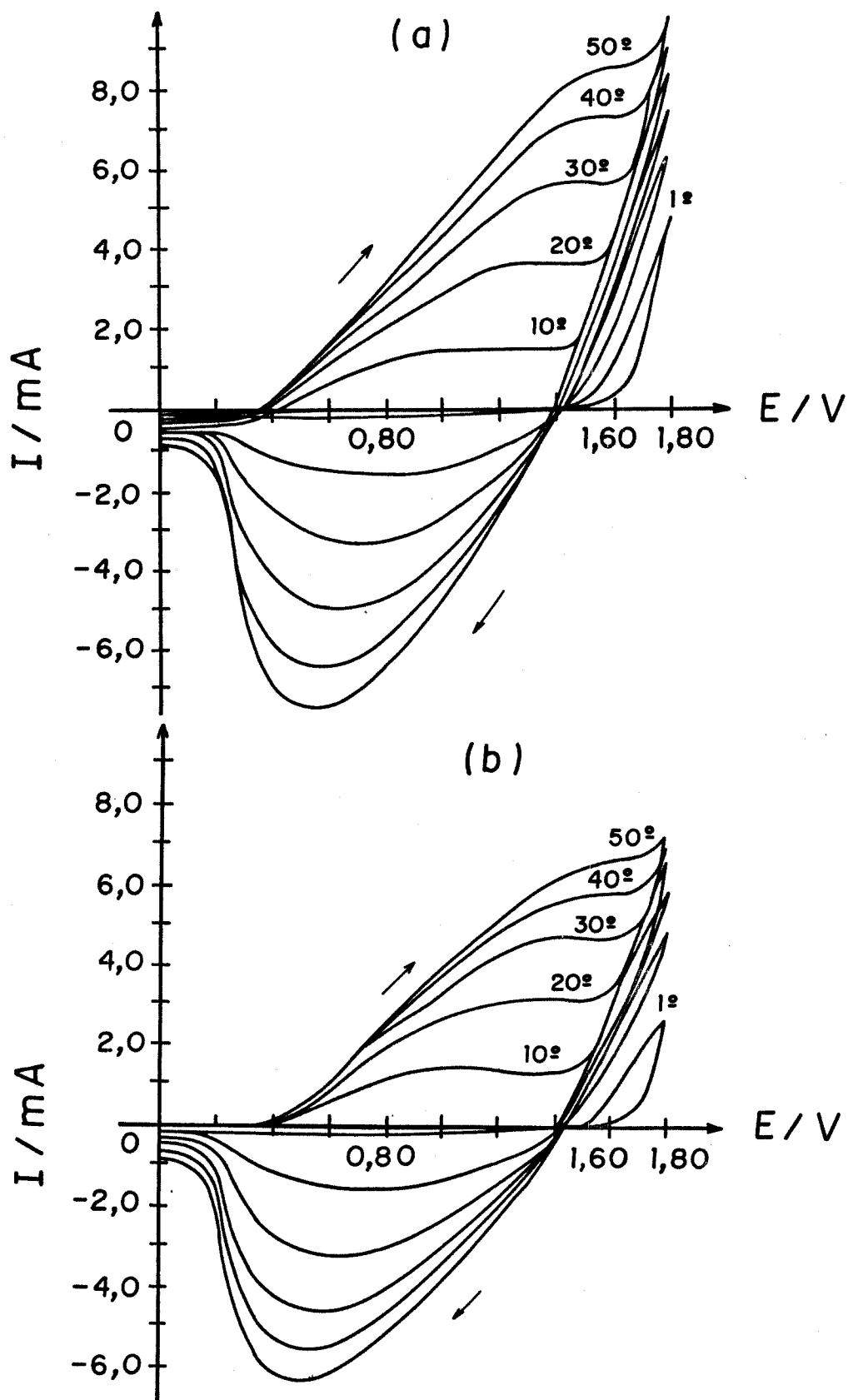


Figura 4.1.-Curvas voltamétricas registradas durante a síntese potenciodinâmica do p3met(a) e do compósito(b).

Estes autores não detectaram qualquer deslocamento dos potenciais de pico durante a eletropolimerização.[2] Cabe ressaltar que o deslocamento dos potenciais de pico, denominado ΔE_p , é a diferença entre o potencial de pico anódico, E_{pa} , e o potencial de pico catódico, E_{pc} . Quanto maior o valor de ΔE_p , menor é a reversibilidade e a eletroatividade do sistema em estudo.

Tanaka e colaboradores também estudaram a polimerização do tiofeno, porém em um meio eletrolítico contendo perclorato de tetrabutylamônio em acetonitrila, com diferentes concentrações do monômero. Estes pesquisadores descreveram que o pico de oxidação do monômero foi observado a 1,90 V, no caso em que a concentração de tiofeno foi 0,01 M, e 1,70 V quando foi utilizada uma concentração de 0,1 M (ambos potenciais versus SCE). Eles discorrem também sobre um deslocamento dos potenciais de oxidação e redução durante o processo de polimerização, que é acompanhado por um aumento no valor absoluto da corrente. Este deslocamento torna-se estável após aproximadamente 20 varreduras. Os autores acreditam que o aumento na espessura do filme provoca um aumento na resistência, resultando o deslocamento dos picos. Ressaltam ainda que o crescimento do filme de poli(tiofeno) é inibido após um certo número de varreduras. A principal razão para isto é que o potencial real usado no processo de polimerização é menor que aquele nominalmente indicado no voltamograma, ou seja, o monômero não pode ser oxidado na superfície de um eletrodo de trabalho coberto com polímero no limite superior do potencial aplicado, devido à queda efetiva do potencial na superfície do polímero.[3]

Wei e colaboradores mostraram voltamogramas cíclicos registrados durante a polimerização do 3-metil-tiofeno realizada em perclorato de lítio/acetonitrila, com ciclagem contínua do potencial entre -0,2 e 1,6 V (versus SCE) a uma velocidade de varredura de 100 mV/s. Neste caso, os autores observaram o aparecimento de um pico anódico em aproximadamente 0,55 V na segunda varredura. Este pico foi atribuído à oxidação do poli(3-metil-tiofeno). Eles descrevem também que, com o decorrer da polimerização, a corrente de pico aumenta, indicando o crescimento do polímero. Os potenciais de pico deslocam para valores mais altos conforme a espessura do filme polimérico

aumenta. [4]

Analisando-se a Figura 4.1., durante o primeiro ciclo, nota-se um pico anódico em aproximadamente 1,80 V, o qual poderia ser atribuído à oxidação do 3-metil-tiofeno. A partir do primeiro ciclo, a intensidade do pico em 1,80 V diminui e um outro pico de oxidação, largo e mal definido, começa aparecer a um potencial mais baixo. As correntes de pico anódica e catódica aumentam com o número de varreduras efetuadas e, concomitantemente, há a ocorrência de um deslocamento dos potenciais de pico.

Estes resultados concordam com aqueles encontrados na literatura para a polimerização do tiofeno e do 3-metil-tiofeno, respectivamente, sugerindo que o aumento da espessura do filme polimérico é responsável pelo aumento no valor das correntes de pico, bem como pelo deslocamento dos potenciais de oxidação e redução. [3, 4]

Com respeito aos filmes compósitos obtidos através da técnica de síntese potenciodinâmica, poucos trabalhos são encontrados na literatura.

Penner e Martin prepararam uma membrana condutora utilizando um eletrodo de platina recoberto com Gore-tex impregnada com Nafion, imerso em um meio eletrolítico contendo tiofeno e tetrafluorborato de tetraetilamônio em acetonitrila. O potencial do eletrodo de trabalho foi varrido de zero a 2,5 V (SCE). Os autores observaram que o tiofeno é oxidado e que as curvas voltamétricas obtidas neste caso são qualitativamente similares às obtidas para um filme de poli(tiofeno) puro. [5]

Roncali e Garnier publicaram a preparação de filmes compósitos condutores, eletroativos e transparentes, através de sucessivas varreduras, entre -0,3 e 1,8 V (SCE), aplicadas a um eletrodo de platina imerso em uma solução contendo 3-metil-tiofeno, perclorato de tetrabutylamônio e PVC, em uma mistura de cloreto de metileno e nitrobenzeno 1:1. É importante ressaltar que, neste caso, o polímero isolante encontra-se dissolvido no meio reacional. Comparando-se experimentos feitos na presença e na ausência do PVC, estes autores notaram que a forma das curvas voltamétricas são essencialmente semelhantes, indicando que a eletropolimerização do 3-metil-tiofeno não é afetada pela

presença do PVC dissolvido. [6]

Observando-se os resultados mostrados na Figura 4.1., verifica-se que o comportamento redox apresentado pelo compósito, obtido empregando-se o eletrodo de trabalho recoberto com o filme de borracha nitrílica, é bastante similar àquele do poli(3-metil-tiofeno) puro. Isto sugeriu a possibilidade da obtenção de filmes com propriedades intermediárias e interessantes.

4.1.3. Efeito das Condições de Síntese

Os resultados mostrados no item 4.1.2. revelaram a possibilidade da obtenção de filmes compósitos através de sínteses eletroquímicas realizadas empregando-se um eletrodo de trabalho recoberto com uma matriz isolante de borracha nitrílica.

Sabe-se que as propriedades dos polímeros condutores, de um modo geral, são drasticamente afetadas pelas condições de síntese.

Com o intuito de se obter filmes compósitos com um aspecto visual mais atraente, por exemplo, apresentando uniformidade e homogeneidade, associadas a outras propriedades de interesse, como eletroatividade e boa resistência mecânica, sínteses potencioestáticas e galvanostáticas foram realizadas em diferentes condições. O comportamento redox apresentado pelos filmes compósitos foi analisado através da técnica de voltametria cíclica e comparado àquele apresentado pelo poli(3-metil-tiofeno) puro.

4.1.3.1. Síntese potencioestática - Efeito do tempo de polimerização

Filmes compósitos foram sintetizados a 1,70 V variando-se o tempo de polimerização, em 5, 15 e 30 minutos, sendo que o filme obtido em 5 minutos mostrou-se mais uniforme e homogêneo que os demais.

O poli(3-metil-tiofeno) puro também foi sintetizado a 1,70 V por cinco minutos para fins comparativos.

A Figura 4.2. mostra as curvas voltamétricas dos materiais citados anteriormente.

Tanto o poli(3-metil-tiofeno) puro como o compósito preparados a 1,70 V por cinco minutos, suportaram um maior número

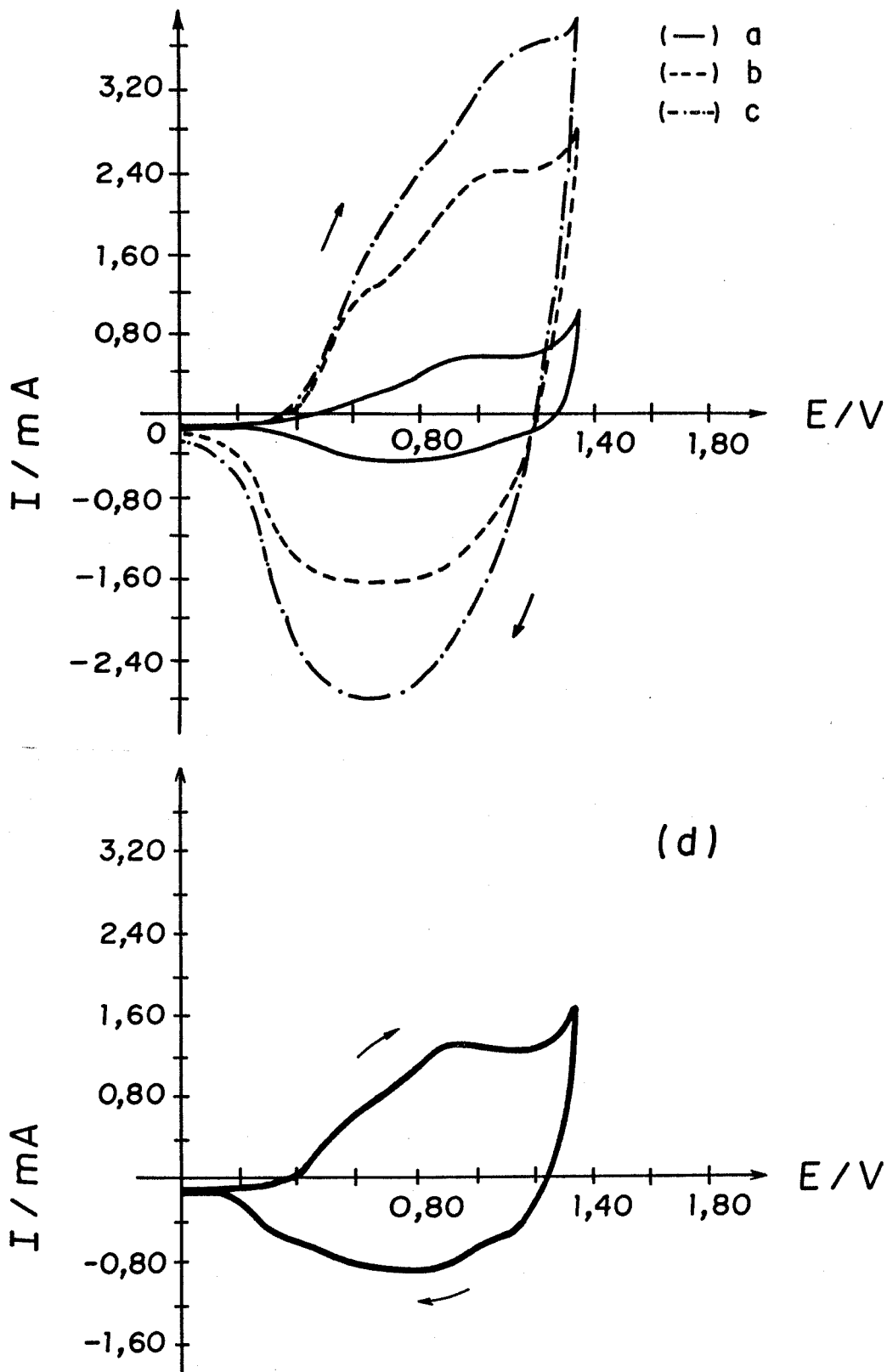


Figura 4.2.-Voltamogramas cíclicos dos compósitos obtidos a 1,70 V por 5(a), 15(b) e 30(c) minutos. Idem para o p3met obtido por 5 minutos (d). $v = 5 \text{ mV/s}$.

de ciclos, sendo submetidos a experimentos de voltametria cíclica realizados em diferentes velocidades, como será mostrado mais adiante no item 4.1.4..

Ao contrário, os compósitos sintetizados por 15 e 30 minutos suportaram no máximo dez ciclos, indicando possuírem uma eletroatividade inferior.

Analisando-se a Figura 4.2., observa-se uma grande similaridade entre as curvas voltamétricas do compósito e do poli(3-metil-tiofeno) sintetizados sob as mesmas condições, sugerindo que a borracha nitrílica não interfere na eletroatividade do material, no que diz respeito à forma das curvas. Isto concorda com os resultados discutidos no item 4.1.2..

No caso da síntese dos filmes compósitos, nota-se que o aumento do tempo de polimerização originou materiais em que não só a forma das curvas voltamétricas foi alterada, mas também a eletroatividade foi afetada, pois percebemos uma variação no valor de ΔE_p de 0,17 V para 0,53 V. Observa-se ainda um aumento na corrente de pico, porém, o pico anódico sofre um alargamento tornando-se menos definido.

Yassar e colaboradores publicaram a preparação do poli(3-metil-tiofeno), bem como resultados de análises eletroquímica, espectroscópica e condutividade elétrica, em função da espessura dos filmes depositados. Observaram um aumento nos valores de corrente de pico anódica e catódica com o aumento da espessura dos filmes. Além disso, o potencial de pico anódico desloca aproximadamente 100 mV (SCE) para valores menos anódicos quando a espessura do filme é reduzida de 2000 para 100 Å, ou seja, E_{pa} é igual a 0,59 V para o filme de 2000 Å e 0,50 V para o filme de 100 Å. Segundo os autores, este deslocamento do potencial de oxidação para valores menos positivos é consistente com um aumento do comprimento de conjugação médio no polímero. Espectros de absorção de filmes desdopados foram registrados para confirmar este fato. Os resultados obtidos pelos autores revelaram que a diminuição da espessura dos filmes de 2000 para 100 Å, produziu um deslocamento batocrômico de 20 nm do máximo de absorção, sendo que, para o filme de 2000 Å o comprimento de onda máximo foi 510 nm e para o filme de 100 Å foi 530 nm. Os autores concluem que o

número de defeitos na conjugação que ocorrem durante a eletropolimerização, aumenta rapidamente com o crescimento da cadeia polimérica. Desta forma, a condutividade seria afetada, sugerindo que os filmes mais finos sejam mais condutores.[7]

Os resultados mostrados na Figura 4.2. podem ser explicados se for considerado que, com o aumento do tempo de polimerização, a quantidade de poli(3-metil-tiofeno) presente no compósito é maior, originando um filme "mais espesso".

Como a corrente de pico é proporcional à quantidade de material eletroativo aderido à superfície do eletrodo (ou espessura), é esperado que o compósito obtido aplicando-se ao eletrodo de trabalho um potencial de 1,70 V durante trinta minutos, apresente um voltamograma cíclico com uma corrente de pico maior que aqueles preparados durante um tempo menor de síntese.

Com respeito ao deslocamento dos potenciais de pico, de acordo com as referências citadas, filmes mais espessos causam um aumento na resistência elétrica, sendo esperado que os potenciais de pico sofram um deslocamento.[3, 4]

Além do efeito da resistência elétrica, os resultados descritos por Yassar e colaboradores ajudam a analisar também a eletroatividade inferior dos filmes preparados durante 15 e 30 minutos. Utilizando-se tempos de polimerização elevados, maiores que cinco minutos, podemos obter materiais com um maior número de defeitos de conjugação. Desta forma, não só um deslocamento dos potenciais de pico é observado, mas também a eletroatividade é comprometida.[7]

Tais resultados indicam que a síntese feita durante cinco minutos proporcionou a obtenção de um material mais eletroativo, quando comparado aos outros.

4.1.3.2. Síntese potenciostática - Efeito do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho

Filmes compósitos foram sintetizados mantendo-se o tempo de polimerização constante em cinco minutos. O potencial aplicado ao eletrodo de trabalho foi a variável estudada nestes experimentos. Os filmes foram preparados a 1,85 e a 1,95 V, sendo menos

uniformes que aqueles preparados a 1,70 V. Na Figura 4.3. são mostradas as curvas voltamétricas dos materiais obtidos pela aplicação de diferentes potenciais.

Tanto o composto obtido a 1,85 V como aquele obtido a 1,95 V suportaram no máximo oito ciclos, sugerindo possuírem uma eletroatividade inferior à do filme sintetizado a 1,70 V durante cinco minutos.

Observando-se a forma das curvas voltamétricas dos materiais obtidos a 1,85 e 1,95 V, percebe-se o aparecimento de duas ondas anódicas, similar ao voltamograma cíclico dos compostos sintetizados a 1,70 V por 15 e 30 minutos, Figura 4.2..

Garnier e Tourillon também observaram o aparecimento de dois picos no voltamograma cíclico do poli(3-metil-tiofeno), porém na região catódica. Os autores afirmam que a redução ou desdopagem do polímero é mais complexa e se estende por uma faixa larga de potenciais (de 0,80 a 0,1 V versus SCE), apresentando dois máximos, um a 0,75 e outro a 0,30 V, correspondentes a estados estáveis em que o polímero está parcialmente desdopado. Tourillon e Garnier acreditam que estas características estejam relacionadas a processos de reorganização conformacional das cadeias poliméricas, acompanhados pela expulsão dos ânions dopantes para o meio eletrolítico. [8]

Pern e Frank mostraram voltamogramas cíclicos de filmes de poli(3-metil-tiofeno) sintetizados sobre platina. Tais voltamogramas foram registrados utilizando-se uma solução de tetrafluorborato de tetraetilamônio 0,1 M em acetonitrila. Estes pesquisadores obtiveram, durante o primeiro ciclo, um voltamograma com um pico anódico bastante pronunciado, e na varredura reversa, dois picos catódicos, da mesma maneira que Tourillon e Garnier [8]. Entretanto, Pern e Frank descreveram que, no segundo ciclo, uma pequena onda anódica aparece a um potencial mais baixo, além da onda inicial. Segundo estes autores, substituindo o BF_4^- por ClO_4^- , PF_6^- ou CF_3SO_3^- , a posição do par de ondas, anódica e catódica, que aparecem no potencial mais baixo, não sofre deslocamento, sugerindo que tais ondas estejam associadas a propriedades eletroquímicas intrínsecas do poli(3-metil-tiofeno) em acetonitrila. Eles atribuem o aparecimento das duas ondas

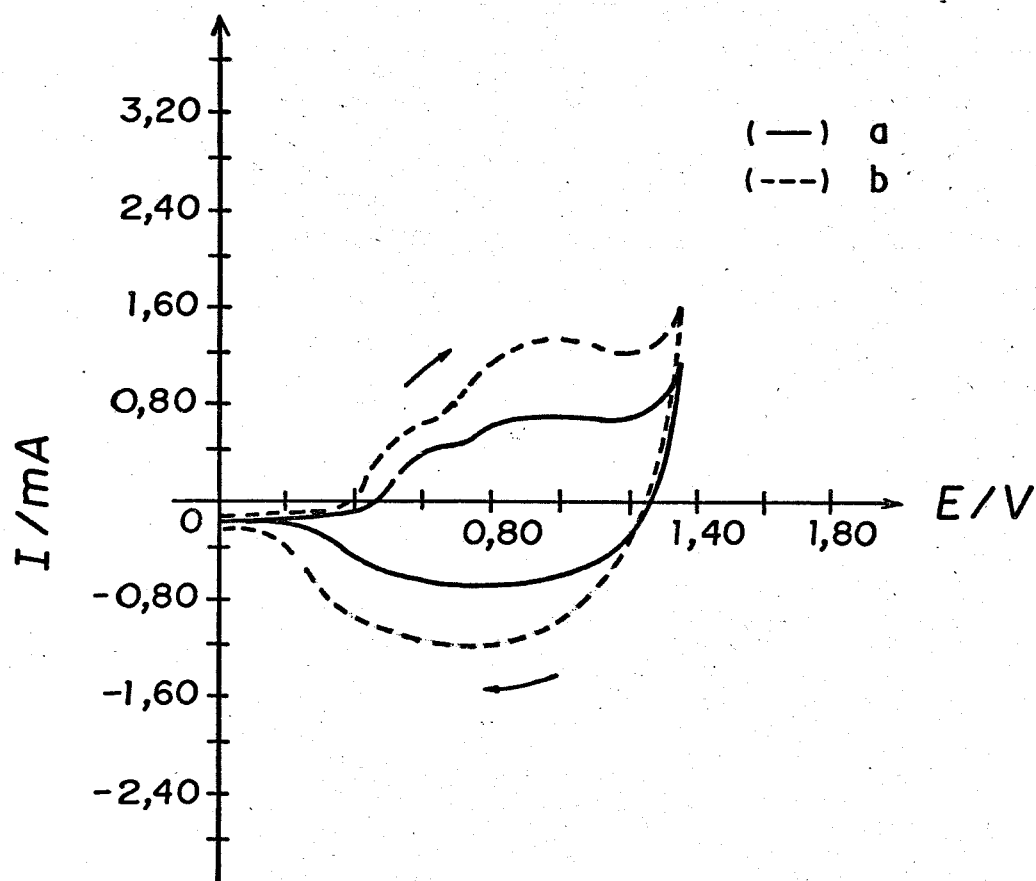


Figura 4.3. - Voltamogramas cíclicos dos compósitos obtidos a 1,85 V(a) e a 1,95 V(b) por 5 minutos. $v = 5 \text{ mV/s}$.

anódicas e catódicas a dois estados conformacionais do polímero parcialmente oxidado.[9]

Assim, o aparecimento de duas ondas anódicas nos voltamogramas cíclicos dos compósitos citados neste item também poderia ser atribuído a diferentes estados conformacionais em que o poli(3-metil-tiofeno), presente no compósito, estivesse parcialmente oxidado.

Por outro lado, Peres descreveu em seu trabalho que quando o potencial aplicado durante a síntese de filmes de poli(pirrol) é extremamente anódico, pode ocorrer a oxidação irreversível do polímero, concomitantemente a seu crescimento, e o material assim sintetizado possui menor eletroatividade.[10]

Krische e Zagorska estudaram a eletropolimerização de tiofeno e verificaram que o poli(tiofeno) não é estável nos potenciais usados para a sua síntese. Eles concluíram que o tiofeno eletropolimerizado não é simplesmente poli(2,5-tienileno), mas na verdade, um compósito ou um copolímero de poli(tiofeno) e seu produto de "over" oxidação.[11]

Os resultados anteriormente descritos poderiam ser explicados se fosse considerado que o poli(3-metil-tiofeno) também esteja sujeito a sofrer "over" oxidação.

Foi observado que os compósitos sintetizados a 1,70 V durante 15 e 30 minutos, bem como aqueles sintetizados a 1,85 e 1,95 V por cinco minutos, apresentaram propriedades eletroativas inferiores, já que suportaram um número de ciclos voltamétricos menor, podendo indicar a ocorrência de "over" oxidação.

Se esta "over" oxidação estiver realmente ocorrendo, é provável que o 3-metil-tiofeno eletropolimerizado não seja simplesmente poli(3-metil-tiofeno), mas uma mistura deste com seu produto de "over" oxidação. Assim, existindo mais de uma espécie eletroativa no compósito, o poli(3-metil-tiofeno) e um produto de "over" oxidação, o aparecimento de duas ondas anódicas em tais voltamogramas seria esperado. Porém, é importante ressaltar que estas observações nos dão condições de fazer somente proposições, uma vez que não foram realizados experimentos que pudessem levar a conclusões mais concretas.

Com isto, é possível afirmar apenas que, dependendo do tempo

de aplicação do potencial de 1,70 V, pode-se obter materiais menos eletroativos. Potenciais acima de 1,70 V são extremamente anódicos e levam a compósitos com propriedades inferiores.

4.1.3.3. Síntese galvanostática - Efeito da densidade de carga

Filmes compósitos foram sintetizados mantendo-se a densidade de corrente constante em $4,0 \text{ mA/cm}^2$. O tempo de polimerização foi variado, sendo de 20, 30 e 40 minutos, resultando numa alteração da densidade de carga em 4,8; 7,2 e $9,6 \text{ C/cm}^2$.

O filme obtido com uma densidade de carga de $4,8 \text{ C/cm}^2$ mostrou-se o mais uniforme e homogêneo. Os compósitos obtidos a 7,2 e a $9,6 \text{ C/cm}^2$ suportaram apenas quinze ciclos cada um.

A Figura 4.4. mostra as curvas voltamétricas dos compósitos citados acima.

Analisando-se estas curvas nota-se que há um aumento da corrente de pico e uma variação no valor de ΔE_p de 0,28 para 0,43 V, quando a densidade de carga passa de 4,8 para $9,6 \text{ C/cm}^2$. Estes resultados são compatíveis com aqueles obtidos para as sínteses potenciostáticas, onde estudou-se o efeito do tempo de polimerização. Aumentando-se a densidade de carga, a quantidade de material eletroativo que se forma é maior, e a corrente de pico aumenta proporcionalmente.

Além disso, há um aumento da resistência elétrica proveniente do eletrodo de trabalho, causada pelo aumento da espessura do filme polimérico, que desloca os potenciais de pico.

A eletroatividade inferior apresentada pelos compósitos obtidos a partir de densidades de carga maiores que $4,8 \text{ C/cm}^2$ é consistente com as observações descritas por Yassar e já apresentadas no item 4.1.3.1..[7]

Comparando-se agora os voltamogramas cíclicos dos compósitos obtidos a 7,2 e $9,6 \text{ C/cm}^2$, Figuras 4.4.b e 4.4.c, percebemos que a corrente de pico e o valor de ΔE_p , praticamente permanecem inalterados (ΔE_p varia de 0,40 para 0,43 V). Isto sugere que a partir de 30 minutos de síntese atinge-se um ponto de saturação e a quantidade adicional de material eletroativo que se forma é praticamente nula. Qualquer corrente aplicada após este tempo só

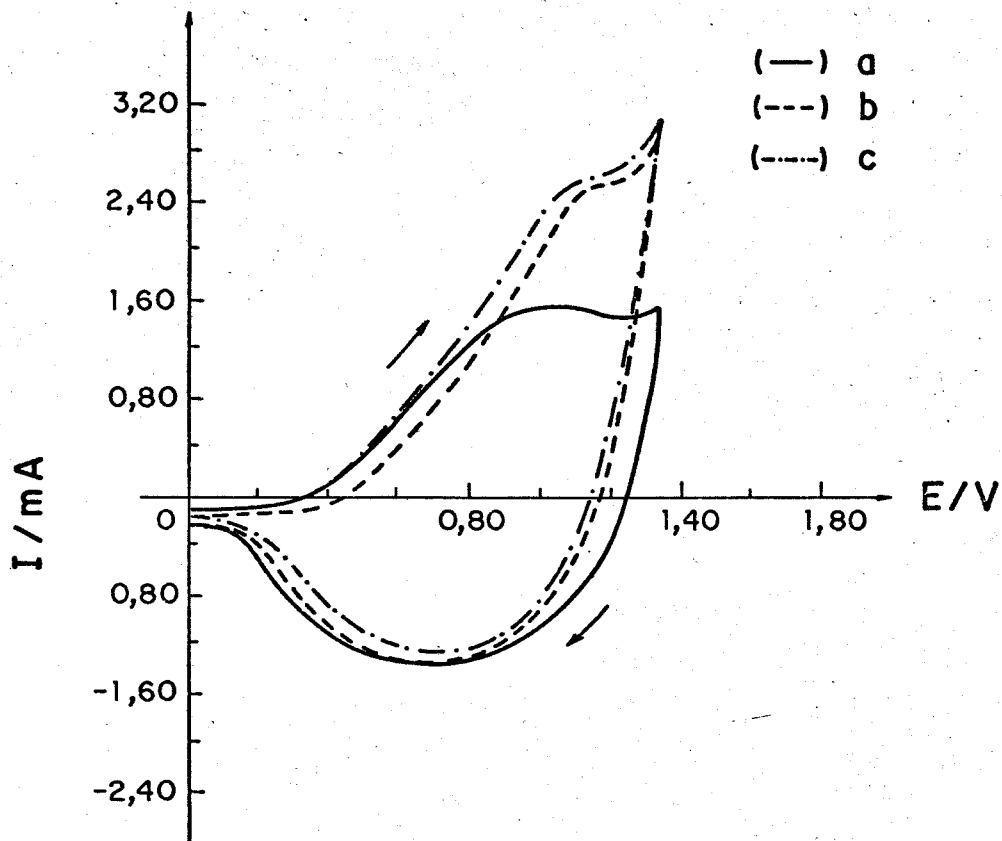


Figura 4.4. - Voltamogramas cíclicos dos compósitos obtidos a $4,0 \text{ mA/cm}^2$ com $4,8$ (a), $7,2$ (b) e $9,6$ (c) C/cm^2 . $v = 5 \text{ mV/s}$.

contribuiria para a ocorrência de uma degradação do polímero, prejudicando sua eletroatividade.

4.1.3.4. Síntese galvanostática - Efeito da densidade de corrente

Filmes compósitos foram sintetizados mantendo-se a densidade de carga constante em $4,8 \text{ C/cm}^2$ e variando a densidade de corrente aplicada ao eletrodo de trabalho ($2,0$; $4,0$ e $8,0 \text{ mA/cm}^2$). O filme compósito obtido a $4,0 \text{ mA/cm}^2$ mostrou-se o mais homogêneo e uniforme que todos os outros citados até então.

Para fins comparativos, o poli(3-metil-tiofeno) puro também foi sintetizado aplicando-se ao eletrodo de trabalho uma densidade de corrente de $4,0 \text{ mA/cm}^2$ durante 20 minutos, resultando uma densidade de carga de $4,8 \text{ C/cm}^2$.

A Figura 4.5. mostra as curvas voltamétricas dos materiais citados acima. Os voltamogramas cíclicos referentes ao poli(3-metil-tiofeno) puro e ao compósito sintetizado a $4,0 \text{ mA/cm}^2$ sob as mesmas condições são bastante semelhantes, Figuras 4.5.b e 4.5.d. Estes materiais suportaram o maior número de ciclos voltamétricos comparados a todos os outros.

Observando-se as curvas voltamétricas referentes aos compósitos, nota-se que a corrente de pico aumenta com o aumento da densidade de corrente de $2,0$ para $8,0 \text{ mA/cm}^2$. Ocorre também uma variação nos valores de ΔE_p quando analisamos os voltamogramas cíclicos dos compósitos sintetizados, sendo $0,14$; $0,28$ e $0,41 \text{ V}$ para as densidades de corrente $2,0$; $4,0$ e $8,0 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente.

Teoricamente, a quantidade de polímero condutor formada na superfície do eletrodo é proporcional à carga eletroquímica usada na preparação do polímero. Neste experimento a densidade de carga foi mantida constante. Partindo-se da hipótese que a carga é a mesma nos três casos, pode-se considerar que a quantidade de polímero condutor presente nos filmes compósitos seja a mesma.

Yassar e colaboradores descreveram em seu trabalho que o número médio de acoplamentos $\alpha\text{-}\beta'$ que ocorrem durante a polimerização é determinado principalmente pelas condições elétricas utilizadas na preparação do material, e este fator

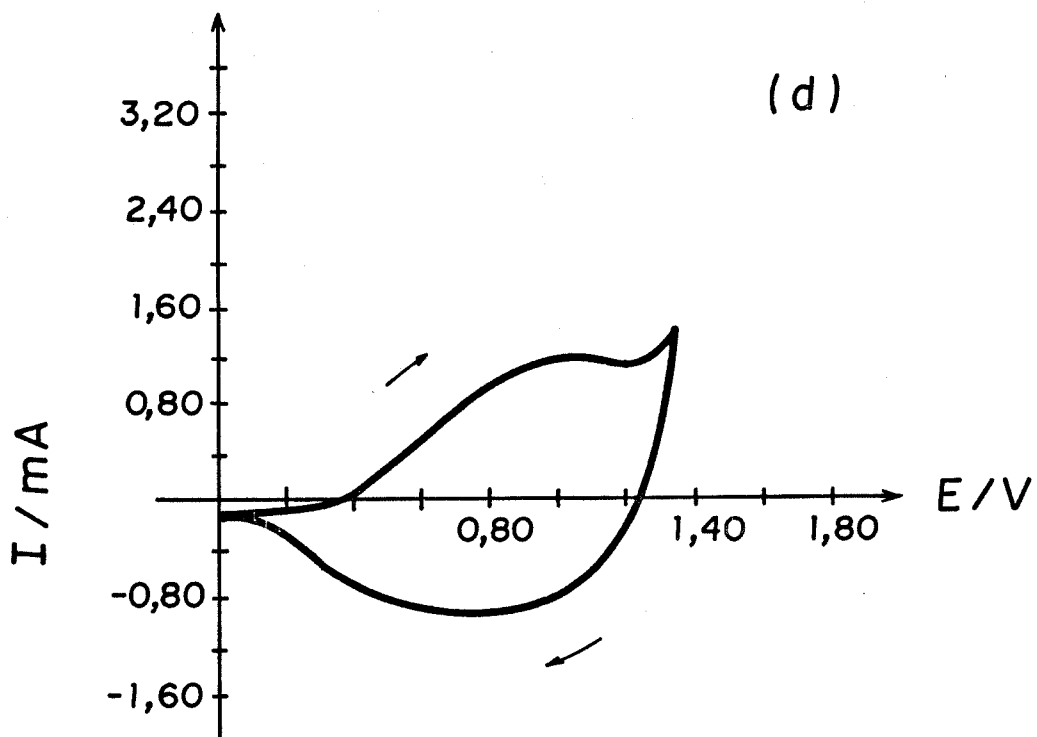
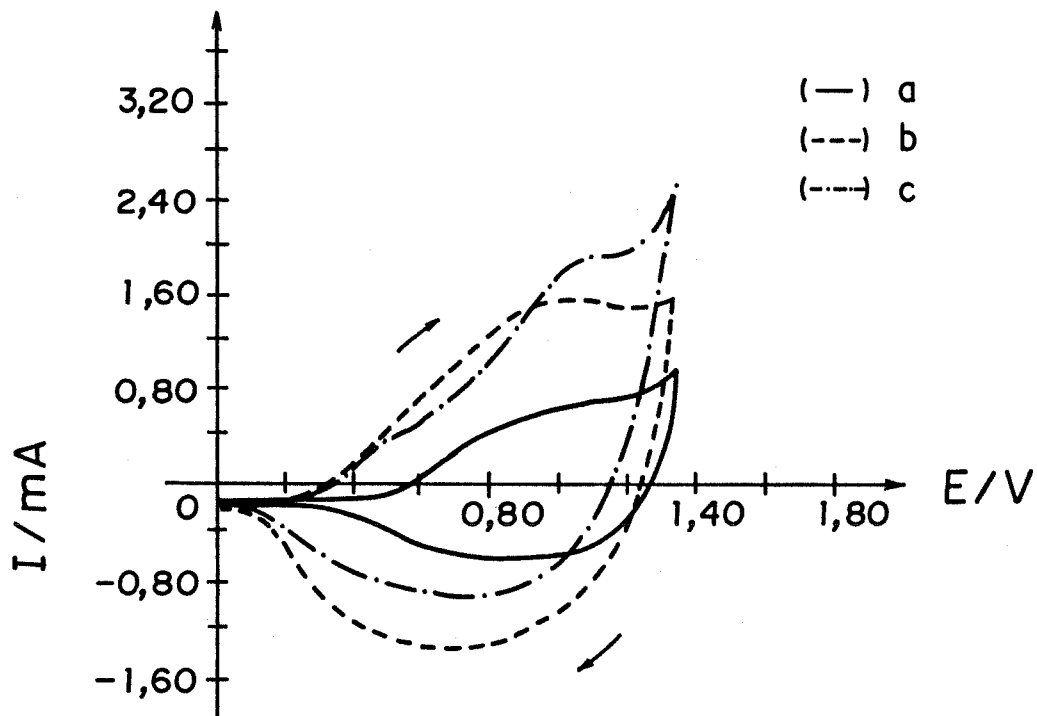


Figura 4.5. -Voltamogramas cíclicos dos compósitos obtidos a $4,8 \text{ C/cm}^2$ com $2,0$ (a), $4,0$ (b) e $8,0$ (c) mA/cm^2 . Idem para o p3met obtido a $4,8 \text{ C/cm}^2$ com $4,0 \text{ mA/cm}^2$ (d). $v = 5 \text{ mV/s}$.

controla a magnitude da formação paralela de oligômeros durante a polimerização. Estes oligômeros levam a um aumento estatístico do número de acoplamentos $\alpha\text{-}\beta'$ e então a uma diminuição do comprimento médio de conjugação. Esta diminuição do comprimento médio de conjugação acarreta um prejuízo ao material em termos de suas propriedades eletroativas e condutividade elétrica.[7]

Acredita-se que, com o aumento da densidade de corrente, a velocidade de formação do polímero condutor seja maior. No entanto, altas densidades de corrente aplicadas durante a síntese podem levar a um número maior de acoplamentos errados, perturbando a delocalização de elétrons π nas cadeias e originando, conseqüentemente, um material com propriedades inferiores.

Nas sínteses galvanostáticas realizadas por Peres foi observado que o potencial do eletrodo de trabalho varia durante a síntese. Peres descreveu que este potencial deveria estabilizar-se no potencial de oxidação do monômero e, para correntes muito altas, potenciais excessivamente anódicos podem ser atingidos proporcionando a degradação do polímero.[10]

No caso dos compósitos obtidos utilizando-se uma densidade de corrente de $2,0 \text{ mA/cm}^2$, é provável que o potencial do eletrodo de trabalho atingido durante a síntese não tenha sido suficientemente anódico. Com isto, originou-se um material com propriedades eletroativas inferiores, apresentando um voltamograma cíclico com uma corrente de pico menor, em relação as outras duas condições de síntese descritas neste item.

Comparando-se agora os compósitos sintetizados a $4,0$ e a $8,0 \text{ mA/cm}^2$, nota-se que a corrente de pico manteve-se aproximadamente constante, mas o valor de ΔE_p variou de $0,28$ para $0,41 \text{ V}$. Estes resultados sugerem que a densidade de corrente de $8,0 \text{ mA/cm}^2$ é demasiadamente alta, podendo promover um crescimento mais desordenado das cadeias poliméricas e originar um material que também possua propriedades eletroativas inferiores (processo redox menos reversível). Um material cujas cadeias apresentem um maior número de defeitos de conjugação normalmente mostra um comportamento redox menos reversível. Estes resultados sugerem que densidades de corrente demasiadamente altas, como por exemplo $8,0 \text{ mA/cm}^2$, originam cadeias poliméricas com um comprimento de

conjugação médio menor, ou seja, com um maior número de acoplamentos errados, responsáveis pela irreversibilidade e inferioridade das propriedades mostradas pelo material.

Os materiais que até aqui apresentaram as melhores propriedades, foram submetidos a experimentos de voltametria cíclica realizados em diferentes velocidades de varredura.

4.1.4. Voltametria Cíclica Realizada Em Diferentes Velocidades

Tanto os compósitos obtidos potenciostaticamente a 1,70 V por 5 minutos, como aqueles obtidos galvanostaticamente a 4,0 mA/cm² com uma densidade de carga de 4,8 C/cm², puderam ser ciclados mais de 30 vezes, sem perda significativa da carga durante a ciclagem. Além disso, estes materiais mostraram-se mais homogêneos que os outros sintetizados nas diferentes condições descritas no item 4.1.3..

Ao se estudar o comportamento da corrente de pico frente a variação da velocidade de varredura, podemos obter informações sobre os modos de transporte de massa, e estimar parâmetros cinéticos, como a velocidade dos contra-íons durante o processo redox (ver Apêndice A). Este estudo foi feito para os materiais citados acima e para o poli(3-metil-tiofeno) puro para fins comparativos.

4.1.4.1. Materiais obtidos potenciostaticamente a 1,70 V por cinco minutos

A Figura 4.6. mostra uma superposição dos voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura, para o compósito poli(3-metil-tiofeno)/borracha nitrílica sintetizado a 1,70 V por 5 minutos. O mesmo foi feito para o poli(3-metil-tiofeno) puro, obtido nestas condições.

Em ambos os casos notou-se um aumento da corrente de pico com o aumento da velocidade de varredura, ocorrendo simultaneamente um deslocamento dos potenciais de pico.

Quando se analisa o comportamento da corrente de pico, i_p , como uma função da velocidade de varredura, v , observa-se que, no

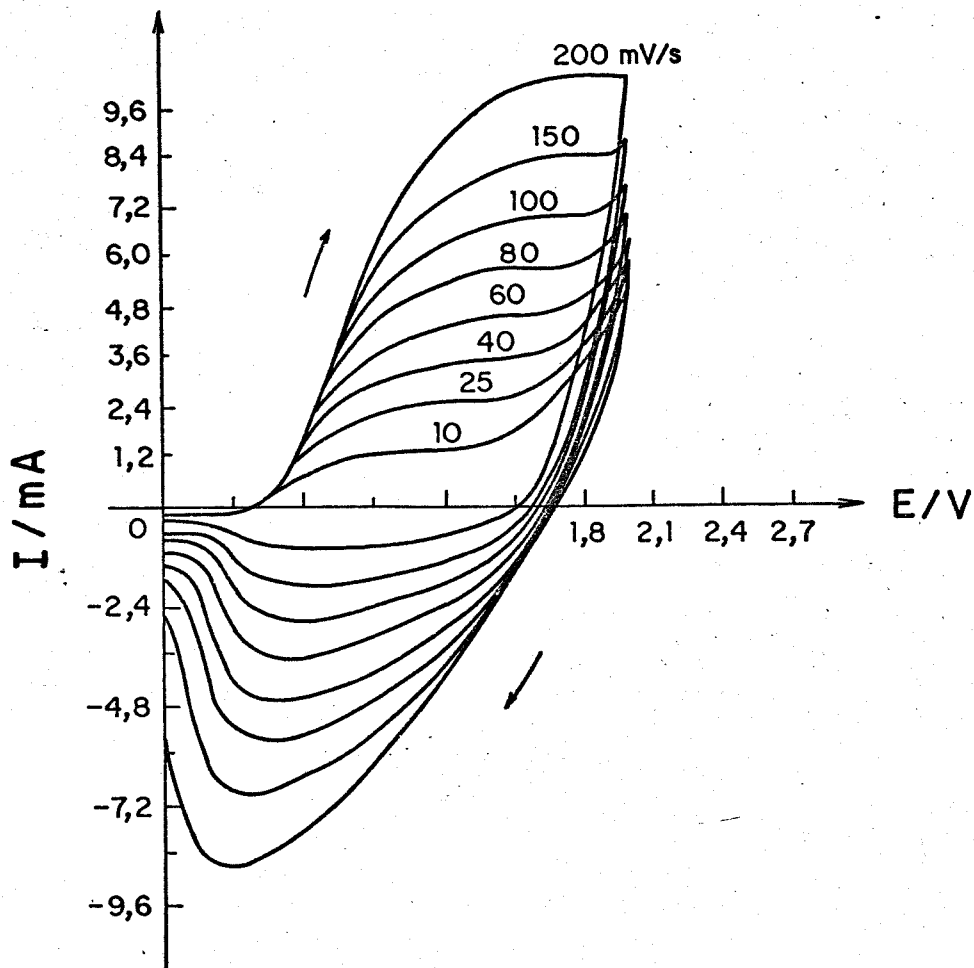


Figura 4.6. -Superposição dos voltamogramas cíclicos do composto obtido a 1,70 V por 5 minutos.

caso do poli(3-metil-tiofeno) puro, i_p varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, Figura 4.7..

Tal comportamento sugere que o transporte de massa ocorra através de uma difusão linear semi-infinita. Assim, se admitimos que o comportamento redox do poli(3-metil-tiofeno) é ideal, podemos estimar um coeficiente de difusão para os ânions dopantes, utilizando o valor do coeficiente angular do gráfico de i_p versus $v^{1/2}$. Esta inclinação resultou em $0,01 \text{ A}(s/V)^{1/2}$ e é igual a $2,69 \times 10^5 n^{3/2} AC^* D^{1/2}$ para o caso de uma difusão linear semi-infinita. Se os outros parâmetros são conhecidos, pode-se estimar o valor do coeficiente de difusão, D (Apêndice A).

Já para o compósito, observa-se uma variação não linear da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Tal comportamento pode estar relacionado ao fato de que, no caso de filmes compósitos, um terceiro efeito deveria ser considerado, ou seja, o processo de transporte dentro da matriz isolante. Este terceiro efeito causaria não só uma resistência ôhmica adicional, mas também uma alteração no transporte de massa devido ao coeficiente de difusão dos contra-íons ser diferente na presença de um elastômero. Então, uma variação não linear de i_p versus $v^{1/2}$ seria obtida, impossibilitando estimar um coeficiente de difusão para o compósito.

4.1.4.2. Materiais obtidos galvanostaticamente a $4,0 \text{ mA/cm}^2$ com uma densidade de carga de $4,8 \text{ C/cm}^2$

Na Figura 4.8. são mostrados os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura para o compósito sintetizado a $4,0 \text{ mA/cm}^2$ com uma densidade de carga de $4,8 \text{ C/cm}^2$. O mesmo procedimento foi realizado para o poli(3-metil-tiofeno) puro preparado nestas condições.

Ao se analisar o comportamento da corrente de pico frente a variação da velocidade de varredura, Figura 4.9., nota-se que as observações feitas no item 4.1.4.1. são igualmente válidas nestes casos. A inclinação do gráfico de i_p versus $v^{1/2}$ para o poli(3-metil-tiofeno) puro resultou em $0,02 \text{ A}(s/V)^{1/2}$.

Na literatura são inúmeros os trabalhos que descrevem não só a preparação de polímeros condutores, mas também experimentos de

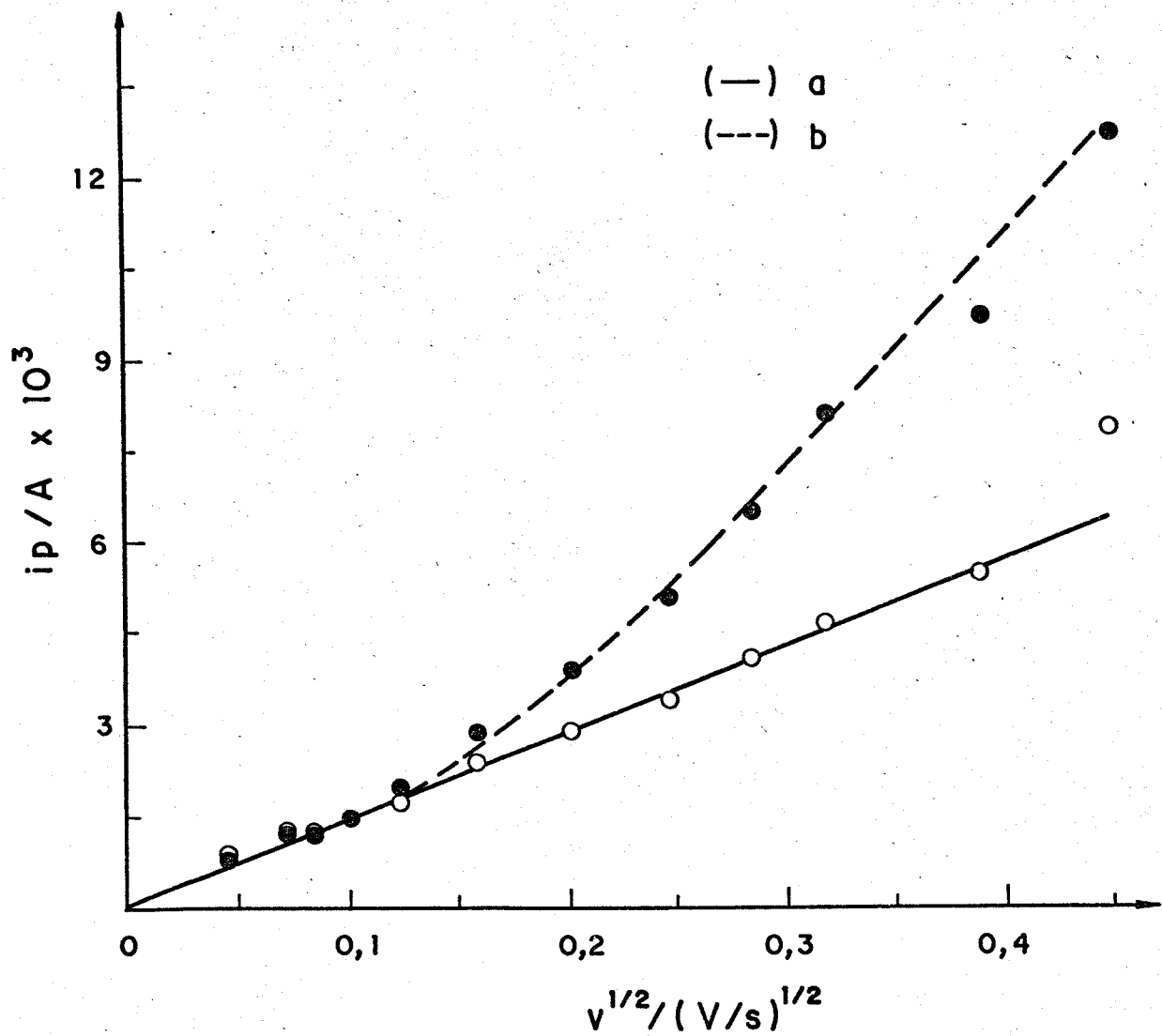


Figura 4.7. -Gráficos de i_p versus $v^{1/2}$ para o p3met(a) e para o compósito(b) obtidos a 1,70 V por 5 minutos.

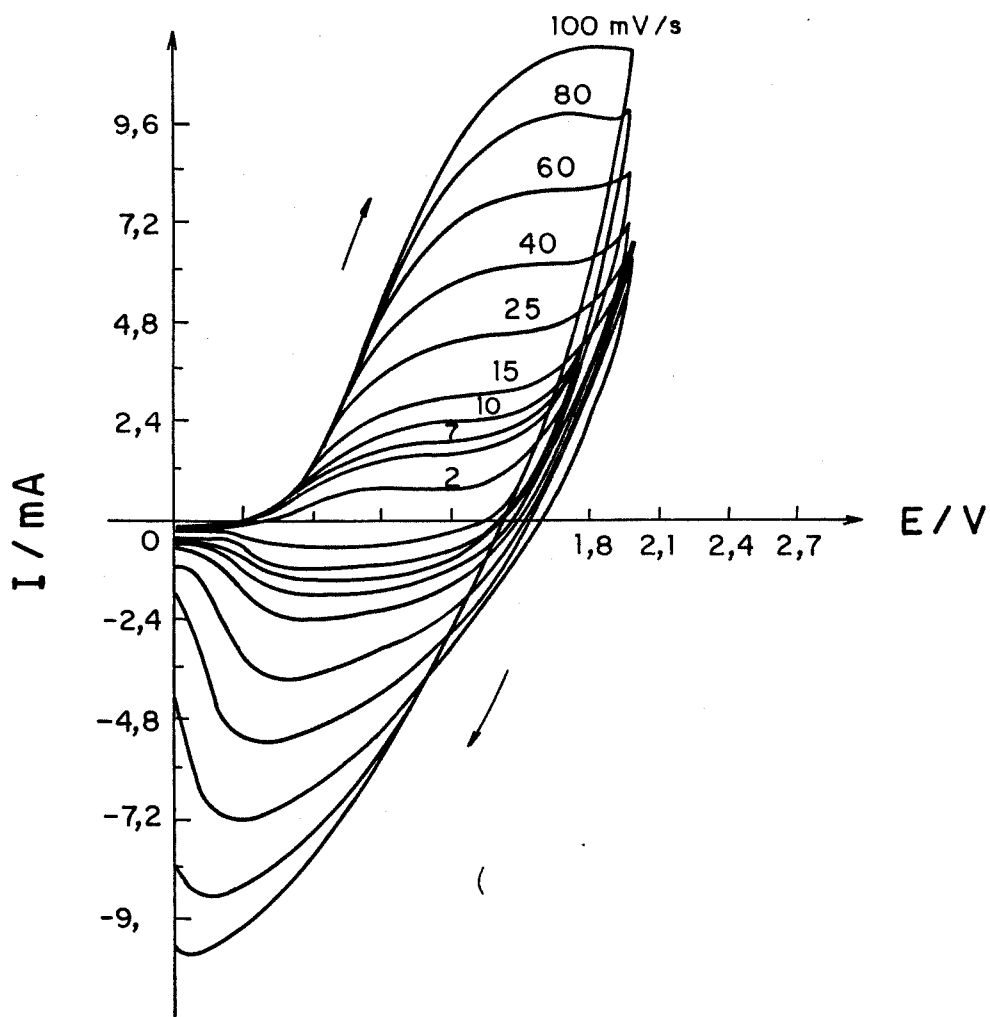


Figura 4.8. -Superposição dos voltamogramas cíclicos do compósito obtido a $4,0 \text{ mA/cm}^2$ com $4,8 \text{ C/cm}^2$.

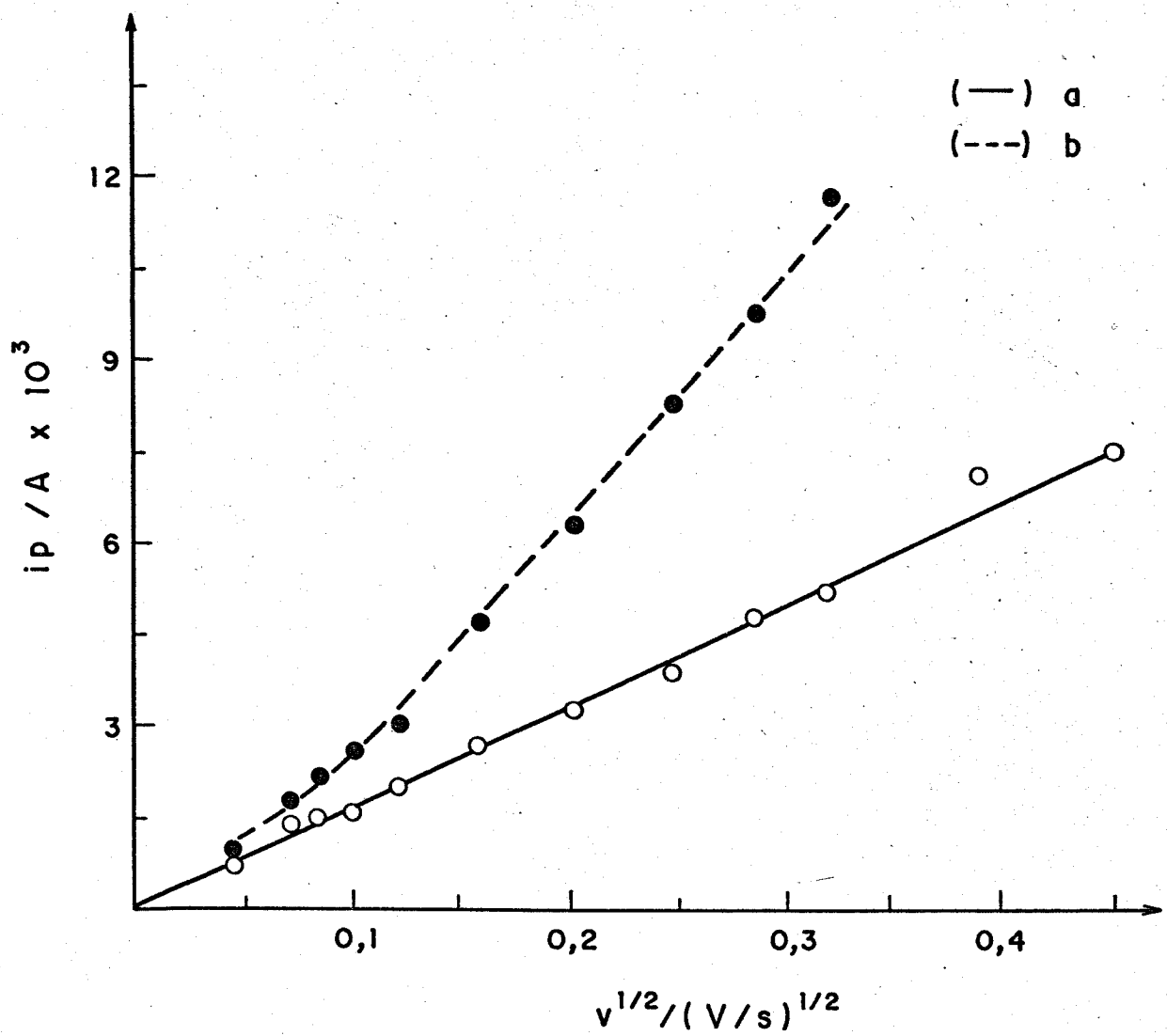


Figura 4.9. -Gráficos de i_p versus $v^{1/2}$ para o p3met(a) e para o compósito(b) obtidos a $4,0 \text{ mA/cm}^2$ com $4,8 \text{ C/cm}^2$.

voltametria cíclica. A voltametria cíclica é utilizada quase que na totalidade dos artigos como uma técnica de caracterização do material, além de possibilitar a obtenção de informações a respeito do processo redox envolvido.

Inúmeras são também as publicações que apresentam estudos de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, bem como menções sobre o comportamento da corrente de pico como uma função da velocidade de varredura. Entretanto, em nenhum caso são dados maiores detalhes. Alguns autores se limitam a dizer apenas que, se a variação de i_p com $v^{1/2}$ é linear, a difusão é linear semi-infinita, ou se a variação de i_p com v é linear, o fenômeno da difusão não existe. [5, 6, 8, 12-15]

Não foi encontrado, pelo menos na literatura consultada, cálculo ou estimativa para o valor do coeficiente de difusão dos contra-íons dopantes a partir dos dados de voltametria cíclica realizados em diferentes velocidades.

Alguns pesquisadores mostraram cálculos e valores de coeficiente de difusão, mas utilizando outra técnica, a cronoamperometria. [6, 16-19] Com base nestes trabalhos, foram realizados alguns experimentos utilizando esta técnica.

4.1.5. Cronoamperometria

O comportamento redox dos materiais citados no item 4.1.4. foi também analisado através de cronoamperometria (ver Apêndice B).

Se assumirmos que o material em estudo comporta-se idealmente, podemos obter informações a respeito de parâmetros cinéticos, como o coeficiente de difusão dos contra-íons dopantes, construindo gráficos da carga Q em função da raiz quadrada do tempo, $t^{1/2}$.

4.1.5.1. Materiais obtidos potenciostaticamente a 1,70 V por cinco minutos

Na Figura 4.10. são mostradas as curvas da corrente e da carga em função do tempo, resultantes da aplicação de um pulso de potencial ao composto sintetizado a 1,70 V por cinco minutos. O

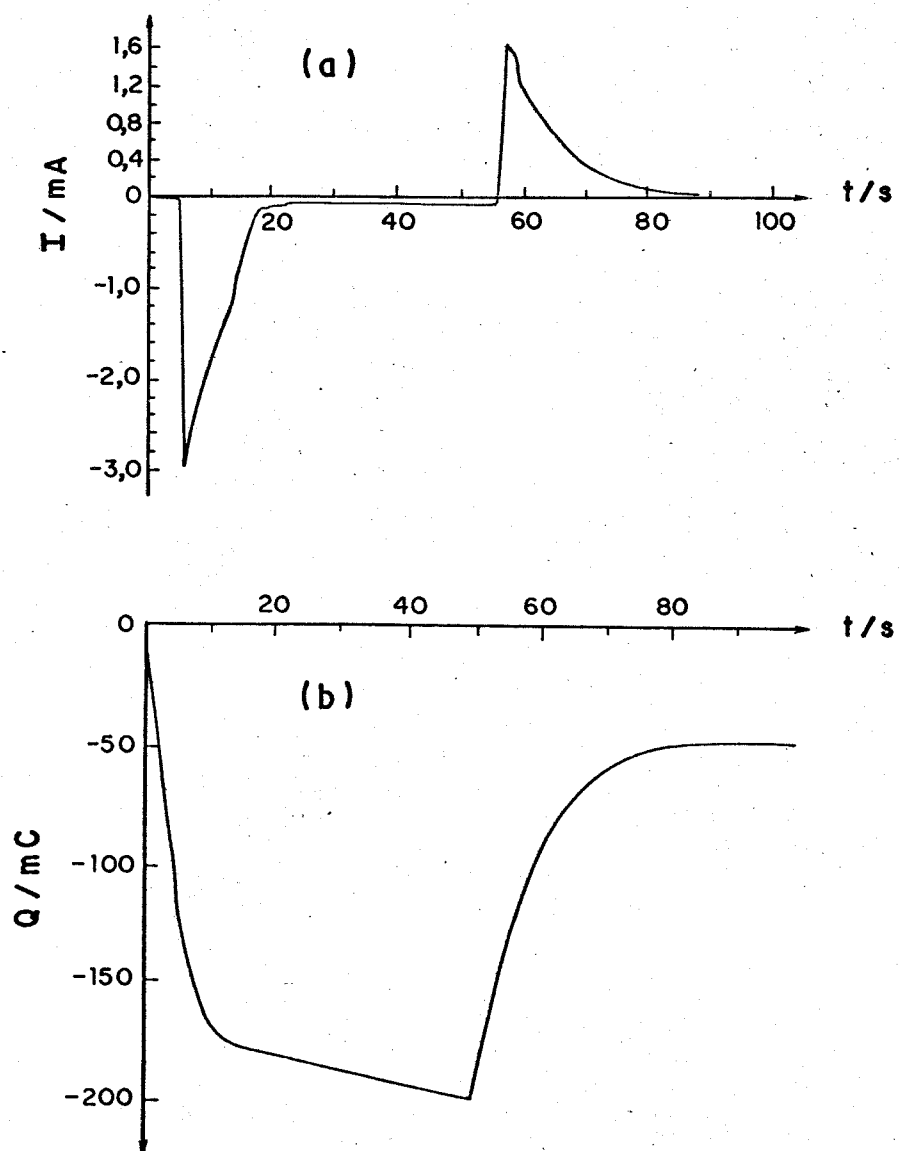


Figura 4.10. -Curvas de corrente(a) e carga(b) em função do tempo para o composto sintetizado a 1,70 V por 5 minutos.

mesmo foi feito para o poli(3-metil-tiofeno) puro obtido nestas condições. O comportamento apresentado por este último foi praticamente idêntico ao ilustrado na Figura 4.10..

Com estes resultados foi possível construir gráficos da carga Q em função de $t^{1/2}$, Figura 4.11.. Nota-se que o poli(3-metil-tiofeno) puro e o compósito apresentam um comportamento muito semelhante frente ao pulso de potencial aplicado, sendo que tais curvas, dentro do erro experimental e na faixa de zero até aproximadamente $6 \text{ s}^{1/2}$, praticamente se superpõem.

Analisando a região entre 3 e $6 \text{ s}^{1/2}$ da curva de $Q \times t^{1/2}$, para o caso do poli(3-metil-tiofeno) puro, calculou-se um coeficiente angular de $0,08 \text{ C/s}^{1/2}$. Este pode ser igualado a $(2nFAC^*D^{1/2})\pi^{1/2}$ possibilitando a estimativa de um valor para o coeficiente de difusão, se os outros parâmetros forem conhecidos (Apêndice B).

4.1.5.2. Materiais obtidos galvanostaticamente a $4,0 \text{ mA/cm}^2$ com uma densidade de carga de $4,8 \text{ C/cm}^2$

As curvas da corrente e da carga como uma função do tempo, resultantes da aplicação de um pulso de potencial ao compósito e ao poli(3-metil-tiofeno) puro obtidos nas condições descritas acima, foram essencialmente similares àquelas ilustradas na Figura 4.10..

Analisando-se o comportamento da carga como uma função da raiz quadrada do tempo, Figura 4.12., nota-se que nestes casos as curvas se superpõem de forma mais pronunciada que no item 4.1.5.1.. O coeficiente angular calculado para o intervalo de 2,4 a aproximadamente $5 \text{ s}^{1/2}$, para o caso do poli(3-metil-tiofeno) puro, foi de $0,06 \text{ C/s}^{1/2}$. Da mesma forma, tal valor pode ser utilizado na estimativa do coeficiente de difusão dos contra-íons dopantes.

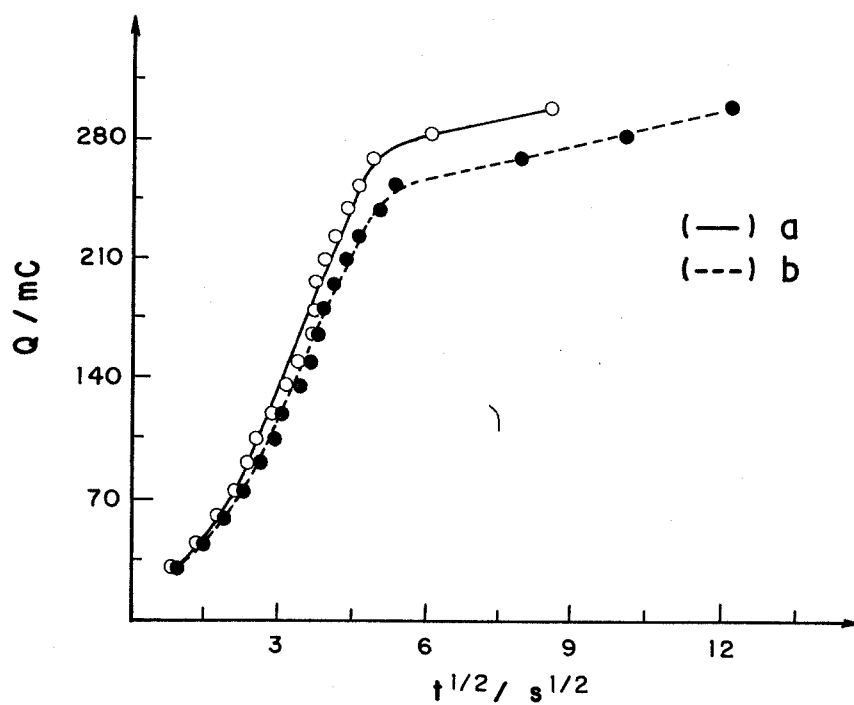


Figura 4.11.-Gráficos de carga versus $t^{1/2}$ para o p3met(a) e para o compósito(b) obtidos a 1,70 V por 5 minutos.

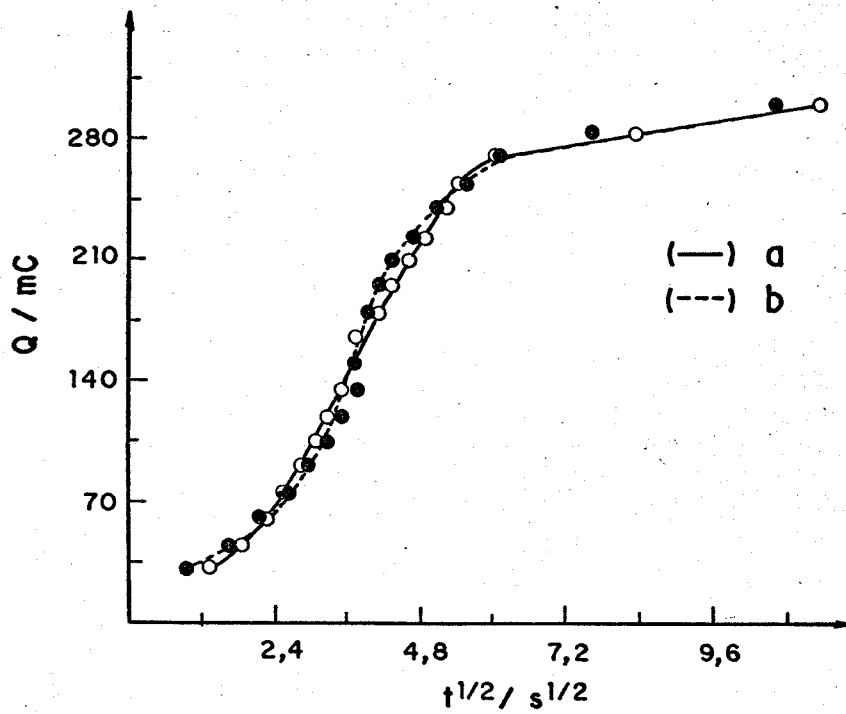


Figura 4.12. -Curvas de carga versus $t^{1/2}$ para o p3met(a) e para o compósito(b) obtidos a $4,0 \text{ mA/cm}^2$ com $4,8 \text{ C/cm}^2$.

4.1.5.3. Estimativa do coeficiente de difusão

Como descrito anteriormente, na literatura consultada foram encontrados alguns trabalhos em que a aplicação de um pulso de potencial ao material eletroativo foi utilizada como um método de estimativa de valores de coeficientes de difusão dos íons dopantes. [16-19]

Genies e colaboradores estimaram o coeficiente de difusão para os íons dopantes num filme de polipirrol/ ClO_4^- , durante a reação de oxidação. Eles aplicaram um duplo salto de potencial ao filme polimérico e acompanharam a variação resultante da carga como uma função do tempo. Os autores assumiram que, em tais condições, o processo redox é controlado por uma difusão linear semi-infinita no intervalo de tempo em que a carga sofre um aumento linear e proporcional à raiz quadrada do tempo. A inclinação da reta em tal intervalo foi igualada a $[\frac{2nFAC^*D^{1/2}}{\pi^{1/2}}]$, e o valor do coeficiente de difusão foi estimado ser da ordem de 10^{-10} cm^2/s . Para chegar a tal valor, os autores consideraram que a concentração de sítios ativos no polímero é igual a 4 M. Eles estimaram esta concentração conhecendo a densidade do material, $1,51 \text{ g/cm}^3$, o massa molecular da unidade monomérica oxidada e o grau de dopagem do polímero. [16]

Naoi e colaboradores relataram valores de coeficiente de difusão aparente dos íons para filmes de polipirrol dopados com ClO_4^- e com PF_6^- , através de gráficos de Cottrell, ou seja, curvas de corrente em função da raiz quadrada do tempo. Tais curvas foram obtidas a partir de experimentos de cronoamperometria. Estes pesquisadores encontraram coeficientes de difusão da ordem de 10^{-9} cm^2/s para ambos os dopantes. Entretanto, não mencionaram detalhes sobre a concentração de sítios ativos no polímero, nem detalhes sobre as considerações feitas para o cálculo de tais coeficientes. [17]

Osaka e colaboradores também empregaram a técnica de cronoamperometria e obtiveram gráficos de Cottrell para estimar um coeficiente de difusão aparente dos íons dopantes em filmes de polipirrol/ ClO_4^- . Os valores encontrados foram da ordem de 10^{-9} cm^2/s . Da mesma forma, estes autores não esclarecem, de maneira mais detalhada, como os valores de coeficiente de difusão foram

determinados, ou seja, quais foram as considerações e parâmetros utilizados no cálculo. [18]

Sundaresan e colaboradores relataram a síntese e um estudo sobre o transporte de carga de um copolímero de pirrol com pirrol-propano-sulfonato. Eles aplicaram um pulso de potencial ao eletrodo de trabalho recoberto com o copolímero e monitoraram a carga como uma função do tempo. Das inclinações das curvas de carga versus a raiz quadrada do tempo foi estimado um coeficiente de difusão aparente da ordem de 10^{-10} cm²/s. [19]

Roncali e Garnier sintetizaram filmes compósitos de poli(3-metil-tiofeno) com PVC, conforme já descrito. Em seu trabalho, experimentos cronoamperométricos foram feitos para confirmar que um aumento na espessura da membrana de PVC, resultaria uma diminuição da velocidade de difusão do ânion dopante através do material. Vários filmes foram submetidos a saltos de potencial e um coeficiente de difusão aparente foi determinado a partir da inclinação da parte linear dos gráficos de corrente em função da raiz quadrada do tempo. Os autores ressaltaram que a concentração de sítios eletroativos no filme é difícil de ser determinada com precisão e então os resultados cronoamperométricos foram apresentados na forma de $D^{1/2}C^*$. Eles descreveram que, como vários filmes foram produzidos utilizando-se a mesma quantidade de carga de deposição e apresentaram a mesma quantidade de carga na redução a baixas velocidades de varredura, a comparação dos valores de $D^{1/2}C^*$ é uma boa representação dos coeficientes de difusão relativos nos diferentes filmes. Os autores obtiveram valores da ordem de 10^{-7} mol/cm²s^{1/2} para o poli(3-metil-tiofeno) puro e para o compósito de poli(3-metil-tiofeno) com PVC, sendo que para concentrações mais elevadas de PVC, o produto $D^{1/2}C^*$ diminuiu, indicando que o coeficiente de difusão dos ânions dopantes é menor nos casos em que a quantidade, e portanto a espessura, do PVC é maior. [6]

Das curvas de carga em função da raiz quadrada do tempo, Figuras 4.11. e 4.12., foi possível obter valores de coeficientes angulares para as regiões em que Q varia linearmente com respeito a $t^{1/2}$. Estas inclinações são mostradas na Tabela 4.1..

Tabela 4.1. - Coeficientes angulares das curvas de Q versus $t^{1/2}$ para os materiais sintetizados a 1,70V por 5 minutos (a) e a 4,0 mA/cm² por 20 minutos (b).

Material	$Q/t^{1/2} \times 10^2$ (C.s ^{1/2})
p3met(a)	8
p3met/NBR(a)	7
p3met(b)	6
p3met/NBR(b)	9

Admitindo-se que o comportamento redox dos materiais é ideal, ou seja, assumindo que durante o intervalo de tempo em que foram realizados os experimentos o sistema é controlado através de uma difusão linear semi-infinita, os parâmetros da Tabela 4.1. podem ser utilizados para se estimar um coeficiente de difusão relativo, conforme as observações descritas por Roncali e Garnier.[6]

Assim, os coeficientes angulares mostrados na Tabela 4.1. são iguais a $[nFAC^*D^{1/2}]/\pi^{1/2}$. Para o poli(3-metil-tiofeno) o número de elétrons envolvidos no processo redox, n, segundo Tourillon e Garnier é igual a um.[8]

Considerando-se ainda que a área A é igual a área geométrica do eletrodo de trabalho, que nestes casos é igual a 1,0 cm², foi possível calcular coeficientes de difusão relativos, os quais são apresentados na Tabela 4.2.. O coeficiente de difusão do BF₄⁻ em acetonitrila foi estimado a partir de sua condutância molar, a qual foi calculada através de parâmetros encontrados na literatura.[20, 21] O valor do coeficiente de difusão do BF₄⁻ em solução resultou da ordem de 10⁻⁵ cm²/s.

Tabela 4.2. - Coeficientes de difusão relativos para o p3met puro e para os filmes compósitos sintetizados a 1,70 V por 5 minutos (a) e a 4,0 mA/cm² por 20 minutos (b).

Material	$D^{1/2}C^* \times 10^6$ (mol.cm ⁻² .s ^{-1/2})
p3met(a)	1,5
p3met/NBR(a)	1,3
p3met(b)	1,1
p3met/NBR(b)	1,7

Observando-se os dados da Tabela 4.2., no caso dos materiais sintetizados potenciostaticamente, nota-se uma concordância com os resultados obtidos por Roncali e Garnier.[6] Estes dados sugerem que o coeficiente de difusão relativo dos íons dopantes é menor no filme compósito do que no poli(3-metil-tiofeno) puro, sendo que a borracha nitrílica presente no compósito atuaria de tal forma a retardar ou diminuir a velocidade desses íons dopantes.

Entretanto, os dados obtidos para os materiais sintetizados galvanostaticamente apresentam certa incoerência, ou seja, o coeficiente de difusão relativo dos íons dopantes no compósito seria maior que para o poli(3-metil-tiofeno) puro. Teoricamente, não seria possível a existência de tal comportamento, pois acredita-se que a borracha nitrílica presente no compósito funciona como uma barreira ou fator adicional de retardamento da velocidade dos íons dopantes.

Como estes dados mostrados na Tabela 4.2. representam estimativas, tal incoerência poderia ser justificada considerando-se que os cálculos utilizados na determinação destes parâmetros envolvem muitas aproximações, além do erro experimental. Nestas aproximações, além de outras considerações, assume-se que os sistemas sejam reversíveis e que a área A é igual a área geométrica do eletrodo de trabalho.

Penner e colaboradores relataram que os métodos de grande amplitude, como por exemplo a cronoamperometria aqui descrita,

apresentam problemas e não podem ser utilizados para a determinação de coeficientes de difusão aparentes em polímeros condutores eletrônicos. Segundo Penner e colaboradores um dos problemas do método cronoamperométrico diz respeito à área do eletrodo, já que a análise dos dados via a equação de Cottrell requer a existência de uma difusão linear semi-infinita num eletrodo planar de área conhecida. Os autores afirmam que não é possível conhecer a área efetiva do eletrodo, já que o filme passa de condutor a isolante e/ou vice-versa no decorrer do pulso. Uma variação da área efetiva existe, mas não há meios de avaliar como é esta variação.[22] Assim, acredita-se que os resultados ilustrados na Tabela 4.2. estejam, de certa forma comprometidos. Entretanto, estes contribuíram no sentido de mostrar que os processos de transporte que ocorrem nos materiais sintetizados potenciostatica e galvanostaticamente, aparentemente são semelhantes, já que os valores de $D^{1/2}C^*$ são da mesma ordem de grandeza.

É importante ressaltar que Penner e colaboradores propõem um novo método para a determinação de coeficientes de difusão aparentes em detrimento dos métodos de grande amplitude. O método consiste em estudar o filme polimérico na sua forma reduzida e aplicar uma perturbação de potencial bastante pequena, no máximo 20 mV, de modo que o polímero permaneça no estado não condutor durante o experimento.[22] Seria interessante, numa etapa futura, analisar os materiais desenvolvidos durante este trabalho através do método proposto por estes pesquisadores para fins comparativos.

Contudo, a caracterização eletroquímica dos materiais sintetizados, pelo menos do ponto de vista qualitativo, mostrou que os filmes compósitos apresentam um comportamento redox bastante semelhante ao do poli(3-metil-tiofeno) puro e que a borracha nitrílica parece atuar como um suporte proporcionando uma melhoria nas propriedades mecânicas.

4.2. CARACTERIZAÇÃO ATRAVÉS DE TÉCNICAS NÃO ELETROQUÍMICAS

Durante o estudo e a caracterização eletroquímica, descritos no item 4.1., verificou-se que os filmes compósitos obtidos

galvanostaticamente a partir de uma densidade de corrente de 4,0 mA/cm² com uma densidade de carga de 4,8 C/cm², apresentaram propriedades muito interessantes. Tais compósitos mostraram não só um comportamento redox e propriedades eletroquímicas comparáveis àquelas do poli(3-metil-tiofeno) puro, mas ainda puderam ser destacados do eletrodo de trabalho e manuseados facilmente, além de possuírem características atraentes como flexibilidade e homogeneidade.

Desta forma, julgou-se importante caracterizar estes filmes compósitos obtidos nestas condições através de outras técnicas, apresentadas nos itens seguintes. Para fins comparativos, o poli(3-metil-tiofeno) puro foi sintetizado nas mesmas condições, sendo submetido a caracterização, sempre que possível.

4.2.1: Análise elementar

Os resultados da análise elementar realizada para o filme compósito e para seus componentes puros, são apresentados na Tabela 4.3..

Tabela 4.3. - Resultados obtidos através da análise elementar.

Material	% C	% H	% N
p3met	49,03	3,75	0,32
NBR	83,26	9,93	7,73
p3met/NBR	78,83	9,19	6,58

Através da relação carbono/nitrogênio, estimou-se que a borracha nitrílica possui um teor de 29,7 % de acrilonitrila, o qual é concordante com os valores encontrados na referência [23] e com aquele fornecido pelo fabricante.

Para o p3met/BF₄⁻ puro, estimou-se um grau de dopagem de 30 %. Para isto, considerou-se a seguinte relação:

$$(4.1.) \quad \% C = \frac{5nC \times 100 \%}{(nA + mB)}$$

em que % C = porcentagem de carbono obtida através da análise elementar

C = massa atômica do carbono (12 g/mol)

A = massa molecular da unidade monomérica $-\text{[C}_5\text{H}_4\text{S]}-$ (96 g/mol)

B = massa molecular do dopante BF_4^- (86,8 g/mol)

Os índices n e m correspondem, respectivamente, às proporções entre a unidade monomérica e o dopante, $-\text{[C}_5\text{H}_4\text{S]}_n-\text{(BF}_4^-)_m$. A razão m/n é igual ao grau de dopagem. Assim, a equação (4.1.) pode ser reescrita na forma:

$$(4.2.) \quad m/n = [69,12/\% C] - 1,10$$

Esta última foi utilizada para estimar o grau de dopagem do p3met/ BF_4^- puro.

No caso do compósito, determinando-se a razão nitrogênio/enxofre, observou-se que uma proporção aproximada de 9:1 é obtida. Para isto, foi considerado que o p3met presente no compósito possui um grau de dopagem de 30 %. O compósito teria, portanto, uma composição aproximada envolvendo nove partes de borracha nitrílica e uma parte de p3met.

Alguns experimentos de extração da borracha nitrílica do compósito com tolueno têm mostrado que cerca de 70 % da massa total é solubilizada. O extrato foi analisado através de espectroscopia de infra-vermelho, sendo o espectro resultante igual ao da NBR pura. Isto mostra que a maior parte do conteúdo de borracha no compósito é dissolvido e que a interação da NBR com o p3met é muito pobre, indicando que o material resultante possui provavelmente uma natureza tipo compósito.

4.2.2. Espectroscopia de infra-vermelho

Os espectros de infra-vermelho do compósito de poli(3-metil-tiofeno) com borracha nitrílica, bem como de seus componentes puros, são mostrados na Figura 4.13..

O espectro do poli(3-metil-tiofeno) puro foi obtido a partir

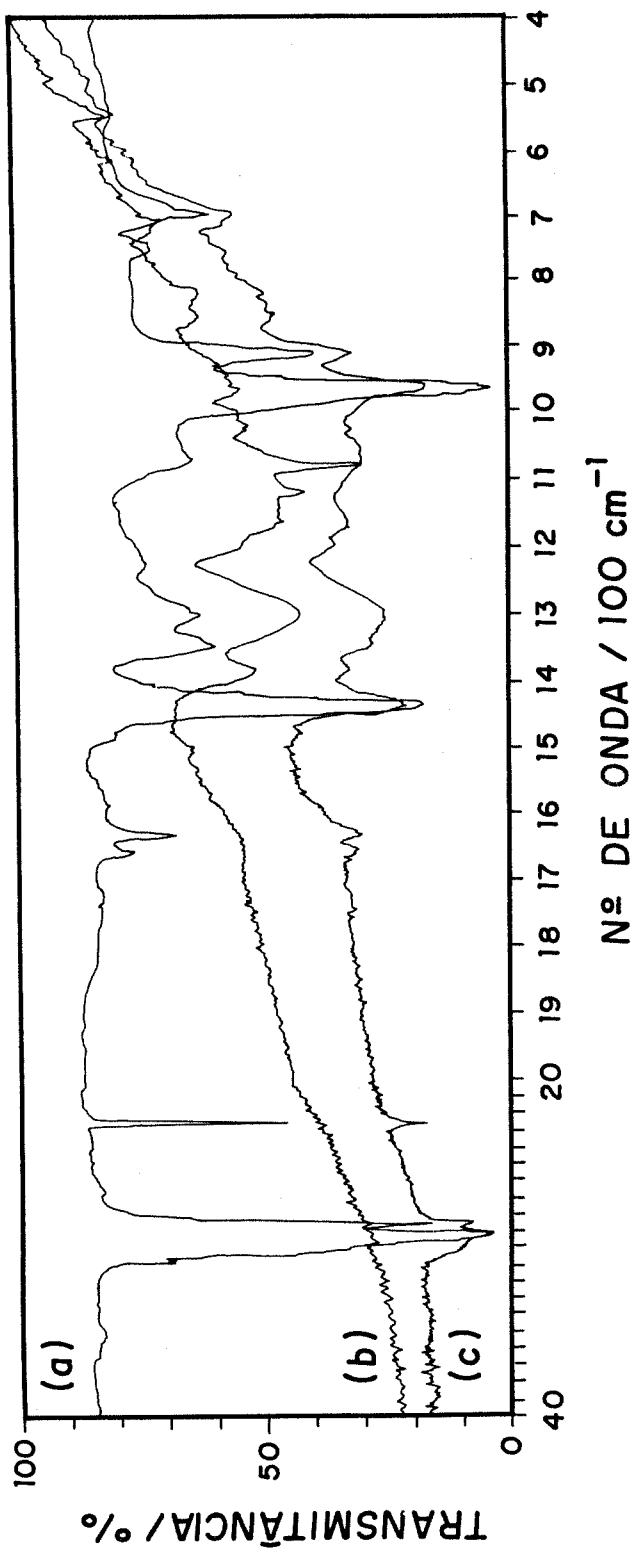


Figura 4.13. -Espectros de infra-vermelho da NBR(a), do p3met(b) e do compósito(c).

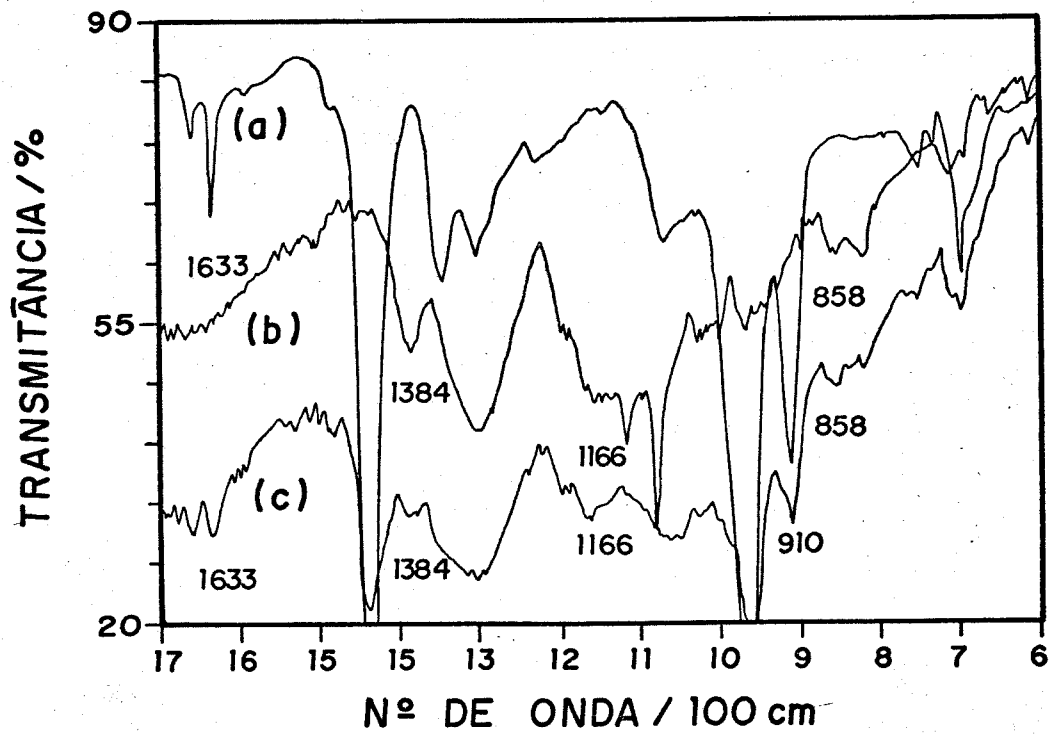


Figura 4.13. -Espectros de infra-vermelho da NBR(a), do p3met(b) e do compósito(c).

de uma pastilha de KBr a 1 %, já que este polímero mostrou-se bastante frágil e quebradiço, sendo facilitada sua moagem e preparação da pastilha. Tanto o compósito como a borracha nitrílica foram caracterizados na forma de filmes.

Analisando-se o espectro do p3met puro, notam-se absorções a 1385, 1300 (forte), 1160 (forte), 1120, 1080 (estreita e forte), 1030, 970, 860 e 710 cm^{-1} .

Segundo Nakamoto o tetrafluorborato apresenta bandas de absorção em 533, 777 e 1070 cm^{-1} , sendo esta última bastante intensa. [24]

Tourillon e Garnier atribuíram a banda de absorção em 1080 e em 545 cm^{-1} no espectro do politiofeno à presença do ânion tetrafluorborato, que atua como dopante no polímero. Estes autores descrevem também que as absorções em 1300, 1120, 1030, 970, 860 e 820 cm^{-1} , estão associadas a vibrações do anel monomérico. A deformação referente ao grupo C-H ocorre a 710 cm^{-1} . Estes pesquisadores verificaram ainda, que a intensidade da absorção na região de 4000 a 2000 cm^{-1} aumenta com o conteúdo de dopante, indicando um aumento do número de portadores livres e do carácter metálico do polímero. [25]

O espectro ilustrado na Figura 4.13. mostra uma boa concordância com o espectro do p3met/ ClO_4^- relatado por Tourillon e Garnier dentro da faixa de 4000 a 2000 cm^{-1} . A queda da linha de base nesta região é explicada considerando-se que o material é escuro e possui um carácter condutor, sendo que a faixa entre 4000 e 2000 cm^{-1} representa a cauda da banda de absorção de um semi-condutor. [25]

Wei e colaboradores ilustraram espectros de infra-vermelho do poli(3-metil-tiofeno) na faixa de 1500 a 500 cm^{-1} . Nesta região, existe uma excelente concordância entre o espectro apresentado na Figura 4.13. e aquele apresentado na referência [4], salvo para a absorção em 1080 cm^{-1} . Porém, cabe ressaltar que os autores analisaram o poli(3-metil-tiofeno) dopado com perclorato, sugerindo que a absorção em 1080 cm^{-1} seja devida ao BF_4^- . [4]

Para a borracha nitrílica, segundo Dias, as absorções mais intensas e características são devidas ao estiramento do grupo nitrílico a 2250 cm^{-1} , à deformação C-H no plano a 1450 cm^{-1} e ao

estiramento C-H fora do plano a 960 cm^{-1} . [23]

Examinando o espectro do compósito, observa-se que este é praticamente uma superposição dos espectros de seus componentes puros. Em particular, nota-se absorções a 2250 , 1450 e a 960 cm^{-1} , características dos grupos nitrílico e C-H, respectivamente, referentes a borracha nitrílica. Além destas, aparece o conjunto de bandas a 1385 (fraca), 1300 , 1160 (fraca), 1080 (larga), 870 (fraca) e 810 (fraca), características do poli(3-metil-tiofeno). Neste caso aparece também um queda da linha de base na região de 4000 a 2000 cm^{-1} , a qual poderia ser atribuída à cauda da banda de absorção em semi-condutores, já que o compósito apresenta um caráter condutor, conforme será descrito no item 4.2.3..

Nota-se que a borracha nitrílica contribui com bandas mais proeminentes, indicando sua predominância no material obtido. Observa-se também que não existem bandas de absorção que não estejam presentes nos espectros dos componentes puros que originaram o compósito.

Wang e colaboradores relataram a preparação de blendas de polipirrol e de politiofeno com poliestireno e policarbonato. A miscibilidade das blendas poliméricas e a possibilidade de ligações de hidrogênio foi estudada por espectroscopia de infra-vermelho. Os autores observaram que nas blendas de polipirrol/policarbonato a banda a $1771-1774\text{ cm}^{-1}$, referente ao grupo carbonila do policarbonato puro, sofre um alargamento e simultaneamente há a formação de uma nova banda a 1766 cm^{-1} . Esta nova banda foi atribuída ao hidrogênio ligado ao grupo carbonila. O espectro de infra-vermelho das outras blendas não exibiu absorções que não estivessem presentes nos espectros dos polímeros puros, e então, os autores sugeriram que nestes casos a possibilidade de interações inter-moleculares, por exemplo através de ligações de hidrogênio, é mínima ou inexistente. [26]

Com base nestas observações, os dados de infra-vermelho obtidos indicam que o material resultante da combinação do poli(3-metil-tiofeno) com a borracha nitrílica parece possuir uma natureza do tipo compósito em que as interações químicas entre os componentes sejam muito fracas. Entretanto, cabe ressaltar que concentrações muito baixas de uma provável enxertia entre os

componentes não seria detectada através da técnica de infra-vermelho.

4.2.3. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica dos filmes compostos e do poli(3-metil-tiofeno) puro foi medida através da técnica de quatro pontas.

O poli(3-metil-tiofeno) puro, conforme descrito anteriormente, é obtido como um filme fortemente aderido ao eletrodo de trabalho, bastante frágil e quebradiço. Então, a condutividade elétrica deste filme foi medida utilizando-se uma pastilha com 1,0 cm de diâmetro e 0,19 mm de espessura obtida após a prensagem do polímero, na forma de pó, a $2,5 \times 10^8$ Pa.

A condutividade elétrica determinada para o poli(3-metil-tiofeno)/ BF_4^- foi 1,2 S/cm (Apêndice C).

Na literatura foram encontrados vários trabalhos em que os autores relataram valores de condutividade elétrica do p3met dopado com diferentes ânions, mas não com BF_4^- .

Tourillon descreveu que a condutividade macroscópica determinada para filmes ou pastilhas de polímeros condutores aumenta com o grau de dopagem. Os valores variam muito e tais diferenças podem estar relacionadas a diversos parâmetros como:

i) condições de síntese, relacionadas aos parâmetros eletroquímicos, natureza da superfície do eletrodo e meio eletrolítico, e

ii) pobres contatos interfibrilares.

Os valores de condutividade são muito discrepantes, desde 10^{-2} até 10^3 S/cm. [27]

Waltman e Bargon relataram valores de condutividade elétrica para o p3met dopado com perclorato. [28] Para uma pastilha do polímero com composição elementar igual a $\text{C}_{5,4}\text{H}_4\text{S}(\text{ClO}_4)_{0,25}$, a condutividade se situou na faixa de 10 a 30 S/cm, concordando com os valores ilustrados na referência [25b]. Já num filme com composição elementar igual a $\text{C}_{5,4}\text{H}_4\text{S}(\text{ClO}_4)_{0,18}$ a condutividade elétrica obtida foi aproximadamente 100 S/cm. Nota-se que, apesar do grau de dopagem neste último caso ser menor, a condutividade é bem maior, podendo ilustrar a influência da distância inter-cadeia

no polímero, já que no primeiro caso foi obtido um pó, o qual foi prensado, e no segundo caso um filme.

Para filmes de p3met dopado com PF_6^- , dois grupos de pesquisadores relataram valores muito diferentes. Na referência [15] é apresentado um valor de condutividade igual a 1,0 S/cm, enquanto que Sato e colaboradores ilustraram valores na faixa de 340 a 500 S/cm. [29]

Torna-se evidente que as condições utilizadas na preparação do material influenciam de forma bastante pronunciada a condutividade elétrica. Além disso, Kaneto e colaboradores têm observado que filmes de politiofeno/ ClO_4^- apresentam valores de condutividade diferentes ao longo e perpendicularmente às direções da superfície do filme, indicando alta anisotropia. A condutividade medida perpendicularmente à direção da superfície do filme foi 0,6 S/cm, enquanto que aquela medida paralelamente foi 10^{-4} S/cm. [30]

Alguns pesquisadores [7, 31] têm estudado a variação da condutividade elétrica como uma função da espessura dos filmes poliméricos.

Masuda e colaboradores relataram a preparação de filmes de poli(3-dodecil-tiofeno) dopado com PF_6^- em diferentes densidades de corrente, e com diferentes espessuras. Foi observado que a condutividade apresenta um valor máximo ($\sigma = 100$ S/cm) para o material preparado a $1,5 \text{ mA/cm}^2$ com uma densidade de carga de $1,2 \text{ C/cm}^2$. Os autores notaram também que existe uma relação linear e inversamente proporcional entre a condutividade e a espessura dos filmes. Um filme de $2 \mu\text{m}$ de espessura apresentou uma condutividade de 100 S/cm, enquanto que para outro filme de $15 \mu\text{m}$ a condutividade medida foi aproximadamente 15 S/cm. [31]

Tal comportamento também têm sido relatado por Yassar e colaboradores porém, em filmes finos de p3met dopado com PF_6^- . Estes pesquisadores obtiveram valores de condutividade da ordem de 10^3 S/cm para filmes com 200 nm de espessura. Eles descreveram que esta alta condutividade está relacionada a modificações da estrutura molecular das cadeias poliméricas e particularmente a um comprimento de conjugação médio maior em filmes ultra-finos. É ressaltado ainda que a condutividade de polímeros eletrogerados é

a soma de duas contribuições as quais correspondem a processos de transporte de carga inter e intra-cadeia. A condução inter-cadeia depende essencialmente da frequência de transporte de carga por "hopping" entre os segmentos, enquanto que a condução intra-cadeia é determinada pelo comprimento de conjugação médio nas cadeias poliméricas. Então, em filmes finos, um comprimento de conjugação médio maior, o qual está relacionado a um número de defeitos de ligação durante os estágios iniciais da polimerização e que leva a conformações mais ordenadas nas primeiras camadas, origina uma condução intra-cadeia maior. Esta estereorregularidade resulta em um arranjo mais denso das cadeias poliméricas e isto minimiza a distância média inter-cadeia, aumentando a probabilidade de transporte de carga por "hopping" e, conseqüentemente, a condução. [7]

Apesar do crescente progresso no controle das propriedades e estrutura dos polímeros condutores em geral, as observações descritas anteriormente mostram claramente que é necessário desenvolver a pesquisa no sentido de se otimizar as condições de síntese de tais polímeros, e particularmente do poli(3-metil-tiofeno), de modo a originar materiais com propriedades mais controladas e não tão discrepantes.

A condutividade elétrica dos filmes compósitos de poli(3-metil-tiofeno) com borracha nitrílica foi também determinada pela técnica de quatro pontas. Os filmes analisados possuíam em média uma área de $1,0 \text{ cm}^2$ e uma espessura que variou de 0,07 a 0,10 mm. Foram realizadas medidas em ambas as faces do filme compósito, ou seja, sobre a face que estava aderida ao eletrodo de trabalho e sobre a face que estava em contato com a solução eletrolítica.

A condutividade elétrica obtida para a face que estava aderida ao eletrodo de trabalho foi 0,2 S/cm, enquanto que a face que estava em contato com a solução eletrolítica mostrou-se isolante.

Este fato tem sido relatado por alguns pesquisadores que desenvolveram a síntese de materiais compósitos.

Roncali e Garnier têm encontrado uma condutividade elétrica de 30 S/cm para filmes compósitos de p3met/PMMA quando a carga de

deposição é maior que 500 mC/cm^2 . Eles ressaltaram que medidas da resistência sobre a face do filme que estava em contato com a solução eletrolítica resultaram em valores menos reprodutíveis e indicaram que este lado do filme aparenta ser isolante. [6]

Penner e Martin relataram valores de condutividade elétrica para membranas contendo polipirrol e Nafion impregnado com Gore-tex, NIGT. Eles descreveram que a face da membrana que estava em contato com o eletrodo apresentou uma condutividade entre 20 e 50 S/cm. É ressaltado ainda que, quando a polimerização foi interrompida antes do filme de polipirrol atingir a interface NIGT-solução eletrolítica, a face que estava em contato com a solução mostrou-se isolante. Em contraste, quando o polipirrol cresceu através da membrana de NIGT atingindo a face que estava em contato com a solução, a condutividade desta variou de 20 a 50 S/cm. [5]

Outros compósitos envolvendo polipirrol têm sido estudados e os autores propõem algumas explicações para o fato dos filmes apresentarem diferentes valores de condutividade elétrica nas diferentes faces.

É importante mencionar o trabalho de Naoi e Osaka que trata da preparação e do estudo do processo de dopagem/desdopagem em filmes compósitos de polipirrol/ ClO_4^- com borracha nitrílica. Os autores relataram um modelo esquemático para a obtenção do compósito em que o polipirrol cresce na direção perpendicular ao substrato de borracha nitrílica previamente depositado sobre o eletrodo de trabalho. Eles ilustraram ainda modelos esquemáticos para o crescimento do polipirrol através de substratos de borracha nitrílica com diferentes espessuras. A estrutura do filme compósito de PPY/NBR foi classificada em três tipos com respeito à espessura do filme de borracha nitrílica pré-depositado:

- (A) para um filme de NBR com espessura menor que $2 \mu\text{m}$,
- (B) para um filme de NBR com espessura igual a $2 \mu\text{m}$, e
- (C) para um filme de NBR com espessura maior que $2 \mu\text{m}$.

Os autores descreveram que no tipo (A) o polipirrol formado perpendicularmente através do filme de NBR continua crescendo e há a formação de uma camada compacta e densa de polipirrol sobre o filme de NBR. No tipo (B) as alturas do filme de polipirrol e do

filme de NBR pré-depositado são quase iguais. Quando a espessura do filme de NBR torna-se maior que $2 \mu\text{m}$, tipo (C), o filme de polipirrol não alcança o topo do filme de NBR pré-depositado. Com base neste modelo, estes pesquisadores explicaram seus resultados, afirmando que a difusão do ânion dopante dentro do compósito pode ser mais rápida que aquela difusão que ocorre através de um filme de polipirrol puro, devido à estrutura orientada do compósito. [32]

Assumindo que o mesmo comportamento possa ocorrer no caso do poli(3-metil-tiofeno), é justificável que a condutividade elétrica seja diferente nas faces do polímero.

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura

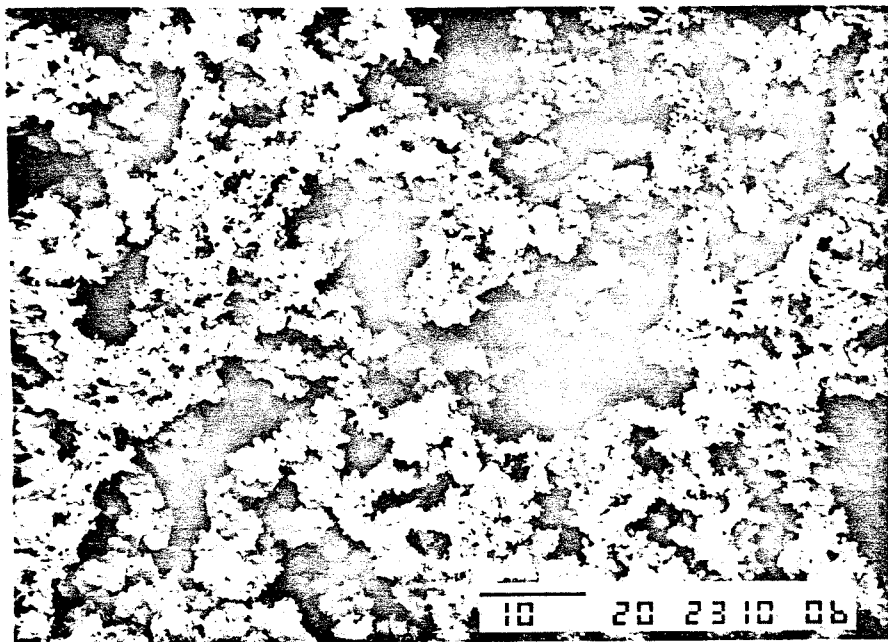
Segundo Tourillon a morfologia de poliheterocíclicos depende fortemente da espessura do filme fixado sobre o eletrodo. Ele tem relatado que quando o poli(3-metil-tiofeno)/PF₆⁻ com espessura aproximada de $0,2 \mu\text{m}$ é analisado através de microscopia eletrônica de varredura, é observada uma superfície muito homogênea. Entretanto, quando a espessura do filme é aumentada para $1 \mu\text{m}$, aparecem muitos defeitos na superfície, que deixa de ser homogênea. Além disso, com o aumento da espessura, o material é obtido na forma de pó, ao contrário de um filme liso. [27]

O poli(3-metil-tiofeno) puro sintetizado galvanostaticamente a $4,0 \text{ mA/cm}^2$ (densidade de carga de $4,8 \text{ C/cm}^2$), foi analisado através de microscopia eletrônica de varredura. Conforme já mencionado, este apresentou-se muito quebradiço e isto impossibilitou uma determinação precisa de sua espessura.

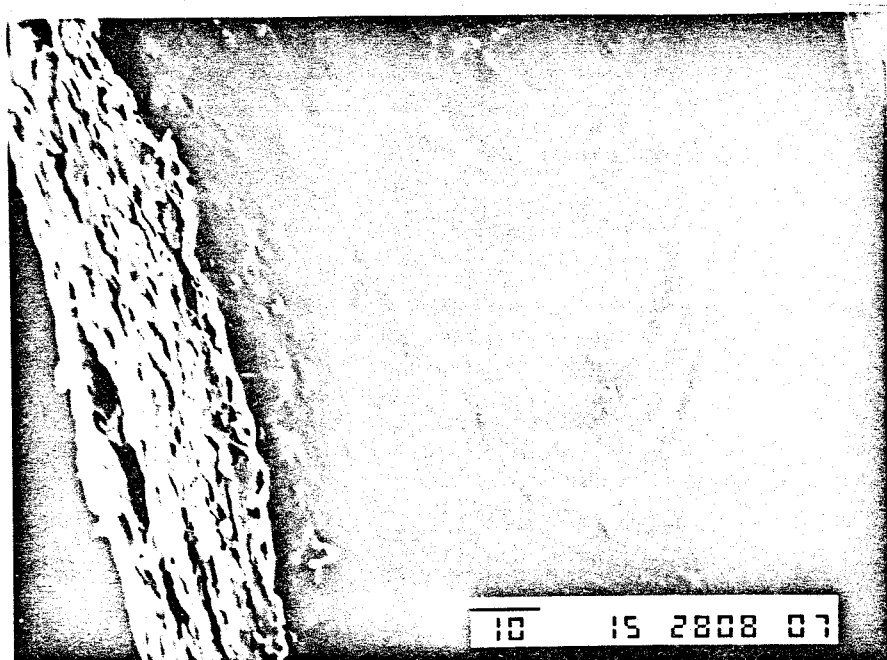
A sessão de corte de um filme de borracha nitrílica também foi analisada. A Figura 4.14. ilustra a superfície do polímero condutor puro e do polímero isolante. É observado que a superfície da borracha nitrílica é bastante lisa e compacta.

Já o p3met puro mostra uma morfologia granular em que os grânulos, aproximadamente esféricos, de poucos μm de diâmetro se agrupam formando agregados eventualmente na forma de fibrilas orientadas ao acaso. Tais resultados são semelhantes aqueles publicados pelos autores das referências [15, 27, 30, 33].

Com respeito ao filme compósito, foram analisadas a superfície que estava em contato com a solução eletrolítica, a



(a)



(b)

Figura 4.14. -Micrografias eletrônicas do p3met(a) e da NBRC(b). A barra representa a escala em μm .

superfície que estava aderida ao eletrodo de trabalho e a sessão de corte. A Figura 4.15. mostra uma micrografia da superfície que estava aderida ao eletrodo de trabalho. Nota-se que este lado do filme é bastante liso e compacto mostrando ranhuras paralelas que parecem representar a impressão negativa da superfície da platina polida mecanicamente, indicando que o compósito cobre totalmente a superfície do anodo. Esta superfície lisa e com ranhuras têm sido observada em filmes de p3met [7b] e em blendas de politiofeno/policarbonato [26]. Nota-se também uma rachadura principal na posição vertical e outras menores nas extremidades inferior e superior da micrografia, dando um aspecto de rigidez à superfície. Este lado do filme parece ser frágil e quebradiço.

Ao contrário, quando a superfície que estava em contato com a solução eletrolítica é analisada, observa-se regiões levemente onduladas com alguns poros, bastante lisas, as quais aparentam ser macias e flexíveis, Figura 4.16.. Nota-se também regiões mais claras nas quais podemos distinguir aglomerados de partículas com forma aproximadamente esférica, similares aqueles visualizados na micrografia do p3met puro.

A Figura 4.17. ilustra a sessão de corte do filme compósito. Observa-se que a superfície que estava aderida ao eletrodo de trabalho é irregular e apresenta um padrão semelhante ao do p3met puro, com alguns aglomerados de partículas aproximadamente esféricas. Caminhando em direção à superfície que estava voltada para a solução eletrolítica, nota-se uma dispersão destas partículas e finalmente uma região bastante lisa e homogênea, provavelmente composta por borracha nitrílica.

Estes resultados parecem esclarecer o fato de se ter diferentes condutividades nas duas faces do compósito e explicam os aspectos rígido/frágil, característico do p3met, e macio/flexível, característico da borracha nitrílica, observados nas Figuras 4.15. e 4.16. respectivamente.

Niwa e colaboradores relataram a preparação e propriedades de filmes compósitos de polipirrol com PVC e polipirrol com um copolímero de trifluoretileno e fluoreto de vinilideno previamente depositados sobre ITO. Propuseram uma representação esquemática da estrutura dos filmes compósitos com base nos resultados sobre a



Figura 4.15.-Micrografia eletrônica do compósito. Face aderida ao eletrodo de trabalho. A barra representa a escala em μm .

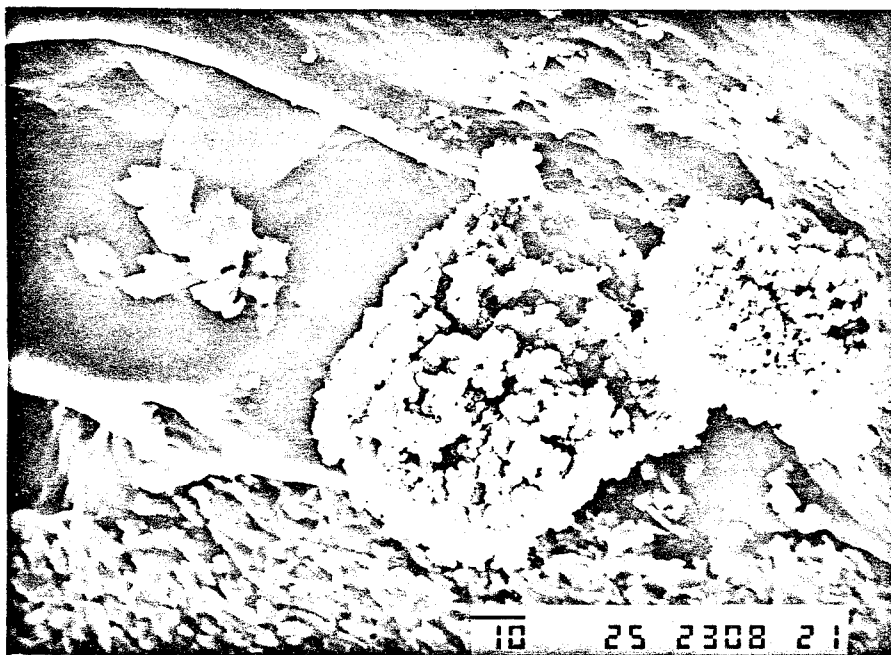
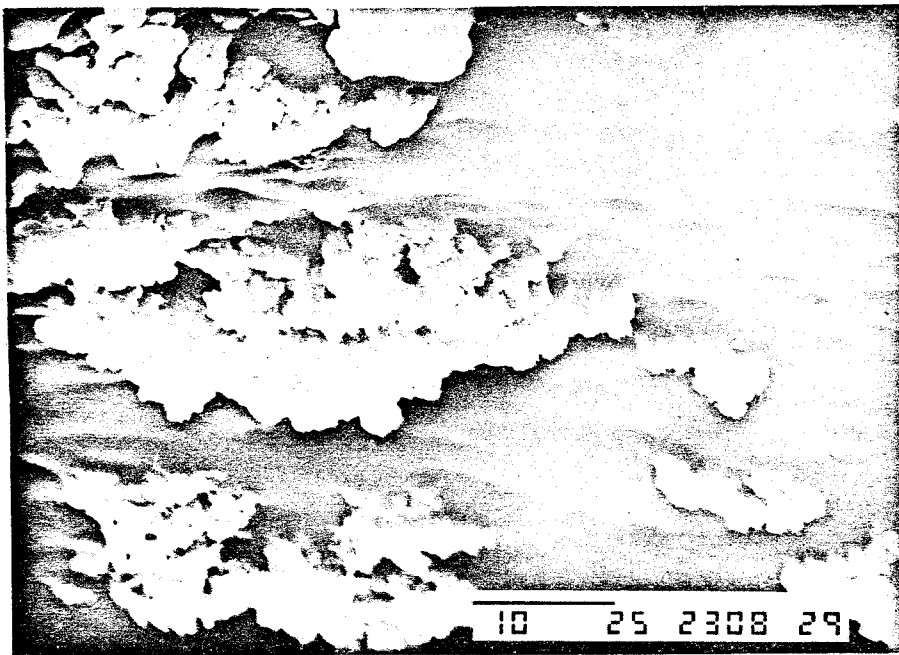


Figura 4.16. -Micrografias eletrônicas do compósito. Duas regiões diferentes da face em contato com a solução eletrolítica. A barra representa a escala em μm .

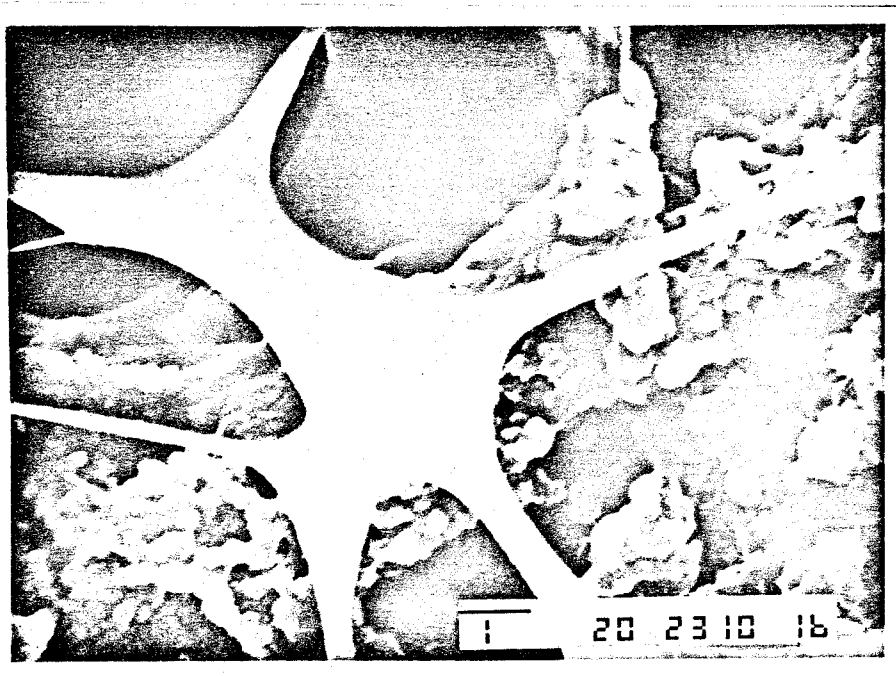
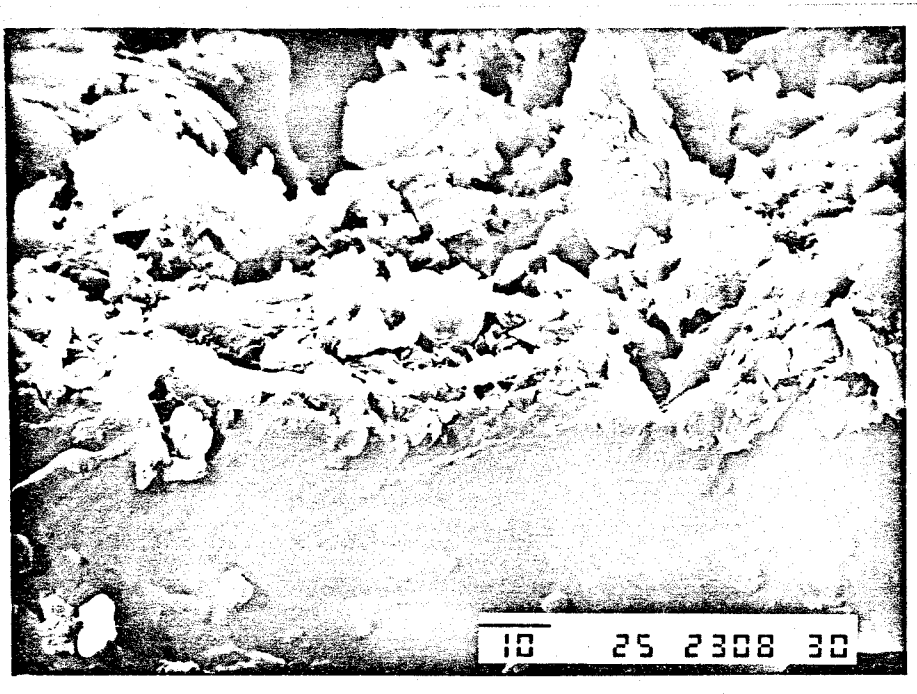


Figura 4.17. -Micrografias eletrônicas do compósito. Duas regiões diferentes da sessão de corte do material. A barra representa a escala em μm .

morfologia destes filmes.[34] O modelo é similar àquele descrito por Naoi e Osaka [32] no item 4.2.3., com algumas diferenças. Estes pesquisadores descreveram que os filmes resultantes possuem uma estrutura em camadas composta de três partes, sendo que a primeira, ou seja, a camada imediatamente posterior ao eletrodo, é muito fina e formada por polipirrol puro. A segunda camada é espessa e composta por uma fina mistura do polímero isolante com as cadeias de polipirrol. Esta camada finamente misturada aparece como uma estrutura colunar no filme de PPY/PVC e como uma rede interpenetrante no filme de PPY/PVDF-TrFE. A terceira camada é principalmente composta pelo polímero isolante utilizado como matriz, em que as cadeias de PPY crescem grosseiramente através do polímero base e se depositam sobre a superfície do filme, formando projeções. Os autores descreveram também que, uma estrutura deste tipo indica, em muitos casos, que a condutividade elétrica sobre a superfície voltada para a solução eletrolítica difere muito da condutividade elétrica na superfície aderida ao eletrodo e também daquela condutividade na direção da espessura do filme.[34]

Assim, apesar de serem observados depósitos de p3met sobre a superfície do compósito, Figura 4.16., nota-se que esta é predominantemente composta por borracha nitrílica, apresentando-se isolante.

Além disso, são verificados vários poros circulares com diâmetro aproximado de 100 μm , ou menores, Figura 4.18.. Naoi e Osaka também observaram nos compósitos de PPY/NBR uma estrutura rugosa e porosa. Afirmaram que a difusão dos ânions ClO_4^- é mais rápida no compósito que no filme de PPY puro, e acreditam que isto se deva a presença dos poros no material compósito.[32]

No item 4.1.6. foi observado que os valores dos coeficientes de difusão para os ânions BF_4^- são muito próximos quando se compara os valores para os compósitos com aqueles estimados para o p3met puro. Para a síntese galvanostática, o coeficiente de difusão do compósito seria maior que aquele do p3met puro. Segundo Naoi e Osaka [32], isto é completamente válido e consistente, já que o compósito apresenta uma estrutura dotada de poros, o que facilitaria a difusão dos ânions dopantes.

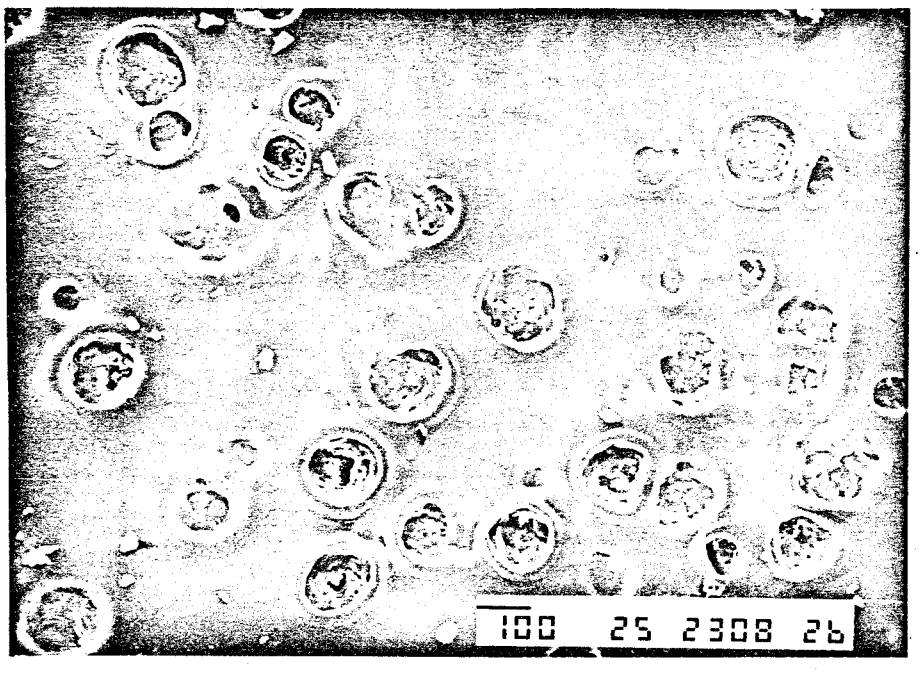


Figura 4.18. -Micrografia eletrônica do compósito. Face em contato com a solução eletrolítica. A barra representa a escala em μm .

4.2.5. Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura

4.2.5.1. Análise termogravimétrica

A Figura 4.19. ilustra os termogramas obtidos para o compósito de poli(3-metil-tiofeno) com borracha nitrílica, bem como dos seus componentes puros, numa faixa de 25 a 950 °C, realizados sob atmosfera de N₂.

No caso da borracha nitrílica, observam-se dois patamares de perda de massa. Até 350°C a porcentagem de perda de massa é praticamente nula, ou seja, a quantidade de massa inicial permanece inalterada em 100 %. A partir de 350°C, nota-se o primeiro patamar em que ocorre uma perda de massa bastante pronunciada e rápida, sendo que aproximadamente 93 % da massa inicial é perdida até atingir-se a temperatura de 500°C. Há uma estabilização na faixa de 500 °C até aproximadamente 550°C. A partir deste ponto, observa-se o segundo patamar, com uma perda de massa ao redor de 5 %, de forma menos acentuada, até a temperatura de 800°C ser atingida. Resta um resíduo de aproximadamente 2 %.

Segundo Dias a borracha nitrílica apresenta dois patamares de perda de massa, sendo o primeiro (a 420 °C) atribuído à decomposição das unidades de butadieno e o segundo (a 562°C) devido à decomposição das unidades de acrilonitrila.[23] Tais resultados são razoavelmente consistentes com os apresentados na Figura 4.19., comprovando as observações descritas anteriormente.

O termograma do poli(3-metil-tiofeno)/BF₄⁻ puro, Figura 4.19.b, apresenta desde o início do aquecimento uma pequena perda de massa, ou seja, na faixa que abrange a temperatura ambiente até 175 °C, 5 % da massa inicial são perdidos. A partir de 175 °C, são verificados três patamares de perda de massa. Entre 175 e 240°C, observa-se uma perda de mais de 7 %. De 240 até 340 °C, ocorre uma perda de mais 16 % da massa inicial. Continuando o aquecimento até 950 °C, nota-se que mais 52 % da massa inicial que restavam são perdidos gradativamente, de forma menos acelerada, comparando-se este processo aquele que ocorre no intervalo de 175 a 340 °C. Resta um resíduo de aproximadamente 20 %.

De acordo com a literatura o poli(3-metil-tiofeno) é estável

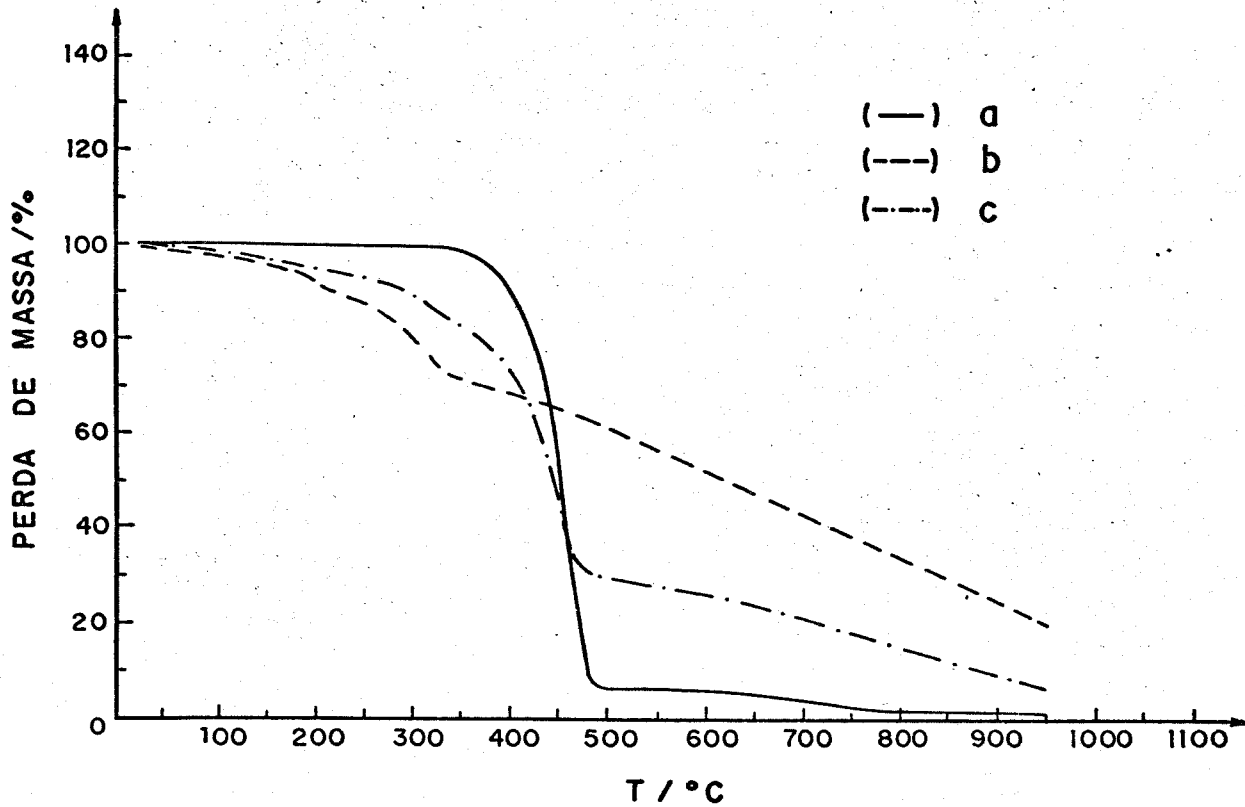


Figura 4.19. -Análise termogravimétrica da NBR(a), do p3met(b) e do compósito(c).

até 200 °C. [15, 25a,27]

Osterholm e Sunila publicaram resultados de análise termogravimétrica, realizada em atmosfera inerte, para filmes de politiofeno no estado neutro ou desdopado. Eles observaram que uma pequena perda de massa (2 %) ocorre entre a temperatura ambiente e a temperatura de 400 °C, a qual foi atribuída à benzonitrila residual. Esta foi usada como solvente durante a eletrossíntese. Após 400°C, a velocidade de perda de massa aumenta, atingindo aproximadamente 50 % até 800°C. Resta um resíduo de aproximadamente 48 % da massa inicial. Estes autores utilizaram técnicas de pirólise e cromatografia gasosa acopladas a infra-vermelho com transformada de Fourier para identificar os produtos de decomposição de filmes de politiofeno neutros. Estes filmes foram pirolisados a 990 °C sob He. Os autores observaram que a intensidade dos picos no pirograma abaixo de 400°C é insignificante, exceto a 200 °C, o qual corresponde a benzonitrila. Para a região acima de 400 °C, há o aparecimento de muitos picos no pirograma, com aumento de intensidade proporcional ao aumento da temperatura. Estes autores afirmam ter identificado o CS₂ como um dos produtos de decomposição do politiofeno desdopado. [35]

Quando se compara o termograma do p3met/BF₄⁻ puro com as observações descritas na referência [35], é possível supor o que ocorre durante a fase inicial (da temperatura ambiente até 175 °C) e a final (de 340 até 950 °C), mostrada por este polímero. Com base em tais observações, acredita-se que a pequena perda de massa que ocorre até 175 °C possa ser devida a acetonitrila ou mesmo umidade, eventualmente presentes no polímero. A perda de massa que ocorre a partir de 340 °C pode ser atribuída à decomposição do polímero, e segundo a referência [35], um dos produtos dessa decomposição seria o CS₂. Na região entre 175 e 340 °C, observou-se uma perda de massa de 23 %. Acredita-se que neste intervalo possa ocorrer desdopagem do poli(3-metil-tiofeno)/BF₄⁻, conforme será ilustrado no item 4.2.5.2..

O termograma do composto, Figura 4.19.c, aparece como uma superposição dos termogramas ilustrados nas Figuras 4.19.a e 4.19.b. Este termograma poderia ser analisado considerando-se a

existência de três patamares de perda de massa. O primeiro patamar compreende a faixa que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 340 °C, em que há uma perda de massa de 15 %. No segundo patamar há uma perda de massa ao redor de mais 55 %. Este situa-se na região entre 340 e 480 °C, e os resultados são razoavelmente concordantes com o comportamento apresentado pelos componentes puros. Neste intervalo nota-se também que a velocidade de perda de massa é mais rápida. Esta perda de massa poderia ser atribuída à decomposição das unidades de butadieno presentes no compósito, simultaneamente à decomposição do poli(3-metil-tiofeno). Continuando o aquecimento, nota-se uma perda de massa gradativa e menos acelerada. Aproximadamente mais 24 % da massa inicial são perdidos até a temperatura de 950 °C ser atingida, restando um resíduo de 6 %. Assumindo a validade das observações descritas para o p3met/BF₄⁻ puro e para a borracha nitrílica, ocorreria a decomposição do poli(3-metil-tiofeno) desdopado e das unidades de acrilonitrila presentes no compósito.

Na literatura são encontrados poucos trabalhos que apresentam resultados sobre as propriedades térmicas de filmes compósitos.

Nos termogramas de um copolímero de 3-metil-tiofeno com metil-metacrilato desdopado, e do copolímero dopado com iodo observou-se que, ambos os materiais exibem excelente estabilidade térmica, pois não foi detectada perda de massa até 250 °C. Após esta temperatura, foram verificados dois processos de perda de massa para o copolímero dopado com iodo. O autor afirmou que o primeiro processo, a 250 °C, provavelmente está associado à desorção do iodo, e o segundo processo, a 290 °C, é caracteristicamente similar aquele mostrado pelo copolímero desdopado. [36]

Resultados obtidos através de análise termogravimétrica para blendas de politiofeno com poliestireno, e, politiofeno com policarbonato, foram descritos por Wang e colaboradores. Em ambos os casos verificaram que a porcentagem de perda de massa ocorrida, corresponde à porcentagem do polímero condutor contido na blenda. Com base nestes resultados, os autores sugeriram que nestas blendas as interações são muito fracas ou praticamente inexistentes. [26]

As propriedades térmicas de compósitos de polipirrol com PVC foram relatadas por De Paoli e colaboradores.[37] Os termogramas mostraram que os filmes compósitos são estáveis até a temperatura de 280 °C. A partir desta temperatura, há uma rápida perda de massa. Os autores afirmam que os componentes puros, ou seja, o PVC e o polipirrol, perdem de 7 a 10 % de sua massa inicial quando são aquecidos até 250 °C. Acima desta temperatura, os filmes individuais perdem massa rapidamente. Estes autores descreveram que esta semelhança da estabilidade térmica do compósito e dos componentes individuais é esperada considerando-se que os componentes estejam segregados no filme compósito. Esta segregação foi evidenciada através de microscopia eletrônica de transmissão, cujos resultados mostraram que o polipirrol está uniformemente distribuído, mas segregado na matriz de PVC.[37]

Assim, considerando os resultados obtidos através de microscopia eletrônica de varredura e da análise termogravimétrica, acredita-se que o poli(3-metil-tiofeno) também esteja segregado na matriz de borracha nitrílica. Além disso, supõe-se que a perda de massa do filme compósito envolveria três patamares correspondentes a:

i) de 25 a 340 °C, perda de acetonitrila e umidade eventualmente presentes, com simultânea desdopagem do $p3met/BF_4^-$,

ii) de 340 a 480 °C, decomposição das unidades de butadieno e simultânea decomposição do $p3met$ desdopado, e,

iii) de 480 a 950 °C, decomposição do $p3met$ desdopado ocorrendo simultaneamente com a decomposição das unidades de acrilonitrila.

4.2.5.2. Calorimetria diferencial de varredura

Esta análise foi feita nas regiões de baixas e altas temperaturas para o compósito e seus componentes, conforme descrito a seguir.

i) Região de altas temperaturas: de 25 a 600 °C.

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.20..

No termograma da borracha nitrílica são verificados dois processos exotérmicos. O primeiro ocorre a 350 °C, correspondendo à decomposição das unidades de butadieno, e o segundo processo é observado a 510 °C, o qual seria atribuído à decomposição das unidades de acrilonitrila presentes na borracha nitrílica. Estes resultados são concordantes com os obtidos pela análise termogravimétrica discutidos anteriormente, e com a descrição dada por Dias.[23]

Para o $p3met/BF_4^-$ puro são verificados basicamente três processos. O primeiro é endotérmico e ocorre a 90 °C. O segundo processo também é endotérmico e ocorre a aproximadamente 180 °C, porém menos intenso que o primeiro. O terceiro processo é exotérmico, apresentando intensidade máxima em aproximadamente 360 °C.

Na literatura foram encontrados poucos trabalhos em que técnicas termoanalíticas foram empregadas para o estudo de polímeros condutores em geral. A respeito de calorimetria diferencial de varredura, nota-se que as observações descritas pela maioria dos pesquisadores são pouco detalhadas devido aos resultados não indicarem claramente as transições [36] e/ou mostrarem-se bastante complicados.[37]

Wang e Rubner estudaram a estabilidade da condutividade elétrica como uma função da temperatura para poli(3-alkil-tiofenos) dopados com PF_6^- e $FeCl_3$. Eles descreveram que o processo envolvendo desdopagem térmica dos poli(3-alkil-tiofenos) submetidos ao aquecimento, parece estar relacionado com mudanças conformacionais das cadeias poliméricas, as quais regeneram o polímero neutro original.[38]

Para as amostras dopadas com PF_6^- foi observada uma fraca transição endotérmica muito larga iniciada a 80 °C. As amostras

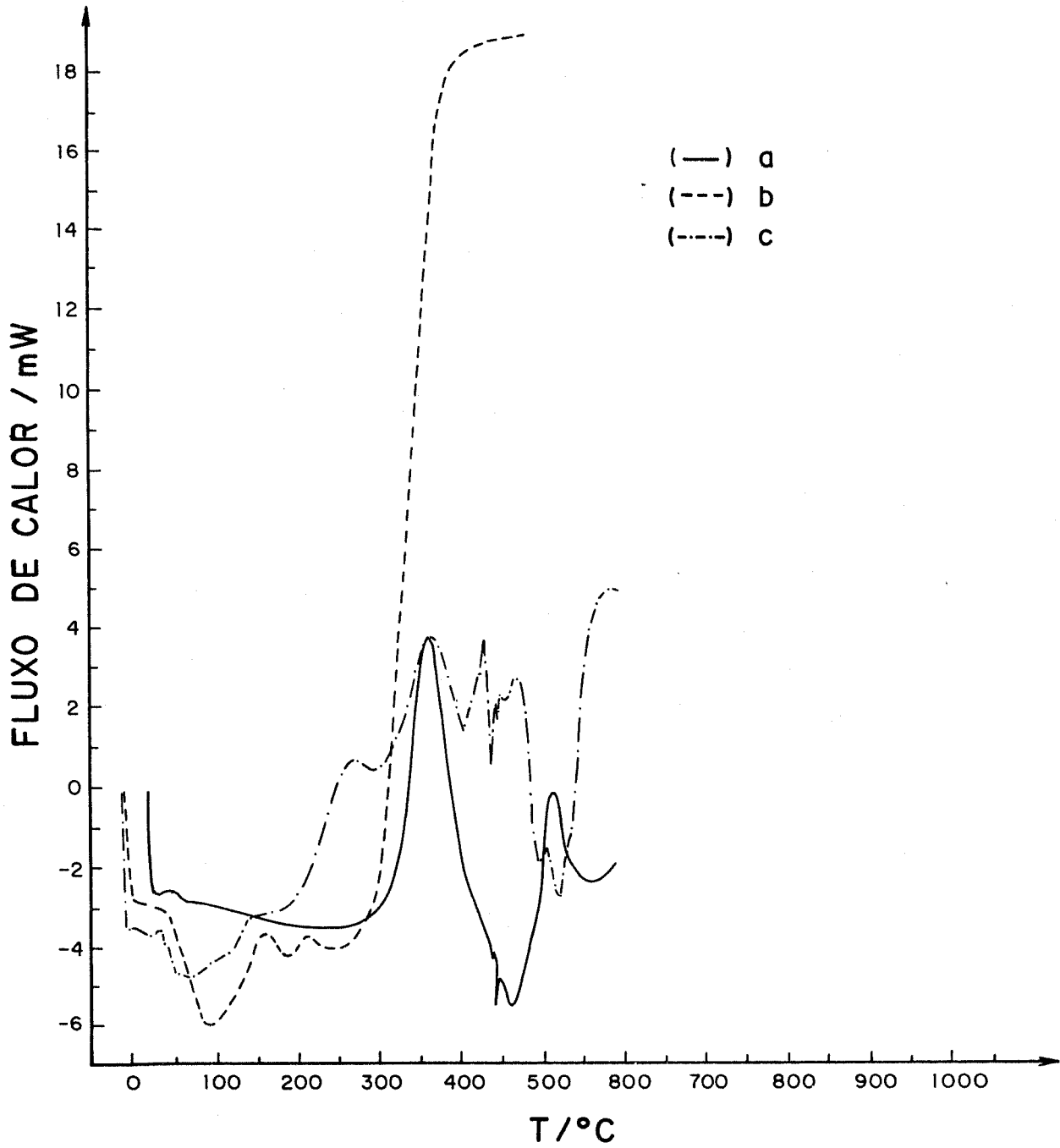


Figura 4.20.-Calorimetria diferencial de varredura da NBR(a), do p3met(b) e do compósito(c).

dopadas com FeCl_3 , mostraram um pico endotérmico a aproximadamente 130°C . Estes resultados combinados com os obtidos por infra-vermelho com transformada de Fourier e medidas de condutividade elétrica, sugeriram que o pico endotérmico está relacionado ao processo de desdopagem e regeneração do polímero neutro. [38]

Com base nestas observações, acredita-se que o primeiro processo endotérmico que aparece na varredura do p3met/BF_4^- puro, possa ser devido à saída do BF_4^- , ou seja, desdopagem do polímero.

O segundo processo endotérmico menos intenso, poderia estar relacionado a perda de alguma regularidade na estrutura do material, conforme as observações descritas por De Paoli e colaboradores, no caso de compósitos de polipirrol/PVC. [37] Porém, nenhum estudo mais detalhado associado ao comportamento dos materiais sintetizados durante este trabalho frente ao aquecimento foi realizado. Desta forma, a hipótese de ocorrência de um processo envolvendo a desdopagem do polímero com o aumento da temperatura não deve ser aceita como a única explicação para as transições observadas.

Acima de 180°C , a varredura mostra a última transição. Esta é exotérmica e se estende por uma ampla faixa de temperatura, podendo ser atribuída à decomposição do p3met desdopado, concordando com os resultados obtidos por análise termogravimétrica.

A varredura obtida para o compósito, ilustrada na Figura 4.20.c, mostra três transições principais. A primeira é muito semelhante à observada para o p3met/BF_4^- puro, porém o máximo endotérmico está ligeiramente deslocado, aparecendo ao redor de 60°C . Após este, são observados dois picos exotérmicos, sendo o primeiro a aproximadamente 250°C , e o segundo a 360°C , coincidente com a transição exotérmica apresentada pela NBR pura. Este segundo pico exotérmico poderia ser atribuído à decomposição das unidades de butadieno presentes no compósito.

Wang e Rubner ressaltaram que a flexibilidade das cadeias é um fator importante no controle da estabilidade térmica. Eles acreditam que os ânions PF_6^- não proporcionam interações fortes entre as cadeias poliméricas, e então a rede resultante possui

maior mobilidade e menor estabilidade frente ao aquecimento. [38]

Se considerarmos que no compósito o dopante encontra-se distribuído não só nos domínios de p3met, mas também nos domínios de NBR, este deslocamento do pico endotérmico para uma temperatura menor, poderia ser explicado. O dopante distribuído na matriz isolante, pouco polar, poderia difundir-se mais facilmente, já que as possíveis interações são fracas e o meio apresenta flexibilidade. Os íons incorporados aos domínios de p3met, sofreriam uma difusão mais lenta, pois além das prováveis interações serem mais fortes, estes domínios são mais rígidos, requerendo uma energia de ativação maior para o processo de difusão. Se isto for possível, um deslocamento e um alargamento do pico endotérmico seria esperado, sendo consistente com o resultado obtido.

Por outro lado, este deslocamento do pico endotérmico poderia ser explicado em termos de empacotamento das cadeias poliméricas. No compósito as cadeias de p3met estariam menos empacotadas devido a presença da matriz isolante. Isto facilitaria a difusão do dopante, sendo consistente com o aparecimento de uma transição a temperaturas mais baixas.

É importante esclarecer novamente que a atribuição deste pico endotérmico à desdopagem é apenas uma hipótese, sendo necessária uma complementação deste estudo para possibilitar um melhor entendimento dos processos envolvidos durante o aquecimento das amostras.

O primeiro pico exotérmico que ocorre ao redor de 250 °C, parece ser uma característica intrínseca do compósito, já que nesta temperatura nem a borracha e nem o p3met puro apresentam transições exotérmicas.

ii) Região de baixas temperaturas: de -160 a zero °C.

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.21..

Na varredura realizada para o p3met/BF₄⁻ puro, nota-se uma transição a aproximadamente -85 °C. Na literatura consultada não foi encontrado qualquer dado a respeito de prováveis transições a baixas temperaturas que pudesse ser utilizado para fins comparativos.

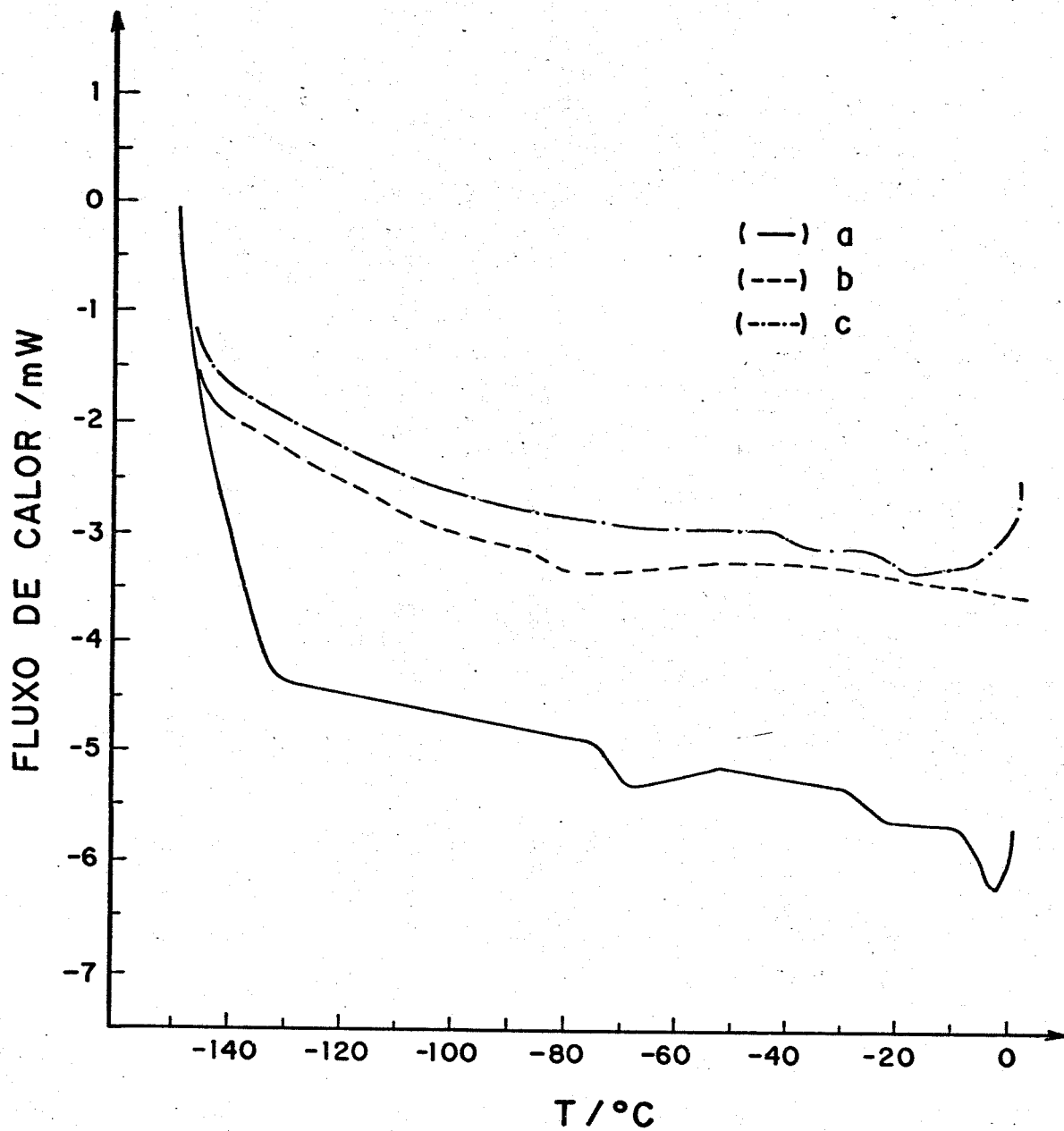


Figura 4.21.-Calorimetria diferencial de varredura da NBR(a), do p3met(b) e do compósito(c).

Na varredura realizada para a borracha nitrílica foram observadas duas transições. A primeira ao redor de -25°C , e a segunda a aproximadamente -75°C . Segundo Hofmann a temperatura de transição vítrea da borracha nitrílica com um teor de 29 % de acrilonitrila é -22°C . [39] Este valor é concordante com a primeira transição ilustrada na Figura 4.21..

É importante ressaltar que a borracha nitrílica utilizada foi fornecida pelo fabricante quase sem especificações. Torna-se bastante difícil atribuir qualquer processo à segunda transição, sem conhecer qual a origem ou composição exata da borracha, já que esta pode até ser composta de uma mistura de borrachas com diferente teor de acrilonitrila. Enfim, qualquer conclusão estaria grandemente comprometida.

O comportamento observado para o composto é bastante curioso. Verificam-se duas transições. A primeira ao redor de -20°C , e a segunda a -40°C . Considerando-se que a transição a -20°C é a temperatura de transição vítrea da NBR com 29 % de acrilonitrila, estes resultados sugerem que a compatibilidade entre o p3met e a borracha nitrílica é extremamente pobre, já que a Tg da borracha não é afetada pela presença do polímero condutor. A transição do p3met não é observada claramente, provavelmente devido ao limite de detecção da técnica, já que este componente se encontra em menor quantidade que a NBR, como foi mostrado na caracterização por análise elementar.

Com respeito a segunda transição, observa-se um deslocamento de -75 para -40°C aproximadamente. Conforme já mencionado, qualquer sugestão sobre tal comportamento estaria comprometida, pois a composição exata da borracha é pouco conhecida.

A caracterização através de técnicas termoanalíticas revelou algumas surpresas. Não foi possível esclarecer o comportamento dos materiais analisados de maneira detalhada e conclusiva, apenas com os resultados apresentados. Entretanto, acredita-se que uma complementação deste estudo possa ser elaborada numa etapa futura, possibilitando uma melhor compreensão das transições apresentadas por estes materiais.

4.2.6. Ensaio mecânicos

Filmes compósitos e filmes de borracha nitrílica foram ensaiados mecanicamente e a partir destes ensaios foram obtidos dados de tensão de ruptura e alongamento de ruptura, os quais são apresentados na Tabela 4.4..

Tabela 4.4. -Dados de tensão e alongamento de ruptura para filmes de NBR crua (a) e filmes compósitos (b).

Tensão (MPa)		Alongamento (%)	
(a)	(b)	(a)	(b)
0,16	0,48	580	80
0,12	0,37	550	70
0,15	0,42	410	68
0,19	0,37	650	68
0,27	0,53	720	85

Os filmes de borracha nitrílica crua apresentaram em média um valor de tensão de ruptura de 0,18 MPa, e um alongamento de ruptura de 582 %. Já as médias obtidas para os filmes compósitos foram 0,43 MPa para tensão de ruptura, e 74 % para alongamento de ruptura.

Gráficos de tensão versus alongamento de ruptura foram feitos para o filme compósito e para o filme de borracha nitrílica, Figura 4.22.. Os filmes de NBR são moles, apresentando um comportamento tipicamente elastomérico. Quando o p3met é incorporado dentro do filme de borracha, um comportamento bastante diferente é observado. O compósito apresenta uma curva típica de um material duro e forte.

Niwa e colaboradores estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de polipirrol com PVC e polipirrol com um copolímero de etileno-acetato de vinila-cloreto de vinila. Eles observaram que os filmes compósitos resultantes são muito mais duros que os polímeros isolantes utilizados como matriz. Os autores têm atribuído este comportamento à redução da mobilidade das cadeias

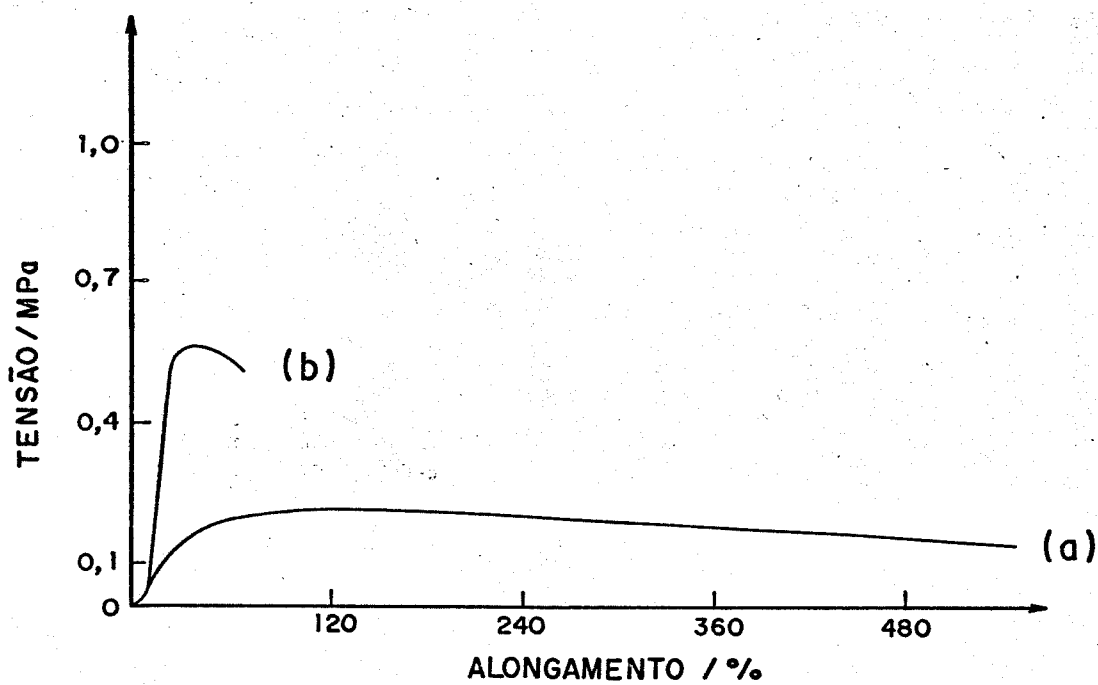


Figura 4.22. -Gráfico de tensão de ruptura versus alongamento de ruptura da NBR(a) e do compósito(b).

poliméricas do material isolante devido a presença do polímero condutor. O polímero condutor atuaria como um reforço para a borracha. [34a,34b]

Acredita-se que no caso do compósito de p3met com NBR, o mesmo efeito esteja ocorrendo. Os filmes compósitos não relaxam com o estiramento devido a impossibilidade de um rearranjo molecular adequado.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Eberson, H. Schafer; *Topics in current chemistry*, 21, (1971), 26.
- [2] J. Heinze, J. Mortensen, K. Hinkelmann; *Synth. Met.*, 21, (1987), 209.
- [3] K. Tanaka, T. Shichiri, S. Wang, T. Yamabe; *Synth. Met.*, 24, (1988), 203.
- [4] Y. Wei, G.-W. Jang, C.-C. Chan; *J. Polym. Sci., Part C*, 28, (1990), 219.
- [5] R.M. Penner, C.R. Martin; *J. Electrochem. Soc., Electrochem. Sci. Technol.*, 133, (1986), 310.
- [6] J. Roncali, F. Garnier; *J. Phys. Chem.*, 92, (1988), 833.
- [7] a) J. Roncali, A. Yassar, F. Garnier; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1988), 581. b) A. Yassar, J. Roncali, F. Garnier; *Macromolecules*, 22, (1989), 804.
- [8] G. Tourillon, F. Garnier; *J. Electroanal. Chem.*, 161, (1984), 51.
- [9] F.-J. Pern, A.J. Frank; *J. Electrochem. Soc.*, 137, (1990), 2769.
- [10] R.C.D. Peres; *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1989).
- [11] B. Krische, M. Zagorska; *Synth. Met.*, 28, (1989), C263.
- [12] S. Servagent, E. Vieil; *Synth. Met.*, 31, (1989), 127.
- [13] A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, W.-Y. Lee; *J.*

Electroanal. Chem., 129, (1981), 115.

[14] T. Osaka, K. Naoi, H. Sakai, S. Ogano; *J. Electrochem. Soc.*, 134, (1987), 285.

[15] R.J. Waltman, J. Bargon, A.F. Diaz; *J. Phys. Chem.*, 87, (1983), 1459.

[16] E.M. Genies, G. Bidan, A.F. Diaz; *J. Electroanal. Chem.*; 149, (1983), 101.

[17] K. Naoi, H. Sakai, S. Ogano, T. Osaka; *J. Power Sources*, 20, (1987), 237.

[18] T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano, S. Nakamura; *J. Electrochem. Soc.*, 134, (1987), 2096.

[19] N.S. Sundaresan, S. Basak, M. Pomerantz, J.R. Reynolds; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987), 621.

[20] J.F. Coetzee, G.P. Cunningham; *J. Am. Chem. Soc.*, 87, (1965), 2529.

[21] H.L. Yeager, B. Kratochvil; *Can. J. Chem.*, 53, (1975), 3448.

[22] a) R.M. Penner, L.S. Van Dyke, C.R. Martin; *J. Phys. Chem.*, 92, (1988), 5274. b) R.M. Penner, L.S. Van Dyke, C.R. Martin; *Solid State Ionics*, 32/33, (1989), 553.

[23] M.A. Dias; *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.

[24] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4^a ed., John Wiley Sons, Nova Yorque, 1986, p.134.

[25] a) G. Tourillon, F. Garnier; *J. Electroanal. Chem.*, 135,

(1982), 173. b) G. Tourillon, F. Garnier; *J. Phys. Chem.*, 87, (1983), 2289.

[26] H.L. Wang, L. Toppare, J.E. Fernandez; *Macromolecules*, 23, (1990), 1053.

[27] G. Tourillon em "*Handbook of Conducting Polymers*", ed. por T.A. Skotheim, Marcel Dekker, Nova Yorque, 1986, p. 294.

[28] R.J. Waltman, J. Bargon; *Can. J. Chem.*, 64, (1986), 76.

[29] a) K. Kaeriyama, M. Sato, S. Tanaka; *Synth. Met.*, 18, (1987), 233. b) M. Sato, T. Shimizu, A. Yamauchi; *Makromol. Chem.*, 191, (1990), 313.

[30] K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inuishi; *Japanese J. Applied Phys.*, 21, (1982), L567.

[31] H. Masuda, S. Tanaka, K. Kaeriyama; *Synth. Met.*, 31, (1989), 29.

[32] K. Naoi, T. Osaka; *J. Electrochem. Soc.*, 134, (1987), 2479.

[33] Y. Cao, P. Wang, R. Qian; *Makromol. Chem.*, 186, (1985), 1093.

[34] a) O. Niwa, M. Kakuchi, T. Tamamura; *Macromolecules*, 20, (1987), 749. b) O. Niwa, M. Kakuchi, T. Tamamura; *Polymer J.*, 19, (1987), 1293.

[35] J.-E. Osterholm, P. Sunila; *Synth. Met.*, 18, (1987), 169.

[36] H.S. Nawa; *Synth. Met.*, 35, (1990), 387.

[37] M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz, J. Bargon; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 23, (1985), 1687.

[38] Y. Wang, F. Rubner; *Submetido*.

[39] W. Hofmann; *Rubber Technology Handbook*, Hanser Publishers, Munique, 1989, p. 69.

CONCLUSÕES

A síntese potenciodinâmica realizada sobre platina recoberta com um filme de NBR revelou a possibilidade de obtenção de um novo material envolvendo a inclusão do p3met dentro da matriz isolante de borracha nitrílica.

É possível obter filmes compósitos tanto potencioestática como galvanostaticamente. Entretanto, a caracterização eletroquímica através da técnica de voltametria cíclica revelou que os materiais sintetizados a partir de uma densidade de corrente de $4,0 \text{ mA/cm}^2$ com uma densidade de carga de $4,8 \text{ C/cm}^2$, mostraram melhor resistência a ciclabilidade e um comportamento redox extremamente comparável ao do p3met puro sintetizado sob as mesmas condições.

Os filmes compósitos assim preparados exibiram um melhor aspecto visual, sendo flexíveis e homogêneos. Além disso, tais filmes foram destacados da superfície do eletrodo de trabalho e facilmente manuseados, enquanto que o p3met puro é bastante aderente ao eletrodo e extremamente frágil e quebradiço.

A caracterização eletroquímica através da técnica de cronoamperometria revelou que os filmes compósitos apresentam um comportamento muito semelhante àquele mostrado pelo p3met puro frente a aplicação de um pulso de potencial. Os valores de $D^{1/2}C^*$ estimados para os filmes compósitos e para o p3met são da mesma ordem de grandeza (10^{-6}), e revelaram que a velocidade dos ânions dopantes parece não ser influenciada pela presença da NBR.

O espectro de infra-vermelho do compósito é praticamente uma superposição dos espectros de seus componentes puros. Tais resultados são indicativos de que o material possui uma natureza tipo compósito. Esta indicação foi reforçada ao serem analisadas as micrografias eletrônicas, em que foi nitidamente verificada uma imiscibilidade entre as fases componentes do compósito. Através de microscopia eletrônica de varredura foi possível esclarecer as diferentes condutividades observadas nas duas faces do compósito. Na face que se encontrava aderida à superfície do eletrodo foi visualizada uma maior concentração de domínios de p3met, que seria o responsável pela maior condutividade mostrada por este lado do filme. Na outra face, foi verificada uma maior concentração de

NBR, e portanto esta apresentou-se como isolante. Para tentar diminuir esta anisotropia seria interessante, numa etapa futura, trabalhar com filmes de NBR menos espessos.

A caracterização através de técnicas termoanalíticas mostrou que tanto o compósito como o p3met são pouco estáveis frente ao aquecimento, quando comparados com a NBR pura. Os resultados obtidos através de calorimetria diferencial de varredura revelaram que tanto o compósito como seus componentes puros apresentam processos térmicos complexos e de difícil compreensão. Uma complementação deste estudo em uma etapa futura seria interessante para detalhar quais processos estão envolvidos durante o aquecimento e durante o resfriamento destes materiais.

A análise por difratometria de raios-X ilustrou que os materiais sintetizados possuem uma cristalinidade muito baixa.

As curvas de tensão-alongamento de ruptura mostraram que a NBR tem seu comportamento alterado pela presença do p3met, passando de mole e elástico, para rígido e forte.

Os cálculos estimados a partir da análise elementar revelaram que o p3met está 30 % dopado. Além disso, o compósito possui uma composição aproximada de 90 % de NBR e 10 % de p3met. Testes de extração da NBR do compósito por solubilização com tolueno revelaram que 70 % da massa total do compósito é dissolvida. O espectro de infra-vermelho do soluto deste extrato é nitidamente igual ao da NBR. Isto indicou que a proporção estimada através da análise elementar é confiável. Além disso, esta alta solubilização da NBR presente no compósito confirmou a incompatibilidade entre os componentes, sendo que as interações são praticamente inexistentes, e que a natureza do material é do tipo compósito.

APÉNDICES

APÊNDICE A

Caracterização de Polímeros Condutores através de Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica constitui um dos métodos eletroanalíticos mais versáteis para o estudo inicial do comportamento de espécies eletroativas, tendo ampla aplicabilidade. [1-3]

Na voltametria cíclica o potencial do eletrodo de trabalho é variado linearmente com o tempo, entre dois potenciais pré-fixados E_i e E_f , sendo a resposta do sistema observada em corrente. Como o sentido da varredura é invertido quando o potencial final é atingido, há a produção de um sinal de potencial triangular, Figura A.1.. [1-3]

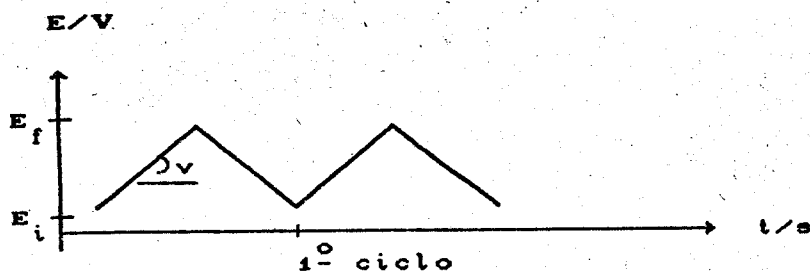


Figura A.1. - Variação do potencial com o tempo. v = velocidade de varredura. [1-3]

A resposta do sistema a essa variação de potencial é medida na forma de corrente. Um voltamograma mostra a variação da corrente com a variação de potencial.

A instrumentação mínima para realizar tal experimento consiste de um gerador que produza o sinal de excitação, um potenciostato para aplicar o sinal a uma cela eletroquímica de três eletrodos, um conversor de corrente para potencial que mede a corrente resultante e um registrador XY ou osciloscópio, Figura A.2..

Juliano tem desenvolvido um *software* para controlar o potenciostato, permitindo a sua programação, a aquisição de dados e a construção dos gráficos i versus E . [4] Assim, o gerador de

senal, o conversor de corrente para potencial e o registrador XY,

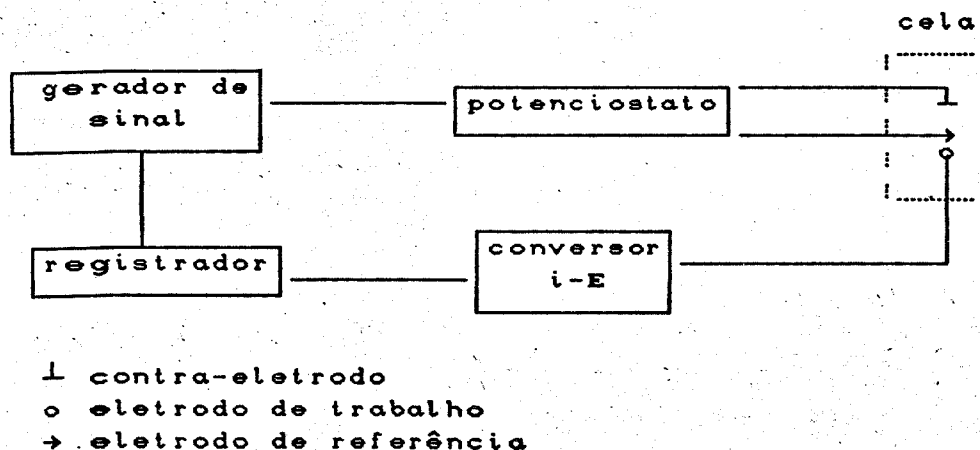


Figura A.2. - Instrumentação necessária para a realização de experimentos de voltametria cíclica. [1]

são substituídos por um microcomputador e uma interface analógico-digital, conforme ilustrado no Capítulo III.

Dois processos determinam a forma de uma curva voltamétrica i versus E . Estes são a transferência eletrônica e o transporte de matéria. [5, 6]

O processo de dopagem dos polímeros condutores eletrônicos ocorre via oxi-redução e isto confere propriedades eletroativas ao material.

No caso de um polímero eletroativo aderido a um eletrodo metálico, consideram-se duas interfaces distintas: a interface eletrodo/polímero, onde ocorre a transferência eletrônica entre o metal e o polímero, e a interface polímero/solução de eletrólito, onde os contra-íons vêm compensar a carga e são transferidos do seio da solução para os sítios ativos imobilizados dentro da matriz polimérica.

Segundo a literatura consultada em primeira aproximação, admite-se que a transferência eletrônica seja muito rápida (sistema reversível) e que a velocidade da reação redox seja cineticamente limitada pelo transporte de matéria. [5, 6] O transporte de matéria é classificado em três modos, denominados: transporte por transiente não convectivo, transporte estacionário convectivo e transporte temporal.

Para a técnica de voltametria cíclica são observados dois modos de transporte: i) transporte por transiente não convectivo e ii) transporte temporal. A corrente de pico é expressa por: [5,6]

i) no caso do transporte por transiente não convectivo, onde a cinética da reação é limitada pela difusão das espécies do seio da solução até a superfície do eletrodo (difusão semi-infinita), temos a equação (A.1.):

$$(A.1.) \quad i_p = 0,45(nF)^{3/2} C^* A D / RT^{1/2} v^{1/2}$$

de modo que $i_p/v^{1/2}$ é constante.

ii) no caso do transporte temporal, onde o transporte de matéria é desprezível e caracterizado por uma reação superficial com difusão apenas na superfície do eletrodo (difusão em camada fina), temos a equação (A.2.):

$$(A.2.) \quad i_p = [(nF)^2 C^* v l A] / 4RT$$

de modo que i_p/v é constante.

onde : i_p = corrente de pico

n = número de elétrons trocados no processo redox

F = constante de Faraday

C^* = concentração das espécies eletroativas

A = área do eletrodo de trabalho

D = coeficiente de difusão

v = velocidade de varredura

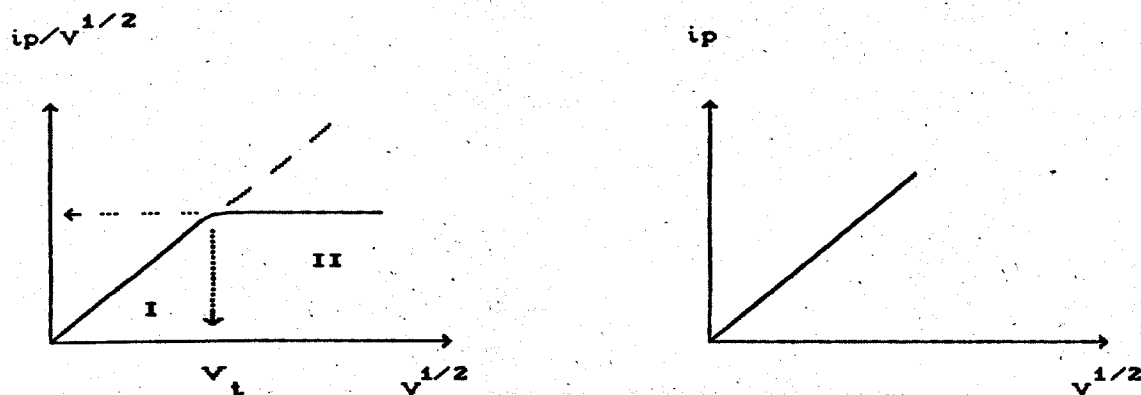
R = constante dos gases

T = temperatura

l = espessura do filme aderido à superfície do eletrodo de trabalho

Quando temos filmes poliméricos finos aderidos à superfície do eletrodo de trabalho podemos observar uma velocidade de varredura de transição, v_t , construindo gráficos de $i_p/v^{1/2}$ versus $v^{1/2}$. Isto indica uma situação intermediária entre o modo de

transporte por transiente não convectivo e o temporal. Teoricamente esta curva apresentaria duas regiões:



A região I desta curva refere-se à relação linear da corrente de pico com a velocidade de varredura ocorrendo a baixas velocidades (difusão em camada fina) e a II mostra quando o processo alcança o transporte por difusão semi-infinita, onde $ip/v^{1/2}$ é constante.

Por outro lado, extrapolando-se a reta paralela ao eixo x até a interseção com o eixo y, obtém-se o valor de $ip/v^{1/2}$ o qual pode ser incluído na equação (A.1.) sendo possível estimar o coeficiente de difusão. Uma maneira análoga é plotar $ip \times v^{1/2}$ cuja inclinação da reta é igual a $0,45(nF)^{3/2} C^* A(D/RT)^{1/2}$ permitindo o cálculo do valor de D.

No caso de se ter um sistema quase-reversível, a corrente não é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura. A velocidade da reação é limitada pela difusão e pela transferência eletrônica. [7]

Num sistema totalmente irreversível, a cinética da reação é controlada pela transferência eletrônica e a corrente de pico, bem como o potencial de pico, variam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Neste caso, a separação dos potenciais de pico anódico e catódico, ΔE_p , é maior que 0,9 V. [7]

No entanto, existem fatores elétricos que podem influenciar a forma das curvas voltamétricas gerando uma mudança na linha de base e um deslocamento dos picos em diferentes velocidades de varredura, pois na interface entre o filme polimérico e a solução ocorre a capacitância da dupla camada, devido à carga do material,

análogo a um capacitor. Esta capacitância acarreta a mudança na linha de base, com uma corrente capacitiva adicional à farádica.

Existe também a influência da queda ôhmica, ou seja, uma resistência (R) à passagem de corrente originária do eletrólito ou do filme polimérico. Nota-se uma mudança dos potenciais de pico que é também proporcional a velocidade de varredura. Isto pode contribuir para que o comportamento de um sistema reversível seja "mascarado", ou seja, o sistema pode ser reversível mas a influência da queda ôhmica confere ao voltamograma características de um sistema irreversível. A inclinação do gráfico de potencial de pico, E_p , versus corrente de pico, i_p , fornece uma estimativa do valor de R. [6]

Os resultados obtidos por voltametria cíclica permitem avaliar a eletroatividade onde considera-se que voltamogramas com picos redox mais definidos, com maior corrente de pico e menor variação de potencial de pico (ΔE_p), são características indicativas de um material mais eletroativo. [6]

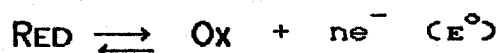
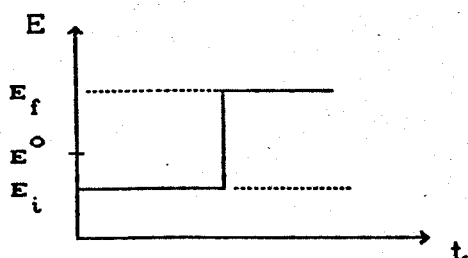
APÊNDICE B

Caracterização de Polímeros Condutores Eletrônicos por Cronoamperometria

A cronoamperometria é outra técnica eletroquímica utilizada para o estudo do comportamento redox de polímeros condutores, sendo um caso particular dos métodos de salto ou degrau de potencial.

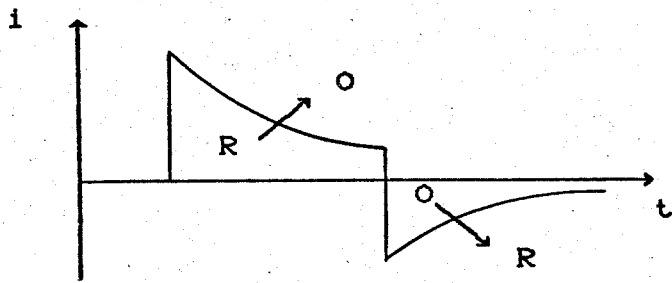
Os métodos a degrau de potencial e degrau de corrente consistem em aplicar um salto duplo de potencial ou de corrente ao filme, de maneira a fazê-lo passar sucessivamente do estado reduzido ao oxidado e do estado oxidado ao reduzido, registrando-se em função do tempo a variação resultante em corrente (cronoamperometria, $i \times t$), em potencial (cronopotenciometria, $E \times t$), em carga (cronocoulometria, $Q \times t$) ou em absorvância (cronoabsorciometria, $A \times t$). As curvas cronométricas correspondentes apresentam a vantagem de oferecer informações cinéticas (durante a variação) e termodinâmicas referentes à reação redox. Sua desvantagem é que estas técnicas são descontínuas.

Na cronoamperometria aplica-se ao sistema um degrau de potencial da seguinte forma: [7]



O potencial inicial, E_i , deve ser suficientemente negativo para que nenhuma reação ocorra, e para que existam apenas espécies reduzidas no eletrodo. O potencial final, E_f , deve ser positivo e rápido para que a reação seja máxima e limitada pela difusão das espécies reduzidas.

O gráfico de corrente versus tempo que resulta é: [7]



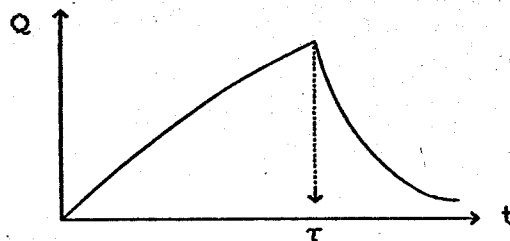
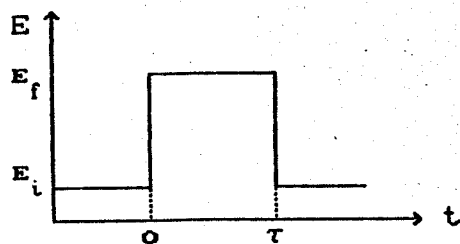
A expressão da corrente como uma função do tempo é dada pela equação de Cottrell:[7]

$$(A.3.) \quad i = nFAD^{1/2}C^* / [\pi t]^{1/2}$$

A cronocoulometria consiste em medir a integral da corrente em função do tempo ($\int Adt = Q$). A expressão da carga como uma função do tempo é dada por:[7]

$$(A.4.) \quad Q = 2nFAD^{1/2}C^*t^{1/2}/\pi^{1/2}$$

A representação gráfica seria:[7]



Com a instrumentação para medidas eletroquímicas descrita no Capítulo III é possível realizar estes experimentos.

APÊNDICE C

Medidas de Condutividade Elétrica em Polímeros Condutores Eletrônicos

A equação que expressa a condutividade elétrica é dada por: [8]

$$(A.5.) \quad \sigma = \sum n\mu Z$$

onde σ = condutividade elétrica ($S.cm^{-1}$ ou $\Omega^{-1}.cm^{-1}$)

n = concentração de portadores de carga

μ = mobilidade dos portadores

Z = carga dos portadores

O grau de condutividade de um material se explica pelo número de portadores de carga que estejam livres para deslocar-se em resposta a um campo elétrico aplicado, e depende da estrutura eletrônica dos átomos e moléculas que constituem esses materiais.

Os polímeros condutores apresentam um comportamento semelhante ao de um semi-condutor, em que a condutividade aumenta linearmente com a temperatura.

A teoria utilizada para explicar tal comportamento é a teoria de bandas. Para uma molécula com pequeno número de átomos é possível conhecer, de forma mais ou menos precisa, os níveis de energia resultantes da interação entre os átomos. No caso de polímeros ou sólidos, com a combinação de aproximadamente 10^{20} átomos, temos níveis de energia bastante próximos que se tornam indistinguíveis formando uma faixa contínua de energias permitidas chamada banda. Estas são separadas por regimes de energia proibida chamadas *gap*. [9]

No preenchimento da banda os elétrons são colocados primeiramente nos estados de menor energia. O estado ocupado de maior energia é chamado de nível de Fermi, e apenas os estados próximos em energia a esse nível são acessíveis aos elétrons e influenciam as propriedades físicas do material.

Os níveis eletrônicos ocupados de maior energia constituem a banda de valência (BV), e os vazios de menor energia a banda de condução (BC). A diferença de energia entre essas duas bandas, que

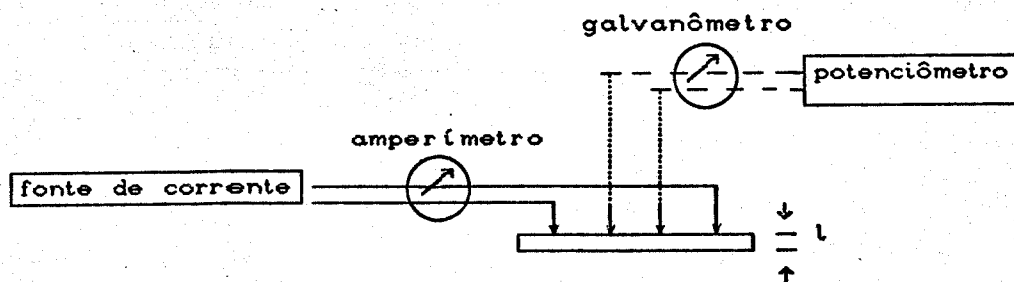
constitui o *gap*, juntamente com o preenchimento dos níveis eletrônicos da BV, determina as propriedades elétricas do material: isolante, metálico ou semi-condutor.

Se o *gap* entre a BV e a BC é alto (maior que 5 eV), então o material é um isolante. À medida em que a energia do *gap* diminui, os elétrons podem ser termicamente excitados e transições entre a BV e a BC podem ocorrer, e neste caso o material é um semi-condutor (energia do *gap* entre 0,7 e 2,0 eV). Quando o *gap* entre as bandas torna-se inexistente, o material apresenta um comportamento metálico.

No caso dos polímeros condutores, o processo pelo qual este é levado de isolante para um estado condutor é chamado dopagem, em analogia à dopagem de semi-condutores inorgânicos. No caso dos polímeros ocorre uma reação redox em que o polímero neutro isolante é convertido em um complexo iônico constituído de um cátion polimérico e um contra-íon. É importante ressaltar que a fração molar de contra-íon, no caso dos polímeros, é bem maior (a fração molar pode variar de 0,01 a 0,50) que em semi-condutores inorgânicos (da ordem de ppm).

Existem vários métodos para medida da resistividade (e portanto condutividade) dos materiais: método direto, duas pontas, método de Van der Pauw e método de quatro pontas, o qual foi utilizado neste trabalho.

O método de quatro pontas é bastante utilizado na indústria de semi-condutores. O esquema do circuito usado para medidas de resistividade é descrito abaixo:



Quatro pontas metálicas finas são colocadas sobre uma

superfície plana do material. A corrente é aplicada nas pontas externas, enquanto a flutuação no potencial é medida entre as pontas internas.

Se a superfície e o volume são suficientemente grandes, podemos considerar um material de volume semi-infinito, e para um circuito onde as pontas são igualmente espaçadas a resistividade ρ é dada pela equação (A.6.):

$$(A.6.) \quad \rho = 2SV/i$$

onde S = espaçamento entre as pontas (cm)

V = potencial lido (V)

i = corrente aplicada (A)

Contudo, nem sempre as amostras são suficientemente grandes para que esta equação possa ser usada e assim desenvolveram-se correções de acordo com o tamanho e forma da amostra. Logo, para uma amostra fina com espessura l (cm) menor que $0,5 S$ temos a equação (A.7.): [10,11]

$$(A.7.) \quad \sigma = i/4,53lV$$

BIBLIOGRAFIA

- [1] C.L. Zani; *Teoria da Voltametria Cíclica*; Monografia apresentada ao Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1987.
- [2] G.A. Mabbott; *J. Chem. Ed.*, 60, (1983), 697.
- [3] P.T. Kissinger, W.R. Heineman; *J. Chem. Ed.*, 60, (1983), 703.
- [4] V.F. Juliano; *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, em andamento.
- [5] J.M. Pernaut; *Tese de Doutorado*, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 1986.
- [6] E. Vieil; *Comunicação pessoal*.
- [7] A.J. Bard and L.R. Faulkner; *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley, Nova York, 1980.
- [8] M.A. Rodrigues; *Comunicação pessoal*.
- [9] R.C.D. Peres; *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.
- [10] A. Uhlir Jr.; *The Bell System Technical Journal*, (1955), 105.
- [11] F.M. Smits; *The Bell System Technical Journal*, (1958), 711.