

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química

"ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR  
MARIA APARECIDA RODRIGUES E APROVADO PELA COMISSÃO JULGADORA"

CAMPINAS, 05/12/1991

MARCO-AURELIO DE PAOLI

Propriedades Eletroquímicas e Eletrocromicas  
de Poli(anilina) preparada quimicamente

Tese de Doutorado

Maria Aparecida Rodrigues <sup>m</sup>

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli <sup>t</sup>

Campinas

Que os nossos esforços desafiem  
as impossibilidades. Lembrai-vos de que  
as grandes proezas da história foram  
conquistas do que parecia impossível.

Charlie Chaplin.

*dos meus pais.*

## AGRADECIMENTOS

- A Deus pela vida.
- Ao Marco pela orientação, paciência e principalmente pela amizade.
- A Direção e aos funcionários do Instituto de Química.
- À Capes e ao CNPQ pelas bolsas concedidas.
- À Márcia e Maria Luíza pela ajuda no laboratório.
- A todos os amigos do laboratório pela maravilhosa convivência.
- Ao amigo Nazmy, pela obtenção das micrografias eletrônicas de varredura e também pelas discussões sobre polímeros.
- As amigas Eliana Rezende e Eliana Tassi pelas discussões sobre o trabalho.
- A amiga Elza, pela presença constante, apoio e colaboração nos momentos difíceis.
- As amigas Dedé, Kátia e Rosana pelo agradável convívio nos anos de "república".
- A prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marina Mastragostino pela concessão do seu laboratório, orientação e apoio durante minha estadia em Bologna.
- À Comunidade de Goioerê-PR, pela oportunidade de trabalho na FADCT, que veio viabilizar financeiramente o período de redação desta tese.
- Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

## INDICÉ

RESUMO.

ABSTRACT.

ABREVIACÕES.

	página
I - INTRODUÇÃO	01
1.1 - Polímeros Condutores	01
1.2 - Mecanismo de Condução em Polímeros Condutores	02
1.3 - Considerações Gerais	10
1.4 - Síntese da PANI	11
1.5 - Mecanismo de Polimerização	13
1.6 - Mecanismo Redox	16
1.7 - Condutividade Elétrica	22
1.8 - Propriedades Eletrocromicas	23
II - OBJETIVOS	25
III - PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1 - Reagentes e Solventes Utilizados	26
3.2 - Síntese Química da PANI	26
3.3 - Preparação da Base Emeraldina	27
3.4 - Medidas de Condutividade Elétrica	27
3.5 - Preparação de Eletrodos Poliméricos	28
3.5.1 - Partículas de PANI Depositadas sobre Platina	28
3.5.2 - Filmes de PANI sobre ITO	28
3.6 - Medidas de Voltametria Cíclica	29
3.7 - Síntese da PANI Eletroquímica	30
3.8 - Espectros Eletrônicos na Região do UV/Visível em diversos Potenciais Aplicados	30
3.9 - Estudo Eletrocromico através de Medidas Cronoamperométricas	32
3.10 - Memória Óptica	33

3.11 - Espectros de Absorção no Infravermelho	33
3.12 - Análise por difração de Raios-X	33
3.13 - Análise Elementar	34
3.14 - Determinação de Cloreto	34
3.15 - Microscopia Eletrônica de Varredura	34
3.16 - Massa Molar Média	34
3.17 - Análise Térmica	35
3.18 - Preparação de um Compósito de PANI com Acetato de Celulose	35
3.19 - Determinação de Condutividade Elétrica do Compósito PANI/Acetato de Celulose	35
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 - Condutividade Elétrica	37
4.1.1 - PANIS na Forma de Pastilhas	37
4.1.2 - Compósito de PANI/Acetato de Celulose	39
4.2 - Caracterização	40
4.2.1 - Espectroscopia de Infravermelho	41
4.2.2 - Análise Elementar e Determinação de Cloreto	43
4.2.3 - Análise Termogravimétrica	44
4.2.4 - Difração de Raios-X	46
4.2.5 - Massa Molar Média	48
4.2.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura	51
4.3 - Voltametria Cíclica	55
4.3.1 - Partículas de PANI depositadas sobre Eletrodos de Platina	56
4.3.2 - Eletrodos-Filmes de PANI sobre ITO	59
4.3.3 - Voltametria Cíclica com Diferentes Eletrólitos Aquosos	62
4.3.4 - Ciclablidade das três PANIS em CP/LiClO <sub>4</sub> 1M	64
4.4 - Propriedades Eletrocrômicas	69
4.4.1 - Grau de Recobrimento e Porcentagem de Dopagem	69
4.4.2 - Medidas Espectro-Eletroquímicas	72

4. 4. 3 - Resposta Elétrica e Óptica	76
4. 4. 4 - Memória Óptica	91
V - CONCLUSÃO	93
ÂPÊNDICES	94
VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

## RESUMO

A poli(anilina) (PANI), conhecida desde o século passado, é um dos polímeros condutores mais estáveis e com melhor comportamento eletroquímico. Ela é obtida pela oxidação da anilina em meio ácido, tanto por via eletroquímica como por via química. Para aplicações em larga escala, a oxidação química é o método mais econômico e viável. Por esta razão, neste trabalho estudou-se com detalhes a síntese química da PANI e compararam-se suas propriedades com as da PANI obtida eletroquimicamente. Além disso, estudaram-se as propriedades eletrocromáticas de filmes finos da PANI obtida quimicamente.

As amostras de PANI foram sintetizadas como um pó fino, pela oxidação química da anilina em meio ácido, usando três oxidantes diferentes:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KIO}_3$  e  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . A condutividade elétrica desses polímeros foi avaliada em função da relação agente oxidante/monômero. Foi observado que, quando um excesso de monômero é empregado na síntese, obtém-se polímeros com maior condutividade elétrica.

As propriedades eletroquímicas dos polímeros foram investigadas por voltametria cíclica e cronoamperometria. Estudos de voltametria cíclica em diferentes eletrólitos aquosos evidenciaram a participação do ânion do eletrólito no comportamento redox das PANIS. Observou-se também neste estudo, que o tipo de oxidante utilizado na síntese não exerce influência sobre a eletroatividade do material.

Filmes finos desses materiais foram depositados sobre eletrodos opticamente transparentes, por evaporação de uma solução em THF. O comportamento eletrocromático desses filmes, acompanhado por cronoamperometria, indicou um alto contraste cromático entre as formas neutra e oxidada, boa reversibilidade e estabilidade a repetidos saltos de potencial.

Obtiveram-se também filmes de PANI/Acetato de Celulose (compósitos) a partir de suspensões de PANI em solução de acetato de celulose/ácido acético/água. Determinou-se a condutividade dos filmes em função do conteúdo de PANI. A condutividade variou de  $10^{-7}$  a  $10^{-3}$   $\text{S.cm}^{-1}$  para 29 a 42% de PANI. Observa-se um comportamento segundo o modelo de percolação.

## ABSTRACT

Poly(aniline), PANI, is known since the last century. It is one of the most stable and attractive conducting polymers. PANI is generally prepared by oxidation of aniline in acid medium, using a chemical oxidant or by electrochemical oxidation. For technological purposes and large scale synthesis the chemical method is more adequate. As a consequence, in this work we studied in detail the chemical synthesis of PANI and compared the properties of the products with these of the electrochemically synthesized material. We also studied the electrochromic properties of the chemically prepared PANI.

PANI was obtained as a fine powder by the chemical oxidation of aniline in acid medium using three different oxidation agents:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KIO}_3$  and  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . We studied the variation of the polymer conductivity as a function of the oxidation agent to monomer ratio, during the synthesis. The most conductive polymer was obtained in an excess of monomer.

Using cyclic voltammetry experiments we compared the electroactivity of these samples with an electrochemically prepared polymer. These experiments showed that the chemically prepared PANI has properties very similar to electrochemically prepared polymer. We also concluded that the oxidizing agent in the chemical synthesis does not influence these properties. The study of the effect of different electrolytes on the redox behavior of chemical PANI has showed that the electroactivity is influenced by the nature of the anion in solution.

Fine PANI films were deposited on optically transparent electrode by casting of a THF solution of chemical PANI. The electrochromic properties of these films were studied by chronoamperometry. These have showed that chemical PANI has a high chromatic contrast, good reversibility and can be switched for many redox cycles with good stability.

Composites of PANI and cellulose acetate have been prepared by casting of films from a suspension of PANI in cellulose acetate solution. Its conductivity, measured as a function of PANI content, changes from  $10^{-7}$  to  $10^{-3}$   $\text{S.cm}^{-1}$  for 29 to 42 % of PANI. A percolation behavior is observed.

## ABREVIACÕES

- PANI - Poli(Canilina)
- CP - carbonato de propileno
- ECS - eletrodo de calomelano saturado
- ITO - eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio.
- PPi - poli(pirrol)
- PPP - poli(para-fenileno)
- PTh - poli(tiofeno)
- PAE - poli(amino-co-estireno)
- ATS - ácido p-tolueno sulfônico
- APS- ácido poli(estireno sulfônico)
- PMMA- poli (metilmetacrilato)
- PS - poli(estireno)
- EQE - Eletroquímica- Química - Eletroquímica
- PADPA - p-aminodifenilamina
- $M_n^-$  - massa molar média
- C - concentração
- EC - eficiência de coloração ( $\text{cm}^2 \cdot \text{mC}^{-1}$ )
- $\eta$  - eficiência coulômbica (%)
- $E_{pa}$  - potencial de pico anódico (V)
- $E_{pc}$  - potencial de pico catódico (V)
- $i_{pa}$  - corrente de pico anódico (A)
- $i_{pc}$  - corrente de pico catódico (A)
- $E_{1/2}$  - potencial de meia onda (V)
- $E_o$  - potencial padrão de equilíbrio (V)
- BL - Base Leucoemeraldina
- SL - Sal Leucoemeraldina
- BE - Base Emeraldina
- R - grau de recobrimento ( $\text{moles} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
- $Q_a$  - carga anódica ( $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
- $Q_c$  - carga catódica ( $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
- $Q_{\text{polim.}}$  - carga de polimerização ( $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
- $Q_{\text{dop}}$  - carga de dopagem ( $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
- F - constante de Faraday
- Y - grau de dopagem (%)

A - Absorbância

THF - tetrahidrofurano

j - densidade de corrente ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

t - tempo

%T - percentagem de transmitância

Ei - potencial inicial (V)

Ef - potencial final (V)

CAPÍTULO. I  
INTRODUÇÃO

## I. INTRODUÇÃO.

### 1.1. Polímeros Condutores Intrínsecos.

Os polímeros condutores intrínsecos (PCI) são uma nova classe de materiais que apresentam características propícias para um grande número de aplicações tecnológicas, entre as quais eletrodos para baterias, sistema para fotoconversão de energia, dispositivos eletrocromáticos, etc. Neste trabalho serão simplesmente chamados de condutores.

Seguramente, uma das propriedades mais importantes de um polímero condutor é a de passar de um estado neutro de baixa condutividade ( $10^{-9}$  S.cm<sup>-1</sup> no caso do *cis*-poliacetileno) a um estado condutor, com um salto de até 12 ordens de grandeza na condutividade [1].

O poliacetileno (figura 1.1), foi o primeiro polímero condutor relatado em 1977 quando Shirakawa e cols. [1] descobriram que este polímero orgânico e isolante era convertido num condutor elétrico após absorção de iodo. Depois deste fato, surgiu um grande interesse pelas pesquisas e outros polímeros condutores foram sintetizados. Ex. poli(*para*-fenileno) (PPP), poli(pirrol) (PPI), poli(tiofeno) (PTh), poli(anilina) (PANI), etc.



Figura 1.1- estrutura do poliacetileno.

Do ponto de vista estrutural, esses materiais consistem fundamentalmente de uma cadeia poliênica conjugada, sendo que a condutividade é alcançada mediante a oxidação ou redução por um processo chamado "dopagem", em analogia aos semicondutores [2]. A natureza deste processo, que confere condutividade a esses materiais, é uma transferência de carga que pode ser realizada quimicamente, por tratamento com doadores ou aceitadores de elétrons (base ou ácido de Lewis) ou ainda eletroquimicamente,

aplicando uma diferença de potencial.

Nos semicondutores, as propriedades eletrônicas são alteradas pela adição de pequenas quantidades controladas de outros elementos, por exemplo adição de boro ou fósforo ao silício [2]. No caso dos polímeros condutores, com a reação redox ocorre geralmente a inserção de um íon dopante, que modifica o material de um estado reduzido isolante para um estado oxidado condutor. As variações nas propriedades elétricas são acompanhadas por notáveis modificações no espectro de absorção do polímero na região do visível e do infra-vermelho próximo. A concentração do íon dopante varia de 25 a 40 % em massa.

## 1.2. Mecanismo de Condução em Polímeros Condutores.

O modelo de bandas tem sido utilizado por Bredas e Street [3,4] para explicar a condutividade em polímeros.

Em cadeias poliméricas, o fenômeno de dopagem pode ser melhor compreendido se considerarmos um processo de ionização vertical tipo Franck Condon [4]. Esse processo leva à criação de um buraco na banda de valência quando ocorre a retirada de um elétron (figura 1.2a) [3]. Neste caso, a carga positiva é deslocalizada por toda a cadeia polimérica sem causar distorção no retículo.

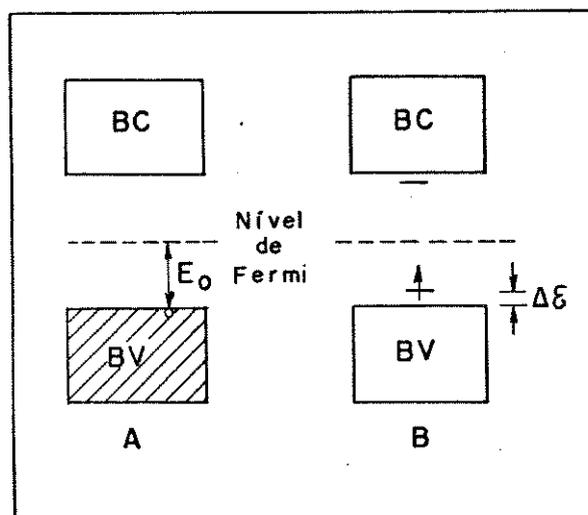


Figura 1.2 - Estrutura de bandas para uma cadeia polimérica : a) processo de ionização vertical, b) formação de um polaron.

Com a presença de um buraco (nível desocupado) na banda de valência, surge o caráter metálico. No entanto, nos polímeros, a localização de carga pode ser energeticamente favorável em consequência da distorção do retículo, que promove estados eletrônicos no "gap", devido aos deslocamentos energéticos para cima da banda de valência e para baixo da banda de condução (figura 1.2b) [3,4].

A remoção de um elétron da cadeia pode provocar um ganho na energia de ionização ( $\Delta E$ ). Se  $\Delta E$  for maior que a energia de distorção do retículo ao redor da carga, o processo de localização é favorecido e obtém-se a formação de um polaron [3-5]. Em linguagem química, um polaron trata-se de um íon radical (spin  $1/2$ ) associado a uma distorção do retículo e à presença de estados eletrônicos localizados no "gap", denominados estados polarônicos [3-5]. Com a remoção do segundo elétron da cadeia polimérica podem ocorrer duas situações: criação de mais um estado polarônico ou a formação de um bipolaron quando o elétron for removido de um estado polarônico já existente. Um bipolaron é definido como um par de cargas iguais (díons) associado a uma forte distorção do retículo. A figura 1.3 mostra uma estrutura eletrônica correspondente à presença de dois polarons e um bipolaron.

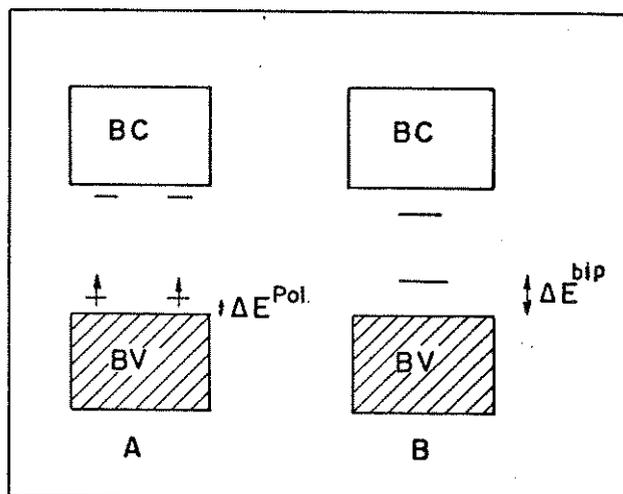


Figura 1.3 - Estrutura eletrônica de uma cadeia polimérica contendo: a) um polaron, b) um bipolaron.

A partir de cálculos teóricos, verificou-se que a energia elástica para a criação de um bipolaron ou de dois polarons é praticamente a mesma. Porém, o ganho na energia de ionização torna-se mais importante para o bipolaron. Por isso, o bipolaron é mais favorecido termodinamicamente com relação a dois polarons. Embora exista uma repulsão coulômbica entre duas cargas semelhantes, esta é compensada pela presença do dopante com carga oposta [3,4].

Sistemas heterocíclicos como o PPI, e aromáticos como PPP, possuem um estado fundamental não degenerado, com uma única estrutura geométrica aromática [3]. Uma estrutura de ressonância com geometria quinônica apresenta maior energia que a forma benzênica [3,6]. Porém, cálculos *ab initio* comprovaram que estruturas quinônicas apresentam menor potencial de ionização e maior afinidade eletrônica em comparação com estruturas aromáticas. Este fato explica a razão porque cadeias poliméricas após dopagem sofrem relaxação geométrica em torno da carga adquirindo uma estrutura quinônica [3].

Estudos teóricos dão explicação sobre as estruturas dos

polímeros em função do nível de dopagem. Por exemplo, o PPI no estado neutro apresenta um "gap" de energia entre as bandas de valência e de condução de 3,2 eV [3]. Quando um elétron é removido da cadeia polimérica, tem-se a formação de um polaron, cuja estrutura geométrica quinônica estende-se por quatro anéis pirrólicos. Os níveis polarônicos situam-se aproximadamente 0,5 eV distante da banda de valência e de condução. Com a remoção de um segundo elétron, a formação do bipolaron é favorecida energeticamente, estendendo-se para quatro anéis pirrólicos. A relaxação geométrica é mais acentuada, ou seja, aumenta o caráter quinônico da estrutura, de forma que os estados bipolarônicos estão a 0,75 eV das bandas de valência e de condução.

Medidas de EPR realizadas com o PPI dopado com oxigênio revelaram os resultados a seguir [3]. A baixos níveis de dopagem, o sinal de EPR cresce, em concordância com o aparecimento do polaron com spin  $1/2$ . A níveis intermediários, ocorre uma saturação do sinal de EPR e depois um decréscimo deste, indicando a combinação de polarons para formar bipolarons sem spin. A altos níveis de dopagem, não se observa sinal no EPR, embora o sistema seja altamente condutor, sugerindo que os portadores de carga não possuem spin.

A figura 1.4 apresenta a estrutura de bandas para um filme de PPI obtido eletroquimicamente com 33% de dopagem [3].

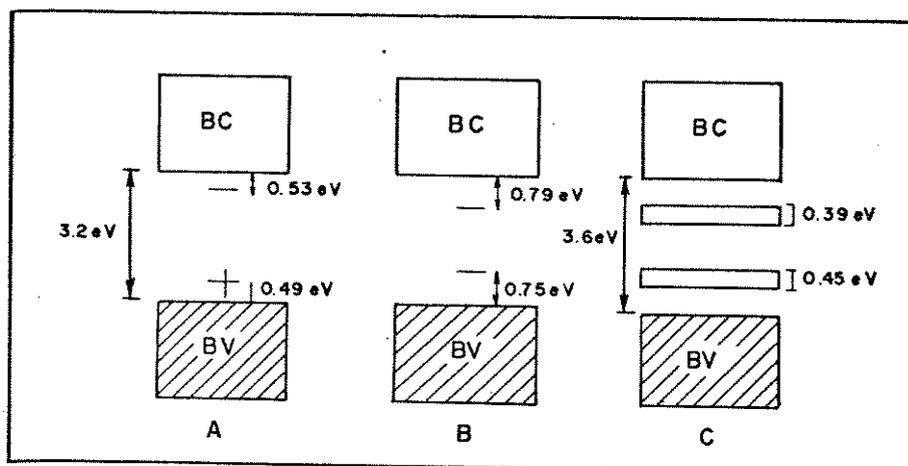


Figura 1.4 - Estrutura de bandas do PPI dopado: a) baixo grau de dopagem - formação de polarons, b) grau de dopagem intermediário - formação de bipolarons, c) alto grau de dopagem - formação de bandas bipolarônicas.

A superposição dos estados bipolarônicos leva à formação de bandas bipolarônicas de 0,4 eV dentro do "gap". O "gap" de energia passa de 3,2 eV, no estado neutro, para 3,6 eV com dopagem de 33%. Esta estrutura de bandas esclarece o fato de que, sob a ação de um campo elétrico, os bipolarons atuam como cargas móveis a altas concentrações do dopante, onde a atração coulômbica é compensada pelo contra-íon. A ausência de sinal no EPR é uma forte evidência de que os portadores de cargas são bipolarons sem spin [3,4].

Apesar da poli(anilina) PANI ser um dos polímeros condutores mais antigos, existe ainda muita controvérsia sobre o seu mecanismo de condução. Porém, já é de conhecimento que este é o primeiro polímero condutor cujas propriedades eletrônicas são reversivelmente controladas por protonação e dopagem por transferência de carga [7].

Nos polímeros condutores convencionais como o PPI e o PPP, a dopagem oxidativa resulta da remoção de elétrons do sistema  $\pi$  ligante. Na PANI, os elétrons são retirados do par de elétrons

não-ligantes do nitrogênio [6]. Diferente de outros polímeros condutores, a estrutura quinônica da PANI (figura 1.5) não se trata de uma simples forma de ressonância, isto porque a sua formação requer oxidação e deprotonação, portanto diferindo na composição química em comparação com a forma benzênica [6].

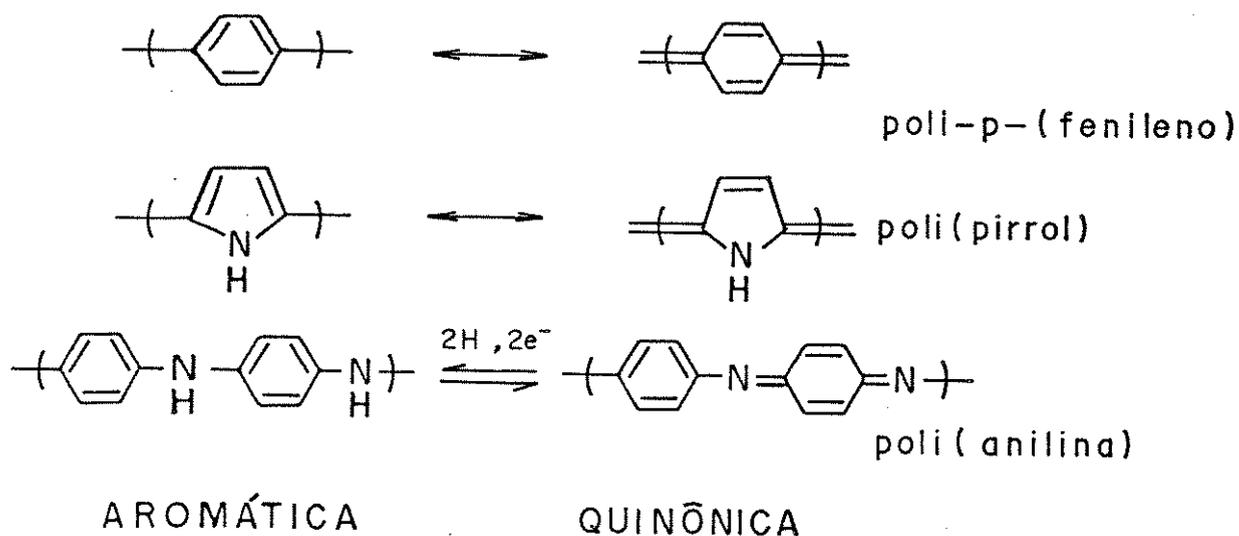
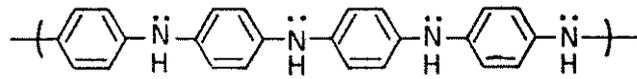


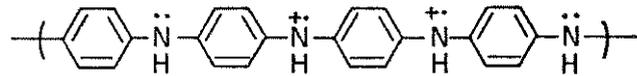
Figura 1.5 - Formas de ressonância nos polímeros condutores.

A dopagem da PANI ocorre através de uma reação ácido-base, que pode ser representada como na figura 1.6. Como pode ser observado nessa figura, a dopagem da PANI pode ocorrer por dois caminhos: oxidação da leuco-emeraldina formando cátions radicais, que podem se combinar produzindo bipolarons, ou protonação da base emeraldina formando inicialmente bipolarons que rearranjam-se com unidades amínicas neutras formando cátions radicais [6].

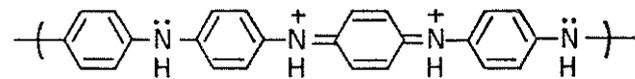
LEUCOEMERALDINA



RETÍCULO POLARÔNICO  $\updownarrow -e^-$  DOPAGEM  
OXIDATIVA



RETÍCULO BIPOLARÔNICO  $\updownarrow$



EMERALDINA  $\updownarrow \text{H}^+$  DOPAGEM  
ÁCIDO  
PROTÔNICA

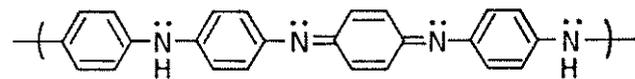


Figura 1.6 - Dopagem oxidativa e ácido-protônica da PANI.

Estudos de voltametria cíclica associada a medidas espectroscópicas na região UV/visível e EPR confirmaram a existência de dois estados polarônicos para a PANI protonada [8]. Um esquema para a energia de bandas durante o processo de oxidação da PANI pode ser visto na figura 1.7.

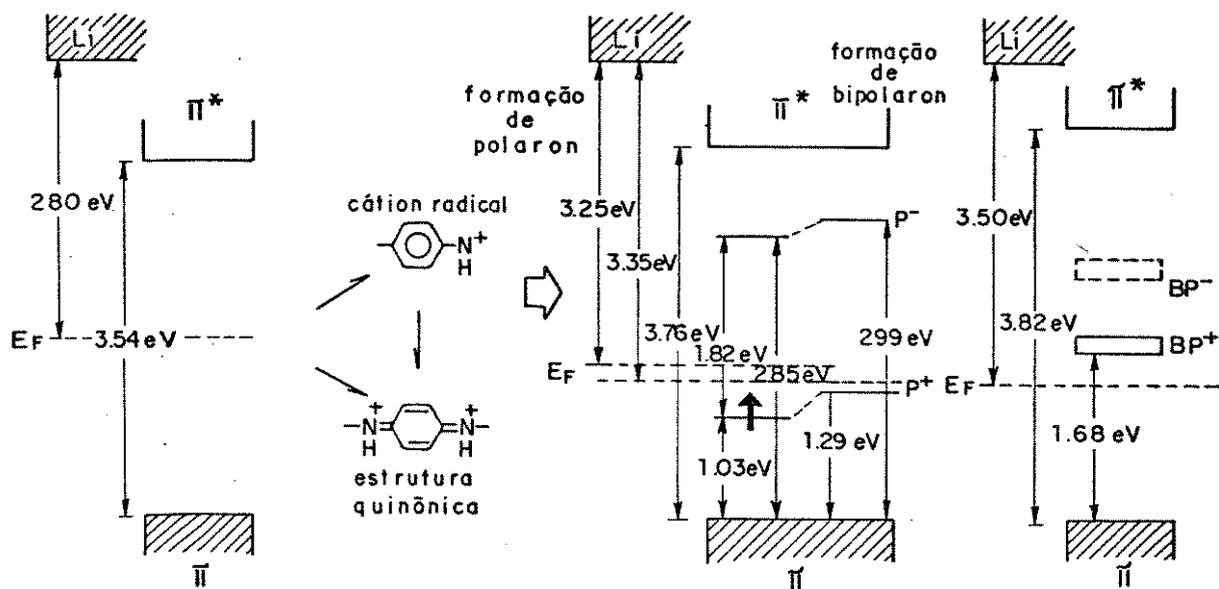


Figura 1.7 - Energias de estados eletrônicos da PANI deduzidos a partir de medidas de espectros UV/visível em eletrólito não aquoso. De acordo com referência [8].

Galvão e cols. [9] também sugeriram um modelo de dopagem tipo "bipolaron" para a PANI. Chegaram a esse resultado através de cálculos teóricos por INDO para a PANI com cadeia linear de pelo menos 200 anéis com caráter benzênico e quinônico, admitindo uma protonação aleatória do polímero desordenado.

Com base em dados experimentais e cálculos teóricos, têm sido propostos modelos para explicar o mecanismo de condução, principalmente por Bredas. Como já foi mencionado, tem-se realizado cálculos para várias formas de PANI, neutra e carregada, obtendo-se dados sobre a estrutura de bandas, potenciais de ionização, afinidade eletrônica e potenciais redox.

Cálculos teóricos também partem do princípio de otimização das estruturas, levando-se em conta a existência de várias formas estruturais e, conseqüentemente, diferentes ângulos intra e inter-anéis [10,11].

### 1.3. Considerações Gerais.

A PANI tem se destacado como um dos polímeros condutores mais promissores e tem atraído muito a atenção de químicos e físicos. Nos últimos quatro anos, muitas publicações e patentes tem se direcionado ao estudo desse material [12-14].

O grande interesse no estudo desse polímero se deve à sua condutividade elétrica ( $\approx 10 \text{ S.cm}^{-1}$ ) associada à sua alta estabilidade ambiental quando na forma oxidada e protonada [15,16] e ainda pela facilidade de síntese.

Outra característica deste material é a de exibir diferentes colorações quando se variam as condições de pH e de potencial elétrico [17-20].

Devido a essas características, a PANI apresenta um grande potencial para aplicações, tais como: eletrônica [21,22], baterias [23-26], eletrodos quimicamente modificados [27,28], sensores [29] e dispositivos eletrocromáticos [17,30-32].

Apesar da PANI ser um polímero muito interessante pelas qualidades já enumeradas, ela é de difícil processabilidade devido à sua insolubilidade nos solventes orgânicos convencionais [33]. Isto dificulta sua aplicação em larga escala.

Para resolver este problema de processabilidade muitas pesquisas tem sido desenvolvidas visando a obtenção de PANI solúvel pois, um material solúvel é mais facilmente processável. Li e cols. [34] sintetizaram PANI solúvel na presença de ácidos orgânicos de cadeia longa como os ácidos p-tolueno sulfônico e sulfanílico, e também copolimerizaram por enxertia em outros polímeros como o poli(aminoestireno). As PANIS solúveis obtidas apresentaram condutividade comparável à da PANI insolúvel.

PANI na forma de colóides também tem se mostrado como um material interessante para aplicações tecnológicas. Alguns pesquisadores [33] obtiveram colóides de PANI com o surfactante poli(2-vinilpiridina-co-p-aminoestireno). Os colóides apresentaram boa estabilidade e condutividade entre  $0,5$  e  $1,0 \text{ S.cm}^{-1}$ .

Modificações químicas pela adição de substituintes tem sido outra alternativa para melhorar as propriedades da PANI e conseqüentemente sua processabilidade. Algumas PANIS quimicamente modificadas já foram sintetizadas, e entre as mais estudadas

podemos citar a poli(2-metil-anilina) e a poli(metoxi-anilina) [35-37]. A poli(metoxi-anilina) tem mostrado boa solubilidade em vários solventes orgânicos como dimetilformamida, acetonitrila e outros [37].

Outra forma de melhorar a processabilidade da PANI é através da sua mistura com outros polímeros formando um compósito, já que a PANI é obtida geralmente na forma de um pó insolúvel ou como um filme quebradiço [38], apresentando dificuldade de ser destacado do eletrodo. Vários pesquisadores têm se dedicado à preparação de compósitos de PANI, visando obter filmes flexíveis com boas propriedades mecânicas [39-42]. Compósitos de PANI com poli(metilmetacrilato) (PMMA) e com poliestireno (PS) foram obtidos por Chan e Ho [39]. Segundo esses autores, os compósitos alcançaram um nível de dopagem de 18 - 20%, e apresentaram excelentes propriedades mecânicas. Copolímero de enxertia de PANI com borracha nitrílica foi obtido por Tassi e De Paoli [41]. Este material, com aspecto elastomérico, apresenta eletroatividade e eletrocromismo semelhantes aos da PANI pura. Outro compósito preparado por De Paoli e cols., PANI com acetato de celulose, também apresenta propriedades eletrocromicas que o indicam como um material para ser usado em dispositivos [42].

Enfim, pode-se dizer que a PANI é um polímero bastante versátil e oferece grandes perspectivas de aplicações tecnológicas.

#### 1.4. Síntese da PANI.

Uma das descrições mais antigas da síntese eletroquímica da PANI foi publicada em 1862 [43]. A síntese foi realizada a partir da oxidação anódica da anilina em ácido sulfúrico diluído, formando um pó preto depositado sobre um eletrodo de platina. Esse material era insolúvel em água, álcool e outros solventes orgânicos.

Já em 1876, após vários experimentos analíticos, Goppelsroeder [44] observou a formação de oligômeros pela oxidação da anilina, e verificou que esse material também mudava de cor.

A PANI é preparada geralmente pela oxidação direta da anilina com um oxidante químico [38,45-47] ou por oxidação

eletroquímica [30,38,48-59]. Nos dois métodos de síntese é comumente empregado o meio ácido, o qual é mais propício para a obtenção do polímero. Além disso, o polímero sintetizado em meio ácido apresenta melhor eletroatividade [60,61].

Na síntese por via química, os oxidantes usualmente utilizados são: persulfato de amônio, iodato de potássio, água oxigenada, nitrato e sulfato de cério, entre outros [38,45-47,62-67]. Alguns trabalhos discutem a relação entre as condições de síntese e as propriedades físicas da PANI preparada quimicamente [47,65-67].

Para a oxidação eletroquímica da anilina em meio ácido geralmente são empregados três métodos: potenciostático [48,55], potenciodinâmico [49,50,53,56,58] e galvanostático [55]. No método potenciostático é aplicado um potencial fixo, que pode variar de 0,7 a 1,2 V (ECS). No potenciodinâmico é usada uma varredura de potencial de -0,2 a 0,7-1,2 V (ECS). No método galvanostático, a polimerização é normalmente realizada sob densidade de corrente inferior a  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

A deposição da PANI por oxidação eletroquímica é efetuada sobre um eletrodo inerte, sendo a platina o mais utilizado [49-51,54,56,57,59,61]. No entanto, outros materiais como ferro, cobre, zinco, ouro, carbono vítreo ou grafite também são utilizados [22,53,64].

Existem ainda outros métodos de síntese de polímeros que são bem menos utilizados. O método em fase gasosa por plasma [57,64] foi usado por Dias e cols.[68] na oxidação da anilina e seus derivados substituídos. Esse método apresenta a vantagem do monômero ser polimerizado na ausência de solvente e oxidante, desta forma o polímero não precisa ser purificado.

Um sistema líquido bifásico também já foi utilizado na polimerização da anilina [57,64]. O sistema empregado foi uma fase polar composta por uma solução aquosa de cloreto férrico em ácido sulfúrico 0,1M e uma mistura de anilina, tolueno e benzeno. Neste caso, o polímero se forma na interface das duas soluções.

## 1.5. Mecanismo de Polimerização.

A maior parte dos trabalhos, que discutem o mecanismo de polimerização da anilina, se refere à oxidação anódica, ou seja, à polimerização eletroquímica [6,16,50,55,62,69-74]. No entanto, assume-se que o mecanismo de polimerização química e eletroquímica são similares [6,62]. O eletrodo é comparado a um agente oxidante conveniente, com um potencial de oxidação ajustável [6].

Muitos autores afirmam que, na primeira etapa de oxidação da anilina ocorre a formação de um cátion radical, independente do pH do meio., e que essa etapa é determinante na reação de polimerização [62,64,69].

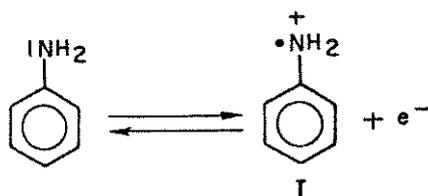


Figura 1.8 - Oxidação do monômero anilina formando um cátion radical.

Ao cátion radical formado (I) podemos acrescentar as três formas de ressonância (II - IV).

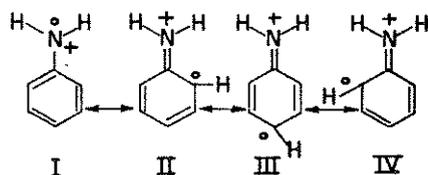


Figura 1.9 - Estruturas de ressonância do cátion radical anilíneo.

De acordo com Mohilner e colaboradores [69], o mecanismo de oxidação da anilina na faixa de pH de 2 - 5 é do tipo EQE, ou seja, uma seqüência de reações rápidas: Eletroquímica-Química-Eletroquímica. O produto intermediário da oxidação da anilina a

emeraldina seria a p-aminodifenilamina (PADPA), que é mais facilmente oxidada em comparação com o monômero anilina [69]. Além disso, a emeraldina pode também ser sintetizada a partir da PADPA [69,70]. Ainda, segundo os pesquisadores [69], as etapas subsequentes à oxidação da PADPA levam à formação de tetrâmero, octâmero e um polímero com a estrutura básica da emeraldina.

Produtos diméricos como a 1,2-fenilhidrazina, produzida por acoplamento cabeça-cabeça, benzidina, por acoplamento cauda-cauda, também podem ser formados durante a oxidação da anilina, além da PADPA resultante do acoplamento cabeça-cauda [70,71].

Com base no estudo eletroquímico de aminas aromáticas, Geniès e cols. [16,50] também propuseram um mecanismo para a formação da PANI em meio ácido (figura 1.10).

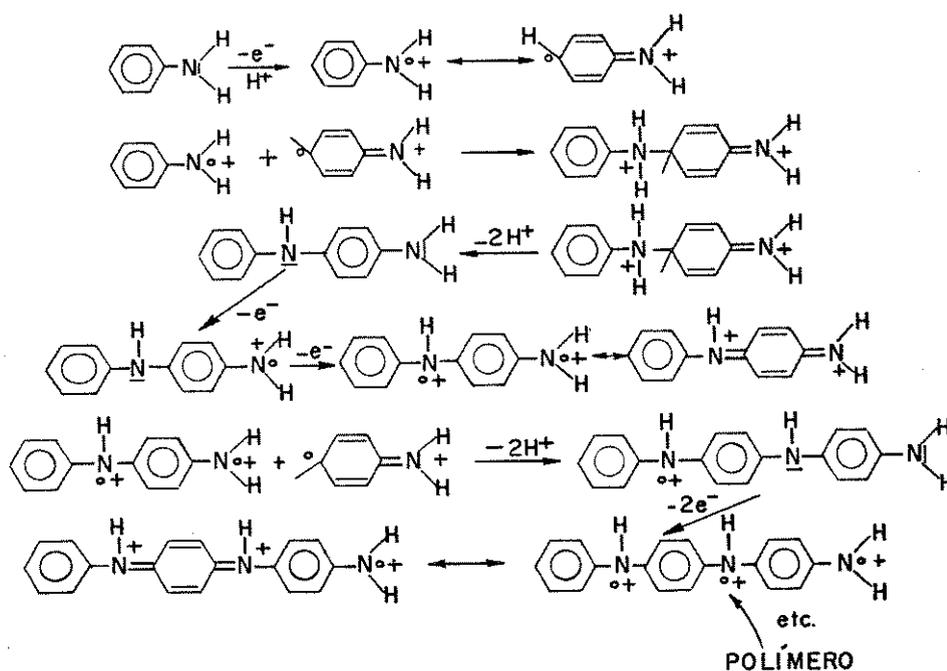


Figura 1.10 - Mecanismo de formação da PANI em meio ácido.

Neste mecanismo, a formação do polímero ocorre pelo acoplamento de cátions radicais. Inicialmente o monômero é oxidado produzindo cátions radicais. O acoplamento destes é seguido de uma deprotonação formando o dímero com o seu sistema aromático regenerado. Em etapas subsequentes, os produtos oligoméricos são

oxidados e o acoplamento vai envolver cátions radicais de anilina e de oligômeros, visto que o potencial de oxidação diminui com o aumento da cadeia [75]. O mecanismo sugerido acima parece bastante razoável, porém, os autores não mencionam o efeito do próton no início da polimerização. Acredita-se que, pelo fato do monômero encontrar-se na forma protonada, deva ocorrer a deprotonação do mesmo antes da transferência de elétrons.

Até agora, só foi comentado o mecanismo de polimerização da anilina em meio ácido, que é o mais discutido na literatura e parece ser realmente o meio ideal para a obtenção da PANI.

Com relação ao mecanismo em meio básico, que é menos empregado, existe pouca discussão. Alguns autores [76,77] propõem que o mecanismo de oxidação da anilina em meio de acetonitrila e piridina seja semelhante ao mecanismo em meio ácido sugerido por Mohilner e colaboradores [69]. Primeiro, a base remove um próton do cátion radical formando um radical neutro, que é oxidado gerando um cátion nitrênio ( $C_6H_5N^+$ ). O cátion nitrênio, por sua vez, pode atacar a anilina para formar o PADPA. Essas observações foram confirmadas por Volkov e cols [71], a partir de um estudo dos produtos de oxidação da anilina em meio de acetonitrila e piridina, aplicando as técnicas de espectroscopia de infravermelho e fotoeletrônica de Raios-X (XPS).

Contudo, a formação do cátion nitrênio parece não ser exclusiva do meio básico, pois Geniès e Lapkowski [78] também sugerem a formação deste, numa polimerização eletroquímica em meio ácido, quando o potencial aplicado for maior que 0,75 V.

## 1.6. Mecanismo Redox.

A PANI cuja estrutura básica está representada na figura 1.11, consiste de unidades oxidadas e reduzidas que se repetem alternadamente. O seu estado de oxidação médio,  $(1-y)$  pode variar de 0,0 quando o polímero é completamente reduzido, a 0,5 quando o polímero é meio oxidado e 1,0 quando completamente oxidado [12].

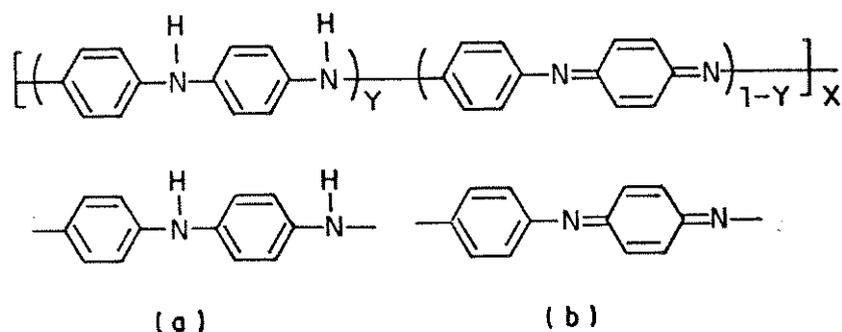


Figura 1.11 - Estrutura básica da PANI: a) unidade reduzida b) unidade oxidada.

O comportamento eletroquímico da PANI tem sido intensamente estudado por vários autores [38,14,49-51,58,79-85] e, em geral, todos levam em consideração o efeito da protonação e da inserção do contra-íon no seu mecanismo redox.

Estudos detalhados de voltametria cíclica da PANI, revelam que o seu voltamograma cíclico obtido em meio aquoso ácido ou em solvente orgânico (aprótico), consiste de dois a três sistemas redox reversíveis [50,79,83,85]. No entanto, a eletroatividade em meio orgânico só é obtida se o polímero for previamente protonado em solução aquosa ácida [81].

Na figura 1.12 tem-se um voltamograma típico da PANI apresentando os três sistemas redox. Os dois sistemas redox principais (1,1' e 3,3') (figura 1.12) são associados à adição/eliminação de prótons e de elétrons e à inserção iônica [30,38,50,51,80]. O sistema 2,2', em torno de 0,5 V, só aparece quando a PANI é eletropolimerizada em altos potenciais (acima de 0,8 V) ou com altas densidades de corrente [50,86]. Tem-se atribuído esse sistema a uma estrutura polimérica com acoplamento orto ou a produtos de degradação [49,50,81].

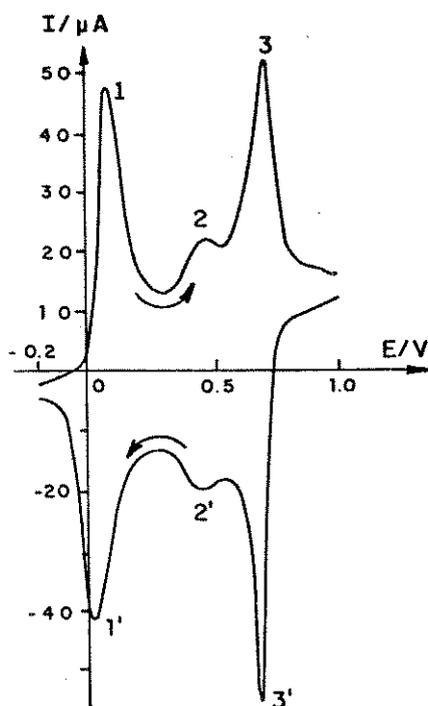


Figura 1.12 - Voltamograma cíclico da PANI eletropolimerizada em  $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$  (solução BN) com varredura de potencial de -0,2 a 1,0 V versus  $\text{Cu}/\text{CuF}_2$  ( $v = 20 \text{ mV/s}$ ), (ref. 50).

O mecanismo redox da PANI pode ser visualizado no diagrama esquemático da figura 1.13, proposto por Travers e cols. [14]. Neste são distinguidas as diferentes fases que a PANI pode adquirir, de acordo com seu estado de oxidação ou protonação. No diagrama abaixo, as setas horizontais indicam transferência de elétrons (processo redox) e as verticais indicam transferência de prótons (processo ácido-base). A zona hachurada representa a fase condutora da PANI. As linhas sólidas representam processos associados a transição isolante-condutor [14].

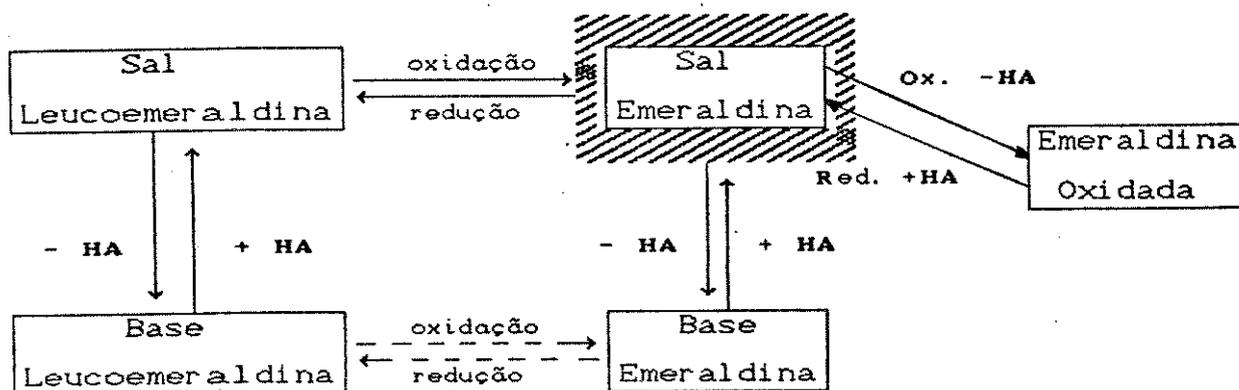


Figura 1.13 - Diagrama de fases esquemático da PANI.

As estruturas correspondentes às diferentes fases da PANI contidas no diagrama acima estão relacionadas na figura 1.14.

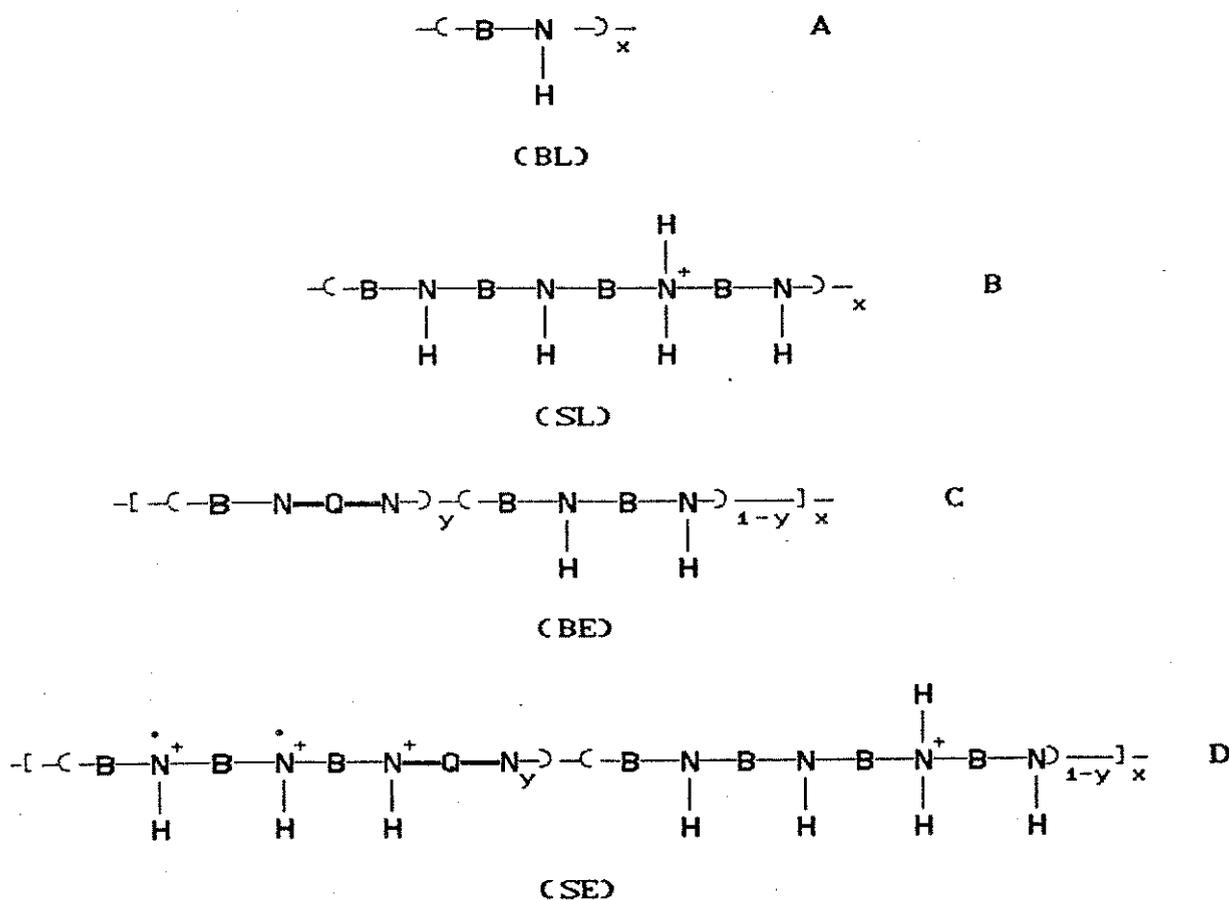


Figura 1.14 - Diferentes estruturas da PANI.  
 A - Base Leucoemeraldina (BL)  
 B - Sal Leucoemeraldina (SL)  
 C - Base Emeraldina (BE)  
 D - Sal Emeraldina (SE)

Obs. i **B** representa um anel fenílico,

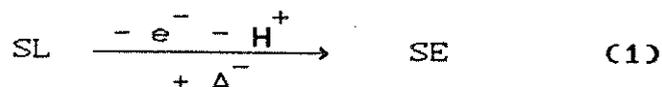


ii. **Q** representa um anel quinônico.



Embora já se tenha conhecimento de que os picos redox principais da PANI se referem à transferência próton/eletrônica e à inserção de íons, o mecanismo redox ainda exibe complexidade. Isto devido ao envolvimento de múltiplos estágios de troca próton/eletrônica e ao fenômeno de dopagem por inserção iônica [50]. Além disso, existe ainda muita controvérsia com relação ao estágio real da inserção do contra-íon durante a oxidação do polímero.

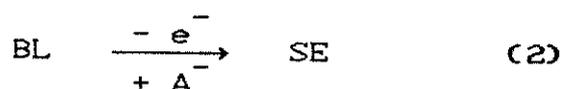
Com relação ao primeiro sistema redox (1,1'), no início da oxidação, a participação do próton vai depender do pH do meio eletrolítico [14,38]. De acordo com Travers e cols. [14], em pH < 0 ocorre a deprotonação da PANI na razão de um próton para cada dois elétrons.



$\text{A}^-$  = ânion participante da reação redox.

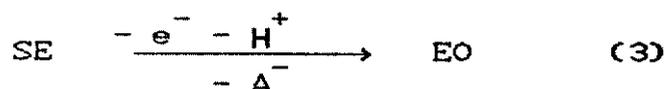
A situação representada no esquema (1) é bastante consistente com o trabalho de Orata e Buttry [80], no qual foi confirmado por eletrogravimetria a inserção de ânion nesta etapa de oxidação.

Em pH > 2 não se observa a deprotonação durante a oxidação [14], conforme o esquema (2).



No segundo sistema redox se dá a conversão do sal

emeraldina na emeraldina oxidada [14].



EO se refere à forma pernigranilina  $[(\text{-B-N-Q-N-})_x]$ .

Na etapa representada no esquema (3) a deprotonação da PANI ocorre numa relação de 1,5 prótons por 2,0 elétrons [14]. Esta deprotonação foi confirmada também por Lapkowski e Geniès que usaram um indicador ácido-base como eletrólito durante a ciclagem voltamétrica [84]. Foi observado um aumento na acidez do eletrólito no início deste processo oxidativo. A perda de massa atribuída à expulsão de prótons e ânions durante experimentos eletrogravimétricos também vem ao encontro desta afirmação [80].

Geniès e Lapkowski [81] também propuseram um mecanismo redox para a PANI (figura 1.15). Neste, são englobadas diferentes espécies eletroativas envolvendo transferência de prótons e elétrons. A presença de formas fortemente ácidas ou básicas foi excluída.

O comportamento eletroquímico da PANI em meio aquoso é bem mais discutido na literatura do que em meio orgânico. Alguns autores afirmam que filmes de PANI se comportam de forma análoga em meio aquoso e aprótico [87,88]. Outros sugerem mecanismos diversos para esses meios [89]. Portanto, não existe ainda um consenso geral a esse respeito. Certamente, maiores estudos serão necessários para a elucidação deste problema.

Watanabe e cols. [88] investigaram o comportamento redox da PANI em meio aquoso e aprótico por voltametria cíclica, com espectroscopia de absorção e ressonância eletrônica de spin *in situ*. Pelos resultados encontrados, esses autores concluíram que as reações redox da PANI são similares nos dois meios estudados, com formação de cátion radical no primeiro processo de oxidação e uma estrutura diimínica no segundo processo. Eles notaram também que o segundo sistema redox em meio aprótico, ao contrário do meio aquoso, é irreversível. Este fato comprova a participação do próton no segundo sistema redox em solução aquosa.

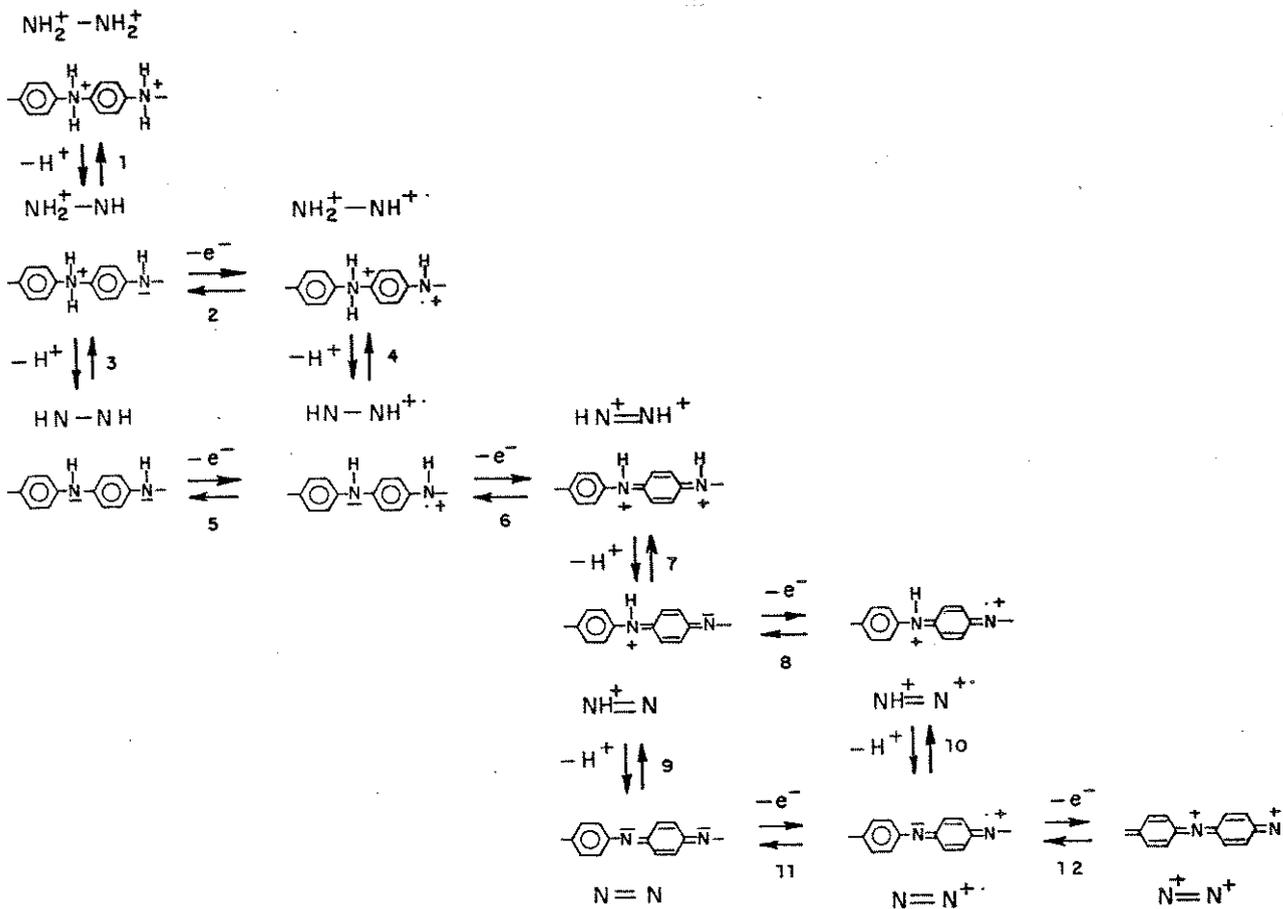


Figura 1.15 - Mecanismo redox da PANI proposto por Genies e Lapkowski (81)

Kobayashi e cols. [89] também estudaram o mecanismo redox da PANI em meio aquoso e em carbonato de propileno com perclorato de lítio ( $\text{CP}/\text{LiClO}_4$ ), através de voltametria cíclica em conjunto com espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X. De acordo com esses autores, a reação redox em solução aquosa afeta o equilíbrio ácido-base do polímero. Quanto ao meio não-aquoso, os pesquisadores sugerem que a reação redox seja acompanhada por uma dopagem aniônica, cujo mecanismo proposto pode ser visto na figura 1.16.

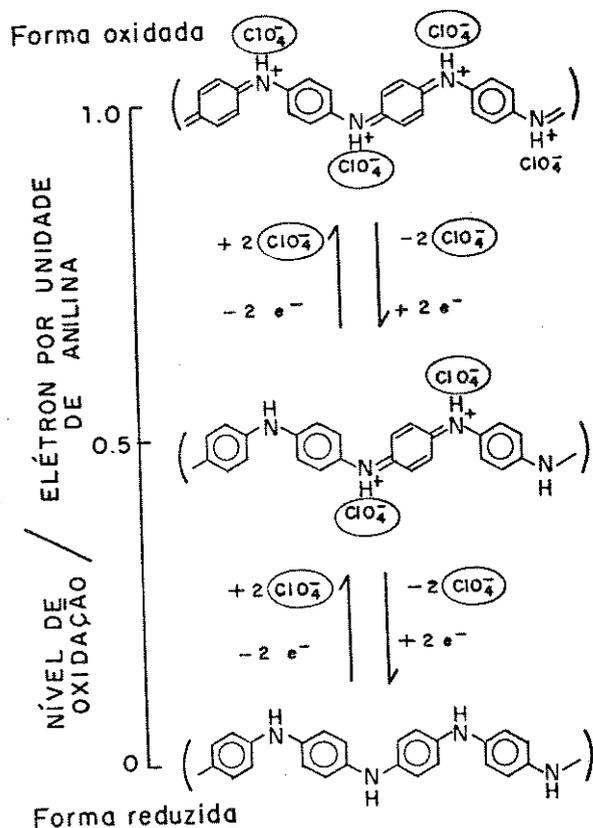


Figura 1.16 - Esquema redox da PANI em solução não aquosa proposto por Kobayashi e cols. [89].

### 1.7. Condutividade Elétrica.

Um dos primeiros estudos sobre a condutividade elétrica da PANI foi realizado por Surville e cols. [45]. Esses autores chegaram à conclusão que a condutividade desse polímero era puramente eletrônica. Determinaram ainda a influência do pH da solução e do grau de hidratação do polímero nesta condutividade.

Nos últimos anos um grande número de pesquisadores

[47,66,90-92] observou que a PANI na sua forma mais condutora (sal emeraldina) exibe condutividade em torno de  $10 \text{ S.cm}^{-1}$ , dependendo do pH de equilíbrio e do potencial de oxidação (medidas *ex situ*). Já em experimentos *in situ* de condutividade em função do potencial, observou-se que a condutividade é dependente do estado redox do polímero [22,93,94]. A PANI é mais condutora no estado intermediário de oxidação (entre 0,3 e 0,5 V).

A condutividade conferida à PANI se deve a um tipo diferente de dopagem, no qual o número de elétrons não é alterado. Esta dopagem ocorre por tratamento ácido [65,95,96] proporcionando um aumento na condutividade de até dez ordens de grandeza. Ao mesmo tempo se dá um aumento do número de polarons. Esse efeito é acompanhado por uma segregação de fase, e presença de regiões condutoras e não condutoras na cadeia polimérica (modelo de percolação por "ilhas condutoras") [96-98].

#### 1.8. Propriedades Eletrocrômicas.

A mudança de coloração apresentada pelos polímeros condutores, refletida pelas suas mudanças espectrais, é uma consequência dos processos redox induzidos por via eletroquímica (fenômeno eletrocrômico). Esta propriedade torna os polímeros condutores potencialmente úteis para serem aplicados como materiais eletrocrômicos.

Os polímeros condutores geralmente não são estáveis quimicamente para uso prático. Por exemplo, o poliacetileno (e alguns outros polímeros) é instável quando em contato com o ar ou a umidade [99].

No caso específico da PANI, a mudança de coloração também se dá por variação do pH. A protonação produz rearranjos na sua estrutura eletrônica, causando a mudança de cor [18,19,100,101].

A PANI é um polímero interessante porque no seu estado condutor, de coloração verde, é bem estável na presença de ar e solução aquosa. Esta estabilidade faz com que a PANI seja um material útil para aplicações em "smart windows" e "displays" eletrocrômicos.

A escolha de polímeros estáveis para a aplicação em dispositivos eletrocromicos depende de alguns fatores como: contraste de cor, tempo de resposta, estabilidade à ciclagem e retenção da cor [99,102]. Muitos polímeros condutores estudados apresentam propriedades eletrocromicas bastante promissoras. Dentre eles podemos citar o poli(tiofeno) [103], poli(isotionaftaleno) [104], os derivados do poli(pirrol) [105] e a PANI e seus derivados [17,30,106,107].

As propriedades eletrocromicas da PANI em soluções aquosas ácidas são conhecidas desde 1876 [44], e foram reinvestigadas mais recentemente [17,30-32,86,106-110] tanto em meio aquoso como em meio orgânico.

Estudos detalhados sobre o eletrocromismo da PANI revelaram que este material se comporta de forma muito promissora para aplicação em dispositivos eletrocromicos. Kobayashi e cols. [31] estudaram o comportamento eletrocromico da PANI em ácido clorídrico 1M. Obtiveram até  $10^6$  ciclos de saltos de potencial de -0,15 a 0,4 V x ECS, sem provocar sérias modificações no material. Um dispositivo de transmissão de luz variável em meio orgânico foi montado pela Toyota [110]. Neste, foram associadas as propriedades eletrocromicas da PANI com as do  $WO_3$ .

Os estudos sobre o eletrocromismo da PANI geralmente tratam do polímero sintetizado eletroquimicamente [17,30,31,86,106-110], no entanto, também é enfatizado que o polímero obtido por via química se comporta de forma similar [38]. A dificuldade em se estudar as propriedades eletrocromicas da PANI química está na obtenção do filme com as propriedades características propícias para investigar o fenômeno: homogeneidade, aderência ao substrato, espessura ideal, etc. A técnica de sublimação sob vácuo tem sido empregada com algum sucesso [32,111]. Porém, este método exige que a amostra seja submetida a altas temperaturas (1000 - 1500 °C), [32] podendo levar à decomposição do polímero, considerando que resultados de análise termogravimétrica indicam que a estabilidade da PANI está em torno de 500 °C [112,113].

CAPÍTULO. II  
OBJETIVOS

## II. OBJETIVOS.

Como já mencionado, a grande maioria dos trabalhos relatados na literatura sobre a PANI, tem sido voltada para a PANI eletroquímica. Com relação à PANI química, existe pouca discussão sobre as suas condições de síntese e suas propriedades eletroquímicas. Por esta razão, o seu comportamento eletroquímico bem como a sua utilização em dispositivos eletrocromicos necessitam de maiores pesquisas.

Neste trabalho foram preparadas PANIS por via química na presença dos oxidantes  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KIO}_3$  e  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , com os seguintes objetivos:

i. Avaliação das condições de polimerização com relação à condutividade elétrica, visando a obtenção de PANIS com boas propriedades elétricas.

ii. Caracterização eletroquímica dos polímeros por voltametria cíclica, utilizando diferentes eletrólitos aquosos.

iii. Obtenção de filmes finos desses polímeros e estudo das suas propriedades eletrocromicas, avaliando a possibilidade de aplicação em dispositivos eletrocromicos.

iv. Obtenção de um compósito de PANI com acetato de celulose e avaliação de sua condutividade elétrica.

CAPÍTULO. III  
PARTE EXPERIMENTAL

### III. PARTE EXPERIMENTAL.

#### 3.1. Reagentes e solventes utilizados.

Anilina (Carlo Erba) foi destilada sob pressão reduzida (0,5 mbar), sendo utilizada sempre recém destilada.

Carbonato de Propileno (Carlo Erba) foi destilado duas vezes sob vácuo e estocado sob peneira molecular ativada (4 Å).

Perclorato de Lítio (Fluka Purum) foi seco sob vácuo a uma pressão de 0,5 mbar à temperatura de 140 °C durante quatro horas.

Os demais reagentes e solventes foram utilizados como adquiridos, sem qualquer tratamento prévio.

#### 3.2. Síntese Química da PANI.

Sintetizaram-se quimicamente poli(anilinas) (PANIS) com os oxidantes  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , fazendo uma adaptação do método de Pron e cols. [47]. Todas as sínteses foram realizadas em ácido clorídrico 2M, utilizando anilina recém destilada com a concentração fixa de 0,44M e água bidestilada. As concentrações dos agentes oxidantes foram variadas considerando desde um excesso até uma ligeira deficiência com relação ao monômero. Assumindo-se que a reação de oxidação da anilina para se chegar a poli(meraldina) envolve uma média de 2,5 elétrons para cada monômero anilina, as amostras foram sintetizadas de acordo com o parâmetro K definido como:

$$K = \frac{2,5 n_{an}}{n_{ox} \cdot n_e}$$

onde:  $n_{an}$  = número de moles de anilina

$n_{ox}$  = número de moles de agente oxidante

$n_e$  = número de elétrons necessários para reduzir uma molécula do agente oxidante.

Em geral utilizou-se o seguinte procedimento: a solução de oxidante em HCl 2M foi adicionada lentamente à solução 0,44M de anilina em HCl 2M, sob agitação em um banho termostaticado com

temperatura mantida entre 0 °C e 5 °C. Após a adição dos reagentes manteve-se a agitação por uma hora deixando-se a seguir a mistura reacional em repouso por dez horas. O precipitado formado foi separado por filtração em funil Gooch de vidro sinterizado e lavado com HCl 2M até a solução filtrante sair totalmente incolor. O pó verde escuro obtido foi seco a vácuo, à temperatura ambiente até peso constante.

### 3.3. Preparação da Base Emeraldina.

As diferentes PANIS sintetizadas (ítem 3.2) foram convertidas nas suas bases correspondentes por reação com  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1M, sob agitação durante doze horas [38]. Os produtos sólidos foram separados por filtração lavando-se várias vezes com  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1M e secos sob vácuo à temperatura ambiente até peso constante. Com o intuito de remover as impurezas oligoméricas de baixo peso molecular, os produtos sofreram extração contínua (extrator Soxhlet), com acetonitrila até o extrato sair totalmente incolor. Secou-se novamente sob vácuo até peso constante.

### 3.4. Medidas de Condutividade Elétrica.

As amostras de PANIS na forma ácida, que denominaremos de cloridrato de emeraldina, foram secas e trituradas em almofariz de ágata até completa pulverização. A seguir foram prensadas na forma de pastilhas com uma pressão de  $2,5 \times 10^8$  Pa. Determinou-se a condutividade pelo método quatro pontas [114]. Mediu-se a resistividade das amostras empregando o aparelho Keithley Instruments 530 Type-Ale System, 225 Current Source, 163 Digital Voltmeter e Quatro Pontas (Alessi Industries). O esquema do circuito está representado na figura 3.1.

Para cada amostra realizaram-se no mínimo seis medidas obtendo-se uma média. As espessuras das pastilhas foram medidas com um micrômetro (Mitutoyo) com precisão de  $\pm 0,002$  mm.

### 3.5. Preparação de Eletrodos Poliméricos.

Para as medidas eletroquímicas foram utilizados dois tipos de eletrodos:

#### 3.5.1. Partículas de PANI Depositadas Sobre Platina.

Amostras de cloridrato de emeraldina, secas e pulverizadas, foram peneiradas em peneira de 100 mesh. Partindo dos pós finamente divididos prepararam-se suspensões em tetraidrofurano (8 mg/ml), sob agitação por trinta minutos. Para obtenção dos eletrodos adicionaram-se aproximadamente 10 gotas de cada suspensão sobre placas de platina ( $A = 1 \text{ cm}^2$ ), deixando-se secar à temperatura ambiente. Obteve-se uma distribuição uniforme dos polímeros sobre os eletrodos. Após a secagem destes eletrodos adicionaram-se sobre os depósitos de PANIS 2 gotas de solução de policloreto de vinila (PVC) em tetraidrofurano (10 mg/ml). Estes eletrodos foram colocados em um recipiente com atmosfera saturada de THF, possibilitando uma evaporação lenta do solvente. O PVC adicionado sobre o depósito de polímero funcionou como um aglutinante das partículas permitindo a obtenção de eletrodos estáveis.

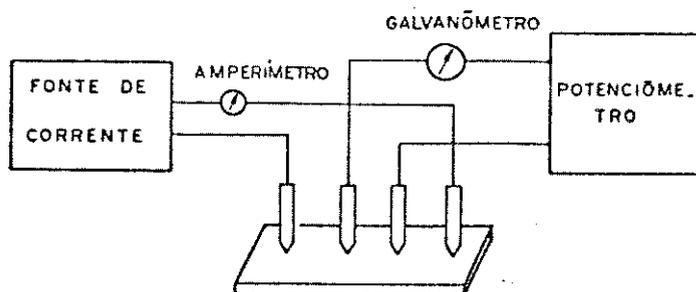


Figura 3.1- Circuito usado para medidas de resistividade.

#### 3.5.2. Filmes de PANI Sobre ITO.

As PANIS nas suas formas básicas (obtidas no item 3.3)

foram misturadas com THF (3 mg/ml) e deixadas sob agitação por uma hora. A seguir fez-se centrifugação (2000 rpm) por dez minutos, separando as frações solúveis e insolúveis. Foi determinado por gravimetria que a fração solúvel é de 30%. A partir das soluções das bases em THF (1 mg/ml) prepararam-se filmes finos por evaporação em eletrodos opticamente transparentes (ITO). A evaporação foi realizada em dessecador com atmosfera saturada de ácido acético.

Os eletrodos de ITO, citados acima, tratam-se de vidros pyrex recobertos com uma camada de 2000 Å de óxido de índio dopado com estanho ( $R = 20 \Omega \cdot \square$ ), obtido por um processo de pirólise. Esses eletrodos apresentam  $A = 2 \text{ cm}^2$  e transmitância maior que 90% na região do visível.

A espessura dos filmes de PANI sobre ITO foi determinada usando um rugosímetro Alpha-Step 100 Tencor Instruments.

### 3.6. Medidas de Voltametria Cíclica.

Para as medidas de voltametria cíclica foi utilizada uma cela eletroquímica de vidro de um compartimento, com uma tampa de teflon contendo orifícios para o encaixe dos eletrodos e degasagem da solução eletrolítica. A figura 3.2 representa a montagem da cela. As medidas de voltametria foram realizadas com os eletrodos de trabalho descritos no item 3.5.1. Nas voltametrias realizadas em eletrólitos aquosos foi utilizado um fio de platina como contra-eletródo e um eletródo de calomelano saturado (ECS) como eletródo de referência. Para as voltametrias obtidas em carbonato de propileno (CP) utilizou-se uma espiral de Pt como contra-eletródo e como quase-referência uma espiral de Ag ( $\approx 0,05 \text{ V versus ECS}$ ). As medidas eletroquímicas preliminares foram obtidas com um potenciostato FAC-200 acoplado a um microcomputador da linha PC por intermédio de uma interface construída em nosso laboratório [115]. Obtiveram-se também voltametrias cíclicas empregando-se um conjunto AMEL, composto de potenciostato (modelo 552), gerador de função (modelo 568), integrador (modelo 731) e registrador x/y (modelo 863). Antes da realização das medidas de voltametria cíclica, os eletrodos foram condicionados variando-se

o potencial de  $-0,20$  a  $0,40$  V, dez vezes, para completa permeação das partículas do polímero com o eletrólito.

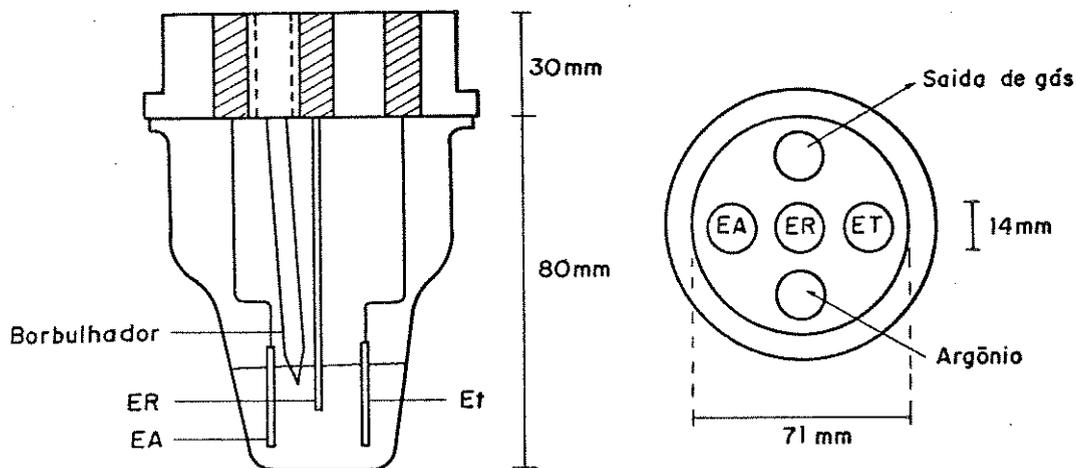


Figura 3.2 - Cella eletroquímica utilizada para medidas de voltametria cíclica.

EA = eletrodo auxiliar, ER = eletrodo de referência e  
ET = eletrodo de trabalho.

### 3.7. Síntese de PANI Eletroquímica.

PANI eletroquímica foi sintetizada potenciostaticamente de acordo com Zotti [48]. A síntese foi realizada utilizando-se ITO como eletrodo de trabalho e partindo-se de uma solução aquosa  $0,1M$  de anilina em  $NaHSO_4$   $1,0M$  e  $pH$   $1,0$ . Aplicou-se um potencial de  $0,90$  V (ECS) até atingir  $50$   $mC.cm^{-2}$ . Após a síntese o polímero foi reduzido (descarregado) com aplicação de um potencial de  $-0,40$  V (ECS) até carga constante.

### 3.8. Espectros Eletrônicos na Região do UV/visível e IR em Diversos Potenciais Aplicados.

Filmes finos de PANI eletroquímica e de PANIS químicas (conforme método descrito no item 3.5.2) foram depositados sobre eletrodos de quartzo/ITO. Registraram-se os espectros *in situ* em  $CP/LiClO_4$   $1,0M$ , utilizando-se uma cela de quartzo (representada na

figura 3.3), aplicando-se os potenciais de  $-0,40$ ;  $0,20$ ;  $0,60$ ; e  $1,20$  V, após um tempo suficiente para o equilíbrio da carga. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 323.

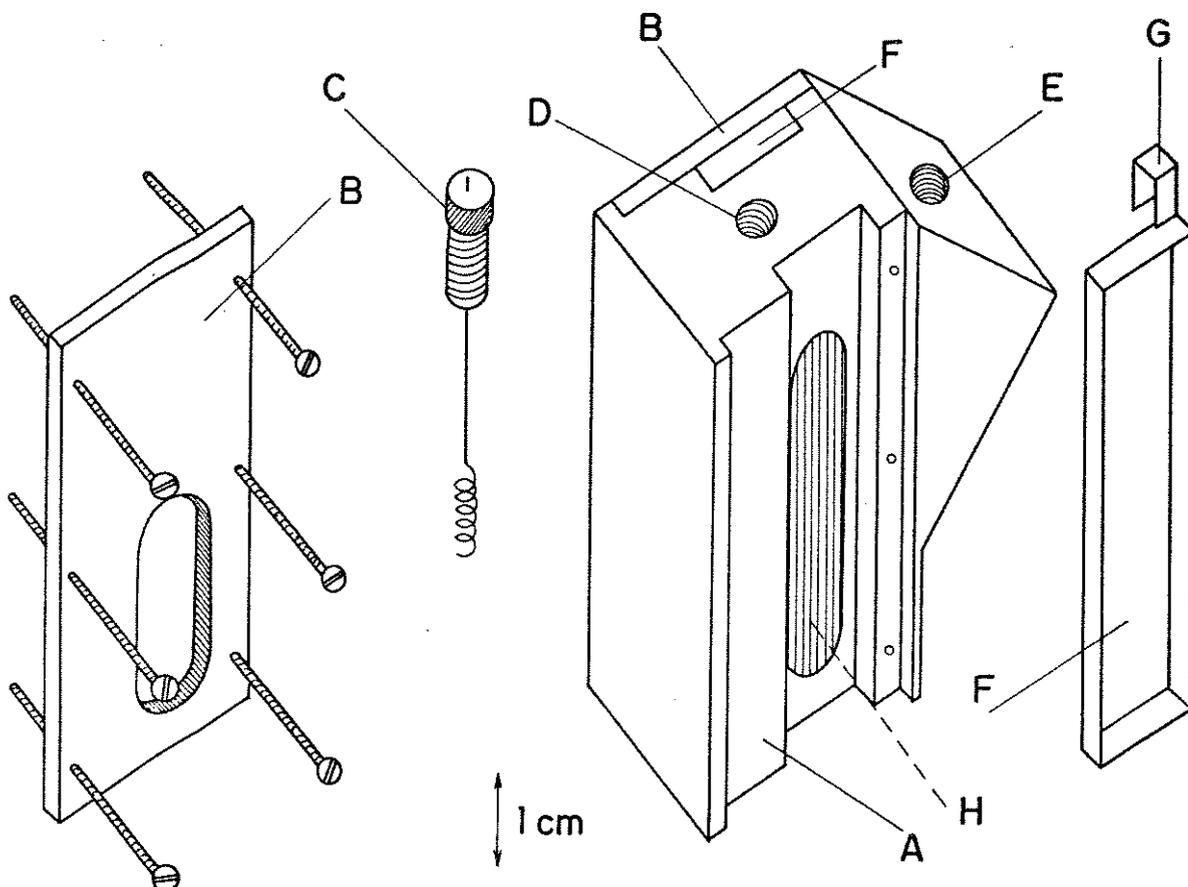


Figura 3.3 - Cella eletroquímica utilizada para medidas dos espectros eletrônicos *in situ*.

- A) Corpo em Teflon
- B) Placa de metal com parafusos para fechamento da célula
- C) Parafuso de aço com contra-eletródo (espiral de Pt)
- D) Orifício para encaixe do contra-eletródo
- E) Orifício para encaixe do eletródo de referência
- F) Eletródo de trabalho (Quartzo/ITO)
- G) Suporte de Pt para contato elétrico, ficando o lado condutor do quartzo em contato com a platina
- H) Caminho óptico do espectrofotômetro

### 3.9. Estudo Eletrocromico Através de Medidas Cronoamperométricas.

Os experimentos eletrocromicos foram realizados em solução de  $\text{CP/LiClO}_4$  1,0M devidamente degaseado empregando-se uma cela de quartzo retangular. Neste experimento as PANIS químicas foram estudadas na forma de filmes finos depositados sobre ITO, conforme ítem 3.5.2. Como contra-eletrodo foi utilizada uma espiral de Pt e como quase referência uma espiral de Ag ( $\cong 0,05$  V em relação a ECS). A cela eletroquímica foi montada e selada dentro da câmara seca sob atmosfera de argônio. As respostas elétricas e ópticas foram obtidas aplicando-se saltos de potencial entre  $-0,40$  e  $1,30$  V em períodos de 4 e 10 s respectivamente (onda quadrada). Como aparelhagem utilizou-se um potenciostato-galvanostato Amel (modelo 552) monitorado por um gerador de função programável Amel (modelo 568). Como instrumento óptico empregou-se uma lâmpada de argônio, um monocromador e um fotomultiplicador como detector. Os dados experimentais foram armazenados em um osciloscópio de duplo canal (Nicolet) e analisados por um computador Personal Apple II. A figura 3.4 mostra o esquema da aparelhagem utilizada. A resposta óptica foi medida pela detecção da intensidade da luz transmitida a  $580$  nm, onde há uma diferença máxima no coeficiente de absorção entre as formas neutra e oxidada. Antes de cada experimento os filmes foram ciclados por 10 vezes em  $\text{CP/LiClO}_4$  1,0M de  $-0,40$  a  $0,40$  V numa velocidade de  $10$  mV/s.

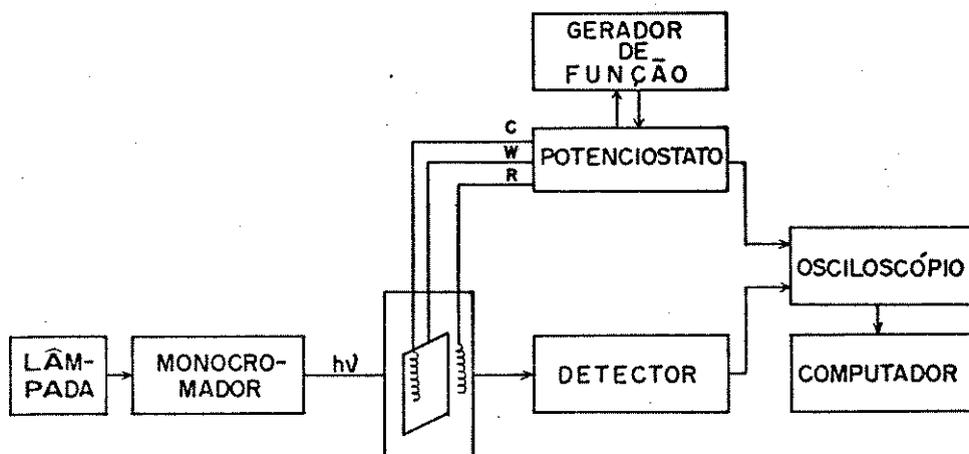


Figura 3.4 - Diagrama da aparelhagem utilizada para medidas de eletrocromismo.

### 3.10. Memória óptica.

Acompanhou-se a memória óptica de filmes de PANI nas formas neutra e oxidada em CP/LiClO<sub>4</sub> 1,0M registrando-se a intensidade de luz transmitida em 580 nm e a voltagem de circuito aberto versus tempo. Para este estudo os filmes foram polarizados por 20 s em -0,40 e 1,30 V respectivamente.

### 3.11. Espectros de Absorção no Infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram medidos em um espectrofotômetro JASCO modelo A-202, utilizando-se como referência um filme de poliestireno.

### 3.12. Análise por Difração de Raios-X.

Difratogramas de Raios-X das PANIS na forma de pó foram obtidos com um Difratômetro de Raios-X XD-3A Shimadzu, com uma fonte de CuK $\alpha$  e um potencial de 30 Kv. A varredura foi realizada para 2 $\theta$  de 5 a 50°.

### 3.13. Análise Elementar.

Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada com um aparelho Perkin Elmer 2400.

### 3.14. Determinação de Cloreto.

Amostras de PANI na forma ácida ( $\cong 50$  mg), foram agitadas em  $\text{HNO}_3$  0,1M durante uma hora à temperatura ambiente. Após a agitação as amostras foram filtradas, lavando-se o resíduo várias vezes com  $\text{HNO}_3$  0,1M. A percentagem de cloreto nas soluções filtradas foi determinada potenciometricamente com  $\text{AgNO}_3$  0,01M [116]. Fizeram-se três determinações para cada amostra.

### 3.15. Microscopia Eletrônica de Varredura.

Estas foram realizadas com um Microscópio Eletrônico Jeol JS - T300 a uma aceleração de voltagem de 20 kV. Obtiveram-se micrografias das PANIS químicas na forma de filmes sobre Pt e também na forma de pó. As amostras foram coladas em suportes metálicos específicos com cola de prata e a seguir foram metalizadas com ouro.

### 3.16. Massa Molecular Média ( $M_n$ ).

Determinou-se a massa molecular média das bases emeraldinas (fração solúvel em THF) por osmometria de pressão de vapor, empregando um Osmômetro Knauer modelo 1100. Foram preparadas soluções das bases emeraldinas em THF em quatro concentrações (0,5 - 5,0  $\text{mg.g}^{-1}$ ). Fizeram-se as medidas de variação de temperatura ( $\Delta T$ ) das soluções em relação ao THF puro, na temperatura de 45 °C, usando um tempo de equilíbrio de três minutos para as leituras. Foram realizadas três leituras para cada concentração. A constante de calibração do aparelho (fator k), que é específica da cela, foi obtida a partir de uma curva de calibração com o padrão 1,2-difenil-1,2-etanodiona (benzil), aplicando as mesmas condições utilizadas para as amostras.

### 3.17. Análise Térmica.

Análise termogravimétrica (ATG) foi realizada com amostras de PANIS químicas nas suas formas ácida e básica. Antes de serem submetidas a análises térmicas as amostras foram secas a vácuo até peso constante. O termoanalisador utilizado foi um Dupont modelo 9900 com módulos 910 "Differential Scanning Calorimeter" e 951 "Thermogravimetric Analyzer", interfaceado para registro dos termogramas. Como gás de purga foi utilizado nitrogênio, numa vazão constante de 100 ml.min<sup>-1</sup>. Os dados de termogravimetria foram obtidos até 950 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

### 3.18. Preparação de um Compósito de PANI com Acetato de Celulose.

Preparou-se uma solução de acetato de celulose em ácido acético e água nas proporções em peso: 5% de acetato de celulose, 85% de ácido acético e 10% de água. Essa solução foi obtida mediante agitação em banho de ultrassom até completa dissolução do acetato, centrifugação (2000 rpm) e filtração para separação das partículas de gel (pequenos grumos). A partir desta solução prepararam-se suspensões com PANI/K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (K = 0,9) na forma ácida com granulometria de 100 mesh. As suspensões foram obtidas nas proporções: 0,015; 0,020; 0,025; 0,030 e 0,040 (g.ml<sup>-1</sup>), por agitação em banho de ultrassom durante uma hora para assegurar uma boa homogeneização. Obtiveram-se filmes por evaporação de 2,0 ml de cada suspensão em placas de vidro com área de 23,0 cm<sup>2</sup>. A evaporação do solvente foi realizada em atmosfera saturada com vapor de ácido acético. Após a secagem os filmes foram retirados das placas de vidro para medidas de condutividade.

### 3.19. Determinação da Condutividade Elétrica do Compósito. PANI/Acetato de Celulose.

A condutividade dos compósitos foi determinada por adaptação do método de Coleman [117]. Os filmes foram cortados em retângulos de 4 x 0,4 cm e suas espessuras foram medidas com um

micrômetro, as espessuras dos mesmos ficaram entre 0,06 e 0,07 mm. Estes foram fixos em uma placa de vidro sobre um papel milimetrado, para controle das medidas de área e distâncias. Sobre os filmes colou-se com cola condutora de prata quatro fios finos de cobre. Fizeram-se as leituras da diferença de potencial entre os fios internos, aplicando-se uma corrente constante nos fios externos. Para aplicação da corrente utilizou-se um Potenciostato-Galvanostato Omnimetra PG-05, fazendo-se as leituras do potencial elétrico com um eletrômetro Keithley modelo 617.

**CAPÍTULO. IV**  
**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

##### 4.1. Condutividade Elétrica ( $\sigma$ ).

###### Considerações Gerais.

Como especificado dentro dos objetivos, o interesse no estudo de PANIS sintetizadas por via química, visava também um polímero com boas propriedades elétricas. Partindo desse pressuposto várias sínteses foram realizadas variando a razão oxidante/anilina (parâmetro K). Este estudo nos forneceu polímeros com diferentes valores de condutividade. A porcentagem de rendimento do polímero também variou em função deste parâmetro.

###### 4.1.1. PANIS na Forma de Pastilhas.

A tabela 4.1 resume os dados de condutividade para todas as PANIS sintetizadas.

Tabela 4.1 - Condutividade ( $\sigma$ ) em função do valor K para as três PANIS.

PANI 1 K $\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )		PANI 2 K $\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )		PANI 3 K $\sigma$ (S.cm <sup>-1</sup> )	
0,46	9,90	0,46	0,12	0,46	
0,57	16,50	0,90	2,60	0,90	21,30
0,90	17,50	1,30	6,40	1,30	23,40
1,10	18,70	1,80	8,90	1,80	19,80
1,96	11,70	2,30	12,40	2,30	19,10
2,75	19,50	2,80	13,20	4,80	20,80
3,90	22,10	3,30	15,10		
4,90	22,80	4,90	16,70		

Sendo PANI 1 = PANI / (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

PANI 2 = PANI / KIO<sub>3</sub>

PANI 3 = PANI / K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Pelos resultados encontrados, observou-se que, tanto para a PANI 1 como para a PANI 2, a condutividade cresce com o

aumento do valor K, indicando que polímeros com melhores condutividade são obtidos quando um excesso de monômero é empregado na síntese. A PANI 3, tem sua condutividade praticamente independente do valor K.

No que se refere ao aumento de condutividade associado ao excesso de monômero utilizado na síntese, nota-se que existe um limite de saturação para valores de K maiores que 3,0, pois a partir deste ponto a condutividade tende a se manter constante.

Pron e cols. também observaram esse efeito na síntese química da PANI [47]. Para os três oxidantes utilizados, o máximo de condutividade alcançada para os polímeros foi da ordem de  $20 \text{ S.cm}^{-1}$ .

A partir da figura 4.1, é possível selecionar as condições de síntese associadas ao rendimento e à condutividade. Foi observado que o excesso de agente oxidante aumenta o rendimento, no entanto, o polímero obtido é menos condutor.

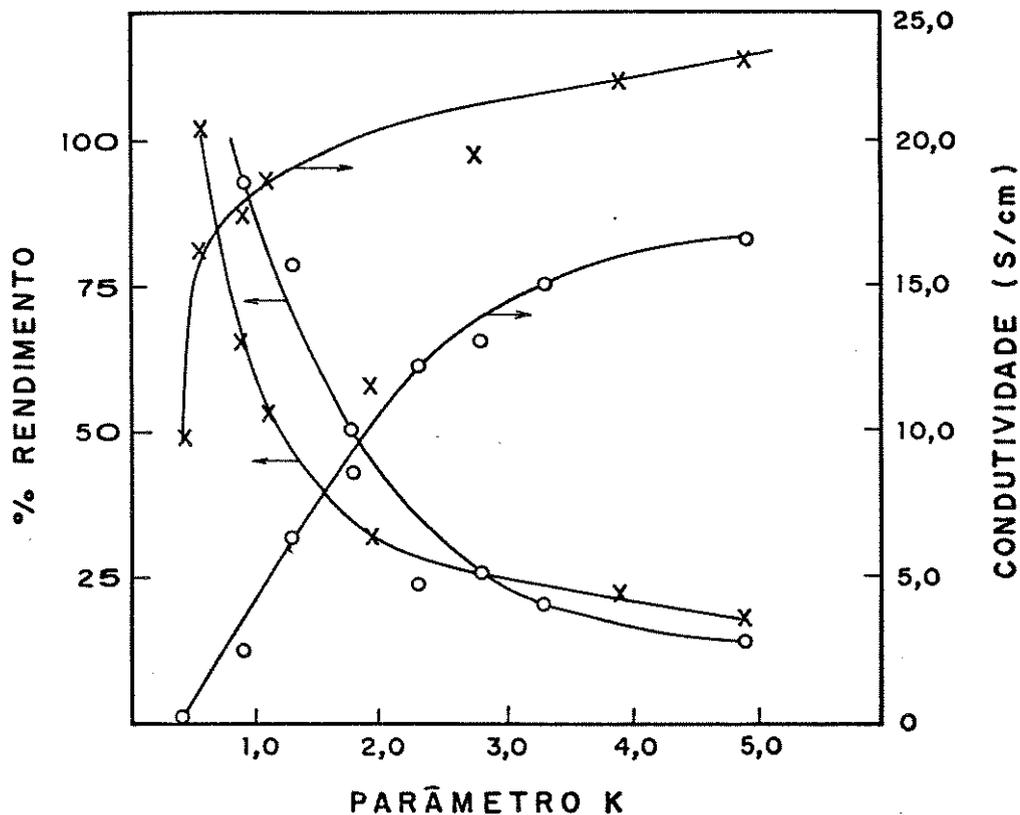


Figura 4.1 - Variação do rendimento e da condutividade em função do valor K (o - PANI/ $\text{KIO}_3$  e x - PANI/ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).

Para a PANI/ $KIO_3$ , as curvas se interceptam em rendimento 50% e condutividade  $10 \text{ S.cm}^{-1}$  num intervalo de  $K = 2,0$ . Para a PANI/ $(NH_4)_2S_2O_8$  a intersecção ocorre em rendimento de 80% e condutividade de  $17,5 \text{ S.cm}^{-1}$  com  $K = 0,8$ . A PANI/ $K_2Cr_2O_7$ , que não foi incluída na figura, mostrou rendimento de 80% a 7% com o crescimento do K, para valores de condutividade aproximadamente constantes.

O comportamento diferenciado da PANI sintetizada com dicromato de potássio não foi bem entendido. Talvez, uma explicação seria a presença de íons cromo que não foram removidos. Isto pode afetar a medida de condutividade, considerando que medidas de ESR também são afetadas por este fato [6,47].

#### 4.1.2. Compósitos PANI/Acetato de Celulose.

Os resultados de condutividade dos compósitos PANI/Acetato de Celulose são apresentados na tabela 4.2 e figura 4.2.

Tabela 4.2 - Variação da condutividade em função da concentração PANI/ $K_2Cr_2O_7$  ( $K = 0,9$ ) em compósitos de PANI/Acetato de Celulose.

Concentração PANI		Condutividade ( $\text{S.cm}^{-1}$ )
g/ml	% (p/p)	
0,015	23	-----
0,020	29	$4,2 \times 10^{-7}$
0,025	34	$6,3 \times 10^{-5}$
0,030	38	$4,0 \times 10^{-3}$
0,035	42	$1,6 \times 10^{-3}$
0,040	45	-----

Os resultados evidenciam um aumento de condutividade de quatro ordens de grandeza com aumento da concentração de PANI de 23% a 38%. O compósito obtido com 23% de PANI apresentou condutividade abaixo do limite de detecção do equipamento

utilizado. Com uma composição de PANI de 45%, o compósito tornou-se quebradiço impossibilitando as medidas de condutividade. De acordo com a literatura, a transição de isolante para condutor num compósito polimérico é resultado de uma transição de percolação [118]. No material com concentração de PANI abaixo de 23% não existe um caminho suficientemente conectado para produzir um material semi-condutor, porém, com o aumento da concentração até 38% esta situação é alcançada. Para outras combinações de polímeros condutores/isolantes, a concentração e condutividade limites são mais baixas (16% e  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>). Condutividades superiores são obtidas com concentrações de 70% a 80% [119].

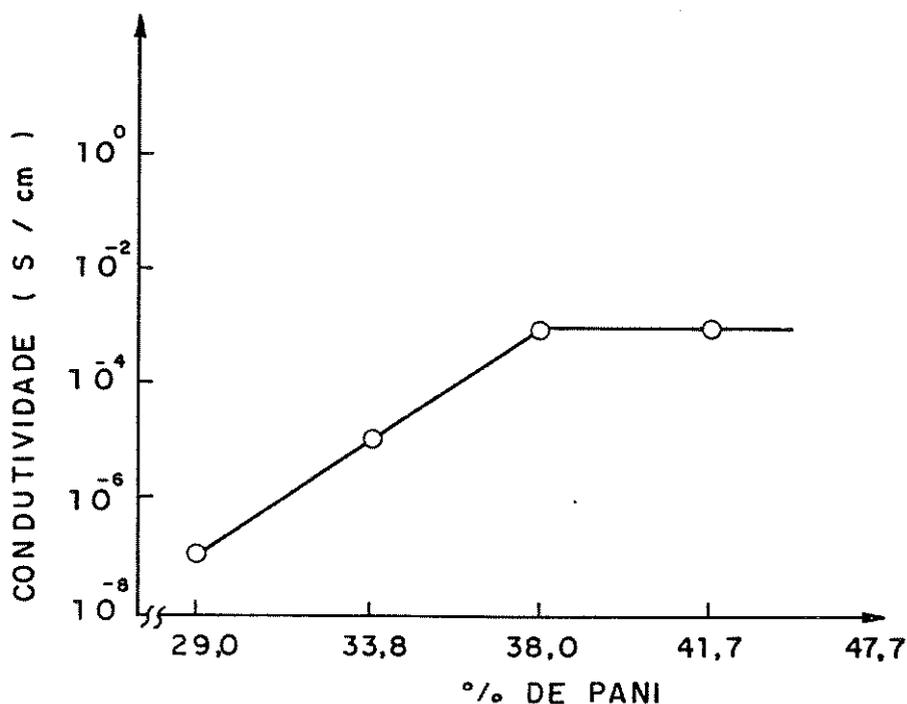


Figura 4.2 - Variação da condutividade dos filmes de PANI/Acetato em função da percentagem de PANI.

#### 4.2. Caracterização

Caracterizaram-se as PANIS sintetizadas com os três oxidantes e obtidas com valores de K = 4,8 e 4,9. Estas foram as amostras selecionadas para dar continuidade ao trabalho por apresentarem maiores valores de condutividade elétrica.

#### 4.2.1. Espectroscopia de Infravermelho.

Foram obtidos espectros de absorção no infravermelho das diferentes PANIS estudadas (amostras 1, 2 e 3), na forma ácida (sal emeraldina) e na forma neutra (base emeraldina). As três amostras apresentaram espectros semelhantes, com diferenças dentro do limite de detecção, da técnica. A figura 4.3 mostra os espectros da PANI 2, com suas absorções e possíveis atribuições [120-122], listadas na tabela 4.3.

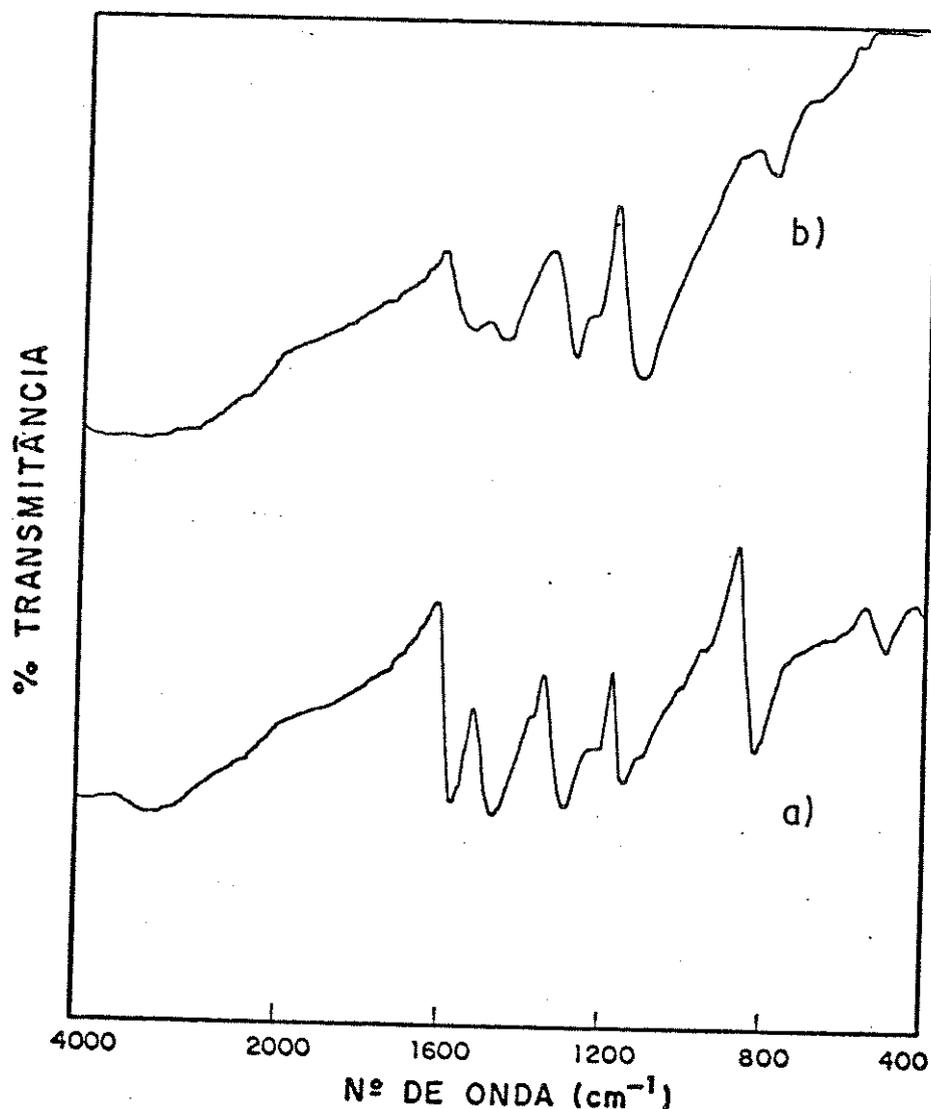


Figura 4.3 - Espectros de infravermelho da PANI 2 (PANI/KIO<sub>3</sub>), sob a forma de pastilhas em KBr. a) PANI tratada com NH<sub>4</sub>OH 0,1M; b) PANI como sintetizada (forma ácida).

Tabela 4.3 - Bandas observadas no espectro de IV de PANI com suas possíveis atribuições.

Absorções (cm <sup>-1</sup> )		Atribuições
PANI neutra	PANI ácida	
1576	1544	deformação de anéis benzênicos ou anéis quinônicos
1484	1464	
1295	1288	estiramento C-N de amina aromática secundária
1130	1120	deformação C-H de aromático (no plano)
820	800	deformação C-H aromático - benzeno 1,4 dissubstituído
500	---	

Nossos resultados de análise de infravermelho são bastante concordantes com resultados já obtidos por alguns pesquisadores [122-124]. As PANIS exibem transmissão muito baixa na região de 4000 a 1600 cm<sup>-1</sup>. De acordo com Jing e cols. [122], as PANIS apresentam absorções muito fracas nas regiões de 3500 a 3100 cm<sup>-1</sup> (estiramento N-H) e 3100 a 2800 cm<sup>-1</sup> (estiramento C-H aromático). Os nossos espectros apresentaram-se muito mal resolvidos nessas regiões, tanto que não se observa praticamente nenhuma banda de absorção. Provavelmente teríamos obtido uma melhor resolução nessas regiões se tivéssemos empregado um aparelho interferométrico com transformada de Fourier. Comparando as frequências e intensidades das absorções nos espectros de IV, nota-se uma modificação nas estruturas das PANIS (formas ácidas e básicas). A PANI ácida apresentou um deslocamento das absorções para frequências mais baixas (10 a 20 cm<sup>-1</sup>) e também uma diminuição na intensidade das bandas em 1544, 1464 e 800 cm<sup>-1</sup>. A diminuição na intensidade das bandas em 1544 e 1464 cm<sup>-1</sup> pode ser explicada em termos de diminuição do caráter de duplas ligações

protonação, devido à interação dos átomos de hidrogênio e cloro com os átomos de nitrogênio ligados aos anéis quinônicos. A presença da absorção a  $800 - 820 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros das PANIS é uma forte evidência do acoplamento para nestes polímeros, isto é, polimerização com acoplamento tipo cabeça-cauda. A diminuição da intensidade desta absorção na PANI ácida não é bem explicada. Alguns autores sugerem a ocorrência de substituição de hidrogênio por cloro no anel aromático, que levaria a uma redução do número de átomos de hidrogênio no anel. [122] Porém, nos parece pouco provável que ocorra essa substituição, pois a halogenação de aromáticos requer sempre a presença de um catalisador, sendo o  $\text{FeCl}_3$  o mais empregado.

#### 4.2.2. Análise Elementar e Determinação de Cloreto.

Através de análise elementar determinaram-se as porcentagens de C, N e H nas PANIS, nas formas ácidas e básicas. As quantidades de cloreto nas PANIS ácidas foram obtidas por titulação potenciométrica. A mesma análise para as PANIS básicas indicou ausência de cloreto.

A soma das porcentagens individuais de C, N, H e Cl para as PANIS protonadas foi de 87,0 a 90,0%, e para as PANIS neutras, a soma das porcentagens de C, N e H variou de 93,0 a 95,0%. Como visto, a composição total dos polímeros não atingiu 100,0%. A parte restante pode ser atribuída ao oxigênio, referente à pequena porcentagem de água presente nas amostras, como observado nos resultados de análise termogravimétrica.

Pela razão Cl/N, pode-se estimar o grau de dopagem (tabela 4.4) das PANIS protonadas (sal emeraldina), assumindo que cada átomo de cloro no produto seja acompanhado por um próton [15].

Os graus de dopagem encontrados estão consistentes com a literatura, os valores de dopagem apresentados para a PANI no seu estado de oxidação "emeraldina" ( $y = 0,5$ ) são de 50 a 60%. [15,66,112].

Tabela 4.4 - % em massa de Cl e N e a relação molar (% de dopagem) das PANIS protonadas através da razão Cl/N.

Amostra	%Cl	%N	Grau de dopagem (%)
PANI/(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	14,1	9,2	60,6
PANI/KIO <sub>3</sub>	12,0	9,2	51,5
PANI/K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	13,5	10,4	51,1

#### 4.2.3. Análise Termogravimétrica (ATG).

Os resultados da análise termogravimétrica encontrados para as PANIS são muito similares aos citados na literatura, [125,113], e são apresentados nas figuras 4.4. e 4.5. Nos termogramas das PANIS protonadas (figura 4.4) observa-se uma perda de massa inicial (20-120 °C), que se deve muito provavelmente a moléculas de água fortemente ligadas ao polímero, não removidas com vácuo à temperatura ambiente. A perda de massa na faixa de 120-300 °C, cerca de 12 a 15%, é atribuída ao ânion dopante (Cl<sup>-</sup>). Este resultado é concordante com a porcentagem de cloreto encontrado para as PANIS protonadas.

Próximo de 460 °C é observada uma perda de massa que pode ser atribuída a volatilização de oligômeros de baixo peso molecular. Em torno de 600 °C inicia-se propriamente a decomposição do polímero.

As PANIS básicas (figura 4.5) apresentam também uma perda de massa em temperatura em torno de 100 °C. Como já justificado para as PANIS protonadas, essa perda de massa se refere à água retida no material. As PANIS básicas são estáveis termicamente na faixa de 100 a ≈450 °C. Acima da temperatura de 450 °C inicia-se uma lenta perda de massa, que vai até a degradação total das amostras. Acredita-se que primeiramente são eliminados os oligômeros e a seguir ocorre a decomposição estrutural dos polímeros [112].

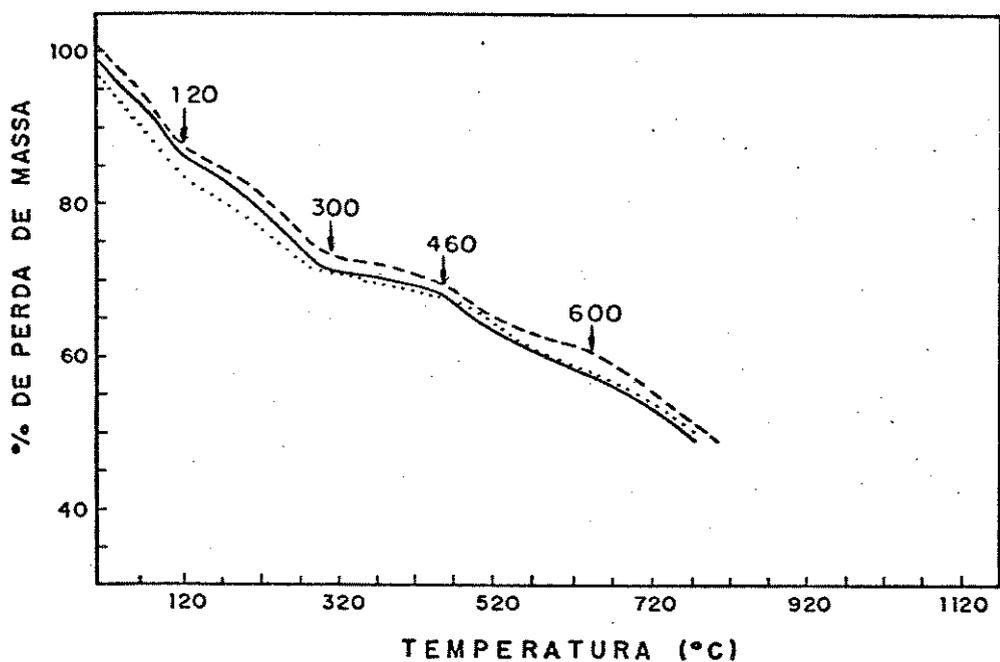


Figura 4.4 - Curvas termogravimétricas das PANIS protonadas.  
 — PANI/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>8</sub>, - - - PANI/KIO<sub>3</sub>, . . . PANI/K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

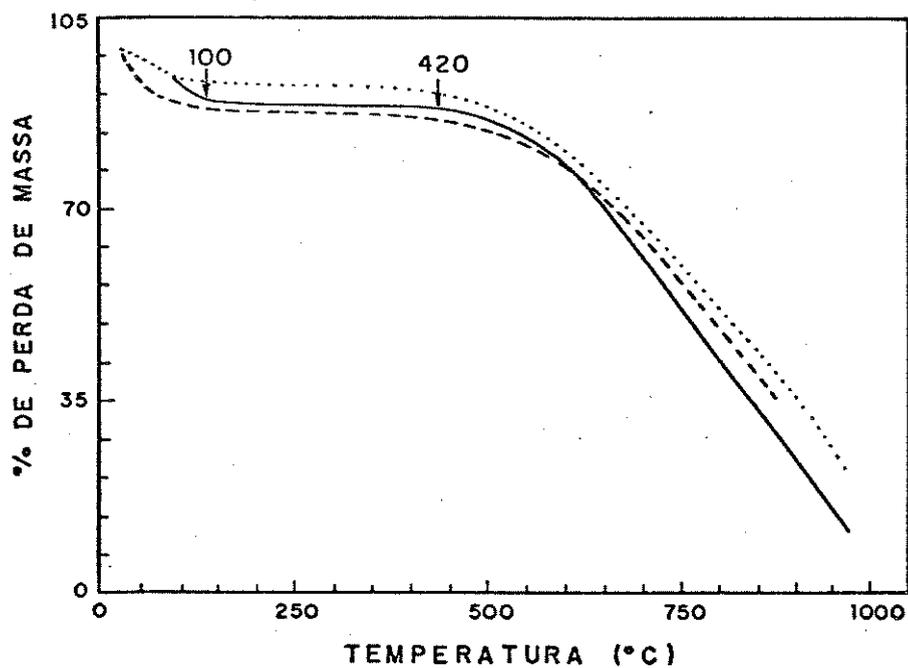


Figura 4.5 - Curvas termogravimétricas das PANIS neutras (deprotonadas).  
 — PANI/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>8</sub>, - - - PANI/KIO<sub>3</sub>, . . . PANI/K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

#### 4.2.4. Difração de Raios -X.

As PANIS também foram caracterizadas por difratometria de Raios-X, conforme as figuras 4.6 e 4.7. Todas as PANIS apresentaram difratogramas com picos alargados e pouco definidos, principalmente em baixos valores de  $2\theta$  ( $5-15^\circ$ ).

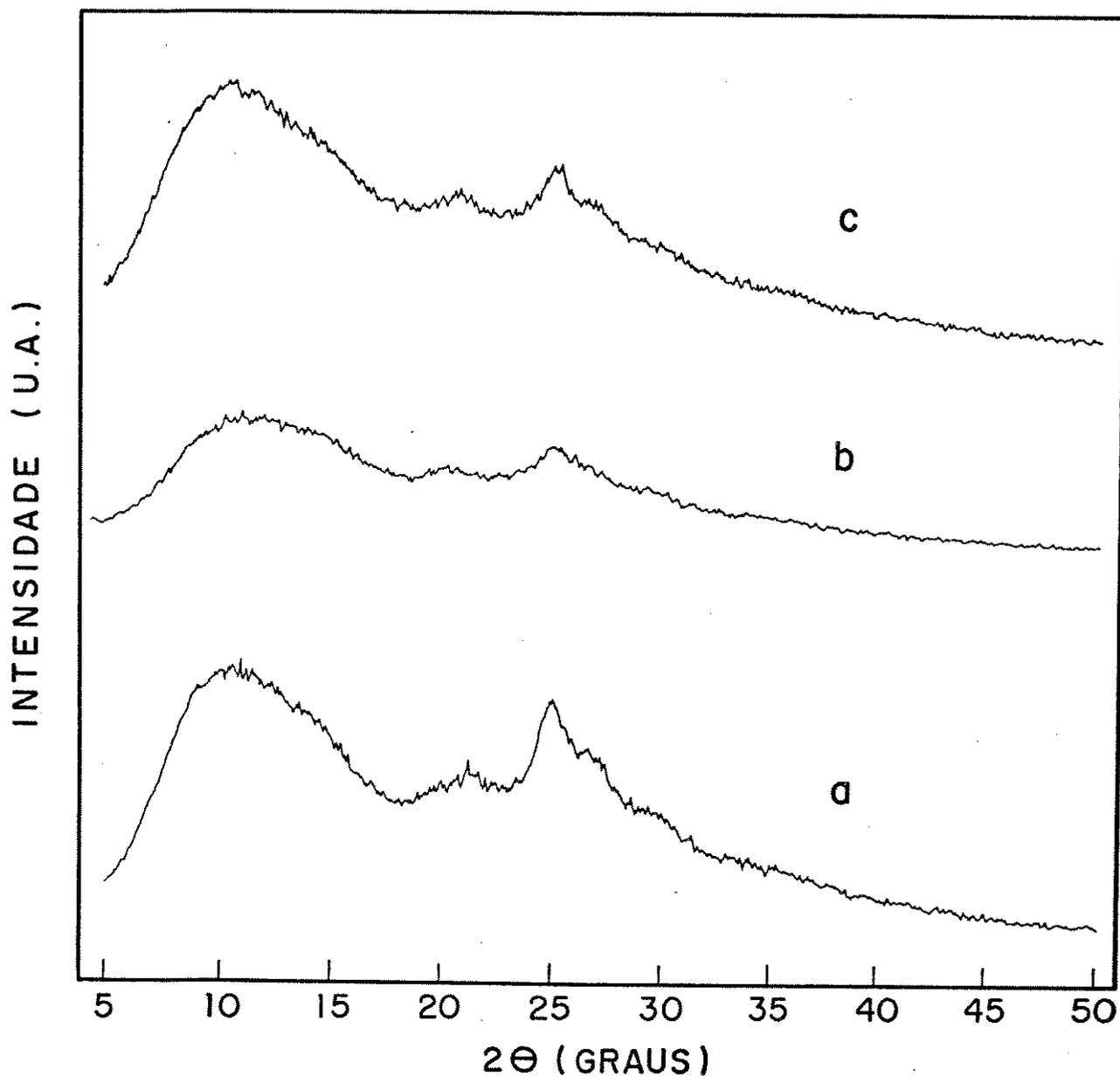


Figura 4.6 - Difratogramas de Raios-X das PANIS protonadas

a) PANI/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, b) PANI/KIO<sub>3</sub>, c) PANI/K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

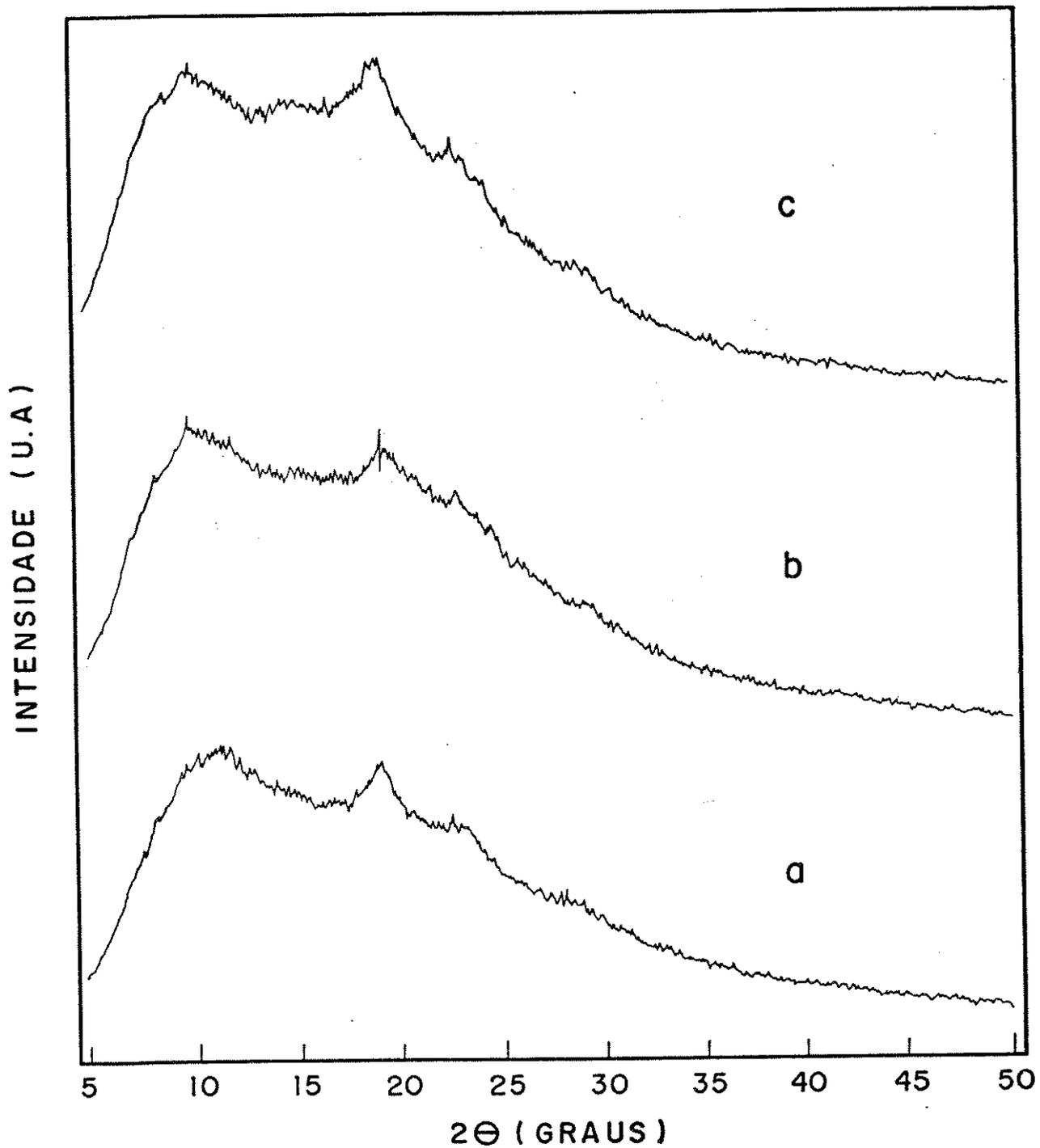


Figura 4.7 - Difractogramas de Raios-X das PANIS neutras.

a)  $\text{PANI}/(\text{NH})_{4.2}(\text{SO}_3)_{2.8}$ , b)  $\text{PANI}/\text{KIO}_3$ , c)  $\text{PANI}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

As PANIS básicas apresentam máximos de difração em  $2\theta = 9,5-11^\circ$ ,  $19,0^\circ$  e  $22,5^\circ$ . Enquanto que, as PANIS protonadas, mostram

máximos de difração situados em  $2\theta = \sim 10,0^\circ, 21,0^\circ, 25,0^\circ$  e  $26,5^\circ$ . Portanto as formas ácida e básica possuem arranjos cristalinos diferentes.

Pela relação das áreas dos halos amorfos e máximos de difração, pode-se estimar a porcentagem de cristalinidade dos materiais [126]. As PANIS protonadas apresentaram porcentagem de cristalinidade menor que 25%, e as PANIS neutras menor que 10%. Esses resultados evidenciam que a PANI na forma protonada apresenta um arranjo cristalino mais ordenado que a PANI na forma neutra. Alguns pesquisadores observaram um aumento de cristalinidade da PANI aumentando-se o grau de dopagem (protonação) [127].

#### 4.2.5. Massa molecular média ( $\bar{M}_n$ ).

Como já mencionado na parte experimental (item 3.16), determinou-se a massa molar média das PANIS básicas solúveis em THF, por osmometria de pressão de vapor [128,129]. Os resultados médios de  $\bar{M}_n$  obtidos das medidas em triplicatas para as amostras estão na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Massa molecular média das frações solúveis em THF, das PANIS na forma básica e correspondência com o número de monômeros.

Amostras	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_n/M$ anilina
PANI/ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	$641,0 \pm 24,1$	6,9
PANI/ $\text{KIO}_3$	$597,7 \pm 22,6$	6,4
PANI/ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$642,9 \pm 26,2$	6,9

Para maior esclarecimento, mostraremos os cálculos envolvidos para se chegar aos resultados da massa molecular média. Primeiramente obtém-se uma curva de calibração, com um padrão

conhecido de baixo peso molecular, neste caso empregou-se o benzil. Para a obtenção da curva utilizaram-se quatro soluções de diferentes concentrações (C), fazendo-se três leituras de diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) para cada concentração. Por extrapolação no gráfico  $\Delta T/C \times C$ , encontrou-se kcal, a partir da relação :

$$\bar{M}_n = \frac{k_{cal}}{\Delta T/C_{c=0}} \quad (1)$$

Onde kcal é um fator de calibração específico da cela, que é determinado para cada combinação de par de termistores/solvente/temperatura [130]. O valor de kcal encontrado foi  $3103,8 \text{ } ^\circ\text{C.Kg.mol}^{-1}$ .

Para as amostras de PANI foi feito o mesmo procedimento realizado com o padrão, inclusive as faixas de concentração para as soluções poliméricas foram muito próximas das concentrações utilizadas com o padrão. A partir dos gráficos  $\Delta T/C \times C$  das amostras, obteve-se  $\Delta T/C_{c=0}$  por extrapolação, encontrando-se  $\bar{M}_n$  para cada uma delas pela expressão (1), empregando o kcal encontrado para o padrão. Para exemplificar, apresentamos os dados encontrados para a PANI sintetizada com iodato de potássio (tabela 4.6).

Tabela 4.6 - Dados de osmometria para a PANI/ $\text{KIO}_3$ .

$m_{real}$ (mg)	C molal (mg. g <sup>-1</sup> )	$\Delta T_m$ ( <sup>o</sup> C )	$\Delta T/C$ ( <sup>o</sup> C. mg <sup>-1</sup> .g)
1,12	0,64	3,20	5,10 $\pm$ 0,15
3,94	2,23	19,60	8,75 $\pm$ 0,29
4,99	2,84	24,80	8,73 $\pm$ 0,06
8,48	4,81	48,20	10,01 $\pm$ 0,06

Como pode ser observado, as PANIS básicas (frações solúveis) apresentaram massa molecular média da ordem de 6 a 7

monômeros. No entanto, devemos levar em consideração diversos fatores. Em primeiro lugar levaremos em consideração a própria limitação da técnica (erro experimental). Apesar das amostras terem sofrido extração exaustiva com acetonitrila, antes da dissolução em THF, é possível a existência de frações de baixo peso molecular. Além disso, há maior probabilidade de se formar estruturas tipo octâmeros, em comparação com hexâmeros ou heptâmeros [38]. Portanto, supõem-se que a parte solúvel das PANIS básicas em THF, seja constituída basicamente de oligômeros formados por oito unidades monoméricas (octâmero).

Os valores de peso molecular da PANI relatados na literatura são discrepantes e bastante discutíveis. Uma PANI solúvel em THF foi sintetizada por Jiang e Dong pelo método eletroquímico ( $10 \text{ mA/cm}^2$ ) [20]. O peso molecular encontrado para essa PANI, por cromatografia de permeação de gel (GPC) em solução de THF, foi 4300. Isto representa uma cadeia polimérica com 46 unidades repetitivas em média. Outros autores [131], obtiveram peso molecular de 9000 (97 unidades repetitivas), também por GPC, para uma PANI eletropolimerizada a 0,9 V.

Para a PANI obtida por via química, Cao e cols. [67] determinaram o peso molecular do polímero na forma básica por viscosidade intrínseca de uma solução 0,1% do polímero em ácido sulfúrico concentrado. O peso molecular estimado por esse método variou entre  $2 \times 10^4$  e  $10^5$ . No entanto, estes valores não são muito confiáveis pois os autores fizeram diversas aproximações. Por exemplo, utilizaram as constantes  $k$  e  $a$  (da equação de Mark-Houwink-Sakurada) obtidas para outros polímeros e usaram ácido sulfúrico concentrado, que não é o solvente ideal para esse tipo de medidas.

Pode-se concluir que o peso molecular obtido para polímeros é fortemente dependente das condições de síntese e também do método utilizado na sua determinação. Portanto, os valores obtidos para as nossas amostras dão apenas uma idéia da ordem de grandeza do peso molecular das frações solúveis em THF das PANIS básicas. Estas foram as frações utilizadas na obtenção dos filmes para as medidas de eletrocromismo.

#### 4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para caracterizar morfologicamente a nível superficial as PANIS sintetizadas, obtiveram-se micrografias eletrônicas de varredura das PANIS ácidas e básicas na forma de pó e também de filmes suportados em platina, conforme técnica já mencionada. As figuras 4.8a, 4.8b e 4.8c mostram as micrografias das PANIS ácidas. Para as três amostras observam-se agregados de partículas na forma de flocos, dando um caráter de alta porosidade aos materiais.

Nas micrografias das PANIS básicas (figuras 4.9a, 4.9b e 4.9c) observa-se a formação de agregados bem mais compactos, os quais sugerem que as partículas de PANIS básicas sejam muito finas, com uma maior coalescência das mesmas. Isto pode ser uma consequência da presença de frações de baixo peso molecular.

Nas figuras 4.10a, 4.10b e 4.10c estão representadas as micrografias dos filmes sobre platina. Nestas também se observa uma certa porosidade, que parece ser característica do polímero na forma ácida. Pelo aspecto das micrografias dos filmes, pode-se dizer que a secagem ocorre de forma razoavelmente rápida, formando agregados pela coalescência das partículas e "rachaduras" pela evaporação do solvente.

Não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que tratasse da morfologia da PANI obtida quimicamente. Porém, sabe-se que, também a morfologia depende das condições de síntese. A literatura cita alguns trabalhos sobre a morfologia da PANI eletroquímica [26,38,54,57,132,133], um dos mais completos é o de Wan. Este autor faz um estudo sobre a influência do método de polimerização e da temperatura sobre a morfologia da PANI sintetizada eletroquimicamente, empregando microscopia eletrônica de varredura [132]. De acordo com o autor, um filme de PANI sintetizado sobre ITO com densidade de corrente de  $6,7 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , numa solução contendo 75 % de anilina em HCl 1M, apresentou morfologia granular. Entretanto, um filme sintetizado nesta mesma solução, porém a um potencial de 0,8 V (ECS), mostrou morfologia fibrilar.

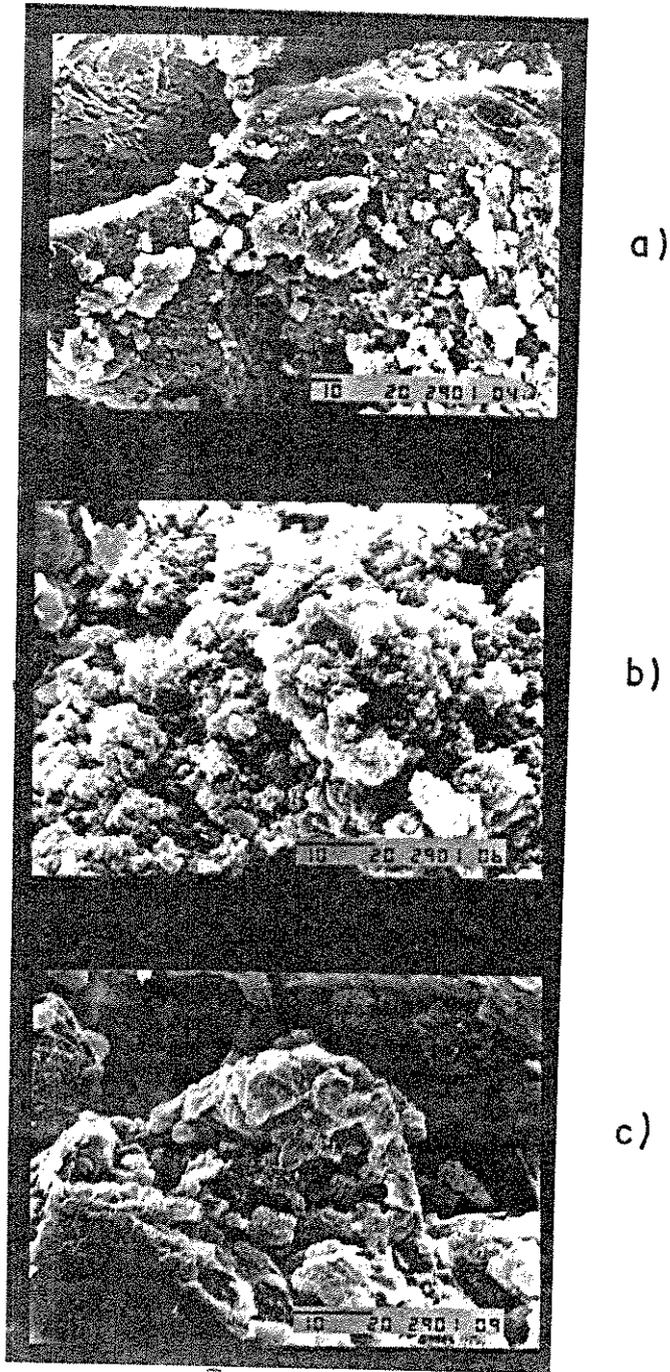
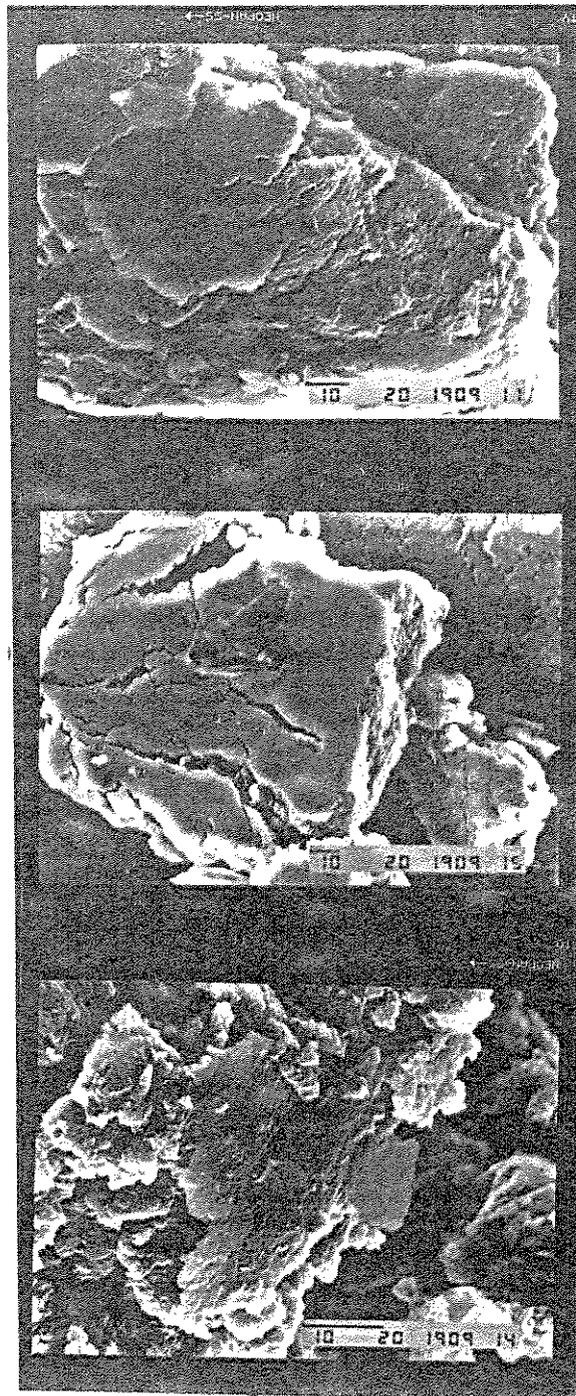


Figura 4.9 - Micrografias Eletrônicas de Varredura de PANIS Ácidas.

a) PANI/ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$       b) PANI/ $\text{KIO}_3$       c) PANI/ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

A barra corresponde a escala em  $\mu\text{m}$ .



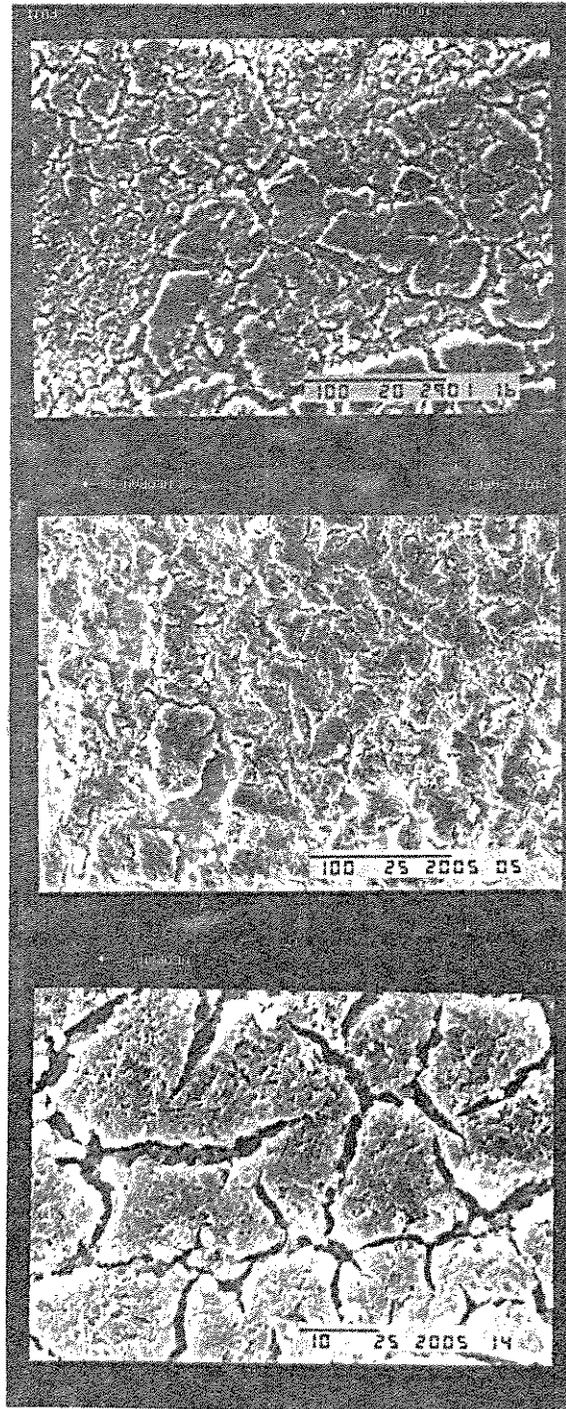
a)

b)

c)

Figura 4.9 - Micrografias Eletrônicas de Varredura das PANIS

Básicas a)  $\text{PANI}/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$     b)  $\text{PANI}/\text{KIO}_3$   
 c)  $\text{PANI}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$     A barra corresponde a escala em  $\mu\text{m}$ . V



a)

b)

c)

Figura 4.10 - Micrografias Eletrônicas de Varredura de Filmes de

PANI sobre platina.

a)  $\text{PANI}/(\text{NH})_4\text{S}_2\text{O}_8$

b)  $\text{PANI}/\text{KIO}_3$

c)  $\text{PANI}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

A barra corresponde

a escala em  $\mu\text{m}$ .

A influência da temperatura na morfologia também foi verificada através de sínteses de PANIS no eletrólito supra-citado, com densidade de corrente constante em temperaturas de 1, 25 e 40 °C. A morfologia encontrada foi granular, com um aumento no diâmetro dos grãos proporcional ao aumento da temperatura de polimerização [133].

Wang e cols. [38] também observaram diferentes morfologias para diferentes amostras de PANI. Encontraram morfologia fibrilar para uma PANI sintetizada sobre ITO em meio de  $\text{HClO}_4$ , aplicando uma corrente de  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  por 90 minutos. Por outro lado, o produto de uma síntese realizada na presença de  $\text{HBF}_4$  com um potencial de 0,7 V (ECS) por 16 h, usando como eletrodo de trabalho uma placa de platina, apresentou morfologia granular.

Pelo que foi relatado, os resultados de Wang e cols. contradizem os resultados obtidos por Wan, com relação ao método eletroquímico. Ou seja, os primeiros encontraram morfologia fibrilar para PANI galvanostática e granular para potenciostática, enquanto que Wan obteve exatamente o oposto. No entanto, deve ser levado em consideração a densidade de corrente, o potencial e a temperatura aplicados na síntese, pois estes afetam diretamente a velocidade de crescimento do filme e a sua morfologia. Além disso, as diferentes morfologias observadas por Wang e cols. não se devem somente ao método de polimerização, mas também a diferenças nos substratos (eletrodos) e ânions dopantes utilizados nas sínteses.

#### 4.3. Voltametria Cíclica.

As medidas preliminares de voltametria cíclica foram realizadas com eletrodos preparados por deposição de partículas (item 3.5.a). Eletrodos obtidos por esse método foram bastante estáveis, permitindo várias ciclagens, sem variação das correntes de pico e cargas redox. Este comportamento indica que o depósito tem boa aderência sobre o eletrodo de platina.

Tendo em vista o propósito de estudar o eletrocromismo das PANIS químicas obtiveram-se outros eletrodos que permitiram a

medida de transmitância de luz durante a ciclagem voltamétrica. Isto porque, com o eletrodo obtido por deposição de partículas de PANI só é possível a obtenção de voltamogramas. Com filmes de PANI sobre ITO (ítem 3.5.b) foi possível observar nitidamente a mudança de cor durante as medidas de voltametria cíclica e posteriormente estudar o eletrocromismo das mesmas.

A condição necessária para obtenção de filmes homogêneos de PANI sobre ITO, como descrito na parte experimental, foi a evaporação da solução polimérica em tetrahidrofurano sob atmosfera de ácido acético. Acredita-se que, no processo de formação do filme, ocorra interação do íon acetato com a base emeraldina, facilitando a volatilização do THF. Simultaneamente a essa interação, deve ocorrer também a protonação da base polimérica, pois a secagem do filme é acompanhada de uma mudança de cor. A solução de PANI básica em THF é azul, no entanto, o filme polimérico obtido apresenta-se verde amarelado.

#### 4.3.1. Partículas de PANI Depositadas Sobre Eletrodos de Platina.

As primeiras medidas voltamétricas para as três PANIS na forma ácida, foram realizadas no eletrólito  $\text{HClO}_4$  0,1M/ $\text{NaClO}_4$  0,3M (pH 1), na faixa de potencial de -0,3 V a 0,8 V (ECS). As três amostras apresentaram voltamogramas cíclicos semelhantes. A figura 4.11 apresenta um voltamograma típico obtido para a PANI/ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Nos voltamogramas das PANIS são evidenciados dois sistemas redox bem definidos, condizentes com a literatura [17,38]. Em geral, os dois sistemas redox envolvidos na transformação da PANI são atribuídos à transferência próton-eletrônica e inserção iônica [50].

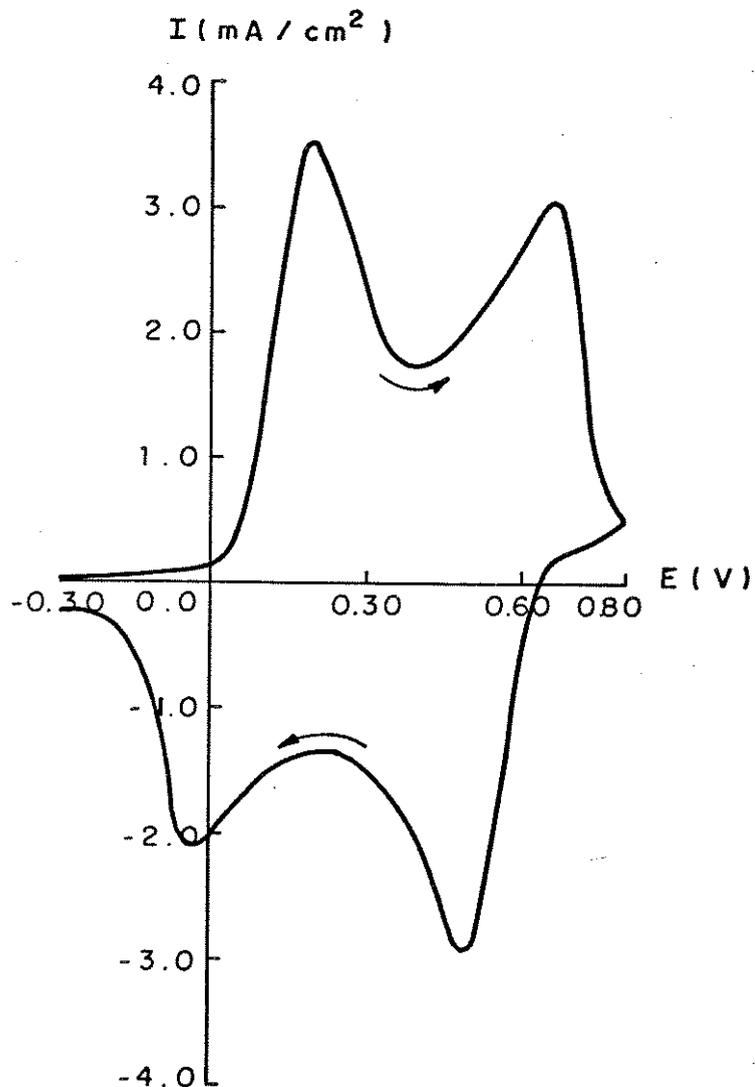


Figura 4.11 - Voltamograma cíclico da PANI/ $K_2Cr_2O_7$  em  $HClO_4/NaClO_4$  (pH 1) de -0,3 V a 0,8 V vs ECS (vel. = 10 mV/s).

O mesmo eletrodo ciclado em  $HClO_4$  0,1M/ $NaClO_4$  0,3M (pH 1) foi condicionado em CP/ $LiClO_4$  1M de -0,4 V a 0,4 V e em seguida ciclado de -0,3 a 1,3 V (Ag) (figura 4.12).

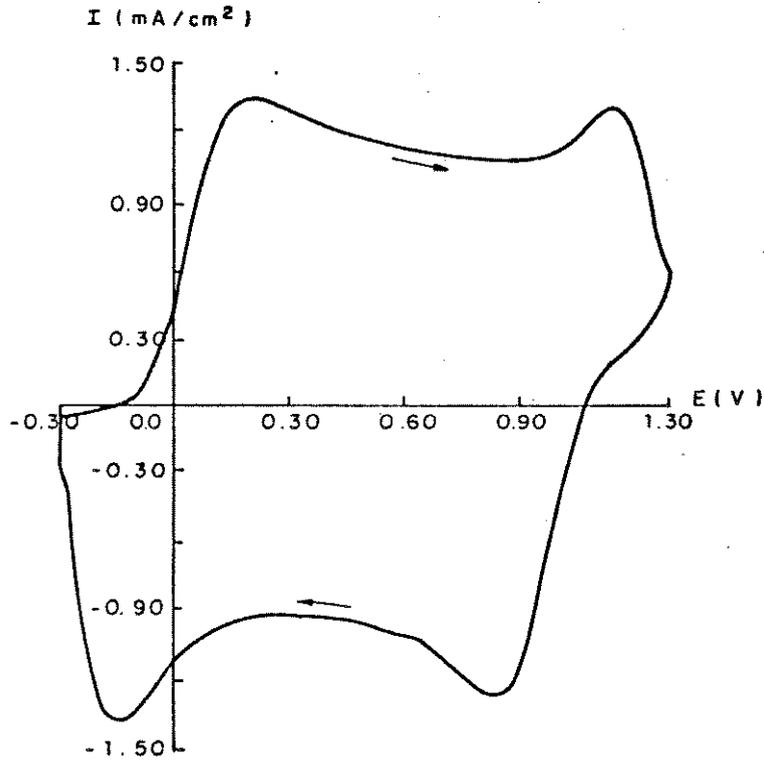


Figura 4.12 - Voltamograma cíclico da PANI/ $K_2Cr_2O_7$  em CP/ $LiClO_4$  1M de -0,3 V a 1,3 V vs Ag (vel. = 10 mV/s).

Tabela 4.7 - Características eletroquímicas da PANI/ $K_2Cr_2O_7$ .

	$HClO_4$ 0,1M/ $NaClO_4$ 0,3M		CP/ $LiClO_4$ 1M	
	1º Sistema	2º Sistema	1º Sistema	2º Sistema
$E_{pa}$ (V)	0,19	0,67	0,20	1,15
$E_{pc}$ (V)	-0,04	0,49	-0,15	0,84
$\Delta E_p$ (V)	0,23	0,18	0,35	0,31
$Q_a$ (mC)	160,0		153,6	
$Q_c$ (mC)	136,4		131,7	
$\eta$ (%)	0,85		0,86	

Comparando os resultados das voltametrias em meio aquoso ( $HClO_4/NaClO_4$ ) e em CP/ $LiClO_4$ , observa-se que o segundo sistema

redox sofre maior variação com relação aos potenciais de pico. Quanto à reversibilidade, os dois sistemas redox tornam-se menos reversíveis em CP/LiClO<sub>4</sub> 1M, com relação ao ΔEp (tabela 4.7).

A menor reversibilidade dos sistemas redox em CP/LiClO<sub>4</sub> em comparação com o meio aquoso, evidencia a participação de prótons no processo redox da PANI em meio aquoso, como sugerido por Watanabe [88]. Acredita-se que a PANI perde prótons simultaneamente à sua oxidação [50,51,80]. Quando esta oxidação é acompanhada em meio aquoso, ocorre um equilíbrio entre os prótons liberados do polímero e a água. No entanto, em meio orgânico como o CP/LiClO<sub>4</sub>, os prótons não se "solubilizam" neste meio, ficando na interface polímero/solução.

Com relação à carga envolvida no processo de oxidação, observa-se que a carga necessária para oxidar o polímero em meio aquoso a 0,8 V (ECS), é aproximadamente igual à carga para oxidá-lo em CP/LiClO<sub>4</sub> 1M em 1,3 V (Ag). A relação Q<sub>c</sub>/Q<sub>a</sub> (η %), também se manteve nos dois eletrólitos, indicando que a capacidade de carga/descarga da PANI é a mesma, independente do meio eletrolítico.

#### 4.3.2. Eletrodos-Filmes de PANI Sobre ITO.

Voltametrias cíclicas obtidas com um mesmo eletrodo de PANI/K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em HClO<sub>4</sub>/NaClO<sub>4</sub> (pH 1) e CP/LiClO<sub>4</sub> 1M são mostradas nas figuras 4.13 e 4.14.

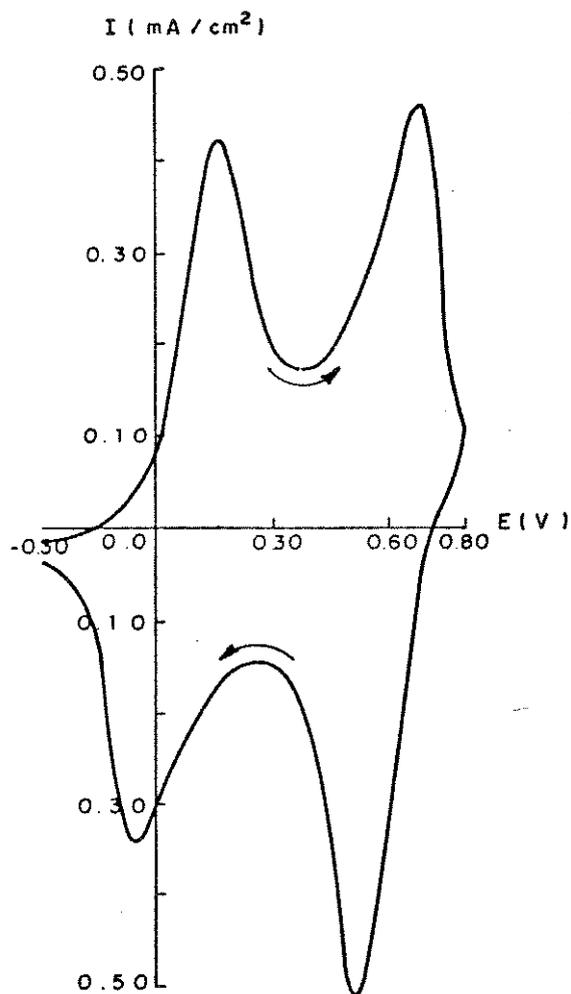


Figura 4.13 - Voltamograma cíclico da PANI /  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  em  $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$  (pH 1) de -0,3 V a 0,8 V (ECS), (vel. = 10 mV/s).

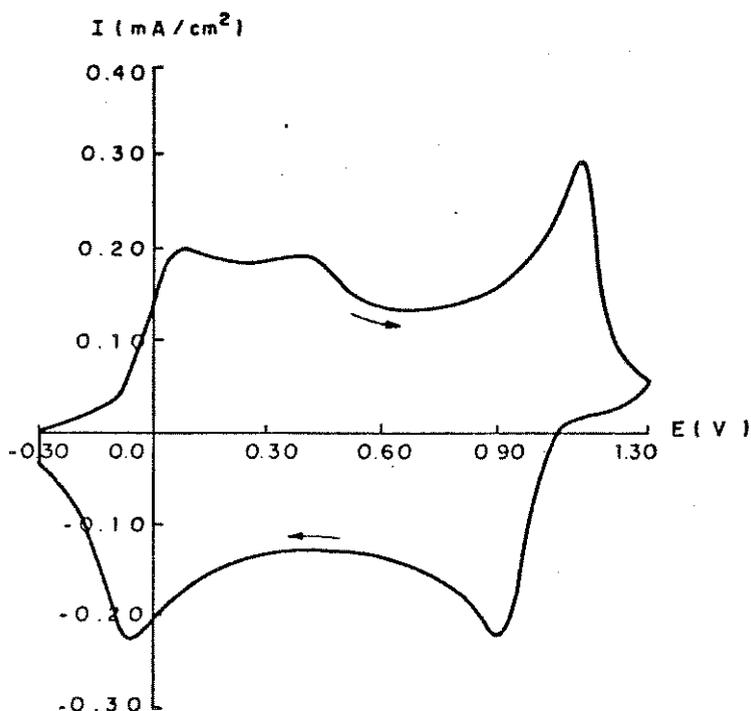


Figura 4.14 - Voltamograma cíclico da PANI/ $K_2Cr_2O_7$  em CP/ $LiClO_4$  1M de -0,3 V a 1,3 V (Ag), (vel. = 10 mV/s).

Comparando os voltamogramas obtidos com eletrodos preparados pelas duas formas, observa-se que em eletrólito aquoso ácido, não ocorre variação nos voltamogramas, tanto com relação aos potenciais de pico, quanto à reversibilidade dos dois sistemas redox. No entanto, em CP/ $LiClO_4$  1M, o eletrodo preparado na forma de filme, apresentou voltamograma bem mais definido que o preparado na forma de partículas, com deslocamento do primeiro sistema redox para potenciais mais baixos. Apresentou também maior reversibilidade para o segundo sistema redox. Houve ainda o aparecimento de um terceiro pico anódico em 0,41 V (Ag), principalmente quando o filme ciclado em CP/ $LiClO_4$  era pouco espesso ( $< 16,5 \mu m$ ), ou quando ciclado a baixas velocidades de varredura. O terceiro pico anódico normalmente é atribuído à "sobre oxidação" (overoxidation) do polímero, causada por um potencial altamente anódico ou acoplamento orto que pode ocorrer durante a polimerização da anilina (49,50,81). Neste caso é bem provável que este pico seja devido a oxidação do polímero, pois a ciclagem em CP/ $LiClO_4$  foi sempre efetuada até 1,3V (Ag). Outro

fato que corrobora com esta hipótese é que durante as ciclagens voltamétricas em meio aquoso não foi observado a presença do 3º pico.

#### 4.3.3. Voltametria Cíclica com Diferentes Eletrólitos Aquosos.

O efeito de diferentes eletrólitos aquosos no comportamento eletroquímico da PANI/química na forma de filmes sobre ITO pode ser visto na figura 4.15 e tabela 4.8.

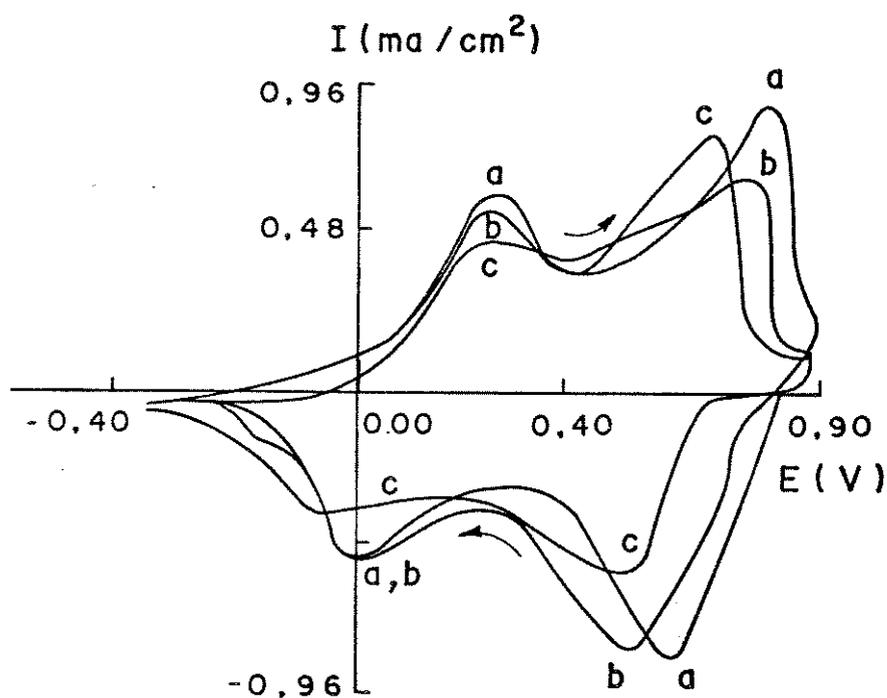


Figura 4.15 - Voltamogramas cíclicos da PANI/ $\text{KIO}_3$  de -0,4 V a 0,9 V (ECS), (vel. = 10 mV/s). a)  $\text{HCl}/\text{NaCl}$  (pH 1), b)  $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$  (pH 1), c)  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 1).

Tabela 4.8 - Características eletroquímicas das três PANIS em diferentes eletrólitos aquosos ácidos..

1= PANI/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 2= PANI/KIO<sub>3</sub> 3= PANI/K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
 Sendo E em relação ao ECS e ΔEp=Epa-Epc.

PANI	Eletrólito	1º Sistema Redox				2º Sistema Redox			
		Epa (V)	ΔEp (V)	E° (V)	Ip (mA)	Epa (V)	ΔEp (V)	E° (V)	Ip (mA)
1	HCl/NaCl	0,26	0,26	0,13	0,60	0,79	0,19	0,68	0,77
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,26	0,26	0,11	0,48	0,74	0,20	0,64	0,58
	HClO <sub>4</sub> /NaClO <sub>4</sub>	0,26	0,30	0,13	0,42	0,70	0,19	0,61	0,65
2	HCl/NaCl	0,28	0,26	0,15	0,64	0,80	0,17	0,72	0,91
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,26	0,24	0,14	0,43	0,77	0,23	0,66	0,70
	HClO <sub>4</sub> /NaClO <sub>4</sub>	0,26	0,31	0,11	0,50	0,69	0,17	0,61	0,58
3	HCl/NaCl	0,28	0,26	0,15	0,42	0,82	0,19	0,73	0,74
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,25	0,25	0,13	0,43	0,76	0,20	0,66	0,56
	HClO <sub>4</sub> /NaClO <sub>4</sub>	0,23	0,27	0,11	0,37	0,70	0,20	0,60	0,67

Da figura 4.15 e dos valores da tabela 4.8 observa-se que o segundo sistema de pico, da curva voltamétrica, se modifica, dependendo do ânion em solução. Ou seja, à medida em que aumenta o raio iônico do ânion, diminui o potencial padrão (E°) para este sistema redox. Este comportamento se justifica levando em conta a solvatação do ânion. Quanto menor for o raio do íon, maior será a sua solvatação e conseqüentemente menor será a sua mobilidade dentro do filme polimérico, requerendo maior quantidade de carga para o processo redox. Dos ânions estudados, o cloro é o que possui o menor raio iônico. Este fato condiz com o maior valor encontrado para E° na ciclagem em HCl/NaCl.

O comportamento redox da PANI em meio aquoso ácido é bastante discutido na literatura com respeito à protonação e à inserção do contra-íon. No entanto, existe controvérsia sobre a etapa de inserção durante a oxidação. Muitos autores [50,69,134]

atribuem ao primeiro sistema redox uma transferência próton-eletrônica e, para o segundo sistema redox, uma reação de oxidação associada a uma inserção iônica. Por outro lado, o trabalho de Orata e Buttry [80] comprovou por eletrogravimetria a inserção do ânion no primeiro sistema redox. Durante o segundo sistema os autores observaram uma perda de massa, a qual foi atribuída à saída de prótons e ânions.

Como nesse estudo empregou-se apenas a técnica de voltametria cíclica, não se pode afirmar que a modificação apresentada pelo segundo sistema redox seja devido à entrada ou à saída de ânions. Porém, pode-se dizer, com base nos resultados encontrados, que o segundo sistema é influenciado pela natureza do ânion do eletrólito.

#### 4.3.4. Ciclabilidade das três PANIS Químicas em CP/LiClO<sub>4</sub> 1M.

Nestes experimentos as amostras foram cicladas entre -0,4 V e 1,30 V (ECS) a 25 mV.s<sup>-1</sup> de forma contínua. Periodicamente interrompeu-se a ciclagem e registrou-se o voltamograma a 10 mV.s<sup>-1</sup>. A estabilidade voltamétrica das PANIS em CP/LiClO<sub>4</sub> 1M pode ser observada na tabela 4.9 e figuras 4.16, 4.17 e 4.18.

Pela análise das figuras 4.16, 4.17 e 4.18 e dos dados referentes às mesmas na tabela 4.9, observa-se que as PANIS estudadas possuem praticamente a mesma estabilidade à ciclagem em CP/LiClO<sub>4</sub> 1M, significando que a eletroatividade independente do agente oxidante.

Comparando-se os primeiros e últimos ciclos dos voltamogramas, nota-se que o polímero perde parte da sua eletroatividade com a ciclagem. Porém, a capacidade relativa do material continua boa, isto é, em torno de 80% mesmo após 600 voltamogramas cíclicos. Este fato indica que as PANIS apresentam boa estabilidade à ciclagem em CP/LiClO<sub>4</sub> e que este pode ser considerado um bom meio para estudar o eletrocromismo das mesmas.

Tabela 4.9 - Comportamento eletroquímico das três PANIS em CP/LiClO<sub>4</sub> 1M.

Amostras	N <sup>o</sup> de ciclos	Carga anód. mC.cm <sup>-2</sup>	Carga cat. mC.cm <sup>-2</sup>	$\eta$	Capacidade relativa
PANI/ CNH <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	11	7,4	6,8	0,92	0,91
	65	6,3	6,2	0,98	0,91
	88	6,0	6,1	1,00	0,89
	90	6,1	6,1	1,00	0,89
	112	6,1	6,1	1,00	0,89
	497	5,2	5,1	0,98	0,75
	533	5,5	5,1	0,93	0,75
PANI/ KIO <sub>3</sub>	39	13,1	12,5	0,95	
	40	13,4	13,2	0,99	
	46	13,4	13,2	0,99	1,00
	74	12,5	12,0	0,96	0,96
	90	12,1	12,0	0,99	0,96
	534	9,8	9,6	0,98	0,77
	602	9,8	9,5	0,97	0,76
PANI/ K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5	7,2	6,9	0,96	
	18	6,2	6,4	1,00	0,93
	31	6,3	6,3	1,00	0,91
	40	6,1	6,2	1,00	0,90
	371	5,6	5,3	0,95	0,77
	388	5,1	5,4	1,00	0,78

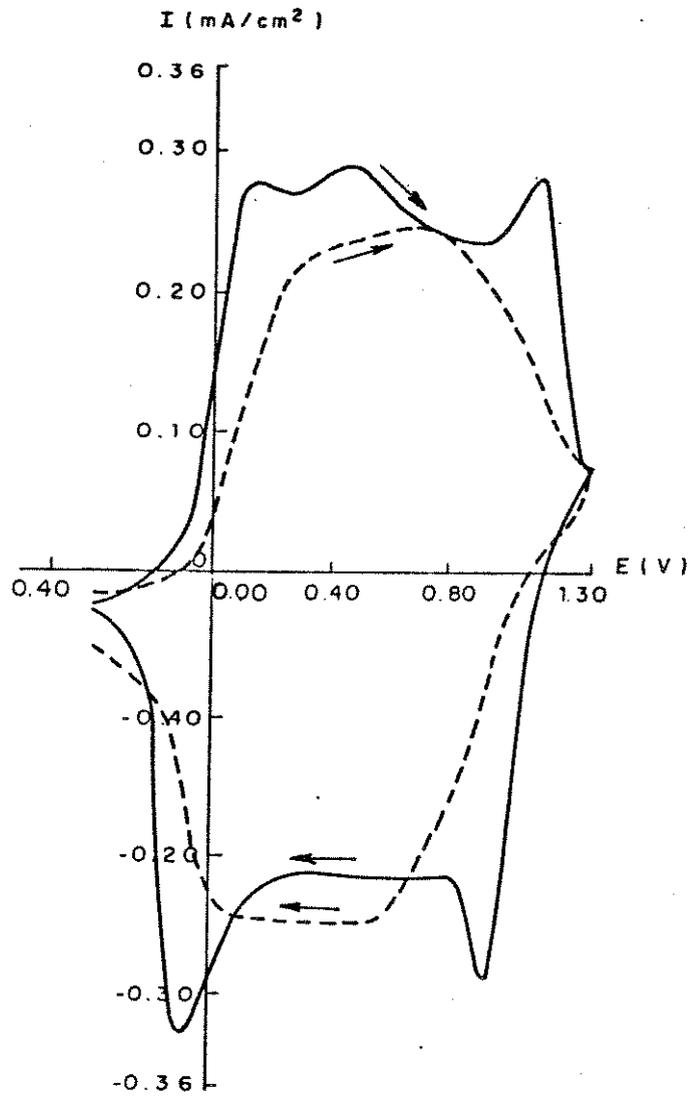


Figura 4.16 - Voltamogramas cíclicos PANI/KIO<sub>3</sub> em CP/LiClO<sub>4</sub> 1M de -0,4 V a 1,30 V (Ag), (vel. = 10 mV/s).  
 — n° 39      - - - - n° 602

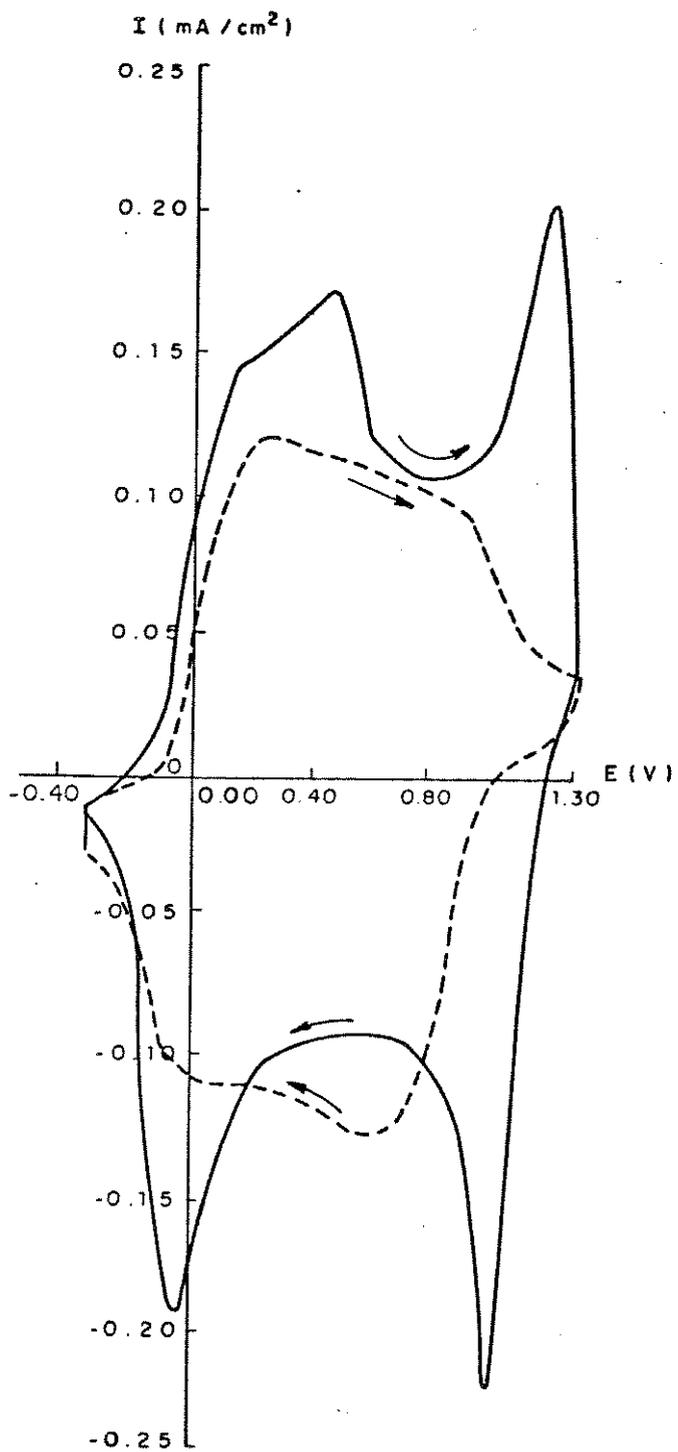


Figura 4.17 - Voltamogramas cíclicos PANI/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em CP/LiClO<sub>4</sub> 1M de -0,4 V a 1,30 V (Ag), (vel. = 10 mV/s).  
 — n° 11      - - - - n° 533

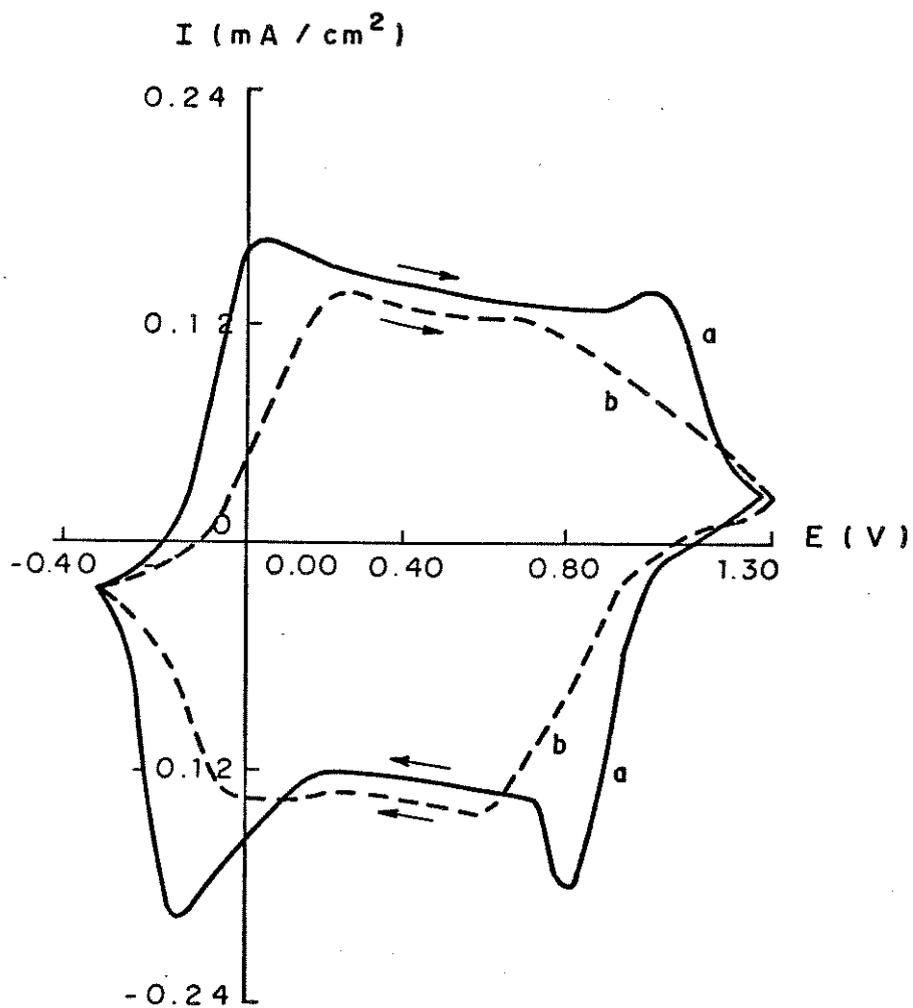


Figura 4.18 - Voltamogramas cíclicos PANI/K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em CP/LiClO<sub>4</sub> 1M de -0,4 a 1,30 V (Ag), (vel. = 10 mV/s).  
 — n<sup>o</sup> 5      - - - - n<sup>o</sup> 368

#### 4.4. Propriedades Eletrocromicas.

Investigaram-se as propriedades eletrocromicas de filmes finos de PANIS químicas, dando ênfase especial a alguns parâmetros importantes para aplicação prática em dispositivos eletrocromicos tais como: contraste cromático, eficiência de coloração, tempo de resposta e estabilidade.

Neste estudo foram realizadas medidas cronoamperométricas simultaneamente com as medidas ópticas, analisando-se:

- i) Evolução espectral dos polímeros em função do potencial aplicado (nível de dopagem);
- ii) Tempo de resposta elétrica e óptica, isto é, o tempo no qual o material acumula carga e muda sua coloração, em consequência da aplicação de um salto de potencial.
- iii) Estabilidade da cor das formas oxidada e reduzida em circuito aberto (memória óptica).

##### 4.4.1. Grau de Recobrimento e Porcentagem de Dopagem dos Eletrodos de PANI Química.

Como descrito na parte experimental (item 3.5.2), os filmes de PANIS químicas, para o estudo eletrocromico, foram obtidos por evaporação de uma solução dos polímeros em THF. A área geométrica dos eletrodos preparados foi sempre de  $2 \text{ cm}^2$ , com espessura média de  $16,5 \text{ }\mu\text{m}$ .

Para determinar o grau de recobrimento ( $R, \text{ mol.cm}^{-2}$ ) desses eletrodos de PANIS químicas, e suas porcentagens de dopagem, foi estabelecida uma relação com filmes de PANI sintetizados eletroquimicamente. Esta relação foi feita por comparação das cargas de voltametrias cíclicas e dos espectros de absorção em função do potencial aplicado.

Para isso realizaram-se cinco polimerizações

eletroquímicas, obtendo-se uma média do número de moles eletropolimerizados (tabela 4.10). Nos filmes eletropolimerizados, é possível determinar o grau de recobrimento e o nível de dopagem por estequiometria eletroquímica [135], considerando-se as seguintes aproximações: que a polimerização apresenta uma eficiência de 100%, isto é, sem reações laterais, e que a carga de dopagem seja igual à carga de desdopagem (ou  $Q_{ox.} = Q_{red.}$ ).

Sendo assim, tem-se que:

$$Q_{\text{eletrossíntese}} = Q_{\text{polimerização}} + Q_{\text{dopagem}}$$

Como,  $Q_{\text{polim}} = 2FR$  e  $Q_{\text{dop}} = FYR$ , tem-se que:

$$R = \frac{Q_{\text{polim}}}{2F} \quad \%Y = \frac{Q_{\text{dop}}}{FR} \times 100$$

R = número de moles eletropolimerizados (moles/superfície)

F = constante de Faraday (96500 C)

Q = carga (mC)

Tabela 4.10 - Dados obtidos a partir das sínteses eletroquímicas

Nº da eletrosíntese	Área (cm <sup>2</sup> )	Carga da eletros. (mC)	Qc desdopagem (mC)	Moles eletropolimerizados	(R) Moles.cm <sup>-2</sup>	Y (%)
1	2,0	100,5	20,1	4,2 x 10 <sup>-7</sup>	2,1 x 10 <sup>-7</sup>	50
2	2,0	100,8	17,5	4,3 x 10 <sup>-7</sup>	2,2 x 10 <sup>-7</sup>	42
3	2,0	102,4	18,4	4,4 x 10 <sup>-7</sup>	2,2 x 10 <sup>-7</sup>	43
4	2,0	100,6	17,1	4,3 x 10 <sup>-7</sup>	2,2 x 10 <sup>-7</sup>	41
5	1,5	101,1	18,2	4,2 x 10 <sup>-7</sup>	2,1 x 10 <sup>-7</sup>	44

Como pode ser observado pela tabela 4.10, para uma síntese com 50 mC.cm<sup>-2</sup> obtém-se um recobrimento de 2,1 x 10<sup>-7</sup> moles de PANI/cm<sup>2</sup>, com um nível de dopagem médio de 44%.

Os filmes eletropolimerizados foram ciclados voltametricamente em HClO<sub>4</sub> 0,1M e em CP/LiClO<sub>4</sub> 1,0M (figura 4.19).

Na tabela 4.11 fornecemos esses resultados.

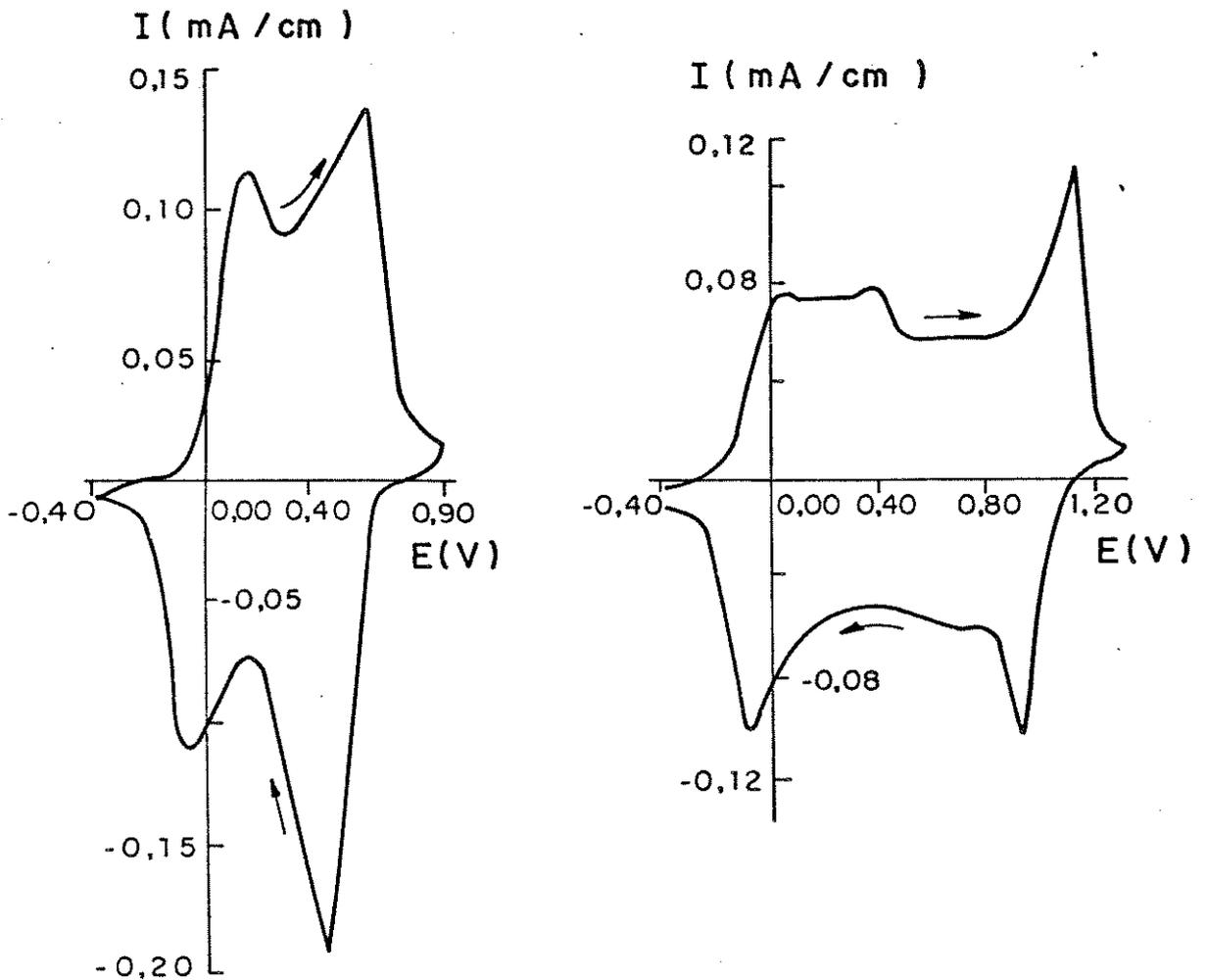


Figura 4.19 - Voltametrias cíclicas de um filme de PANI eletroquímica.

$$R = 2,2 \times 10^{-7} \text{ moles. cm}^{-2} \cdot (\nu = 10 \text{ mV/s})$$

a) de -0,40 a 0,90 V (ECS) em  $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$ , pH 1

b) de -0,40 a 1,30 V (Ag) em  $\text{CP}/\text{LiClO}_4$  1,0M

Os filmes de PANIS químicas apresentaram comportamentos muito similares aos das PANIS eletroquímicas tanto com relação ao aspecto dos filmes, quanto às voltametrias cíclicas e espectros eletrônicos.

Tabela 4.11 - Dados obtidos das sínteses e voltametrias da PANI eletroquímica.

Nº	Área eletrodo (cm <sup>2</sup> )	Carga eletros. (mC)	HClO <sub>4</sub> /NaClO <sub>4</sub> pH 1 -0,40 a 0,90 V (ECS)			CP/LiClO <sub>4</sub> 1,0M -0,40 a 1,30 V (Ag)		
			Qa (mC)	η	Rend. (%)	Qa (mC)	η	Y (%)
1	2,0	100,8	18,5	0,98	46			
2	2,0	100,1	18,5	0,97	46			
3	1,8	101,1				18,9	0,84	45

De acordo com a tabela 4.11 verificou-se que a carga anódica na voltametria cíclica da PANI eletroquímica em HClO<sub>4</sub>/NaClO<sub>4</sub> de -0,40 a 0,90 V é muito próxima da carga anódica da voltametria cíclica em CP/LiClO<sub>4</sub> de -0,40 a 1,30 V. A semelhança entre essas cargas é um fator que nos permite estimar o recobrimento e a porcentagem de dopagem de eletrodos de PANI química. Esta estimativa foi possível fazendo ciclagens voltamétricas de PANIS químicas em CP/LiClO<sub>4</sub> 1,0M, considerando a carga anódica da voltametria como sendo a carga de dopagem para esses filmes. Relacionando-se diretamente cargas anódicas de filmes de PANI química com cargas anódicas de filmes de PANI eletroquímicas, nos quais se conhecia o grau de recobrimento e a porcentagem de dopagem.

#### 4.4.2. Medidas Espectroeletróquímicas.

O comprimento de onda escolhido para acompanhar o eletrocromismo das PANIS químicas em CP/LiClO<sub>4</sub> 1,0M, foi determinado pela análise de espectros de absorção em função dos potenciais aplicados. A figura 4.20 mostra os espectros no UV/visível e infravermelho próximo da PANI/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, registrados *in situ* a -0,4 V (polímero reduzido) e a 1,20 V (em relação a Ag)

(polímero oxidado com um máximo de dopagem).

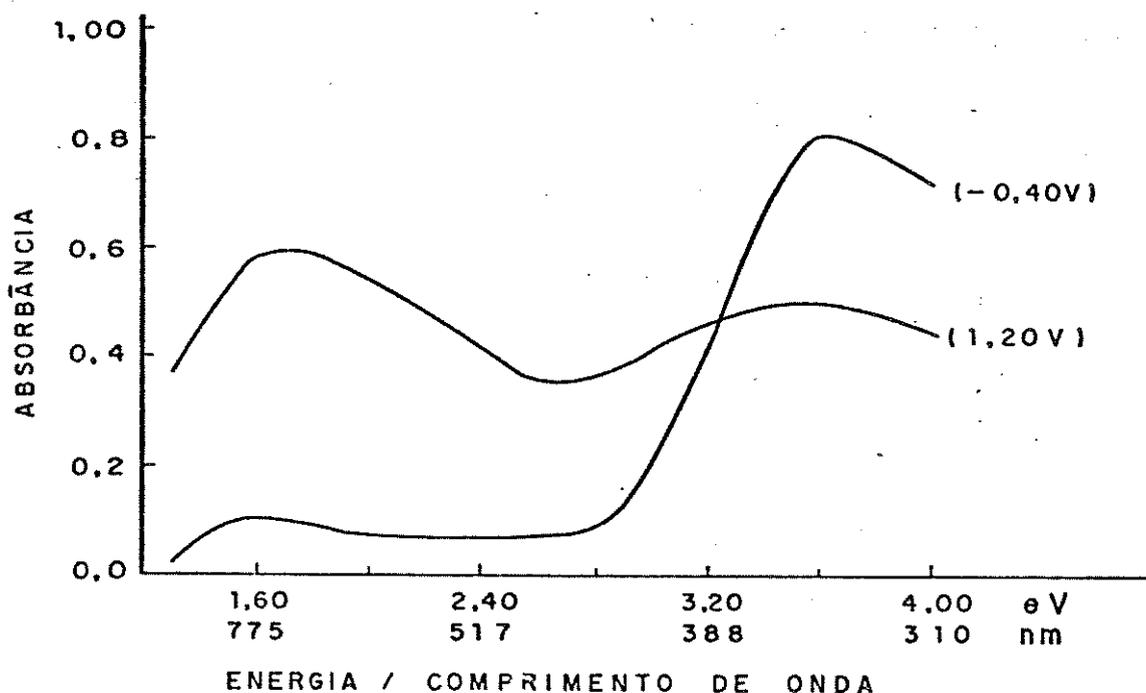


Figura 4.20 - Espectros in situ da  $\text{PANI}/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  em  $\text{CP}/\text{LiClO}_4$  1,0M, na forma reduzida (-0,40 V x Ag) e na forma oxidada (1,20 V x Ag).

Obtiveram-se também espectros eletrônicos na região do UV/visível para as PANIS químicas e eletroquímicas com diferentes níveis de dopagem, ou seja, sob os potenciais -0,40, 0,20, 0,60 e 1,20 V (em relação a Ag), (figura 4.21).

As mudanças nos espectros de absorção associadas à dopagem eletroquímica (figura 4.20) contribuem para o entendimento da estrutura eletrônica da PANI. Essas mudanças são explicadas pela teoria de bandas através da formação de estados eletrônicos intermediários na zona proibida (ou *gap*).

A grande diferença nos comprimentos de onda e nas intensidades das bandas de absorção, promove um alto contraste cromático entre as formas reduzida (isolante) e oxidada (condutora).

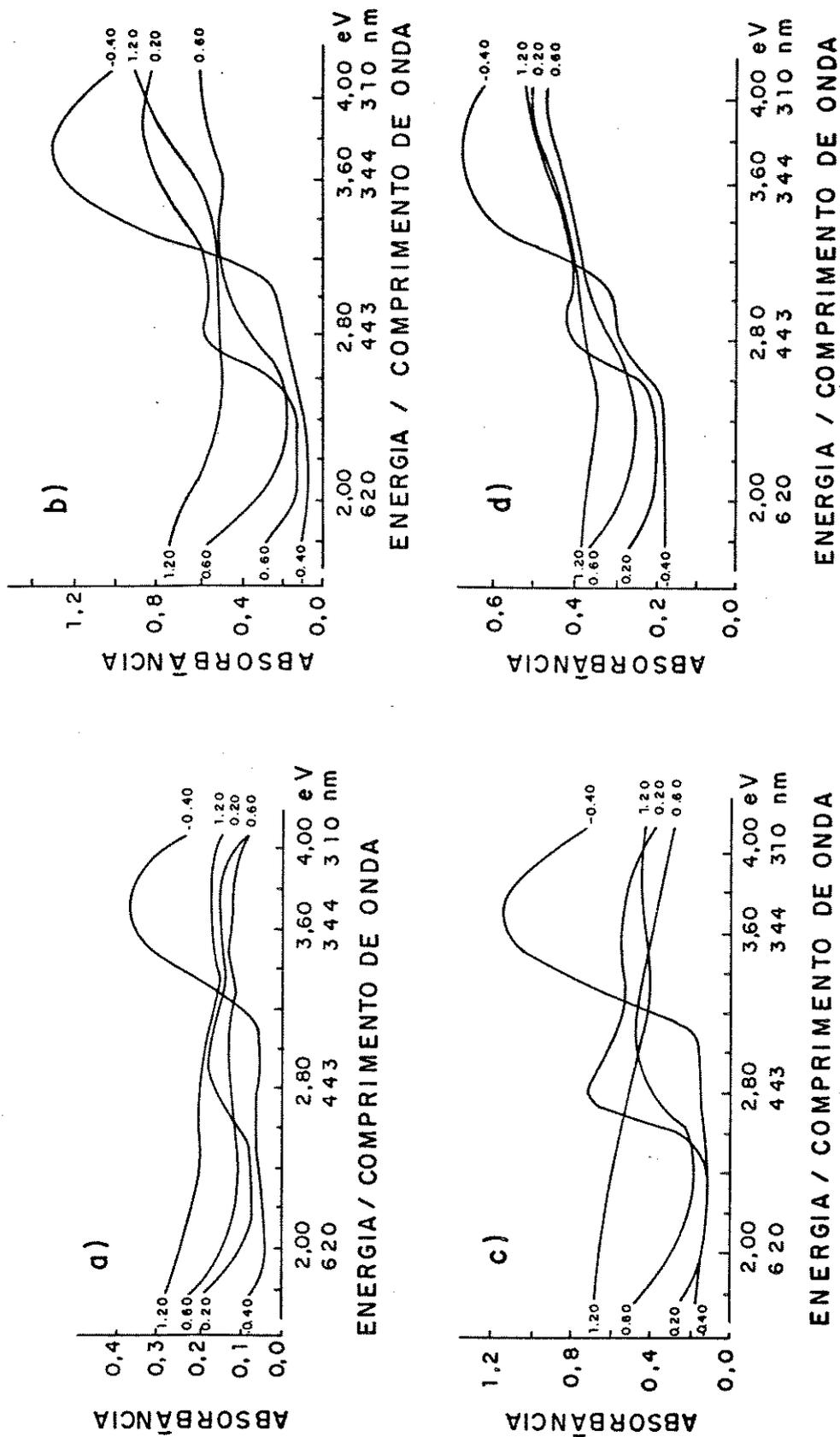


Figura 4.21 - Espectros *in Situ* no UV/visível de PANI em CP/LiClO<sub>4</sub> 1,0M com aplicação dos potenciais -0,20, 0,40, 0,60 e 1,20 V.

- a) PANI eletroquímica (R =  $1,5 \times 10^{-7}$  moles/cm<sup>2</sup>)
- b) PANI/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>8</sub> (R =  $3,2 \times 10^{-7}$  moles/cm<sup>2</sup>)
- c) PANI/KIO<sub>3</sub> (R =  $2,8 \times 10^{-7}$  moles/cm<sup>2</sup>)
- d) PANI/K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R =  $2,1 \times 10^{-7}$  moles/cm<sup>2</sup>)

A PANI no estado reduzido (-0,40 V) é um material isolante, de cor amarelo-transparente. Apresenta uma absorção em 340 nm (3,65 eV), atribuída à transição entre a banda de valência e a banda de condução, correspondendo à energia do *gap* [136]. No estado intermediário de oxidação (0,2 V), ocorre diminuição da absorção a 340 nm e o aparecimento de uma banda em 440 nm (2,8 eV). Nessa etapa acredita-se que ocorra a criação de níveis de energia dentro do *gap*. A banda a 440 nm deve-se a cátions radicais, estados polarônicos produzidos na cadeia polimérica [137]. No estado totalmente oxidado (1,20 V), o polímero torna-se azul escuro. Neste potencial diminui a absorção em 440 nm e a PANI passa a absorver mais intensamente no visível e no infravermelho próximo, com um máximo de absorção em 730 nm (1,70 eV). Provavelmente os cromóforos são anéis quinônicos formados pela combinação de cátions radicais (polarons), originando as bandas bipolarônicas, que explicam a condutividade do material na forma oxidada [4,8,137].

Ainda para selecionar o comprimento de onda, realizou-se um estudo qualitativo do comportamento voltamétrico associado à resposta óptica. Acompanhou-se a voltametria simultaneamente à resposta óptica da PANI/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, medindo-se a intensidade da luz transmitida em  $\lambda = 420$  e 580 nm (figura 4.22).

Pela análise dos gráficos %T x E (figura 4.22) e dos espectros eletrônicos, selecionou-se  $\lambda = 580$  nm para investigar o comportamento eletrocromático das PANIS. Nesse comprimento de onda existe um bom contraste cromático. Além disso, a região do visível é de maior interesse para aplicações tecnológicas.

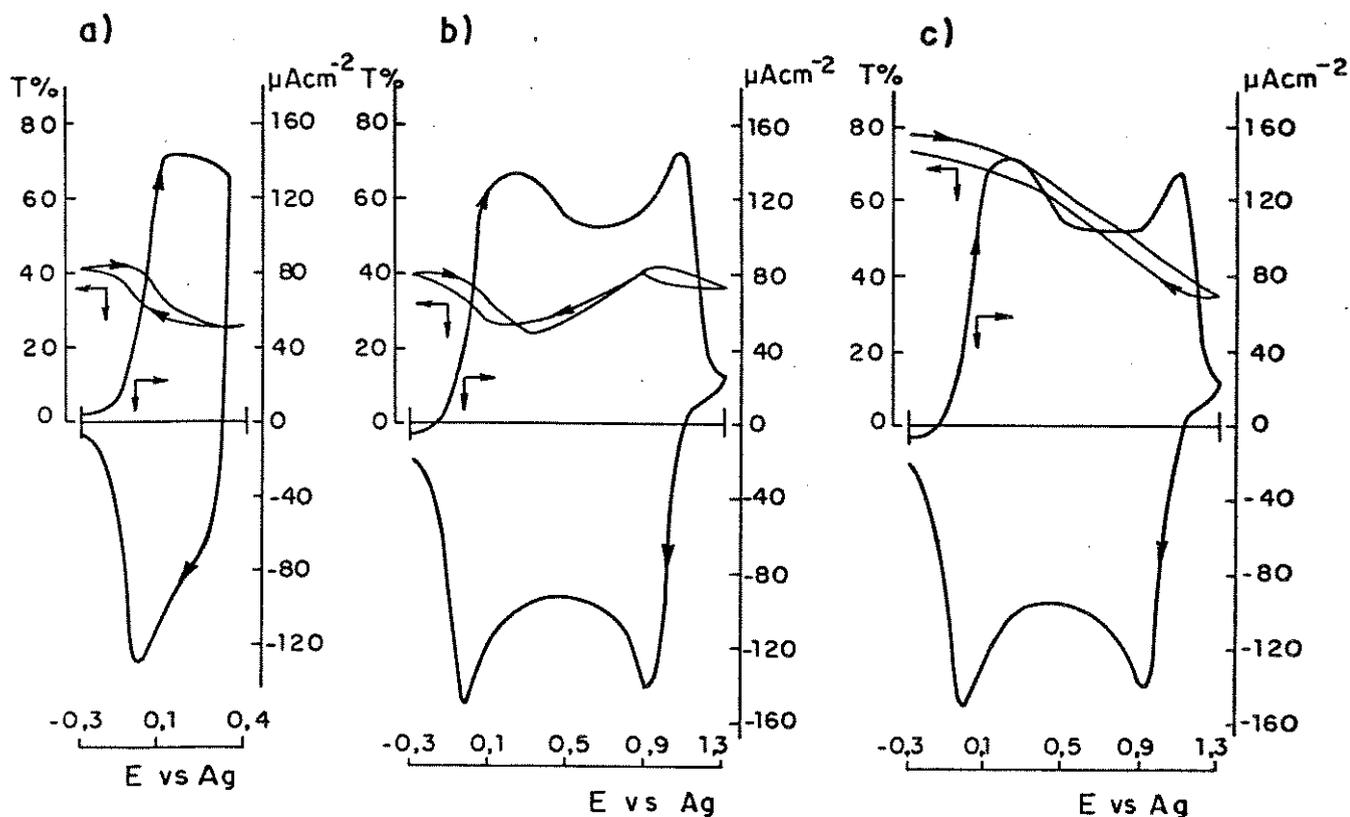


Figura 4.22 - Voltametrias cíclicas e resposta óptica (%T x E) da PANI/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em CP/LiClO<sub>4</sub>.  
 a) 420 nm      b) 420 nm      c) 580 nm

#### 4.4.3. Resposta Elétrica e Óptica.

As respostas elétricas em termos da variação da densidade de corrente ( $j$ ) em função do tempo ( $t$ ) e as respostas ópticas em termos da variação de transmitância (%T) com o tempo, foram avaliadas pela análise da quantidade de carga injetada e da (%T) em 580 nm, com a aplicação de repetidos saltos de potencial de -0,40 a 1,30 V (Ag), em intervalos de tempo de 4 e 10 segundos. As figuras 4.23, 4.24 e 4.25 apresentam a variação da corrente e da % T a 580 nm em resposta à aplicação do décimo salto de potencial. Incluem-se também os valores da de carga implicada na oxidação e na redução.

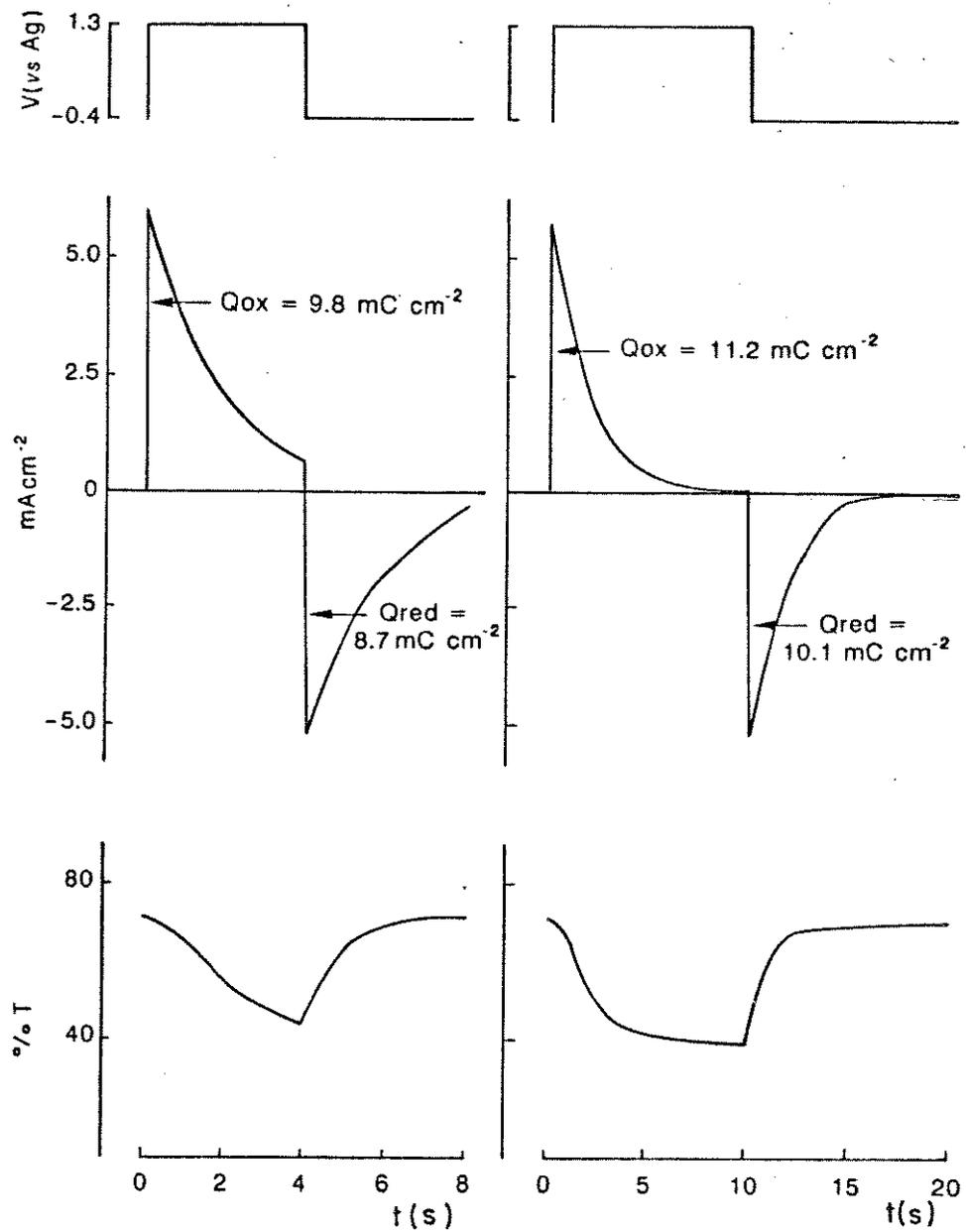


Figura 4.23 - Resposta elétrica e óptica versus tempo após a aplicação de 10 saltos de potencial para um filme de PANI/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em CP/LiClO<sub>4</sub> 1,0M (R = 2,5 x 10<sup>-4</sup> moles.cm<sup>-2</sup>).

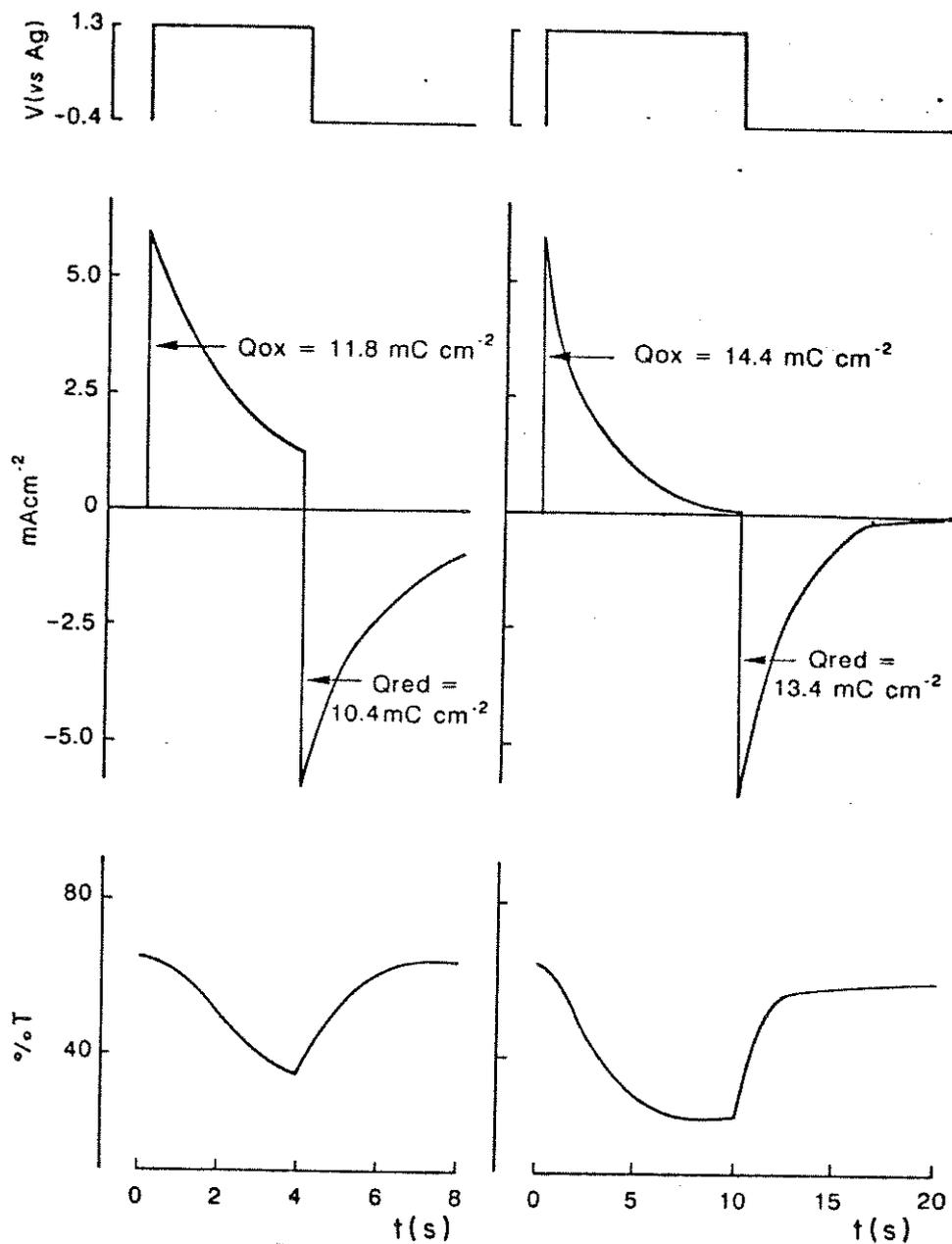


Figura 4.24 - Resposta elétrica e óptica versus tempo após a aplicação de 10 saltos de potencial para um filme de PANI/ $\text{KIO}_3$  em CP/ $\text{LiClO}_4$  1,0M ( $R = 3,1 \times 10^{-7}$  moles.  $\text{cm}^{-2}$ ).

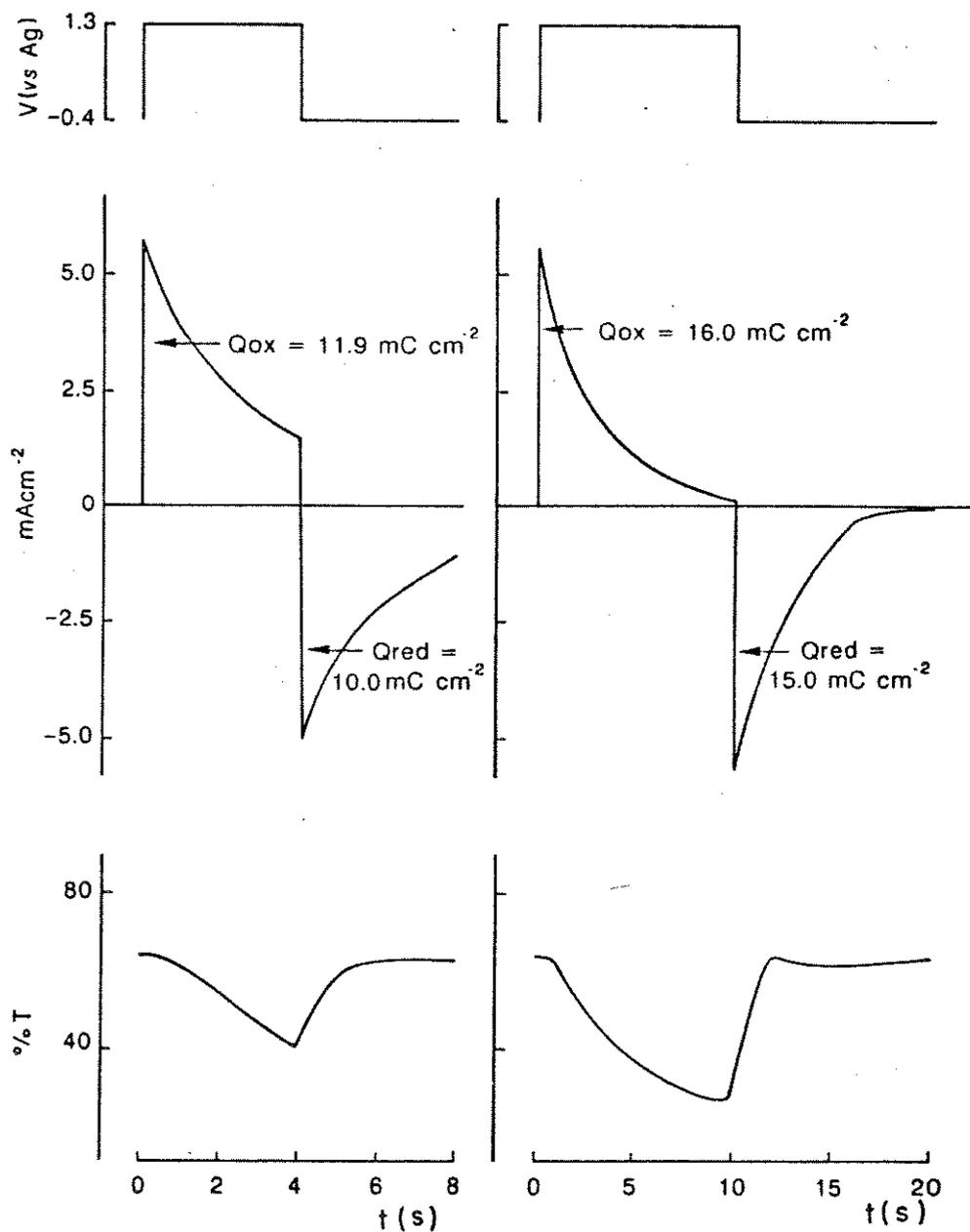


Figura 4.25 - Resposta elétrica e óptica versus tempo após a aplicação de 10 saltos de potencial para um filme de PANI/ $K_2Cr_2O_7$  em CP/LiClO<sub>4</sub> 1,0M ( $R = 3,5 \times 10^{-7}$  moles. cm<sup>-2</sup>).

A partir das figuras 4.23 - 4.25, observa-se que o processo de oxidação é um pouco mais lento que o processo de redução e que o melhor tempo de resposta é de 10 s. Neste tempo, a corrente chega a zero, tanto na oxidação como na redução, indicando que o processo redox foi completo. Obtém-se um contraste cromático bem mais acentuado, isto é, existe maior diferença na %T entre as formas reduzida e oxidada dos polímeros. Porém, foi observado experimentalmente que filmes mais espessos requerem maiores tempo de resposta.

De acordo com as tabelas 4.12 - 4.14, que retratam a evolução de repetidos saltos de potencial, observa-se que as três PANIS estudadas apresentam comportamento muito similares. Este resultado indica que o oxidante utilizado na síntese, não exerce influência sobre as propriedades eletrocromicas desses materiais.

A partir das cargas (obtidas pela integração das curvas de corrente x tempo) durante a oxidação e a redução obtém-se a eficiência coulômbica ( $\eta$ ), que é a razão entre a quantidade de carga implicada no processo de redução ( $Q_c$ ) e oxidação ( $Q_a$ ). A eficiência coulômbica é um parâmetro importante que nos dá informação sobre a reversibilidade do processo redox. Como pode ser observado nas tabelas 4.12 - 4.14, para tempo de 10 s, que foi considerado o melhor tempo de resposta,  $\eta$  é da ordem de 90% nos primeiros saltos de potencial, sofrendo uma diminuição no decorrer da ciclagem, chegando a 80% no final de  $10^4$  ciclos. Isto é, o processo redox nos polímeros torna-se menos reversível com repetidos saltos de potencial.

Tabela 4.12. - a) Evolução dos repetidos saltos de potencial para um filme de PANI/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em CP/LiClO<sub>4</sub> 1,0M.  
 $R = 2,5 \times 10^{-7}$  moles.cm<sup>-2</sup>, grau de dopagem = 46%.  
 Semi-período de 4 s.

Nº de saltos de potencial	Q <sub>a</sub> mC.cm <sup>-2</sup>	η (%)	Capacidade relativa	%T max.	%T min.	Δ Abs.
10	9,8	88		72	44	0,22
25	9,9	88		72	43	0,23
75	9,3	89	0,95	71	44	0,22
175	8,9	88	0,91	70	45	0,21
375	9,0	87	0,92	70	45	0,21
875	8,9	86	0,91	69	45	0,19
885	9,6	86	0,98	75	47	0,21
1900	9,2	86	0,94	73	47	0,19
2900	8,5	83	0,87	72	48	0,18
3900	7,9	82	0,81	72	49	0,17
3910	8,2	82	0,84	74	50	0,17
5910	5,3	75	0,54	67	56	0,08
5925	6,7	77	0,68	73	54	0,14
7925	5,4	71	0,55	73	58	0,10
9425	4,7	67	0,48	71	61	0,06
15225	4,4	63	0,41	74	64	0,06

Tabela 4.12. - b) Evolução dos repetidos saltos de potencial para um

filme de PANI/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em CP/LiClO<sub>4</sub> 1,0M.

R = 2,5 x 10<sup>-7</sup> moles.cm<sup>-2</sup>, grau de dopagem = 46%.

Semi-período de 10 s.

Nº de saltos de potencial	Q <sub>a</sub> mC.cm <sup>-2</sup>	η (%)	Capacidade relativa	%T max.	%T min.	Δ Abs.
11	11,2	90		71	39	0,26
26	11,3	89		72	39	0,27
76	11,0	90	0,98	72	39	0,27
176	11,0	90	0,98	72	40	0,26
376	11,0	91	0,98	71	40	0,25
876	10,9	89	0,97	70	40	0,25
886	10,8	90	0,96	75	43	0,25
1901	10,6	88	0,95	74	43	0,24
2901	10,3	86	0,92	73	43	0,26
3901	10,0	86	0,89	72	43	0,23
3911	9,9	87	0,88	74	44	0,23
5911	9,1	88	0,81	72	43	0,23
5926	9,2	84	0,82	74	45	0,22
7926	8,6	85	0,77	73	46	0,20
9426	7,9	84	0,70	73	47	0,19
15226	6,7	81	0,60	74	52	0,15

Tabela 4.13. - a) Evolução dos repetidos saltos de potencial para filme de PANI/KIO<sub>3</sub> em CP/LiClO<sub>4</sub> 1,0M.  
 $R = 9,2 \times 10^{-7}$  moles.cm<sup>-2</sup>, grau de dopagem = 47%.  
 Semi-período de 4 s.

Nº de saltos de potencial	Q <sub>a</sub> mC.cm <sup>-2</sup>	η (%)	Capacidade relativa	%T max.	%T min.	Δ Abs.
10	11,9	87		64	34	0,28
30	11,8	89		65	36	0,25
80	11,7	90		66	36	0,26
200	11,0	89		66	38	0,24
400	11,1	87		67	37	0,26
900	10,7	91		65	37	0,24
1910	10,4	91	0,87	63	37	0,23
4920	8,7	85	0,73	59	38	0,19
6950	7,9	82	0,66	64	42	0,19
7960	7,4	81	0,62	60	41	0,17
14050	5,1	71	0,43	54	44	0,08

Tabela 4.13. - b) Evolução dos repetidos saltos de potencial para filme de PANI/KIO<sub>3</sub> em CP/LiClO<sub>4</sub> 1,0M.  
 $R = 3,2 \times 10^{-7}$  moles.cm<sup>-2</sup>, grau de dopagem = 47%.  
 Semi-período de 10 s.

Nº de saltos de potencial	Q <sub>a</sub> mC.cm <sup>-2</sup>	$\eta$ (%)	Capacidade relativa	%T max.	%T min.	$\Delta$ Abs.
11	14,4	92		64	24	0,43
31	14,3	94		65	25	0,41
81	14,2	94		66	25	0,42
201	13,2	97		68	28	0,38
401	13,4	97		68	27	0,40
901	13,1	97		65	28	0,36
1911	12,6	97	0,88	65	29	0,35
4921	11,3	89	0,78	64	34	0,28
6951	10,5	89	0,73	64	36	0,25
7961	10,2	88	0,71	60	36	0,25
14051	8,2	82	0,57	54	39	0,19

Tabela 4.14. - a) Evolução dos repetidos saltos de potencial para um filme de PANI/ $K_2Cr_2O_7$  em CP/ $LiClO_4$  1,0M.  
 $R = 2,5 \times 10^{-7}$  moles. $cm^{-2}$ , grau de dopagem = 47%.  
 Semi-período de 4 s.

Nº de saltos de potencial	$Q_a$ mC. $cm^{-2}$	$\eta$ (%)	Capacidade relativa	%T max.	%T min.	$\Delta$ Abs.
15	11,9	84		64	40	0,21
30	11,9	84	0,99	65	42	0,19
80	11,9	84	1,00	68	42	0,21
180	11,9	84	1,00	72	44	0,22
390	11,8	84	0,99	74	45	0,22
890	11,1	83	0,93	71	44	0,21
900	11,0	83	0,92	75	48	0,20
2900	9,7	84	0,82	72	48	0,18
2920	10,2	84	0,86	78	50	0,19
4920	8,7	82	0,73	73	50	0,17
6930	8,4	82	0,69	72	50	0,16
7130	8,4	82	0,70	73	51	0,15
12090	7,0	79	0,59	73	56	0,11

Tabela 4.14. b) Evolução dos repetidos saltos de potencial para um filme de PANI/ $K_2Cr_2O_7$  em CP/ $LiClO_4$  1,0M.  
 $R = 2,5 \times 10^{-7}$  moles. $cm^{-2}$ , grau de dopagem = 47%.  
 Semi-período de 10 s.

Nº de saltos de potencial	$Q_a$ $mC.cm^{-2}$	$\eta$ (%)	Capacidade relativa	%T max.	%T min.	$\Delta$ Abs.
16	16,0	94		64	27	0,38
31	16,2	94		65	27	0,38
81	16,3	93		68	28	0,36
181	16,5	93		73	29	0,40
391	16,5	92		74	31	0,38
891	15,8	91	0,99	72	32	0,35
901	15,4	90	0,97	75	34	0,35
2901	14,2	88	0,89	74	37	0,30
2921	14,6	87	0,91	77	38	0,31
4921	13,0	87	0,82	75	41	0,27
6931	12,4	86	0,78	76	44	0,32
7131	12,4	86	0,78	75	44	0,24
12091	10,3	83	0,64	74	50	0,17

Avaliou-se também a eficiência de coloração (EC), que é definida como a razão entre a variação de absorbância e a carga injetada na oxidação durante os saltos de potencial ( $\Delta A/Q_{ox}$ ). A eficiência de coloração para as PANIS foi encontrada através da inclinação das retas  $\Delta A \times Q_{ox}$ , conforme os dados tabelados para tempos de 10 s. Os valores obtidos variaram de 24,0 a 30,0  $cm^2.C^{-1}$ , que são muito próximos dos resultados relatados por Asaoka para uma PANI sintetizada eletroquimicamente [110]. Um dos polímeros condutores que apresenta a melhor EC é o poli(3-metil-tiofeno). Mastragostino e cols. [103] encontraram para esse polímero uma EC em 530 nm de 240  $cm^2.C^{-1}$  superando vários óxidos inorgânicos [138].

Para avaliar as propriedades eletroativas e a aderência dos polímeros no eletrodo, realizaram-se voltametrias cíclicas.

periodicamente, entre os repetidos saltos de potencial. Como todas as PANIS se comportaram de forma muito semelhante, apresentaremos, somente os voltamogramas obtidos para a PANI/KIO<sub>3</sub> (figura 4.26). Comparando-se esses voltamogramas, observa-se que a aderência do polímero continua boa, mesmo após elevado número de ciclos de potencial. Porém, o polímero perde um pouco da sua eletroatividade com a ciclagem. Isto pode ser observado pela modificação dos voltamogramas, e também pela diminuição da carga de oxidação e da eficiência coulômbica depois de  $1,4 \times 10^4$  ciclos. Nesta observa-se que o polímero perdeu cerca de 43% de sua carga inicial e 10% da sua eficiência coulômbica com relação aos primeiros ciclos (legenda figura 4.26).

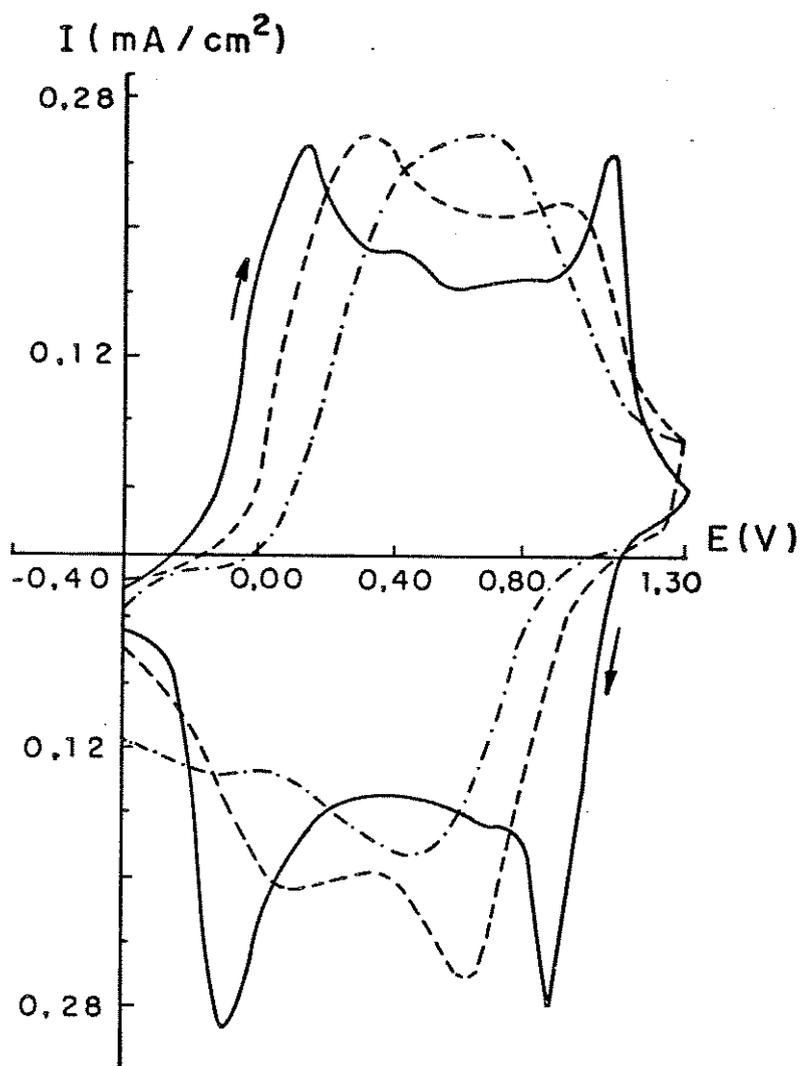


Figura 4.26 - Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de PANI/ $\text{KIO}_3$  ( $R = 3,2 \times 10^{-7}$  moles. $\text{cm}^{-2}$ ), de -0,40 a 1,30 V (Ag) em CP/ $\text{LiClO}_4$  ( $v = 10$  mV/s).

— antes da aplicação de saltos de potencial

$$Q_a = 14,4 \text{ mC. cm}^{-2}, \quad \eta = 0,92$$

--- depois de  $4,9 \times 10^3$  saltos de potencial

$$Q_a = 11,4 \text{ mC. cm}^{-2}, \quad \eta = 0,90$$

- - - após  $1,4 \times 10^4$  saltos de potencial

$$Q_a = 8,2 \text{ mC. cm}^{-2}, \quad \eta = 0,82$$

O efeito de repetidos saltos de potencial na resposta óptica das PANIS químicas, pode ser visto na figura 4.27. Nesta é observado que, com o aumento do  $n^{\circ}$  de ciclos de coloração/descoloração, aumenta a % de transmitância do material no estado oxidado ( $t=10s$ ). O que significa uma diminuição na intensidade da cor (clareamento do polímero). Este comportamento pode ser atribuído a perda de capacidade da PANI quando submetida a alto potencial [87].

Já no estado reduzido ( $t=0s$ ), ocorre um pequeno aumento na % T com a ciclagem, o polímero não se descolore totalmente, vai sobrando uma carga residual, como nos indica a eficiência coulômbica (tabelas 4.12 - 4.14). A soma destes dois efeitos acarreta a diminuição do contraste cromático ( $\Delta T$ ) com o aumento do  $n^{\circ}$  de ciclos.

A estabilidade à ciclagem foi acompanhada até 1,2 a 1,5 x 10<sup>4</sup> saltos de potencial. Até esse número de ciclos aplicados a estabilidade dos polímeros foi bastante satisfatória, considerando que a queda de reversibilidade foi só de 10%, que a eficiência de coloração foi praticamente mantida no final de 10<sup>4</sup> ciclos e que o material ainda mantém 60% de sua capacidade relativa. Embora uma pequena modificação no material seja observada com relação a sua eletroatividade. Porém, deve ser ressaltado que a estabilidade dos polímeros condutores depende fortemente do potencial aplicado [105]. Nesse estudo, as PANIS foram submetidas a saltos de potencial de -0,40 a 1,30 V, objetivando um maior contraste cromático. Portanto, maiores estabilidades poderiam ter sido encontradas para esses polímeros, se fosse reduzida a faixa de potencial, principalmente submetendo a potenciais de oxidação mais baixos.

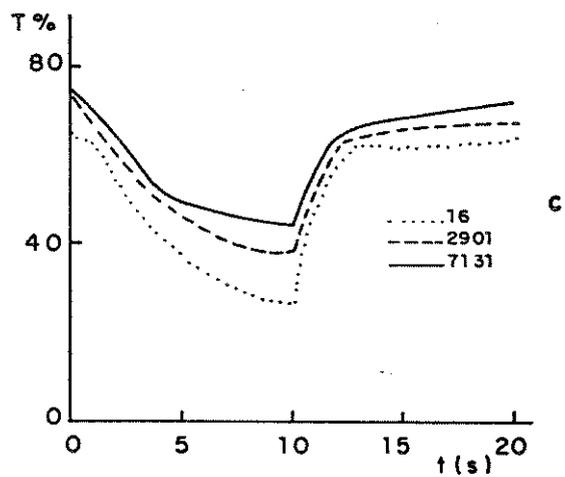
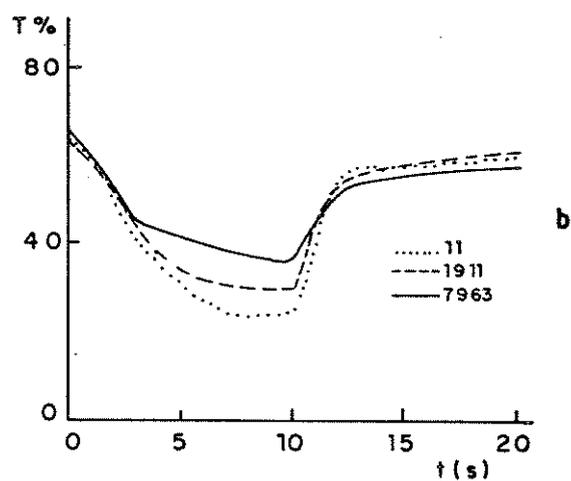
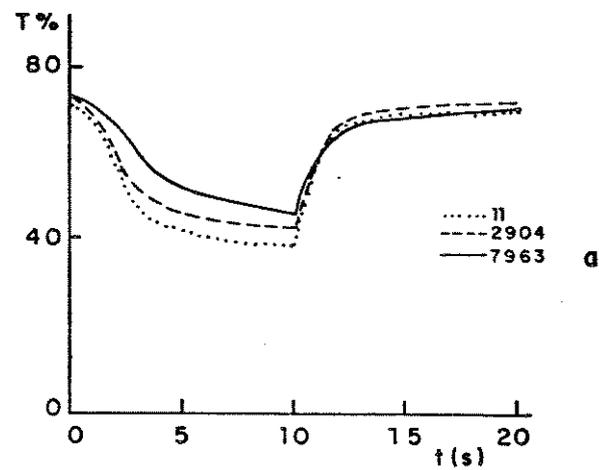


Figura 4.27 - Efeito de repetidos saltos de potencial em filmes de PANI em CP/LiClO<sub>4</sub> 1,0M.

- a) PANI/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (R = 2,5 × 10<sup>-7</sup> moles. cm<sup>-2</sup>)
- b) PANI/KIO<sub>3</sub> (R = 3,2 × 10<sup>-7</sup> moles. cm<sup>-2</sup>)
- c) PANI/K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R = 3,5 × 10<sup>-7</sup> moles. cm<sup>-2</sup>)

#### 4.4.4. Memória óptica.

A memória óptica das três PANIS no estado oxidado (1,20 V x Ag), (Ag), foi avaliada acompanhando-se simultaneamente a variação de absorvância em 580 nm e o potencial de equilíbrio em circuito aberto. Os resultados para os três polímeros foram bastante semelhantes. Para simplificar, citaremos apenas o resultado encontrado para a PANI/K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (figura 4.28 e tabela 4.15).

Tabela 4.12 - Variação da absorvância em função do tempo em filme de PANI/K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> na forma oxidada em circuito aberto.

t (min.)	% T	A
0*	43	0,37
0	45	0,35
60	47	0,34
120	49	0,32
990	57	0,27

\* Em circuito fechado, 1,20 V (Ag).

A diferença na transmitância em 120 min. de circuito aberto foi de 4% (tabela 4.15), e a eficiência coulômbica após 990 min. foi de 58%. Pelos resultados encontrados, pode-se dizer que as PANIS possuem boa memória óptica. Ocorre uma lenta desdopagem sem degradação irreversível do material.

A investigação da memória óptica no estado reduzido foi realizada para a PANI/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Essa investigação foi acompanhada por espectroscopia na região do visível, sob a aplicação de -0,4 V. A seguir, foram obtidos espectros após 90, 210 e 900 min. em circuito aberto. Através desses espectros, observou-se que a variação da absorvância na região de 580 nm foi mínima, mesmo depois de 900 min. de circuito aberto. Esse comportamento indica que o polímero é estável na forma reduzida com relação à sua coloração. No entanto, a absorção em 440 nm

referente ao cátion radical polimérico, foi observada no espectro já depois de 90 min. em circuito aberto. Porém, essa absorção permaneceu quase inalterada para maiores tempos em circuito aberto. Isso significa que o polímero sofre uma pequena oxidação nas primeiras horas em circuito aberto, tornando-se, depois, estável. Por esse motivo, o estudo da PANI na forma reduzida deve ser feito em cela bem fechada e com eletrólito muito bem degaseado.

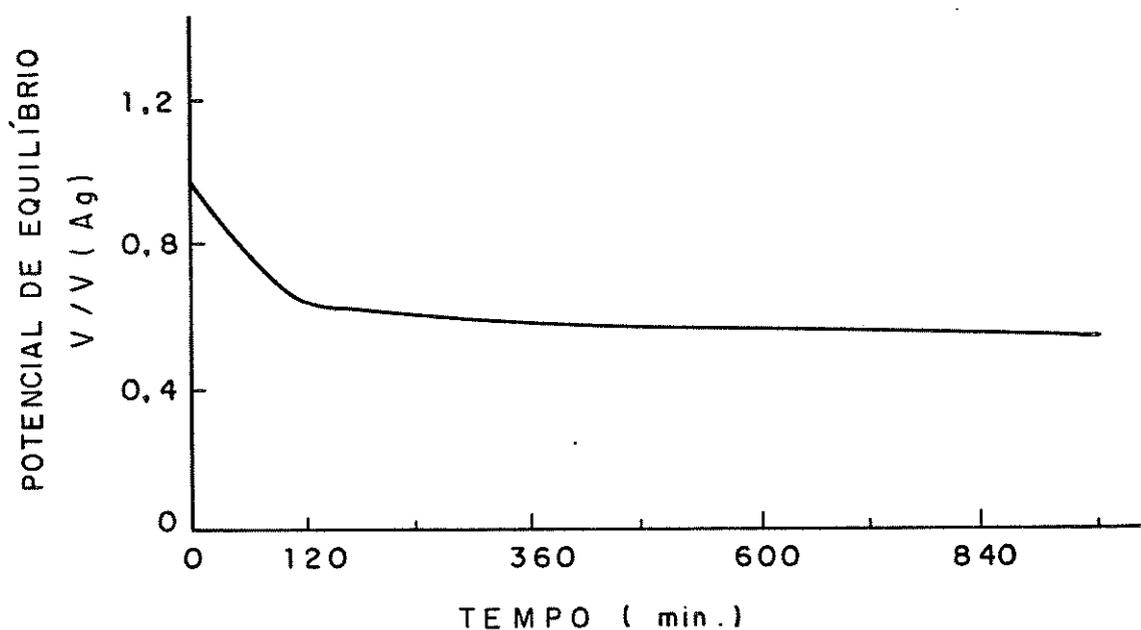


Figura 4.28 - Estabilidade da forma oxidada de um filme de PANI/ $K_2Cr_2O_7$  em circuito aberto em CP/ $LiClO_4$  1,0 M. Carga de oxidação = 9,9 mC. cm.<sup>-2</sup>  $R = 2,3 \times 10^{-7}$  moles. cm.<sup>-2</sup>.

**CAPÍTULO. V**  
**CONCLUSÃO**

## V. CONCLUSÃO.

Os resultados encontrados neste trabalho demonstraram que a PANI obtida por via química pode apresentar boa condutividade elétrica ( $20 \text{ S.cm}^{-1}$ ) e ser obtida com alto rendimento (80%).

Com relação ao comportamento eletroquímico, os experimentos de voltametria cíclica revelaram que:

- A PANI química apresenta propriedades eletroquímicas similares à PANI sintetizada eletroquimicamente.
- As três PANIS estudadas apresentam o mesmo comportamento eletroquímico, indicando que o oxidante utilizado na síntese não exerce qualquer influência sobre as propriedades eletroativas destes materiais.
- O comportamento redox da PANI sofre influência da natureza do ânion do eletrólito.

O estudo das propriedades eletrocromáticas de filmes de PANI química, por cronoamperometria associada à espectroscopia óptica, mostrou que:

- No eletrólito estudado (CP/LiClO<sub>4</sub> 1M), a PANI apresenta bom contraste cromático, boa eficiência de coloração, boa estabilidade a repetidos saltos de potencial (coloração/descoloração) e memória óptica razoável.
- Para os filmes com as espessuras estudadas o tempo de resposta foi de 10s para tal contraste. Embora este tempo de resposta não esteja dentro dos requisitos recomendados para aplicações em dispositivos (abaixo de 100 ms) [104], pode ser considerado razoavelmente curto, pelo menos para alguns tipos de aplicações.

Com base nas propriedades eletrocromáticas conferidas às PANIS químicas estudadas, podemos concluir que a PANI química pode ser considerada como um material promissor para aplicação em dispositivos eletrocromáticos.

Concluimos também que o método utilizado neste trabalho para a preparação dos filmes de PANI química, trata-se de um método simples e barato, além de fornecer um recobrimento estável e com boas propriedades eletrocromáticas.

## APÊNDICES

APÊNDICES.

Apêndice A – Voltametria Cíclica.

Voltametria cíclica é uma das técnicas mais empregadas para estudar o comportamento redox de polímeros eletroativos. Na voltametria cíclica, o potencial do eletrodo de trabalho é controlado em relação ao eletrodo de referência por um ajuste automático do fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A técnica consiste em varrer linearmente o potencial do eletrodo de trabalho com o tempo, de um potencial inicial ( $E_i$ ), até um potencial final ( $E_f$ ). Neste ponto, o sentido da varredura é invertido retornando ao potencial  $E_i$  [139-144]. Tem-se então a produção de um sinal de potencial triangular, figura A-1. A resposta do sistema, em corrente, é monitorada e registrada em função do potencial aplicado, figura A-2.

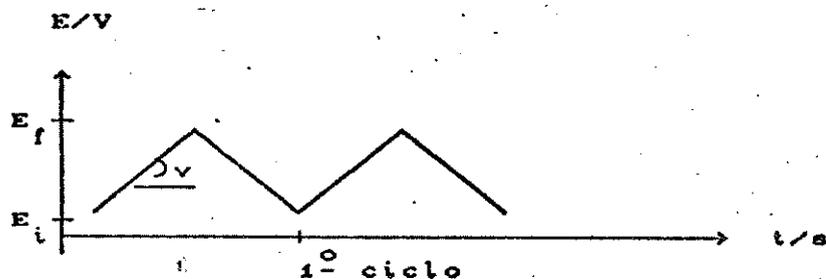


Figura A-1: Forma de onda triangular de potencial,  $v$  = velocidade de varredura [140].

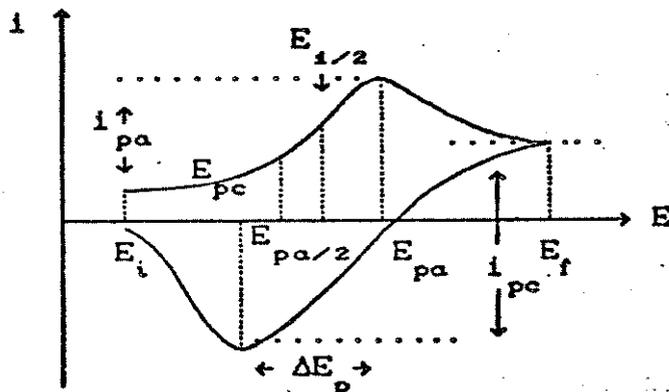


Figura A-2: Resposta de um sistema eletroquímico a um sinal triangular (voltamograma cíclico).

A instrumentação requerida para a realização de experimentos de voltametria cíclica [140] trata-se basicamente de uma cela de três eletrodos, um potenciostato, um gerador de ondas de potencial triangulares, um conversor de corrente para potencial, um registrador XY ou um osciloscópio, figura A-3. Em nosso laboratório foi construída uma interface analógico-digital [115] que, acoplada a um micro-computador, substitui o gerador de sinais, o conversor de corrente para potencial e o registrador XY.

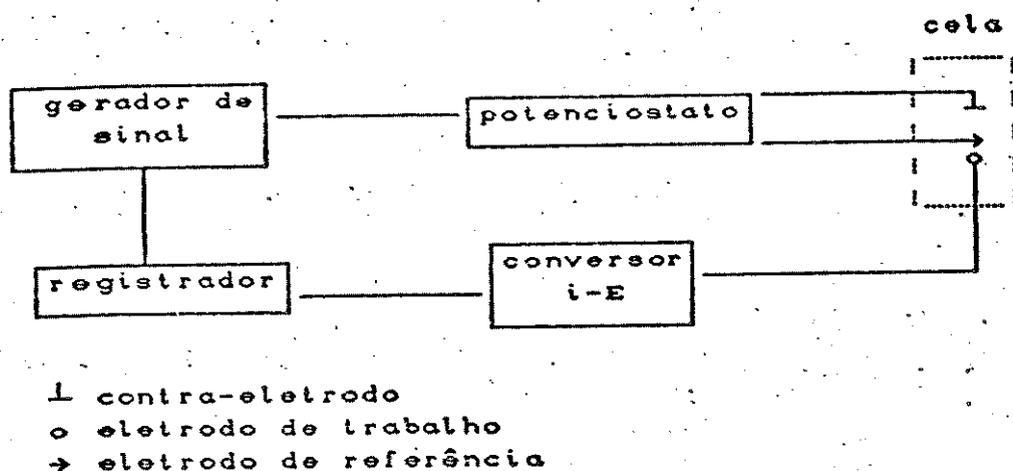


Figura A-3: Instrumentação necessária para a realização de medidas voltamétricas. [140]

A partir do voltamograma cíclico (figura A-2) pode-se obter diretamente os seguintes parâmetros:

$E_{pa}$  = potencial de pico anódico,

$E_{pc}$  = potencial de pico catódico,

$i_{pa}$  = corrente de pico anódico,

$i_{pc}$  = corrente de pico catódico,

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ,

$E_{1/2}$  = potencial de meia-onda,

$E_{pa/2}$  = potencial de meio pico anódico,

$E_{pc/2}$  = potencial de meio pico catódico.

$E^0$  = potencial de equilíbrio da reação.

O formato e a intensidade do voltamograma podem fornecer informações qualitativas. Picos redox bem definidos e altas correntes de pico indicam que o material mostra boa eletroatividade. Dentro de condições favoráveis, os parâmetros voltamétricos também podem proporcionar informações quantitativas, por exemplo potencial de equilíbrio da reação ( $E_0$ ), constante de velocidade, etc.

### Apêndice B - Cronoamperometria.

Esta é uma técnica eletroquímica em que é aplicado um salto duplo de potencial ao eletrodo de trabalho, registrando a corrente do sistema em função do tempo. O salto de potencial dá um sinal em forma de onda quadrada pela variação instantânea de um potencial inicial  $E_i$ , a um potencial final  $E_f$ . Sendo que, em cada um desses potenciais vai existir somente uma espécie oxidada ou reduzida. Na figura B-1, tem-se a forma do sinal de excitação e a resposta do sistema a essa excitação ( $i \times t$ ).

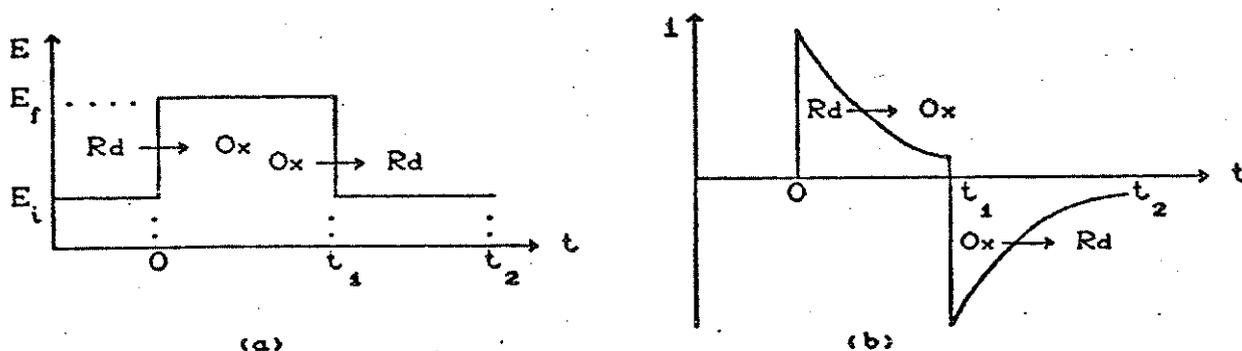


Figura B-1: Cronoamperometria - salto duplo de potencial.

a) forma de onda típica,

b) resposta em corrente. [142]

Nesta técnica é muito importante a escolha da faixa de potencial. Ou seja, o potencial inicial tem que ser

suficientemente catódico de forma que não aconteça nenhuma reação e que existam no eletrodo apenas espécies reduzidas. Já o potencial final deve ser suficientemente anódico para que a reação seja máxima e limitada pela difusão das espécies reduzidas [142,144].

A técnica cronoamperométrica, associada a medidas de transmitância, tem sido bastante aplicada em estudos de materiais eletrocromicos.

**CAPÍTULO. VI**  
**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [11] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, e A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 578.
- [12] D.O. Cowan e F.M. Weygue, *Chem. Eng. News*, 64 (1986) 29.
- [13] J.L. Brédas e G.B. Street, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 309.
- [14] J.L. Brédas, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 18 (1985) 49.
- [15] C.P. Melo, *Ciência Hoje*, 6 (1987) 40.
- [16] W.W. Focke, *Tese de Doutorado*, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 1987.
- [17] J. Yue e A.J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2800.
- [18] T. Ohsawa, T. Kabata e O. Kimura, *Synth. Met.*, 29 (1989) E 203.
- [19] D.S. Galvão, D.A. dos Santos, B. Laks, C.P. de Melo e M.J. Caldas, *Phys. Rev. Lett.*, 63 (1989) 786.
- [10] R.R. Chance, D.S. Boudreaux, J. F. Wolf, L.W. Shacklette, R. Silbey, B. Themans, J.M. André e J.L. Brédas, *Synth. Met.*, 15 (1986) 105.
- [11] S. Stafström, J.L. Brédas, *Synth. Met.*, 14 (1986) 297.
- [12] A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Proc. Eur. Phys. Soc. Ind. Workshop Sci. e Appl. of Conducting Polymers Lofthus*, W.R. Salaneck e D.T. Clark editores IOP Publishing (1990), Noruega.

- [13] A. Andreatta, Y. Cao, J.C. Chiang, A.J. Heeger e P. Smith, *Synth. Met.*, 26 (1988) 383.
- [14] J.-P. Travers, F. Genoud, C. Menardo e M. Nechtschein, *Synth. Met.*, 35 (1990) 159.
- [15] J.C. Chiang e A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 13 (1986) 193.
- [16] E.M. Genies, A.A. Syed e C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 181
- [17] T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 419 - 423.
- [18] C.D. Batich, H.A. Laitinen e H.C. Zhou, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 883.
- [19] R. Jiang e S. Dong, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 85 (1989) 1585
- [20] R. Jiang e S. Dong, *Synth. Met.*, 24 (1988) 255.
- [21] S. Chão e M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6627.
- [22] E. W. Paul, A.J. Ricco e M.S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 1441
- [23] N.L.D. Somasiri e A.G. MacDiarmid, *J. Appl. Electrochem.*, 18 (1988) 92.
- [24] A.G. MacDiarmid, L.S. Yang, W.S. Huang e B. D. Humphrey, *Synth. Met.*, 18 (1987) 393.
- [25] *J. Power Sources*, 20 (1987) 249.

- [26] T. Osaka, S. Ogano, K. Naoi e N. Oyama, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 306.
- [27] A.F. Diaz e J.A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 111.
- [28] N. Oyama, K. Kirabayashi e T. Ohsaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 2071
- [29] M. Fabrizio, G. Mengoli, M.M. Musiani e F. Paolucci, *J. Electroanal. Chem.*, 300 (1991) 23.
- [30] A. Kitani, J. Yano e K. Sasaki, *J. Electroanal. Chem.*, 209 (1986) 227.
- [31] M. Habib e S.P. Maheswari, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 1050
- [32] M. Akhtar, H.A. Weaklien, R.M. Paiste e K. Gauchan, *Synth. Met.*, 26 (1988) 203.
- [33] S.P. Armes, M. Aldissi, S. Agnew e S. Gottesfeld, *Langmuir* 6 (1990) 1745.
- [34] S. Li, Y. Cao e Z. Xue, *Synth. Met.*, 20 (1987) 141.
- [35] R.L. Clark e S.C. Yang, *Synth. Met.*, 29 (1989) E-337.
- [36] D. Macinnes JR e B.L. Funt, *Synth. Met.*, 25 (1988) 235.
- [37] S. Cattarin, L. Doubova, G. Mengoli e G. Zotti, *Electrochim. Acta.*, 33 (1988) 1084.
- [38] W.S. Huang, B.D. Humphrey e A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 82 (1986) 2385.

- [39] H. S. O. Chan e P. K. H. Ho, *Synth. Met.*, 35 (1990) 333.
- [41] E. L. Tassi e M.-A. De Paoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 155
- [42] M.-A. De Paoli, E. R. Duek e M. A. Rodrigues, *Synth. Met.*, 41 (1991) 973.
- [43] H. Letheby, *J. Chem. Soc.*, 224 (1862) 161.
- [44] F. Goppelsroeder, *Compt. Rend.*, 82 (1876) 228.
- [45] R. De Surville, M. Josefowicz, L. T. Yu, J. Perichon e R. Buvet, *Electrochim. Acta*, 13 (1968) 1451.
- [46] N. Mermilliod, J. Tanguy, M. Hoclet e A. A. Syed, *Synth. Met.*, 18 (1987) 359.
- [47] A. Pron, F. Genoud, C. Menardo e M. Nechtschein, *Synth. Met.*, 24 (1988) 193.
- [48] G. Zotti e G. Schiavon, *Synth. Met.*, 30 (1980) 151.
- [49] T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 281.
- [50] E. M. Genies e C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1985) 109.
- [51] E. M. Genies e C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, 200 (1986) 127.
- [52] N. Oyama e T. Ohasaka, *Synth. Met.*, 18 (1987) 375.
- [53] G. Zotti, C. Cattarin e N. Comisso, *J. Electroanal. Chem.*, 235 (1987) 259.

- [54] P. Nunziante e G. Pistoia, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 223.
- [55] A. Kitani, M. Kaya, J. Yano, K. Yoshikawa e K. Sasaki, *Synth. Met.*, 18 (1987) 341.
- [56] K. Sasaki, M. Kaya, J. Yano, A. Kitani e A. Kunai, *J. Electroanal. Chem.*, 215 (1986) 401.
- [57] B. Wang, J. Tang e F. Wang, *Synth. Met.*, 18 (1987) 323.
- [58] A. Kitani, J. Izumi, J. Yano, Y. Hiromoto e K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 2254.
- [59] B. Wang, J. Tang e F. Wang, *Synth. Met.*, 13 (1986) 329.
- [60] T. Osaka, S. Ogano, K. Naoi, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 540.
- [61] D.E. Stilwell e S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2254.
- [62] E.M. Genies, M. Lapkowski e C. Tsintavis, *New J. Chem.*, 12 (1988) 181.
- [63] A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88 (1989) 1.
- [64] E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski e C. Tsintavis, *Synth. Met.*, 36 (1990) 139.
- [65] S.P. Armes e J.F. Miller, *Synth. Met.*, 22 (1988) 385.

- [66] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, W.S. Huang, S-L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Wu e S.I. Yaniger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 173.
- [67] Y. Cao, A. Andreatta, A.J. Heeger e P. Smith, *Polymer*, 30 (1989) 2305.
- [68] R. Hernandez, A.F. Diaz, R.J. Waltman e J. Bargon, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 333.
- [69] D.M. Mohilner, R.N. Adams e W.J. Argersinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3618.
- [70] J. Bacon e R.N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6596.
- [71] A. Volkov, G. Tourillon, P.-C. Lacaze e J.-E. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, 115 (1980) 279.
- [72] T. Ohsaka, Y. Ohnuki e N. Oyama, *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 399.
- [73] R.L. Hand e R.F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 1059.
- [74] R.L. Hand e R.F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 850.
- [75] A.F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G.P. Gardini e J.B. Torrance, *J. Electroanal. Chem.*, 121 (1981) 355.
- [76] M. Breintenbach e K.H. Hecker, *J. Electroanal. Chem.*, 29 (1971) 309.
- [77] M. Breintenbach e K.H. Hecker, *J. Electroanal. Chem.*, 43 (1973) 267.

- [78] E.M. Genies e M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987) 189.
- [79] J. Heinze, M. Dietrich e J. Mortensen, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 8 (1987) 73.
- [80] Orata e D.A. Buttry, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3574.
- [81] E.M. Genies e M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 220 (1987) 67.
- [82] G. Inzelt e G. Horány, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 27.
- [83] E.M. Genies e M. Lapkowski, *Synth. Met.*, 24 (1988) 61.
- [84] M. Lapkowski e E.M. Genies, *J. Electroanal. Chem.*, 284 (1990) 127.
- [85] M.A. Rodrigues e M.A. De Paoli, *Synth. Met.*, 41-43 (1991) 2957.
- [86] J.C. Lacroix e A.F. Diaz, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 1457
- [87] A. Kabumoto, K. Shinozaki, K. Watanabe e N. Nishikawa, *Synth. Met.*, 26 (1988) 349
- [88] A. Watanabe, K. Mori, M. Mikuni e Y. Nakamura, *Macromolecules*, 22 (1989) 3323.
- [89] K. Okabayashi, S.-aki Hyodo, K. Abe e T. Yoshida, *Denki Kagaku*, 57 (1989) 697.

- [90] P.M. McManus, R.J. Cushman e S.C. Yang, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 745.
- [91] G. E. Wnek, *Synth. Met.*, **15** (1986) 213.
- [92] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang e A.F. Richter, *Synth. Met.*, **18** (1987) 285.
- [93] P.M. McManus, S.C. Yang e R.J. Cushman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1985) 1556.
- [94] S.H. Glarum e J.H. Marshall, *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 6076.
- [95] M. Bartonek, N.S. Sariciftci e H. Kuzmany, *Synth. Met.*, **36** (1990) 83.
- [96] M. Lapkowski, *Synth. Met.*, **35** (1990) 183.
- [97] A.J. Epstein, J.M. Ginder, F. Zuo, H.S. Woo, D.B. Tanner, A.F. Richter, M. Angelopoulos, W.-S. Huang e A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **21** (1987) 63.
- [98] K. Mizoguchi, M. Nechtschein, J.-P. Travers e C. Menardo, *Phys. Rev. Lett.*, **63** (1989) 66.
- [99] B. Scrosati, *Prog. Solid St. Chem.*, **18** (1988) 1.
- [100] R.J. Cushman, P.M. McManus e S. C. Yang, *J. Electroanal. Chem.*, **219** (1986) 335.
- [101] S.C. Yang, R.J. Cushman e D. Zhang, *Synth. Met.*, **29** (1989) E 401.

- [102] A. Corradini, A. M. Marinangeli, M. Mastragostino e B. Scrosati, *Solid State Ionics* 28-30 (1988) 1738.
- [103] M. Mastragostino, A.M. Marinangeli, A. Corradini e S. Giacobbe, *Synth. Met.*, 28 (1989) C 501.
- [104] H. Yashima, M. Kobayashi, K.-B. Lee, D. Chung, A.J. Heeger e F. Wudl, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 46.
- [105] R.B. Bjorklund e I. Lundström, *J. Electr. Mater.*, 14 (1985) 39.
- [106] J.C. Lacroix, K.K. Kanazawa e A. Diaz, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 1308.
- [107] J.-W. Chevalier, J.-Yves Bergeron e L.h. Dao, *Polym. Commun.*, 30 (1989) 308.
- [108] M. Kalaji, L.M. Peter, L.M. Abrantes e J.C. Mesquita, *J. Electroanal. Chem.*, 274 (1989) 289.
- [109] Y. Li, B. Yan, Y. Cao e R. Qian, *Synth. Met.*, (1989) 79
- [110] T. Asaoka, K. Okabayashi, K. Abe e T. Yoshida, *Atti ISE - Kyoto*, 1989 (19-03-06-6).
- [111] M. Angelepoulos, G.E. Asturias, S.P. Erner, A. Ray, E.m. Scherr, A.G. MacDiarmid, M. Akhtar, Z. Kiss e A. J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 160 (1988) 151.
- [112] Y. Wei e K.F. Hsueh, *J. Polym. Science, Part A, Polym. Chem.*, 27 (1989) 4351.

- [113] H.S.O. Chan, M.Y.B. Teo, E. Khor e C.N. Lim, *J. Thermal Analysis*, 35 (1989) 765.
- [114] F.M. Smits, *Bell Sys. Tech. J.* May (1958) 711.
- [115] V.F. Juliano, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.
- [116] A. I. Vogel, "*Análise Inorgânica Quantitativa*", 4<sup>a</sup> Ed., Guanabara, Rio de Janeiro, RJ. (1981).
- [117] L.B Coleman, *Rev. Sci. Instrum.*, 46 (1975) 1125
- [118] R. Zallen, "*The Physics of Amorphous Solids*", Wiley, Nova Iorque, (1983) Ch. 4.
- [119] H.L. Wangg, L.Toppare e J.E. Fernandez *Macromolecules*, 23 (1990) 1053.
- [120] R.M. Silverstein e C.G. Bassler, "*Spectrometric Identification of Organic Compounds*", 2<sup>a</sup> ed., Wiley, Nova Iorque, 1968.
- [121] K. Nakanish e P.H. Solomon, "*Infrared Absorption Spectroscopy*", 2<sup>a</sup> ed., Holden Day, Oakland, (1977).
- [122] J.T.X. Jing, B. Wang e F. Wang, *Synth. Met.*, 24 (1988) 231 - 238.
- [123] M.O.T. Sakai, M.T.Y. Kobayashi e M. Tsuji, *Synth. Met.*, 18 (1987) 347 - 352.
- [124] M. Inque, R.E. Navarro e M.B. Inoue, *Synth. Met.*, 30 (1989) 199.

- [125] V.G. Kultarni, L.D. Campbell e W.R. Mathew, *Synth. Met.*, 30 (1989) 321.
- [126] B. Wunderlich em *Macromolecular Physics*, vol. 1, Academic Press, New York, (1973), pag. 394.
- [127] J.P. Pouget, M.E. Jósefowicz, A.J. Epstein, X. Tang e A.G. MacDiarmid, *Macromolecules*, 24 (1991) 779.
- [128] Catálogo do osmômetro Knauer modelo 11000.
- [129] C.E.M. Morris em *Offprints from Determination of Molecular Weight*, A.R. Cooper (ed.), John Wiley & Sons Inc., Nova Iorque, (1989), pag. 15.
- [130] C.E.M. Morris, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21 (1977) 435.
- [131] A. Watanabe, K. Mori, Y. Iwasaki e Y. Nakamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 3.
- [132] B. Wessling e H. Volk, *Synth. Met.*, 16 (1986) 127.
- [133] M. Wan, *Synth. Met.*, 31 (1989) 51.
- [134] R. Nouji, A.J. Nozik e L.F. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 226.
- [135] "Handbook of Conducting Polymers", T.A. Skotheim, ed., Marcel Dekker, Nova Iorque, (1986), p. 85.
- [136] A.O. Patil, A.J. Heeger e F. Wudl, *Chemical Review*, 88 (1988) 183.
- [137] D.E. Stilwell e S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2254.

- [138] K. Bange e T. Gambke, *Adv. Mater.*, 2 (1990) 10.
- [139] C.L. Zani, *Teoria da Voltametria Cíclica*, Monografia apresentada ao Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1987.
- [140] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *J. Chem. Ed.*, 60 (1983) 702.
- [141] G.A. Mabbott, *J. Chem. Ed.*, 60 (1983) 697.
- [142] A. J. Bard e L.R. Faulner, "*Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*", John Wiley, Nova Iorque, (1980).
- [143] R.W. Murray, *Electroanal. Chem.*, 13 (1984) 191.
- [144] D. Pletcher, *Chem. Soc. Rev.*, 4 (1975) 471.