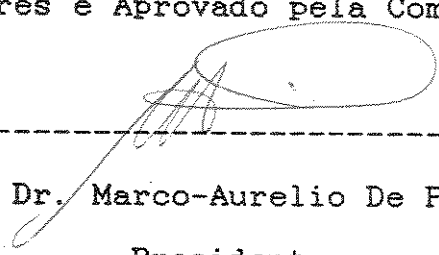


Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Rosa Cristina Dias Peres e Aprovado pela Comissão Julgadora.



Dr. Marco-Aurelio De Paoli
Presidente

Campinas, 11 de 4 de 1989.

TITULO: "Eletro-síntese e Propriedades de
Poli(pirrol)-dodecilsulfato"

AUTOR: Rosa Cristina Dias Peres

TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: Dr. Marco - Aurélio De Paoli

(1989)

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

a meu irmão Antonio Carlos
e sua esposa Maria Lúcia.

ABREVIACÕES

BC = Banda de condução

BV = Banda de valência

DBS⁻ = Anion dodecilbenzeno sulfonato

DS⁻ = ânion dodecilsulfato

ECS = Eletrodo de calomelano saturado

ITO = Eletrodo de vidro condutor

IV = Infravermelho

IV-TF = Infravermelho com Transformada de Fourier

ME = Módulo de Elasticidade

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

OTs⁻ = Anion p-tolueno sulfonato

PAC = Poli(acetileno)

PPI = Poli(pirrol)

PPI-DBS = Poli(pirrol) dopado com dodecilbenzeno sulfonato

PPI-DS = Poli(pirrol) dopado com dodecilsulfato

ρ = Resistividade

σ = Condutividade

SDBS = Dodecilbenzeno sulfonato de sódio

SDS = Dodecilsulfato de sódio

TGA = Análise Termo-gravimétrica

VIS-IVP = Visível-Infravermelho próximo

AGRADECIMENTOS

- ao Marco pela amizade e paciente orientação.
- ao Jean Michel pela amizade e discussões sobre eletroquímica.
- a profa. Inez Joeques pelos conselhos no momento da escolha do orientador.
- a Eliana, Cris, Lou e Wilson pela nossa amizade.
- a todos os companheiros de laboratório.
- à Márcia e à Maria Luiza técnicas do laboratório.
- ao Valmir pela amizade e elaboração dos programas para micro usados neste trabalho.
- a diretoria e funcionários do Instituto de Química.
- A FAPESP e CNPq pelas bolsas concedidas.
- as profas. Maria do Carmo Gonçalves e Dr. Suzana P. Nunes pelo auxílio no Microscópio Eletrônico de Varredura.
- ao prof. Dr. Carlos Rettori pelo empréstimo do eletrodo usado na preparação de filmes para ensaios mecânicos
- ao prof. Dr. Henrique Toma (IQ -USP) pelos espectros Vis-IVP.
- ao prof. Dr. Oswaldo Alves pelo empréstimo do quatro-pontas e espectrômetro FT-IR.
- a Degussa do Brasil S.A. pela doação dos eletrodos de Platina.
- especialmente aos meus pais e meu irmão José Carlos pelo apoio e carinho.
- a todos que direta ou indiretamente deram-me o seu apoio para a realização deste trabalho.

RESUMO

Desde a década passada, a pesquisa de novos materiais poliméricos condutores de corrente elétrica tem crescido intensamente. Tal interesse deve-se às várias aplicações tecnológicas que estes materiais podem ter, tais como: baterias plásticas recarregáveis, mostradores eletro-ópticos, blindagem contra radiação eletromagnética, recobrimento condutor, etc. Contudo, a utilização em larga escala desses materiais ainda depende da obtenção de materiais processáveis. Outro fato que contribuiu para a intensa pesquisa se deve à facilidade com que vários polímeros são sintetizados no estado condutor. Polímeros heterocíclicos como o poli(pirrol), são facilmente preparados através da oxidação eletroquímica do monômero, levando à obtenção de filmes condutores dopados concomitantemente com a sua formação. Os filmes assim obtidos possuem propriedades que dependem das condições de síntese, tais como: o potencial, densidade de corrente durante a reação, concentração das espécies em solução, solvente, eletrodos e cela eletroquímica.

É relatado na literatura que a síntese eletroquímica do poli(pirrol) em meio aquoso na presença de surfactantes, leva à formação de filmes com boa condutividade e boas propriedades mecânicas. Neste trabalho estudou-se a preparação eletroquímica de filmes flexíveis de poli(pirrol) em solução aquosa, empregando-se como sal de eletrólito dodecilsulfato de sódio. Pesquisou-se o efeito das condições de síntese nas propriedades

elétricas e mecânicas dos filmes poliméricos. As condições utilizadas foram: síntese a potencial constante sobre eletrodo de Platina e vidro condutor e síntese à corrente constante sobre eletrodo de Platina com e sem agitação na solução de eletrólise.

Na síntese potencioestática estudou-se o efeito da concentração do sal, observando-se que a condutividade cresce com o aumento da concentração de surfactante em solução, diminuindo após uma certa concentração.

Na síntese galvanostática (com ou sem agitação), para uma concentração constante de sal, verificou-se que a condutividade do filme cresce com o aumento da densidade de corrente, atingindo um patamar. Para uma densidade de corrente constante e variação da concentração do sal, constatou-se que a condutividade comporta-se como na síntese potencioestática. A condutividade dos filmes variou de 1 a 25 S/cm, dependendo das condições de polimerização. Os métodos de caracterização análise elementar, TGA, MEV, Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier e Espectroscopia visível-infravermelho próximo revelaram que o filme polimérico oxidado, incorpora o ânion do surfactante agindo como dopante (terminologia empregada em semicondutores e geralmente aceita, embora imprópria pois a quantidade de contra-íon e o tipo de ligação são diferentes). Além disso, as condições de polimerização originaram variações na morfologia dos filmes, o que indica taxas de polimerização variáveis.

Fez-se a avaliação das propriedades mecânicas dos filmes obtidos galvanostaticamente (sob agitação), estudando-se o efeito da densidade de corrente e da concentração de surfactante. Verificou-se que os filmes tornam-se mais rígidos com o aumento da densidade de corrente, sendo o Módulo de Elasticidade dos filmes da ordem de MPa. A variação da concentração na faixa estudada, não provoca alterações nas propriedades mecânicas do filme obtido.

Na síntese galvanostática verificou-se um crescimento macro-dendrítico de fibras de poli(pirrol) no eletrodo de trabalho em direção ao eletrodo auxiliar, ocorrendo preferencialmente na interfase solução-ar.

Baseando-se nos resultados deste estudo, torna-se possível a preparação de filmes condutores com propriedades pre-estabelecidas.

SYNOPSIS

Research in new conductive polymeric materials has grown rapidly considerably since the last decade. This has been due to the plethora of potential technological applications, such as: rechargeable all plastic batteries, electro-optical displays, shielding for electromagnetic radiation, antistatic packages, conductive coatings, etc. However, its large scale use strongly depends on its processability. The ease of preparation of these materials in the conductive stage has also contributed to this interest. Heterocyclic polymers, such as polypyrrole, can be easily prepared by the electrochemical oxidation of the monomer, producing conductive films which are doped simultaneously as they are formed. The properties of these films depend the conditions of synthesis such as: electrical potential used, current density, concentration of the reactants, solvent, electrodes and the shape of the electrochemical cell.

Good mechanical properties and high conductivity have been reported to be obtained from the electrochemical synthesis of polypyrrole in aqueous media in the presence of surfactants. In this work we studied the electrochemical synthesis in aqueous solutions of flexible polypyrrole films using sodium dodecylsulphate as electrolyte salt. The effect of the synthesis conditions was studied in relation to the electrical and mechanical properties of the films. The work was done under

potentiostatic conditions, using platinum and glass working electrodes, and galvanostatically, using platinum with and without stirring.

For the potentiostatic synthesis we observed an initial increase in the conductivity as a function of surfactant concentration with a final decrease.

For the galvanostatic synthesis with constant surfactant concentration we observed conductivity increases with current density, and then levels off. Using constant current density and changing the surfactant concentration the results mimic the potentiostatic experiment. Depending on the synthesis conditions the conductivity of the films is in the range of 1 to 25 S/cm. The characterization methods (elemental analysis, TGA, SEM, Fourier-transform infrared spectroscopy and visible/near-infrared spectroscopy) show that the surfactant anion is acting as dopant in the polymer films. Morphological differences are also produced by changing the polymerization conditions.

The mechanical properties of films obtained galvanostatically were evaluated in stress-strain experiments as a function of current density and surfactant concentration. Thougher films, with Young modulus in the MPa range, are obtained at high current densities. In the concentration range studied there are no changes in the mechanical properties of the films.

A macro-dendritic fiber growth in the solution/air interfase was observed during the galvanostatic synthesis of polypyrrole. The fibers grow in the auxiliar electrode direction.

INDICE

Resumo

Synopsis

1 -	Introdução	1
1.1 -	Dopagem de Polímeros Condutores - Mecanismo de Condução Elétrica	10
1.2 -	Síntese de Polímeros Condutores	23
1.2.1 -	Síntese Química do PPI	23
1.2.2 -	Síntese Eletroquímica do PPI	26
1.3 -	Considerações Sobre a Reação de Formação do Filme Polimérico por Via Eletroquímica	29
1.3.1 -	Estequiometria da Reação de Polimeri- zação	29
1.3.2 -	Mecanismo da Reação de Eletropolime- rização	30
1.3.3 -	Estrutura do Filme Polimérico	33
1.4 -	Síntese Eletroquímica em Meio Aquoso	35
1.5 -	Propriedades de Filmes de PPI	41
1.5.1 -	Propriedades Eletro-ativas	41
1.5.2 -	Propriedades Elétricas	42
1.5.3 -	Propriedades Mecânicas	44

1.6 - Métodos de Caracterização de Polímeros Condutivos	49
1.6.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura ..	50
1.6.2 - Propriedades Mecânicas em Polímeros ..	51
1.6.3 - Métodos para Avaliação da Condutividade	54
1.6.4 - Métodos Eletroquímicos	56
2 - Objetivos	66
3 - Parte Experimental	68
3.1 - Material Empregado	68
3.2 - Purificação do SDS Comercial	69
3.3 - Síntese Potenciostática do Poli(pirrol) na Presença de Surfactantes Aniônicos	70
3.3.1 - Síntese na Presença de SDS e SDBS em ITO	70
3.3.2 - Síntese Na Presença de SDS Comercial em Eletrodo de Platina	72
3.3.3 - Síntese em Eletrodo de Platina na Presença de SDS Purificado	73
3.4 - Varredura Linear de Potencial - Voltametria Cíclica	74

3.5 - Síntese Galvanostática em Eletrodo de Platina na Presença de SDS Purificado. Síntese sem Agitação	76
3.5.1 - Efeito da Densidade de Corrente	76
3.5.2 - Efeito da Concentração de SDS	78
3.6 - Síntese Galvanostática em Eletrodo de Platina na Presença de SDS Purificado. Síntese com Agitação	79
3.6.1 - Efeito da Densidade de Corrente	79
3.6.2 - Efeito da Concentração de SDS	81
3.6.3 - Preparação de Filmes para Espectroscopia VIS/IVP	81
3.7 - Síntese Galvanostática com Agitação para Preparação de Filmes para Ensaios Mecânicos ...	82
3.7.1 - Efeito da Densidade de Corrente	82
3.7.2 - Efeito da Concentração de SDS	83
4 - Resultados e Discussão	85
4.1 - Síntese Potenciostática - Efeito da Concentração de Surfactante	86
4.1.1 - Síntese em Eletrodo de Vidro	86
4.1.2 - Síntese na Presença de SDS em Eletrodo de Platina	92
4.2 - Síntese Galvanostática sem Agitação	104
4.2.1 - Efeito da Densidade de Corrente	104
4.2.2 - Efeito da Concentração de SDS	117

4.3 - Síntese Galvanostática com Agitação	124
4.3.1 - Efeito da Densidade de Corrente	124
4.3.2 - Efeito da Concentração de SDS	137
4.4 - Avaliação das Propriedades Mecânicas	142
4.4.1 - Efeito da Densidade de Corrente	142
4.4.2 - Efeito da Concentração de SDS	146
4.5 - Formação de Macro-Dendritos	147
5 - Conclusões	156
6 - Bibliografia	159

INDÍDE DE TABELAS

Tabela 1:	Valores de condutividade para filmes obtidos em ITO a 1,95 V	87
Tabela 2:	Grau de dopagem para filmes PPI-DS obtidos em ITO	89
Tabela 3:	Valores de condutividade para filmes PPI-DS obtidos em diferentes concentrações de SDS comercial	92
Tabela 4:	Valores de massa e condutividade para filmes de PPI-DS antes e após extração	97
Tabela 5:	Valores de massa e condutividade antes e após extração para filmes obtidos a diferentes densidades de corrente	105
Tabela 6:	Grau de dopagem para filmes obtidos a diferentes densidades de corrente	110
Tabela 7:	Valores de condutividade para diferentes concentrações de SDS. Densidade de corrente igual a 4,5 mA/cm ²	117
Tabela 8:	Condutividade nas duas faces dos filmes de PPI-DS	118
Tabela 9:	Grau de dopagem para filmes PPI-DS preparados a diferentes concentrações de SDS	118
Tabela 10:	Valores de condutividade para filmes obtidos a diferentes densidades de corrente, com agitação	125

Tabela 11:	Valores de Condutividade para filmes PFI-DS obtidos a diferentes concentrações de SDS. Síntese com agitação	137
Tabela 12:	Valores de alongamento, tensão de ruptura e módulo de elasticidade para diferentes den- sidades de corrente	143
Tabela 13:	Propriedades mecânicas de filmes de PFI-DS obtidos a diferentes concentrações de SDS ..	146

1. INTRODUÇÃO.

Devido às suas propriedades físicas e mecânicas, associadas ao seu baixo peso e custo, polímeros orgânicos têm sido amplamente utilizados, principalmente a partir da segunda metade deste século. As suas características de material dielétrico, levaram os polímeros sintéticos a serem grandemente utilizados como isolantes pela indústria eletro-eletrônica. Embora os produtos orgânicos sejam reconhecidos como materiais isolantes, o estudo da condutividade elétrica em compostos orgânicos remonta ao início do século. Em 1906 já se sabia da existência de condutividade e fotocondução no antraceno. [1]

A resistividade (inverso da condutividade) do antraceno é da ordem de $10^{14} - 10^{15}$ ohm cm, sendo portanto um bom isolante (Figura 1). Contudo, este pode conduzir corrente elétrica se portadores de carga são introduzidos no material. [1] Na década de 60 já era conhecido que a delocalização eletrônica exerce um importante papel na condutividade elétrica de materiais orgânicos, bem como a transferência de carga entre moléculas doadoras e aceptoras. Tais evidências deveram-se à obtenção de sais de transferência de carga de tetracianoquinodimetano (TCNQ) com elevada condutividade para um material orgânico (1 S/cm). [1] Contudo os resultados obtidos eram provenientes de estudos com cristais de compostos orgânicos, que são materiais quebradiços. Dessa forma grande interesse já era dado aos sistemas poliméricos, os quais poderiam combinar as propriedades elétricas des-

ses novos compostos, com suas principais propriedades térmicas e mecânicas. O campo de aplicações para esses novos materiais poliméricos também já era conhecido, tais como: superfície condutora para eletrodeposição de não-condutores ou circuitos impressos, conversão de energia solar e foto-condutores para copiadoras. [1]

Entretando, apenas na segunda metade da década de 70, foi sintetizado o primeiro polímero com condutividade elétrica elevada. Em 1977, Shirakawa e colaboradores [2] observaram que o poli(acetileno), PAC ou $(CH)_x$, quando exposto a agentes oxidantes (aceptores de elétrons), tinha sua condutividade aumentada de, pelo menos, sete ordens de grandeza. Quando o PAC é oxidado (por aceptores) ou reduzido (por doadores) a sua condutividade pode alcançar 5×10^2 S/cm, sendo que filmes orientados do polímero chegam a 2×10^3 S/cm. [3] Contudo em 1987, pesquisadores da BASF da RFA obtiveram um PAC cuja condutividade/peso, à temperatura ambiente, mostrou-se superior à condutividade/peso do cobre. Tal resultado deve-se às condições de polimerização, que levaram à obtenção de um material mais cristalino, com menos áreas amorfas, menor quantidade de ligações cruzadas e sem defeitos de carbono com hibridação sp^3 . [4] A partir do sucesso obtido por Shirakawa outros polímeros foram obtidos no estado condutor, como o poli(p-fenileno) [5] e o poli(sulfeto de fenileno) [6].

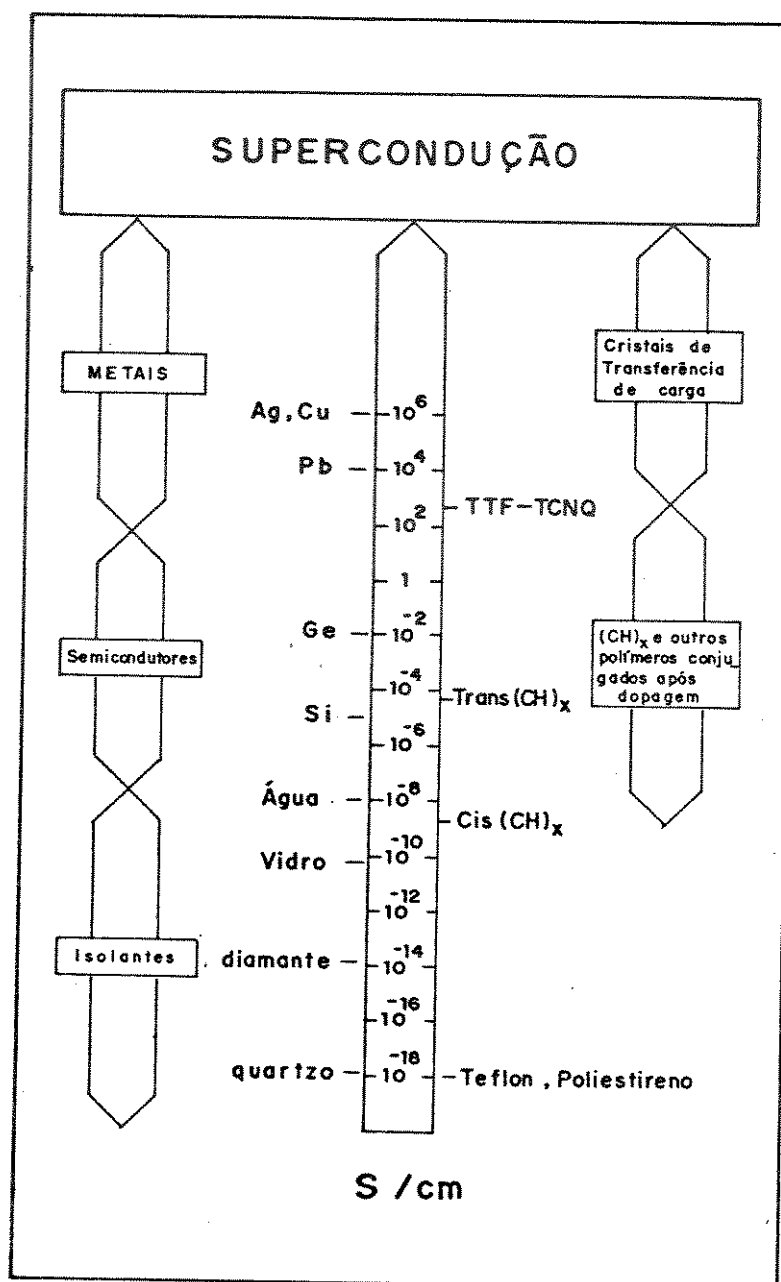


Figura 1: Condutividade dos materiais [7]

Em 1979 outro importante êxito contribuiu para o avanço na pesquisa dos polímeros condutores. Diaz e colaboradores [8] obtiveram um filme auto-suportado contínuo, aderido à superfície do eletrodo, com condutividade da ordem de 1×10^2 S/cm e está-

vel ao ambiente, quando eletrolisaram uma solução de pirrol e um sal de tetraalquilamônio em acetonitrila. Com o trabalho de Diaz o poli(pirrol); PPI, passou a ser um dos polímeros condutores mais estudados. Devido ao sucesso obtido por Diaz, no início da década de 80, uma dezena de polímeros foram sintetizados por via eletroquímica. [3, 9, 10, 11]

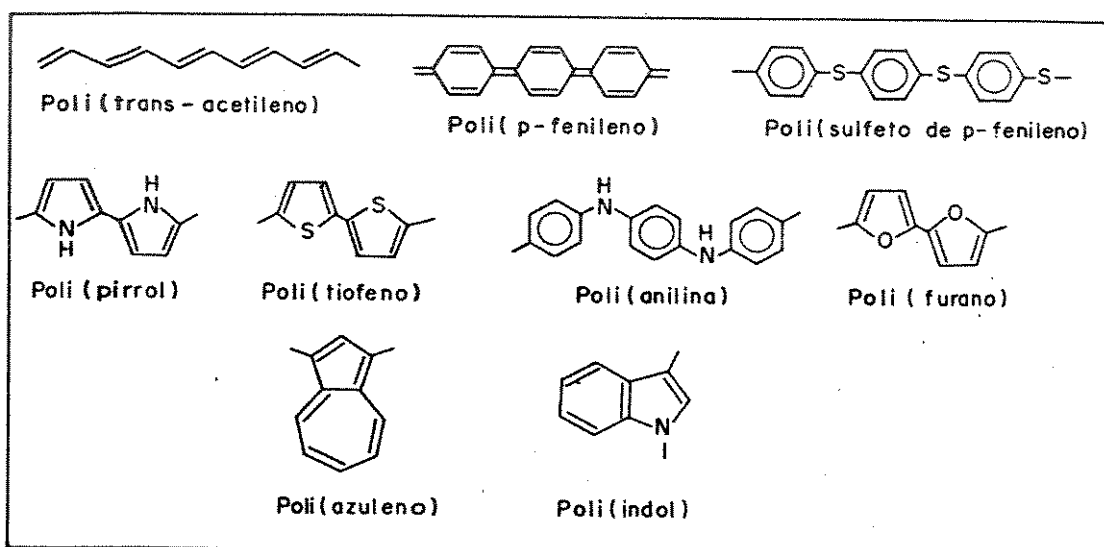


Figura 2: Estrutura dos polímeros mais estudados.

A Figura 2 mostra a estrutura dos polímeros condutores mais estudados. Observa-se que vários polímeros têm sido preparados a partir de uma variedade de moléculas orgânicas: compostos heterocíclicos como o pirrol e o tiofeno, hidrocarbonetos cíclicos benzenóides e não benzenóides. Também observa-se que os monômeros possuem duas características básicas: são aromáticos e têm potencial de oxidação baixo. Além disso sofrem reações de substituição eletrofílica onde o caráter aromático é

preservado. [9]

Um dos principais interesses no estudo desses novos materiais, situa-se no seu campo de aplicações tecnológicas. Devido às propriedades eletro-ópticas dos polímeros condutores, muitas aplicações têm sido encontradas além daquelas conhecidas na década de 60. Uma delas, que se encontra já em escala comercial, é a preparação de baterias plásticas, utilizando principalmente PAC e poli(anilina). Dentre outras, tem-se mostradores (*display*) eletro-ópticos, proteção de foto-anodos de células solares, sensores para gases, capa protetora para cabos elétricos e fibras ópticas com aproveitamento em computadores ópticos, tintas condutivas, agentes para dissipação eletrostática, componentes para aeronaves onde seja requerido baixo peso, força mecânica e moderada condutividade, blindagem eletromagnética, etc. [10, 11, 12]

As propriedades ópticas dos polímeros condutores sofrem variações a medida que a condutividade é variada de um estado isolante até um estado condutor. O eletrocromismo envolve a mudança no comprimento de onda da luz absorvida ou espalhada pelo material, como resultado de uma polarização elétrica externa. A mudança de cor permanece mesmo após a remoção do potencial. Polímeros como o PPI, poli(tiofeno), poli(anilina), dentre outros, podem ser dopados (estado condutor) ou desdopados (estado isolante) reversivelmente, com subsequente mudança de cor, o que permite a aplicação desses materiais como mostradores eletro-ópticos. No PPI três cores são observáveis: marrom, amare-

lo-esverdeado e azul para filmes fracamente dopado, isolante e fortemente dopado respectivamente. Filmes finos de poli(tiofeno) quando no estado condutor são vermelhos e no estado isolante azuis. [10, 12]

As baterias plásticas são uma das aplicações mais imediatas de polímeros condutores, sendo o PAC, o PPI e a poli(anilina) os polímeros mais empregados. Quando dois filmes de PAC na forma condutora com dois graus de oxidação diferentes, são separados por um filme de policarbonato saturado com um eletrólito (por exemplo perclorato de lítio) uma bateria plástica pode ser construída, com os filmes de PAC agindo como anodo e catodo. Eletrodos poliméricos possuem vida útil mais longa que eletrodos metálicos, pois os íons envolvidos na liberação e armazenamento da carga são parte integral dos eletrodos. Isto reduz o desgaste mecânico associado à dissolução e redeposição do material no eletrodo como ocorre nas baterias tradicionais. Uma bateria com um eletrodo de poli(anilina) como polo positivo e um eletrodo de lítio-alumínio como polo negativo já está sendo produzida em escala comercial no Japão pela Bridgestone Company Japan. A bateria de 3 V é comercializada em três versões com diferentes dimensões, de 20 mm de diâmetro e 1,6 mm de espessura até 9 mm de diâmetro e 2,0 mm de espessura.

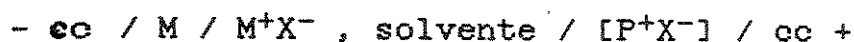
Alguns parâmetros devem ser considerados quando deseja-se construir uma bateria secundária: densidade de energia e potência, tempo de vida, retenção da carga, segurança, economia e aplicações. No caso de baterias plásticas, os seguintes requi-

sitos são importantes:

- a reação do eletrodo deve ser reversível
- auto descarga deve ser baixa (< 20 % ao mês)
- grau de dopagem do polímero alto
- cinética de dopagem e desdopagem tem que ser rápida
- produção do polímero deve ser economicamente competitiva.

[13]

Uma bateria plástica mista pode ser esquematizada da seguinte maneira:



onde cc representa um coletor de corrente, M um metal alcalino (geralmente lítio ou liga com alumínio), P o polímero e MX um sal do metal alcalino (geralmente perclorato). As semi-reações e a reação da pilha são mostradas na Figura 3.

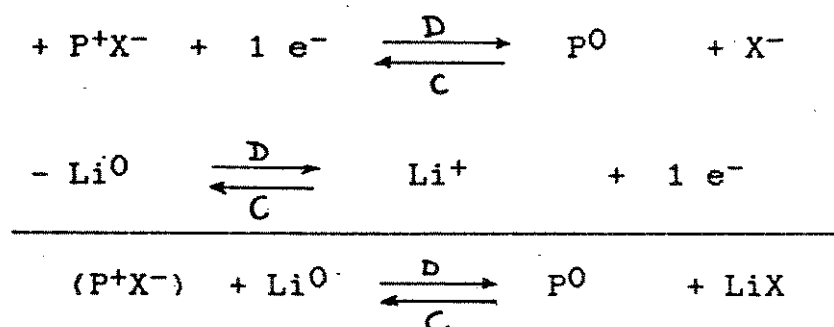


Figura 3: Semi-reações envolvidas em uma bateria com um eletrodo plástico e um eletrodo de lítio.
D = descarga e C = carga

No caso do PAC, os cálculos teóricos para esta bateria, assumindo um grau de dopagem de 0,10 por átomo de carbono da cadeia, resultaram em um potencial de circuito aberto de descarga de 2,5 V e de carga de 4,0 V, contra 1,7 V e 2,4 V para

uma bateria chumbo-ácido sulfúrico convencional. A energia específica da bateria seria de 60 Wh/Kg contra 30 Wh/Kg na bateria chumbo-ácido, ao passo que a potência específica seria 100 W/kg e 300 W/Kg respectivamente. [13]

Na Figura 4 tem-se as reações envolvidas em uma bateria chumbo-ácido sulfúrico convencional.

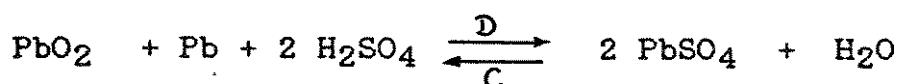
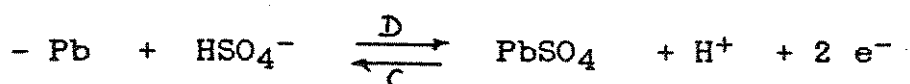
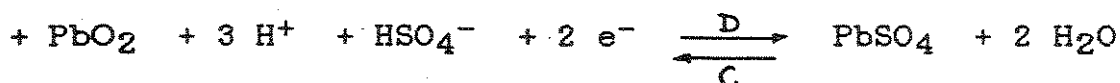


Figura 4: Semi-reações envolvidas em uma bateria chumbo-ácido sulfúrico convencional.

Embora os valores favoreçam as baterias plásticas vários problemas ainda necessitam de pesquisa. Por exemplo, como apenas 10 % do material plástico é ativo, a bateria tende a ser volumosa. Os solventes orgânicos empregados são muito resistentes. As baterias plásticas geralmente utilizam percloratos como eletrólito, e portanto um controle de temperatura é necessário. A utilização comercial desses materiais depende da obtenção de polímeros mais estáveis e com grau de dopagem mais elevado. [13]

Um dos problemas para a utilização de células solares, consiste na foto-corrosão em meio aquoso sofrida pelo foto-anodo de semi-condutor. Várias tentativas têm sido feitas, com o objetivo de estabilizar a interface semi-condutor / eletrólito. A utilização de polímeros condutores como protetores do foto-anodos baseia-se na sua alta condutividade elétrica e estabilidade química. Dessa forma o polímero age como uma barreira para o transporte ion/solvente na superfície do eletrodo e minimiza a foto-corrosão por algumas centenas de horas. O PPI é um dos polímeros usados, devido sua alta condutividade elétrica e pode ser sintetizado diretamente na superfície do foto-anodo por via eletroquímica. [11]

Embora o PAC seja o polímero mais estudado e com maior condutividade, sua baixa estabilidade ao ambiente torna-o de difícil manuseio. Os polímeros heterocíclicos, como o PPI, possuem maior estabilidade porém menor condutividade. Entretanto, independentemente do polímero, a processabilidade dos polímeros eletricamente condutores ainda é um problema a ser resolvido.

1.1 - Dopagem de polímeros condutores - Mecanismo de condução elétrica.

O modelo teórico mais empregado para explicar a condução elétrica em polímeros é o modelo de bandas. A estrutura eletrônica de moléculas e sólidos é determinada pelo número, tipo e distribuição espacial dos átomos que neles interagem. Numa molécula, o número de átomos é relativamente pequeno, o que torna possível conhecer, de forma mais ou menos precisa, os níveis de energia resultantes da interação entre os átomos. Em um sólido ou polímero, com a combinação de 10^{20} ou mais átomos, associado à periodicidade do arranjo cristalino, os níveis de energia são tantos e tão próximos que tornam-se indistinguíveis, formando uma faixa contínua de energias permitidas chamada "BANDA". Estas são separadas por regiões de energia proibida chamada "gap". [3,7]

O preenchimento eletrônico da banda é análogo ao princípio de Aufbau para átomos: os elétrons são colocados primeiramente nos estados de menor energia sucessivamente, até o preenchimento da banda. O estado ocupado de maior energia é chamado de nível de Fermi, e apenas os estados próximos em energia a esse nível são acessíveis aos elétrons e influenciam as propriedades físicas do sólido. [3,7]

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

com o preenchimento dos níveis eletrônicos da banda de valência determina as propriedades elétricas intrínsecas do material: isolante, metálico ou semi-condutor. [3,7,12] Se o *gap* entre a banda de valência e a banda de condução é alto, então o material é um isolante. À medida que a energia do *gap* diminui, os elétrons podem ser termicamente excitados e transições entre a banda de valência e a banda de condução podem ocorrer; neste caso o material é um semi-condutor. Quando o *gap* entre as bandas torna-se inexistente então o material tem um comportamento metálico. A condução em metais também está associada ao preenchimento parcial da banda de valência, o que possibilita aos elétrons moverem-se livremente em estados energéticos dentro da banda (Figura 5).

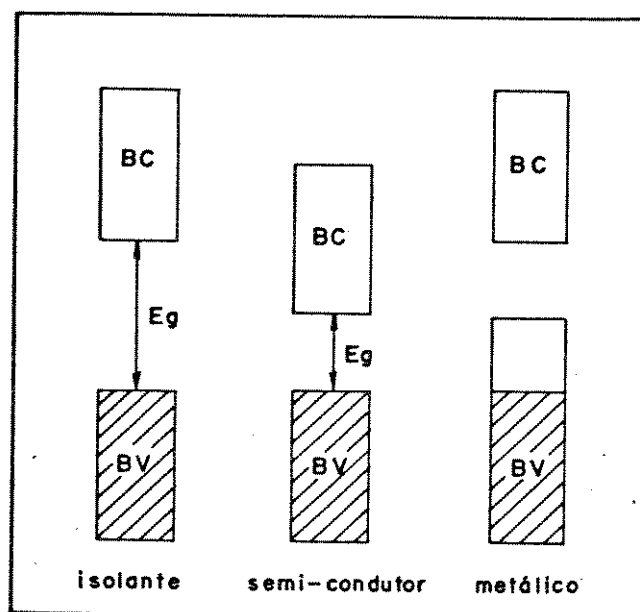


Figura 5: Estrutura de bandas para os três comportamentos elétricos.

O processo pelo qual um semi-condutor inorgânico cristalino tem sua condutividade elevada é chamado "dopagem". Nestes materiais ocorre um aumento da condutividade pela introdução de impurezas (da ordem de ppm) no retículo cristalino do cristal, com alteração na estrutura de bandas do sólido. No caso do silício, por exemplo, este processo envolve a substituição de um átomo neutro de silício por um outro átomo, por exemplo boro, no caso da dopagem tipo-p, no retículo. Enquanto o átomo de silício possui quatro elétrons de valência, o boro possui apenas três, conduzindo ao aparecimento de níveis de energia vazios, associados ao átomo de boro, pouco acima do topo da banda de valência do silício. Elétrons podem ser termicamente transferidos de níveis do silício para níveis do boro, produzindo buracos na banda de valência do silício e o aparecimento de elétrons desemparelhados detectáveis por Ressonância de Spin Eletrônico (ESR). [14]

O processo pelo qual um polímero isolante amorfo é levado a um estado condutor também é chamado de "dopagem", em analogia à dopagem de semi-condutores inorgânicos. Entretanto, este processo nos polímeros orgânicos é diferente das reações típicas de dopagem de semi-condutores inorgânicos. Nos materiais poliméricos o processo deve ser visto como uma reação de oxi-redução. [15] O polímero neutro isolante é convertido em um complexo iônico constituído de um cátion polimérico (ou ânion) e um contra-íon que é a forma reduzida do dopante (ou forma oxidada). A fração molar de material adicionado em polímeros é muito maior

que para condutores inorgânicos. Em polímeros a fração molar de contra-íon é aproximadamente 0,01 - 0,33. A intercalação do contra-íon perturba significativamente o polímero, não apenas por seu tamanho físico, o qual não permite a substituição no retículo do polímero, mas devido à formação do complexo iônico o qual conduz à mudanças na geometria da molécula. [3, 14, 15] Além disso, descobriu-se que a condutividade em PAC e PPI não está associada a elétrons desemparelhados, mas a portadores de carga sem spin. [15]

Devido a característica de oxi-redução da reação entre polímero e contra-íon no processo de intercalação, a facilidade com que um polímero possa ser oxidado (dopado) ou reduzido (desdopado), é um importante fator na potencialidade com que um material pode ser levado a um estado condutor. Isto favorece os polímeros com sistemas de duplas ligações C=C conjugadas, as quais possuem baixo potencial de ionização e grande afinidade eletrônica. Os elétrons π podem ser removidos ou adicionados, formando assim um íon polimérico sem que ocorram alterações das ligações σ , responsáveis pela manutenção das ligações entre os átomos da cadeia polimérica. [15]

NOTA: Embora, o termo oxidação e redução da cadeia polimérica seja o correto, visto o processo de dopagem ser um processo redox, neste trabalho serão empregados os termos dopagem, desdopagem e grau de dopagem. Como será apenas considerado o PPI, o termo dopagem corresponde à oxidação da cadeia pirrólica, e a desdopagem à redução com a formação de uma estrutura eletricamente neutra.

As moléculas orgânicas em geral, como as cadeias nos polímeros condutores, adotam geometrias diferentes no estado neutro e no estado ionizado de equilíbrio. Como exemplo, a molécula bifenila neutra possui uma geometria benzenóide, enquanto no complexo $\text{Rb}^+(\text{bifenila})^-$ possui uma geometria quinóide. As energias envolvidas no processo de ionização de uma molécula são exemplificadas na Figura 6.

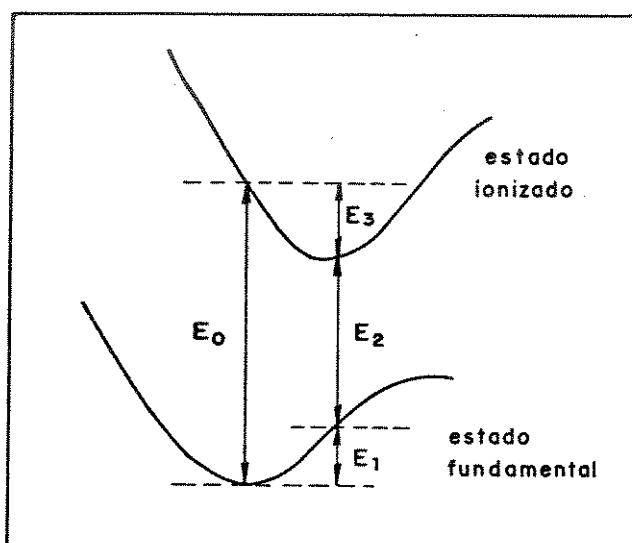


Figura 6: Energias envolvidas em um processo de ionização

Um processo de ionização vertical, semelhante a um processo Franck-Condon, necessita uma energia E_0 . Se ocorre uma relaxação geométrica no estado ionizado, então há um ganho de energia E_3 . Entretanto, o processo pode ser visto de outra maneira. A molécula neutra pode sofrer uma distorção geométrica no estado fundamental, de tal forma a adotar a geometria ótima do estado ionizado. Neste processo a energia de distorção E_1 consu-

mida provoca um deslocamento para cima ($\Delta\epsilon$) do nível de energia HOMO (Orbital Molecular Ocupado de Energia Mais Alta) e um deslocamento para baixo do nível LUMO (Orbital Molecular Desocupado de Energia Mais Baixa). Então ocorre o processo de ionização que agora requer uma energia E_2 . [15, 16] Na Figura 6 observa-se que a relaxação geométrica no estado ionizado é favorecida quando $E_0 - E_2$ é maior que E_1 , ou seja, quando a energia de ionização ganha na distorção é maior que a energia de distorção E_1 necessária para a distorção no estado fundamental. [15, 16]

Em cadeias poliméricas, um processo de ionização vertical resultaria na criação de um buraco no topo da banda de valência, quando um elétron é retirado (Figura 7A). Isto leva a três considerações: primeiro, a carga é completamente deslocalizada pela cadeia; segundo, não ocorre distorção do retículo e terceiro, o aparecimento de um caráter metálico. Este quadro corresponde à suposição inicial do processo de dopagem dos polímeros condutores.

Contudo, em cadeias poliméricas a localização da carga pode ser energeticamente favorável com subsequente distorção do retículo, conduzindo à presença de estados eletrônicos no *gap*, devido ao deslocamento energético para cima da banda de valência e o deslocamento para baixo da banda de condução (Figura 7B). Considerando-se a remoção de um elétron da cadeia, ocorre um ganho de energia na energia de ionização $\Delta\epsilon$. Se $\Delta\epsilon$ é maior que a energia de distorção do retículo E_1 ao redor da

carga, este processo de localização de carga é favorecido, e obtem-se a formação de um polaron. Em termos químicos um polaron consiste de um ion-radical (spin $1/2$) associado a uma distorção do retículo e à presença de estados localizados no gap, chamados estados polaron. Na formação de um polaron, a banda de valência permanece cheia e a banda de condução vazia. Não existe o aparecimento de caráter metálico visto que o nível semi-preenchido está localizado no gap. [15, 16]

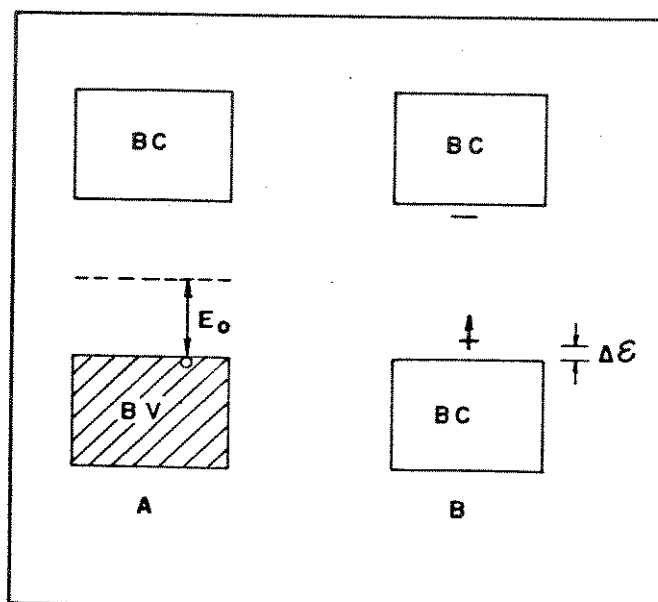


Figura 7: Estrutura de bandas para uma cadeia polimérica:
a) processo de ionização vertical b) formação de um polaron.

Deve-se considerar agora o que acontece quando remove-se o segundo elétron da cadeia polimérica. Pode-se ter duas situações: o elétron é removido da cadeia polimérica com a criação de mais um estado polaron, ou é removido do estado polaron já criado. Neste caso ocorre a formação de um bipolaron, que é de-

finido como um par de cargas iguais (dication) associado a uma forte distorção do retículo. A formação de um bipolaron implica que a energia ganha pela interação com o retículo é maior que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal. [14,15]

A estrutura eletrônica correspondente à presença de dois polarons e um bipolaron é mostrada na Figura 8. A relaxação do retículo em torno das duas cargas é maior que em torno de uma carga; como resultado E_{1bip} é maior que E_{1pol} e como consequência, os níveis eletrônicos no gap estão mais distantes da banda de valência. [15,16]

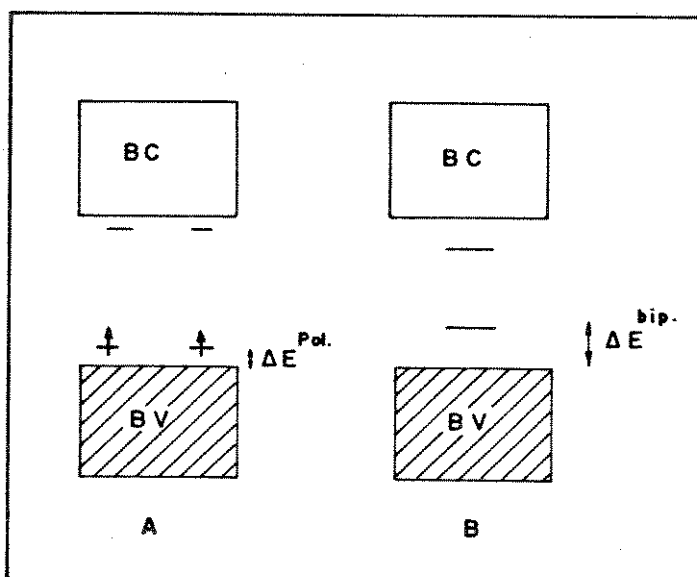


Figura 8: Estrutura eletrônica de uma cadeia polimérica contendo: a) um polaron, b) um bipolaron.

Cálculos teóricos mostram que as energias de distorção E_1 para criar um bipolaron e dois polarons são aproximadamente iguais. Por outro lado, o ganho na energia de ionização é mais importante no caso do bipolaron. Por esta razão um bipolaron é

mais favorável termodinamicamente, apesar da repulsão coulômbica entre duas cargas iguais, que é compensada pela presença do dopante com carga oposta. [15, 16]

Os níveis bipolarons formados não são ocupados, sendo dessa forma sem spin. A presença dos níveis bipolaron possibilita duas transições eletrônicas de energia menor que a transição entre a banda de valência e de condução, que são observadas na região do visível ou infra-vermelho próximo. São possíveis : uma transição entre a banda de valência e o nível bipolaron inferior ou uma outra transição da banda de valência para o nível bipolaron superior. No caso de um polaron, uma outra transição é possível, correspondendo a uma transição entre os dois níveis polarons. [15, 16]

Sistemas heterocíclicos como o poli(pirrol) possuem um estado fundamental não-degenerado, ou seja, uma única estrutura geométrica aromática. Uma estrutura de ressonância com geometria quinóide pode ser escrita, mas é de maior energia. Contudo, cálculos *ab initio* mostraram que a estrutura quinóide (Figura 9) possui uma energia de ionização menor, e uma maior afinidade eletrônica. Isto explica porque no processo de oxi-redução da cadeia polimérica, esta sofre uma relaxação geométrica em torno da carga, adquirindo uma estrutura quinóide. [15,16]

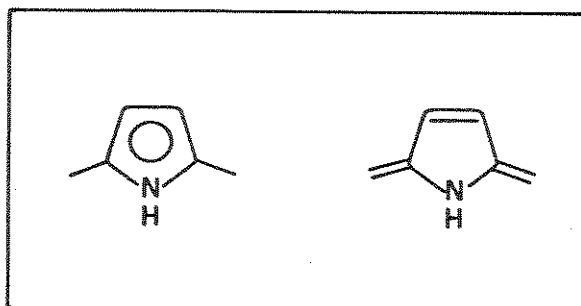


Figura 9: Estruturas geométricas aromática e quinóide para o PPI

Estudos teóricos sobre a estrutura de bandas do PPI em função do nível de dopagem têm sido feitos, sendo que todos levam aos mesmos resultados. No estado neutro o *gap* de energia, entre as bandas de valência e condução, é de 3,2 eV. Quando um elétron é retirado da cadeia polimérica ocorre a formação de um polaron, cuja estrutura geométrica quinóide estende-se por quatro anéis pirrólicos. Os níveis polaron situam-se aproximadamente 0,5 eV distantes das bandas de valência e condução. Quando um segundo elétron é retirado da cadeia, a formação de bipolaron é favorecida energeticamente estendendo-se por quatro anéis pirrólicos. A relaxação geométrica é mais acentuada, ou seja, o caráter quinóide da estrutura aumenta, de tal forma que os estados bipolaron estão a 0,75 eV das bandas de valência e condução. Este quadro é confirmado através de medidas de ESR com PPI dopado com oxigênio. A baixos níveis de dopagem, o sinal de ESR cresce em concordância com o aparecimento de polarons com spin 1/2. A níveis intermediários, o sinal satura e depois decresce, em concordância com a combinação de polarons para formar bipolarons sem spin. A níveis altos de dopagem, ne-

nhum sinal é observado apesar do sistema ser altamente condutor, indicando que os portadores de carga não possuem spin. [15, 16]

Na Figura 10C é mostrada a estrutura de bandas para filmes de PPI sintetizados eletroquimicamente, cujo grau de dopagem é de 33 mol % (por unidade repetitiva). A superposição entre os estados bipolarons leva à formação de duas bandas bipolaron de 0,4 eV dentro do gap. O gap de energia entre as banda de valência e a de condução passa de 3,2 eV no estado neutro para 3,6 eV no estado 33 % dopado. Isto é provocado pela retirada dos níveis eletrônicos bipolarons das bandas de valência e condução. Esta estrutura de bandas explica o fato de que, sob a ação de um campo elétrico, os bipolarons sem spin tornam-se móveis a altas concentrações de dopante, onde a atração coulômbica é compensada pelo contra-íon. A ausência de sinal no ESR sugere que os portadores de carga são bipolarons sem spin. Este mecanismo de condução não é usual, visto que todas as bandas estão totalmente preenchidas ou vazias e bipolarons móveis transportam a corrente e não os elétrons. [15, 16].

Mudanças no espectro eletrônico de poli(pirrol) dopado com perclorato, reproduzem satisfatoriamente a evolução da estrutura eletrônica do material. A baixos graus de dopagem três absorções abaixo da energia do gap aparecem no espectro, situadas a 0,7 eV (1771 nm), 1,4 eV (886 nm) e 2,1 eV (590 nm), atribuídas à presença de polarons. A níveis intermediários de dopagem, a transição a 1,4 eV, associada a transição entre os ní-

veis polarons, desaparece. A baixos níveis de dopagem esta transição também desaparece, se for acompanhada a sua evolução com o tempo. A altos níveis de dopagem, aparecem duas absorções, abaixo da transição inter bandas, centradas a 1,0 eV (1240 nm) e 2,7 eV (459 nm) em concordância com a existência de duas bandas bipolarons. A transição entre as bandas de valência e condução situa-se a 3,6 eV (344 nm). [15]

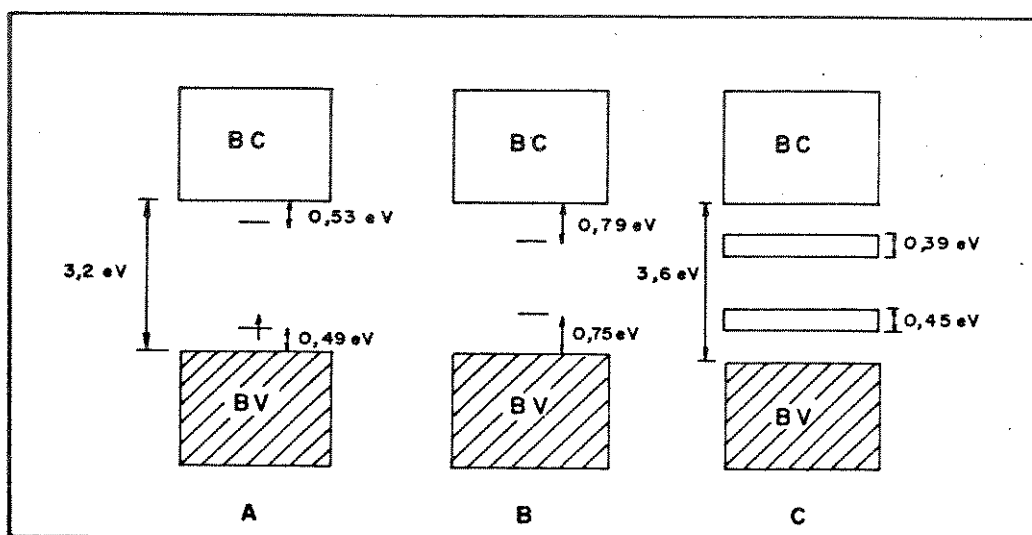


Figura 10: Estrutura de bandas do PPI dopado. A) baixo grau de dopagem: formação de polaron B) grau de dopagem intermediário: formação de bipolaron C) alto grau de dopagem: formação de bandas bipolaron. Segundo a referência [15]

A completa elucidação do mecanismo de condução ainda é um dos desafios no campo de polímeros condutores. O modelo acima esclarece o fenômeno de condutividade em polímeros. No entanto, defeitos de vários tipos, tais como ligações cruzadas entre as cadeias, cadeias terminais e diminuição da planaridade da cadeia, não permitem a compreensão exata da origem da condutivi-

dade em polímeros. O papel exercido pelo contra-íon no processo de condução, bem como a uniformidade da dopagem do polímero, também não são perfeitamente conhecidos. Portanto, o mecanismo de transporte em polímeros orgânicos ainda não está totalmente elucidado. [3, 10, 15, 16]

1.2 - Síntese de polímeros condutores.

Os polímeros condutores podem ser preparados por quatro métodos diferentes: [10]

1 - síntese química do polímero e sua subsequente dopagem com um aceptor ou doador de elétrons. Por exemplo o PAC.

2 - síntese química seguida de dopagem eletroquímica, como é o caso do poli(p-fenileno) e do poli(sulfeto de p-fenileno).

3 - síntese química com dopagem simultânea (exemplo PANI ou PPI com FeClO_4)

4 - polimerização eletroquímica e dopagem simultânea com o dopante desejado. Neste método enquadram-se os poli(heterocíclicos) como o PPI.

A natureza do monômero requerido para a polimerização é o fator determinante para a escolha do método de síntese. Além disso, a forma do produto final, pó ou filme, também deve ser considerada. Por exemplo o PPI sintetizado quimicamente apresenta-se como um pó escuro, enquanto que a síntese eletroquímica em condições adequadas leva à formação de um filme aderido a superfície do eletrodo.

1.2.1 - Síntese Química do PPI.

O PPI, conhecido desde o início do século como "*pyrrole black*", pode ser obtido quimicamente através da reação de pirrol com agentes oxidantes. Quando o pirrol é oxidado, por exem-

plo com H_2O_2 , forma-se um pó preto, amorfo e totalmente insolúvel. A análise elementar indica que o material é oxigenado e consiste de unidades pirrólicas ligadas entre si. [17]

Os polímeros obtidos a partir da reação com agentes oxidantes possuem constituições diferentes, que variam de acordo com as condições de preparação. Entretanto, contêm quantidades variáveis de oxigênio em sua estrutura (0,3 a 2 átomos de oxigênios por átomo de nitrogênio). A condutividade destes materiais não é citada na literatura. De fato, devido ao seu elevado teor de oxigênio, estes polímeros não devem ter alta condutividade elétrica. [18]

Em solução ácida, na ausência de oxigênio, o pirrol polimeriza, sendo a estrutura do polímero assim obtido pouco conhecida. Acredita-se que a cadeia polimérica contenha ciclos saturados de pirrolidina, e portanto o polímero não é um condutor eletrônico. [18]

Em 1963 Weiss e colaboradores obtiveram um material condutor fazendo a pirólise do tri- ou tetra-iodopirrol. [19] Este trabalho foi um dos primeiros a relatar a condutividade de um material obtido a partir do pirrol.

Com a descoberta de que se poderia obter um material condutor a partir da síntese eletroquímica, vários trabalhos foram feitos com o objetivo de preparar um material condutor pela síntese química. Em 1982 Salmon e colaboradores [20] obtiveram um filme polimérico quando dissolveram pirrol e ácido sulfúrico em etanol. Após evaporação do solvente formou-se um filme ama-

relo na superfície da solução. O filme apresentou uma condutividade da ordem de 10^{-11} S/cm. Após tratamento com vapor de iodo a condutividade alcançou 10^{-5} S/cm.

Recentemente Arnes [21] obteve um pó escuro utilizando cloreto de ferro III e pirrol em água. Este material, apresentou uma condutividade da ordem de 20 S/cm quando prensado na forma de pastilhas.

Filmes poliméricos condutores também foram obtidos por via química. Bocchi e Gardini [22] obtiveram um filme de PPI, quando uma solução aquosa à 30 % de FeCl_3 foi colocada em contato com uma solução de pirrol (10 %) em benzeno. O filme formou-se na interface das duas soluções. De acordo com a concentração de pirrol os filmes formados foram finos, flexíveis e transparentes, ou mais grossos e escuros. Filmes também foram obtidos após a exposição de pirrol gasoso a uma solução aquosa de Ferro (III). A condutividade do material foi de 2-8 S/cm. Crescimento de PPI em interfaces líquido-vapor também foi realizado por Shimidzu e colaboradores [23]. Pirrol gasoso foi colocado em contato com uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, com a incorporação do ion nitrato na matriz polimérica. A condutividade do material foi de 0,1 à 10 S/cm dependendo das condições de síntese.

A utilização de PPI sintetizado quimicamente como eletrodo para baterias também já foi estudada. [24] O polímero foi obtido a partir da mistura de uma solução aquosa de pirrol 0,3 M e uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ 0,7 M. Durante a síntese, o meio reacional foi mantido à 0 °C e sob atmosfera de Ar-

gônio. O polímero foi obtido na forma de um pó preto, que após ser prensado em pastilhas mostrou uma condutividade de 20 S/cm. Estas pastilhas foram utilizadas como catodo em uma bateria, tendo como anodo uma liga de lítio e alumínio, e eletrólito perclorato de lítio 1 M em carbonato de propileno. O material quimicamente sintetizado mostrou ser estável à ciclagem de carga e descarga. [24]

1.2.2 - Síntese Eletroquímica do PPI.

A síntese eletroquímica é feita pela oxidação anódica do pirrol resultando no crescimento de um filme condutor insolúvel aderido à superfície do anodo. O filme polimérico incorpora o ânion do sal usado como eletrólito agindo como ion-dopante.

Em termos experimentais a polimerização eletroquímica é feita em uma cela de eletrólise, a qual pode ter um ou dois compartimentos. Uma cela de um compartimento consiste de uma câmara equipada com um anodo, catodo e um eletrodo de referência. Em cela de dois compartimentos o anodo e o eletrodo de referência são separados do catodo por uma placa porosa ou membrana permeável. A corrente elétrica necessária para a reação é fornecida por uma fonte de corrente / potencial constante. [10]

Dentro do método eletroquímico, a polimerização pode ser realizada por três técnicas diferentes:

- potenciostática, que consiste em aplicar uma diferença de potencial constante entre os eletrodo de trabalho e auxi-

liar.

- galvanostática, que consiste em se manter uma corrente constante através da solução durante um determinado tempo. Geralmente é encontrado na literatura o termo densidade de corrente, que exprime o valor de corrente por unidade de área do eletrodo (A/cm^2).

- potenciodinâmico, no qual o potencial do eletrodo de trabalho é variado, entre dois valores extremos, a uma dada velocidade durante um certo tempo.

A técnica utilizada na síntese do filme polimérico depende da variável em estudo.

As vantagens do método eletroquímico são: [10]

- a reação é feita à temperatura ambiente.
- a espessura do filme pode ser controlada pela quantidade de carga eletroquímica consumida na reação.
- o filme polimérico é formado diretamente na superfície do eletrodo.
- o polímero é dopado simultaneamente com o ânion do sal eletrólito e o grau de dopagem é controlado pelo potencial do eletrodo.
- o método permite a obtenção de copolímeros, copolímeros enxertados e compósitos. [10]

A principal vantagem do método eletroquímico consiste na dopagem simultânea ao crescimento do filme. Para isto, faz-se a polimerização na presença do eletrólito de suporte, que além de permitir a passagem de corrente pela solução, também age como

dopante do polímero. [9,10]

Como será mostrado mais adiante, a reação de polimerização processa-se via intermediários cátion-radicais, o que torna a reação sensível à nucleofilicidade do meio. Dessa forma a escolha do solvente e do sal eletrólito tem um papel importante nas propriedades do filme polimérico. De um modo geral a síntese do PPI é feita em solventes apróticos, os quais possuem baixa nucleofilicidade, sendo a acetonitrila o solvente mais empregado. Quanto ao sal utilizado como eletrólito este deve ser solúvel, altamente dissociado e ser pouco nucleofílico. [9] Os sais mais comumente usados como eletrólitos são sais de tetraalquilamônio $R_4N^+X^-$, onde R pode ser um radical aril ou alquil, e $X = Cl^-$, Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- . Também são utilizados sais metálicos tipo MX, onde $M = Li^+$, Na^+ , Ag^+ e $X = BF_4^-$, ClO_4^- , PF_6^- , $CF_3SO_3^-$, AsF_6^- , $CH_3C_6H_4SO_3^-$.

A natureza química do eletrodo de trabalho (anodo) também deve ser considerada, para que o eletrodo não se oxide concomitantemente à reação de polimerização. Por isso o material mais empregado como eletrodo de trabalho é a Platina. Contudo, filmes têm sido obtidos em materiais semi-condutores como o óxido de estanho dopado com Índio, grafite e silício tipo-n. [9] Também são encontrados na literatura dados sobre a obtenção de PPI em eletrodos de latão e mercúrio. [25, 26]

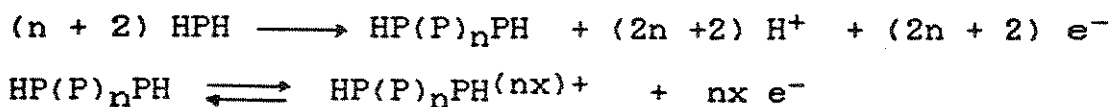
1.3 = Considerações sobre a reação de formação do filme polimérico por via eletroquímica.

1.3.1 = Estequiometria da reação de polimerização.

Um aspecto importante da síntese eletroquímica é a estequiometria da reação de eletropolimerização. A reação de formação do filme polimérico tipicamente se processa com um número n de elétrons pouco superior a 2 (2,4 - 2,6). Os métodos eletroquímicos permitem a determinação do número de elétrons envolvidos na reação como por exemplo o Método da Varredura Linear de Potencial ou Voltametria Cíclica, o qual será discutida posteriormente. Para a maioria das reações de formação do filme polimérico estudadas, o valor de n situa-se entre 2 e 2,7, sendo que dois elétrons/molécula estão envolvidos na reação, e a carga em excesso de dois é consumida na dopagem do polímero. [9,11] A reação abaixo mostra a formação do polímero, onde HPH representa um anel aromático com hidrogênios nos centros ativos, x o grau de dopagem do polímero e n o número de unidades repetitivas.



Esta equação também pode ser escrita da seguinte maneira:



onde a última reação representa a oxidação do polímero. [9]

Esta característica estequiométrica da reação permite o controle da formação do filme. Entretanto este controle é possível apenas quando o potencial de oxidação é baixo, e não existem reações laterais que podem consumir carga. O grau de polimerização não é conhecido, embora estimativas revelem que possam ser 10 a 1000 anéis pirrólicos por cadeia. [9]

1.3.2 - Mecanismo da reação de eletropolimerização.

Estudos de voltametria cíclica revelam que a eletro-oxidação do pirrol, bem como de outros monômeros aromáticos, ocorre irreversivelmente. A voltametria cíclica indica também que a reação de formação do filme polimérico possui as características de uma reação ECE, ou seja, uma sequência de etapas onde um evento de transferência eletrônica (E) é seguido de uma reação química (C) e uma subsequente transferência de elétron (E). Como a formação do filme se dá como uma sequência de reações ECE, a forma mais correta para descrever a formação do filme seria $E(CE)_n$. [11]

Com base em estudos de voltametria cíclica e outros métodos eletroquímicos, o seguinte mecanismo é sugerido para a eletropolimerização do pirrol (Figura 11). [9, 27] Essencialmente, a formação do polímero resulta do acoplamento entre cátions-radicaís e não do ataque do monômero por radicais derivados do eletrólito de suporte. Após uma etapa inicial de oxidação, ocorre uma reação de acoplamento, seguida de desprotonação com

regeneração do sistema aromático. Como a reação se processa apenas quando o potencial é suficientemente alto para oxidar o monômero, a reação de acoplamento deve envolver o acoplamento de dois cátions-radicais. Além disso a concentração de espécies aromáticas neutras no eletrodo é zero e negligível em regiões próximas a este. Nas etapas posteriores, a reação de acoplamento deve envolver cátions-radicais de pirrol e cátions-radicais de oligômeros, uma vez que o dímero, trimero e o polímero são mais facilmente oxidados durante a reação de polimerização. Com respeito à reação de aromatização subsequente, a sequência de etapas não é conhecida. [9, 11, 27]

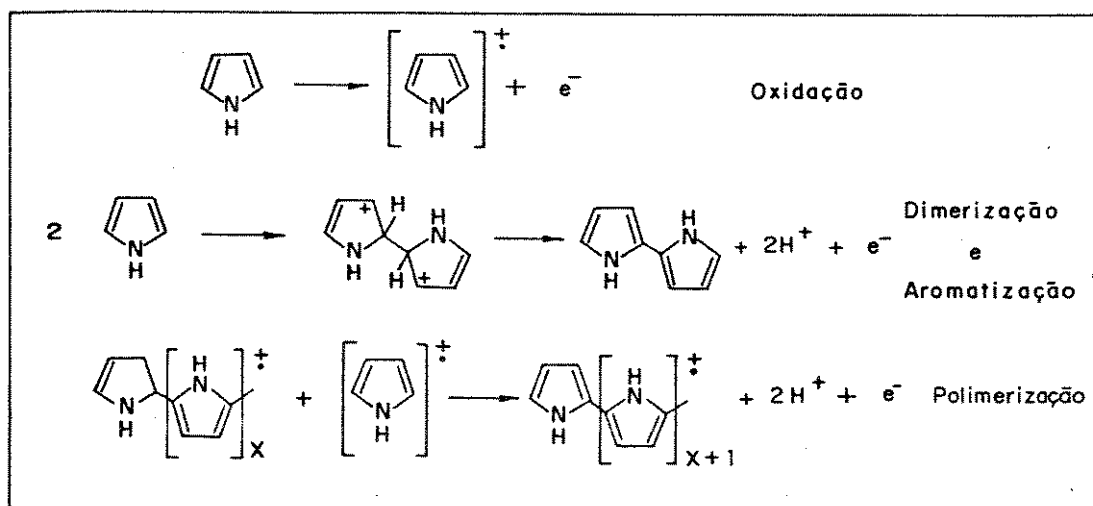


Figura 11: Mecanismo da reação de eletropolimerização.

Estudos cronoamperométricos indicam que a formação do filme polimérico se dá por um processo de nucleação e crescimento. [27, 28, 29] O processo de nucleação pode ser visto como a for-

mação de oligômeros com comprimento de cadeia suficientemente grande, de tal forma que o oligômero é insolúvel e precipita na superfície do eletrodo. A etapa de crescimento deve-se à adição de pirrol à cadeia oligomérica. Miller e colaboradores [29] também verificaram que a cinética de crescimento é sensível a concentração de pirrol e eletrólito. O aumento da concentração de ambas as espécies levou a uma nucleação e crescimento mais rápidos. O potencial utilizado para a polimerização também influencia a cinética de crescimento do filme.

Embora evidências experimentais confirmem as etapas de nucleação e crescimento do filme, Pletcher e colaboradores [28] discordam da validade de tal mecanismo. Segundos os autores, as etapas propostas para o crescimento do filme, juntamente com uma estrutura linear e planar do polímero, levariam a uma condutividade unidimensional e um crescimento super dendrítico ocorreria ao longo do campo de potencial e em direção ao contra-eletrodo.

Recentemente Kaufman e colaboradores estudaram a polimerização do pirrol controlada por difusão. [30, 31, 32, 33] Nestes estudos utilizaram uma cela eletroquímica bidimensional, empregando uma solução de pirrol e p-tolueno sulfonato de prata em acetonitrila, tendo como eletrodo de trabalho um fio de platina. Nestes trabalhos, os autores enfatizam a formação de agregados poliméricos que, dependendo das condições de síntese, possuem uma estrutura compacta ou uma estrutura dendrítica. O crescimento desses agregados depende do potencial de polimeri-

zação e do campo de potencial em direção ao contra-eletrodo, bem como do gradiente de concentração nas vizinhanças do eletrodo de trabalho. A estrutura do agregado deve ser anisotrópica, além da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelar um estrutura compacta com topologia "tipo-árvore". [30, 31, 32]

Apesar de Kaufman e colaboradores não estudarem a formação de estrutura dendríticas do ponto de vista de crescimento polimérico, seus resultados indicam que muito pouco ainda é conhecido sobre as etapas de crescimento envolvidas na formação do polímero.

1.3.3 - Estrutura do filme polimérico.

No poli(pirrol) as cadeias poliméricas constituem-se de unidades aromáticas, ligadas através dos átomos de carbono nas posições 2,5 do anel. Embora o polímero seja pouco cristalino e insolúvel nos solventes comumente utilizados, dois fatos experimentais evidenciam a ligação dos anéis pirrólicos nas posições 2,5: 1) a degradação oxidativa do PPI obtido quimicamente produz ácidos 2,5 - dicarboxílicos e, 2) pirróis 2,5 di-substituídos não polimerizam. [9,11,17] Contudo, estudos de espectroscopia de Raio-X de foto-emissão (XPS) mostram que em cada três anéis pirrólicos um é afetado por desordem estrutural, que é atribuída em parte à ligações 2,4 entre os anéis. [11]

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão revelam que os filmes são pouco cristalinos e com uma estrutura

compacta. Ao contrário do PAC, o PPI não apresenta uma estrutura fibrilar. [17] A topologia da superfície do filme depende da composição da solução eletrolítica, do ânion dopante, do potencial e da corrente usados na síntese do filme. [17] A morfologia do filme depende do ânion dopante. Filmes contendo BF_4^- , AsF_6^- , FSO_3^- , ClO_4^- , SO_4^- , possuem superfícies diferentes. Esta variedade de morfologia enfatiza a complexidade do processo de eletropolimerização, que dentre outras coisas, produz regiões no filme com diferentes taxas de crescimento. As diferenças observadas na superfície não são refletidas no empacotamento do filme. [34] MEV também revela que filmes obtidos a diferentes densidades de corrente possuem morfologias diferentes. [35, 36] Filmes obtidos a diferentes concentrações de p-tolueno sulfonato (OTs) em meio aquoso, apresentam uma superfície com aspecto de "couve-flor", sendo que filmes obtidos a baixas concentrações são mais densamente empacotados que aqueles obtidos a altas concentrações. [37] O solvente utilizado na síntese também influencia a morfologia do filme polimérico. Embora não tenha sido encontrado na literatura estudo comparativo de MEV de filmes obtidos em diferentes solventes, para um mesmo ânion dopante, filmes obtidos em acetonitrila possuem uma superfície mais lisa, ao passo que filmes obtidos em meio aquoso são mais rugosos.

1.4 - Síntese eletroquímica em meio aquoso.

Apenas a partir do trabalho de Diaz e co-autores [8] a síntese do PPI passou a ser amplamente estudada. Estes pesquisadores realizaram a síntese eletroquímica, através da oxidação do pirrol em acetonitrila utilizando tetrafluorborato de tetralquilamônio como eletrólito de suporte. Nestas condições obtiveram um filme auto-suportado com 1×10^2 S/cm de condutividade. Dada a alta condutividade do material obtido, vários trabalhos foram realizados em meio orgânico. [9,10,11] Contudo, Dascola e colaboradores [38], dez anos antes, já haviam obtido um filme de PPI com condutividade de 8 S/cm quando eletrolisaram uma solução aquosa de pirrol e ácido sulfúrico; porém a qualidade do filme obtido foi inferior àquele posteriormente obtido por Diaz. Entretanto, o mérito do trabalho de Diaz foi a observação de que o filme polimérico era dopado eletroquímica e concomitantemente a sua formação. Pesquisas posteriores mostraram que a nucleofilicidade do meio afeta as qualidades do filme polimérico obtido, o que levou a um intenso estudo de síntese em acetonitrila, visto que o meio aquoso não favoreceria a obtenção de filmes com boa qualidade.

Wegner e co-autores [39, 40] foram um dos primeiros a utilizar com sucesso o meio aquoso para a síntese de PPI. Estes autores foram os primeiros a empregar como íon dopante um ânion de surfactante. Wegner e colaboradores estudaram alquilsulfatos e alquilsulfonatos, com 4 a 18 átomos de carbono na cadeia hi-

drocarbônica, em uma concentração de 0,1 a 0,2 M de surfactante. A síntese do polímero foi feita em eletrodo de Platina, à uma densidade de corrente constante, que variou entre 125 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ a 800 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nestas condições o potencial do eletrodo de trabalho variou de 0,6 V até 1,2 V (em relação ao eletrodo Ag/AgCl). O material obtido por Wegner apresentou o ânion do surfactante incorporado como dopante no polímero, sendo que este apresentou uma carga positiva para cada 3-4 unidades pirrólicas. As condutividades dos diversos polímeros situaram-se, à temperatura ambiente, entre 1 e 160 S/cm. As amostras, também mostraram uma baixa dependência da condutividade com a temperatura e propriedades mecânicas interessantes. Os autores também estudaram o efeito da densidade de corrente nas propriedades elétricas do filme polimérico. Para isso empregaram o surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS) 0,1 M como eletrólito, em uma solução tamponada com fosfato, variando a densidade de corrente entre 0,5 e 10 mA/cm^2 , com tempos de polimerização de 3 horas. Os resultados obtidos revelaram que, nestas condições, a condutividade cresce até uma densidade de corrente de 4 mA/cm^2 , mantendo-se constante após este valor. Neste experimento, os autores observaram uma limitação da densidade de corrente efetiva, causada pelo crescimento dendritico no topo do filme, com subsequente aumento da superfície do eletrodo. [40]

A partir do estudo de Wegner vários trabalhos foram publicados utilizando surfactante como dopante ou água como solvente.

Warren e Anderson [41] estudaram a síntese do PPI à densidade de corrente constante, em meio aquoso e na presença de vários ânions, desde tetrafluorborato, percloratos, p-tolueno sulfonato até surfactantes como dodecilsulfato de sódio, dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) e polieletrólitos. Neste trabalho os autores empregaram uma cela eletroquímica de dois compartimentos, sendo o anodo um eletrodo de cobre recoberto com ouro. A concentração de pirrol e eletrólito suporte foi 0,1 M. As densidades de corrente empregadas foram 1,8 a 3,6 mA/cm² com a espessura dos filmes variando de 100 - 350 µm. Os autores observaram que filmes rugosos, com textura não uniforme exibiam baixa condutividade. Filmes com aparência diferente (lisos e flexíveis) invariavelmente possuíam condutividade mais alta e o dopante constituía-se no ânion do surfactante. Os autores atribuem este comportamento a uma orientação da cadeia polimérica, provocada pelo surfactante. Filmes obtidos na presença de perclorato (rugosos e quebradiços) mostraram uma condutividade de 6,5 S/cm. Filmes com dodecilsulfato (rugosos e flexíveis) 25 S/cm e filmes com dodecilbenzeno sulfonato (lisos e flexíveis) 29 S/cm. Os filmes sintetizados com ânions maiores também foram mais estáveis às condições ambientais. Filme dopado com dodecilbenzenosulfonato não mostrou variação de condutividade por seis meses. Difração de Raio-X dos filmes revelaram que as moléculas de surfactante conferem um maior grau de ordem ao filme polimérico, sendo seu efeito manifestado na condutividade superior, estabilidade ao ambiente e boas características mecâni-

cas.

Satoh, Kaneto e Yoshino [42, 43] estudaram a síntese potenciostática do PPI na presença de vários eletrólitos como dodecilbenzenosulfonato e p-tolueno sulfonato (OTs). Com este dopante foi feito um estudo das condições de síntese nas propriedades dos filmes obtidos. Os autores empregaram uma cela de um compartimento e utilizaram como anodo um eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO). Os filmes tiveram uma espessura de 2-3 μm . Filmes obtidos com LiClO_4 e LiBF_4 nestas condições apresentaram menor condutividade que aqueles obtidos em acetonitrila. Filmes obtidos com dodecilbenzenosulfonato (10 g/l) tiveram uma condutividade de 65 S/cm, enquanto que filmes obtidos com p-toluenosulfonato (20 g/l) 170 S/cm. Os autores estudaram o efeito da concentração de p-toluenosulfonato na condutividade. Para isso utilizaram uma concentração de pirrol de 0,25 M e um potencial de 0,65 V em relação ao Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS). Os resultados indicaram que a condutividade cresce até um determinado valor onde ocorre uma saturação. A análise elementar revelou que o aumento da concentração de eletrólito aumenta a concentração de dopante no filme, até um valor máximo de 33-35 mol%, sendo esta a causa do aumento da condutividade. Os autores verificaram também que existe um potencial ótimo de polimerização, que se situa em 0,60 V (em relação ao ECS).

Um dos ânions mais estudados é o íon OTs^- . Este ânion produz filmes com boas qualidades mecânicas e alta condutividade

tanto em meio aquoso como orgânico. [41] Renyuan Qian e colaboradores estudaram o efeito deste ânion, bem como as condições de síntese, nas propriedades elétricas, mecânicas e eletro-ativas de filmes de PPI. [37, 44, 45, 46] Os efeitos estudados foram, principalmente, a concentração do eletrólito a uma corrente constante e o efeito do potencial variando o eletrólito (sal de sódio ou o ácido). A polimerização potenciostática, entre 0,6 - 0,7 V (em relação ao ECS), foi feita em cela de um compartimento, com eletrodos de Platina a uma concentração de pirrol de 0,26 M e eletrólito 0,1 M. [44] Filmes obtidos com o ânion OTs⁻ apresentaram uma condutividade de 60 - 200 S/cm. A síntese galvanostática foi feita a uma densidade de corrente de 1 mA/cm² à 0 °C. [37] As concentrações de OTs⁻ utilizadas variaram de 0,1 a 0,002 M. Nestas condições, ocorreu um aumento da condutividade com o aumento da concentração de OTs⁻, acompanhado do aumento do grau de dopagem do material. O aumento da condutividade também foi acompanhado de uma variação da morfologia na superfície do filme, que apresentou um aspecto de "couve-flor". Neste trabalho os autores concluíram que a concentração do eletrólito de suporte tem um papel importante na formação da estrutura e morfologia do filme polimérico.

Wynne e Street [47] também estudaram a síntese de PPI em água e acetonitrila, tendo como dopante o íon OTs⁻. Em meio aquoso a síntese foi feita com uma concentração de pirrol de 0,2 M e tosilato de sódio 0,2 M, em cela de um compartimento e com eletrodos de carbono vitreo a um potencial de 2,6 V (densi-

dade de corrente aproximadamente igual a 1 mA/cm^2). Neste trabalho os autores relatam a ocorrência de um crescimento dendritico na superficie do filme polimérico. Segundo os autores, os filmes obtidos em acetonitrila apresentaram melhores qualidades que filmes obtidos em solução aquosa. O filme sintetizado em acetonitrila mostrou uma condutividade de 105 S/cm e o filme obtido em meio aquoso 83 S/cm . De acordo com os autores, este comportamento parece indicar que filmes preparados em água possuem menor peso molecular.

Também tem sido estudada a síntese em meio aquoso na presença de ânions inorgânicos como Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e ânions de complexos metálicos. [48] Nestes casos a condutividade dos materiais situou-se entre 1 e 25 S/cm . Shimidzu e colaboradores têm estudado intensamente a utilização de ânions de polieletrólitos como dopantes. [49, 50, 51, 52] Os polieletrólitos mais estudados são poli(estireno sulfonato) de sódio e poli(vinilsulfato) de sódio, sendo a síntese do polímero realizada em meio aquoso. Os autores estudaram a utilização do material PPI - poli(ânion) como eletrodo para baterias, sendo que o material mostrou ser promissor como uma membrana de carga controlável.

1.5 - Propriedades de filmes de PPI.

1.5.1 - Propriedades eletroativas.

Um aspecto único do comportamento eletroquímico de filmes de PPI é que estes são inerentemente eletro-ativos, ou seja, podem ser ciclados de um estado oxidado e condutor a um estado reduzido ou neutro e isolante. A reação redox do polímero envolve a oxidação do sistema π altamente deslocalizado pela cadeia polimérica. Em outras palavras, este comportamento eletro-ativo deve-se às características redox do processo de dopagem do material. A ciclagem do polímero entre um estado oxidado e um estado reduzido corresponde a dopagem e desdopagem da cadeia polimérica.

No caso do PPI a reação de oxidação (dopagem) é quimicamente reversível e, dependendo do contra-íon, o polímero pode ser ciclado repetidamente sem perda da eletro-atividade. Quando no estado neutro ou reduzido, este polímero é sensível ao oxigênio devido ao seu baixo potencial de oxidação. O processo redox envolve a oxidação de uma estrutura orgânica, produzindo um intermediário catiônico deslocalizado. Entretanto, este intermediário polimérico é menos sensível a nucleofilicidade do meio que o cátion monomérico. [9]

O comportamento eletro-ativo do polímero depende da solução utilizada durante o processo de ciclagem e na preparação do filme. O processo redox do polímero é acompanhado pelo movimen-

to do eletrólito (solvente e ânion) dentro e fora do filme a fim de neutralizar a carga catiônica da cadeia pirrólica [53], e portanto depende da difusão do íon através do filme. [27] Como a velocidade de dopagem e desdopagem (para velocidades de varredura superiores a 50 mV/s em filmes finos) é limitada pela mobilidade do ânion através do material, isto torna a taxa de ciclagem sensível ao dopante. Entretanto, este influencia apenas a cinética do processo redox, não interferindo no potencial de oxidação do polímero. [9]

Além da solução eletrolítica e do ânion, outros autores observaram que o potencial utilizado na síntese do material, em meio aquoso, afeta as suas propriedades eletro-ativas. [28, 46, 54] Quando o potencial aplicado é superior a 0,8 V (em relação ao ECS) ocorre a degradação eletroquímica do polímero, com a formação de produtos solúveis e com a diminuição dos sítios ativos, ou seja o polímero formado é irreversivelmente oxidado.

Poucos dados têm sido encontrados na literatura a respeito do comportamento eletro-ativo de filmes de PPI dopados com surfactantes. [41, 55]

1.5.2 - Propriedades elétricas.

Existem vários trabalhos na literatura que enfatizam o estudo das propriedades elétricas de filmes de PPI obtidos eletroquimicamente. Entretanto, a condutividade dos materiais varia de 10^{-5} a 5×10^2 S/cm, dependendo das condições utiliza-

das na síntese do polímero. Diaz [8] obteve filmes com condutividade de 100 S/cm quando sintetizou o polímero em acetonitrila, sendo o dopante do polímero o ânion tetrafluorborato. Entretanto, filmes com 200 e 50 S/cm podem ser obtidos utilizando-se como dopante perclorato ou p-tolueno sulfonato respectivamente. [17] Filmes preparados em meio aquoso foram obtidos com condutividade de 160 S/cm, tendo como dopante um ânion de surfactante. [39] Satoh e colaboradores [42, 43] obtiveram filmes com 5×10^2 S/cm de condutividade, quando prepararam filmes de PPI, dopados com p-tolueno sulfonato, em meio aquoso e altas concentrações de eletrólito.

A diversidade de valores encontrados na literatura não é atribuída apenas à mudança dos ânions dopantes utilizados, ou no solvente. Há um consenso geral de que as condições de síntese influenciam as propriedades elétricas dos polímeros obtidos. [9, 17, 37, 42, 43] As condições de preparação variam com o potencial aplicado, a densidade de corrente durante a reação, a concentração do eletrólito (pirrol e contra-íon), natureza do íon dopante, temperatura de polimerização, cela eletroquímica, material do eletrodo e solvente. A condutividade não depende só da estrutura molecular do polímero, mas também da morfologia do filme, sendo esta influenciada pelas condições de síntese.

A morfologia do filme é afetada pelo ânion e principalmente pela densidade de corrente utilizada na polimerização. Para filmes finos, a taxa de crescimento depende diretamente da densidade de corrente [27], sendo esta variável com a resistência

da solução eletrolítica, concentração de pirrol e potencial aplicado. [56] Isto implica que ao realizar a síntese do filme polimérico, deve-se considerar que estas três variáveis, concentração, potencial e densidade de corrente estão relacionadas entre si.

1.5.3 - Propriedades mecânicas.

Como mostrado nos itens anteriores as propriedades elétricas e eletroquímicas fazem com que os novos materiais poliméricos condutores tenham um grande campo de aplicações tecnológicas. Entretanto, a aplicação imediata desses polímeros depende da síntese de materiais que sejam processáveis, sendo portanto de grande interesse a preparação de filmes que tenham boas propriedades mecânicas. Dentre os polímeros condutores, o PPI tem sido um dos mais estudados, devido a sua grande estabilidade ao ambiente quando no estado condutor, sua boa condutividade e suas propriedades eletro-ativas.

A preparação de compósitos entre PPI e polímeros comerciais tem sido uma linha de pesquisa utilizada para a obtenção de materiais com boas propriedades mecânicas e elétricas. Os primeiros trabalhos publicados nesta área foram de De Paoli [57, 58] e Niwa [59, 60] que, independentemente, obtiveram um compósito condutor quando sintetizaram PPI em uma matriz de PVC. O compósito obtido possuía as propriedades mecânicas do PVC juntamente com as propriedades elétricas do PPI. A partir

de então vários trabalhos foram publicados, os quais relatam a síntese de PPI em matriz poliméricas, dentre elas PVA, NBR, NA-FION e latex. [61, 62, 63, 64]

Embora a preparação de compósitos tenha possibilitado a obtenção de filmes condutores com boas propriedades elétricas e mecânicas, grande esforço tem sido feito no sentido de se obter filmes de PPI auto-suportados, flexíveis e condutores.

Diaz e Hall [65] foram os primeiros a estudar o efeito do solvente nas propriedades mecânicas de filmes de PPI obtidos eletroquimicamente. Eles sintetizaram os filmes sobre eletrodo de Platina em solução de acetonitrila contendo pirrol 0,2 M e p-tolueno sulfonato 0,1 M. Eletrolizaram a solução entre 0,8 e 1,3 V até que a espessura dos filmes chegasse a 15 - 35 μm . A condutividade e as propriedades mecânicas foram avaliadas em função da quantidade de água ou etilenoglicol adicionados à acetonitrila. Observaram ainda, que o aumento de co-solvente diminui a condutividade dos filmes. A origem dessas variações não é conhecida, mas estaria relacionada com a ruptura do sistema *pi*. As propriedades mecânicas dos filmes também variaram com o teor de co-solvente. Filmes preparados em solução com 1 % de água apresentaram tensão de ruptura de 8600 psi (1,25 Pa), enquanto filmes contendo 25 % apresentaram 1200 psi (0,20 Pa). Filmes obtidos com 25 % de etilenoglicol mostraram tensão de ruptura de 4750 psi (0,70 Pa) e numa proporção 1:1 7210 psi (1,04 Pa). Os valores encontrados mostram que os filmes obtidos nestas condições possuem propriedades mecânicas comparáveis a

polímeros como o poli(estireno) e o poli(metil metacrilato). Segundo os autores, embora não tenha sido estudado o efeito do ânion dopante, deve-se esperar que este influencie as propriedades mecânicas dos filmes.

Wynne e Street [47] também estudaram as propriedades mecânicas de filmes dopados com p-tolueno sulfonato. Neste caso os autores estudaram filmes polimerizados em acetonitrila e em água. Filmes obtidos em acetonitrila mostraram, após serem secos a vácuo, uma tensão de ruptura da ordem de 80 MPa e porcentagem de alongamento 20 %, enquanto filmes que não sofreram o processo de secagem tiveram uma tensão de ruptura de 40 MPa e uma porcentagem de alongamento de 50 %. Estes resultados levaram os autores a concluir que o solvente exerce uma ação plastificante no filme polimérico. A síntese em meio aquoso levou a obtenção de filmes com tensão de ruptura de 22 MPa, sendo que os filmes tornaram-se mais quebradiços após sofrerem secagem a vácuo. Segundo os autores, as propriedades mecânicas inferiores em água podem estar relacionadas a diferentes composições do material. Qian e colaboradores [44] também prepararam filmes dopados com p-tolueno sulfonato em meio aquoso. As condições de síntese (eletrodo de Platina e potencial de 0,6 - 0,7 V em relação ao ECS) foram diferentes das descritas por Wynne e Street, entretanto os valores encontrados foram bastante próximos.

Sato e co-autores [43] observaram que o módulo de elasticidade (ou módulo de Young) diminui com o aumento do potencial aplicado durante a formação do filme, sugerindo que os filmes

tornam-se menos rígidos com o aumento do potencial. A faixa de potencial estudado foi de 0,6 V a 3,0 V em relação ao ECS em solução aquosa de p-tolueno sulfonato 0,8 M, tendo como eletrodo de trabalho um eletrodo de vidro condutor (ITO). Os valores do módulo de elasticidade foram de 1,5 KPa (0,6 V) até 0,2 KPa (3,0 V). Os autores atribuem este comportamento à variações morfológicas nos filmes poliméricos, causadas pela variação de potencial. Em outro trabalho [66] os mesmos autores estudaram o efeito da temperatura nas propriedades mecânicas de filmes de PPI dopados com p-tolueno sulfonato. Neste caso observaram que o módulo de elasticidade diminui linearmente com o aumento de temperatura, situando-se entre 50 e 40 MPa entre 25 e 200 °C.

O efeito da temperatura durante a preparação também foi estudado por Iwata e colaboradores [67]. Os filmes poliméricos foram sintetizados em carbonato de propileno com 1% de água, usando perclorato de tetraetilamônio como eletrólito. O eletrodo de trabalho foi uma placa de Platina e a densidade de corrente aplicada 0,125 mA/cm². Nestas condições, obtiveram um módulo de elasticidade de 490 GPa para filmes preparados a 20 °C e 590 GPa para filmes obtidos a -20 °C.

Bucley, Roylance e Wnek [68] pesquisaram sistematicamente o efeito das condições de síntese nas propriedades mecânicas de filmes de PPI. Estes pesquisadores estudaram as propriedades mecânicas de filmes dopados com p-tolueno sulfonato, perclorato e dodecilbenzeno sulfonato, preparados em acetonitrila e sobre eletrodos de carbono vitreo. Estudando diferentes densidades de

corrente, estes autores observaram que para um filme dopado com p-toluenosulfonato, o aumento do potencial aplicado (densidade de corrente) diminui a tensão de ruptura dos filmes, sendo que esta variou de 55 a 13,8 MPa. Filmes dopados com dodecilbenzeno sulfonato preparados em condições diferentes mostraram curvas de tensão x alongamento semelhante a filmes dopados com p-tolueno sulfonato. Segundo os autores, isto sugere que variações nas propriedades mecânicas devem ser provocadas principalmente por diferentes condições de polimerização. Esta dependência das propriedades mecânicas com a densidade de corrente durante a formação do filme não é clara, visto que o mecanismo de crescimento do filme ainda é pouco conhecido. Esta dependência deve ser uma combinação de fatores, como: diferentes pesos moleculares, variações no número de defeitos (ramificações e ligações cruzadas), mudanças morfológicas ou cristalinidade.

Os dados da literatura revelam uma grande discrepância nas propriedades mecânicas. Estas variam de 1 Pa até MPa dependendo das condições de síntese empregadas. Mesmo condições de síntese muito próximas, como é o caso de Street [47] e Diaz [65], produzem filmes com propriedades mecânicas bem discrepantes. Como mostrado por Street [47] residuo de solvente parece atuar nas propriedades mecânicas dos filmes poliméricos. Os dados citados na literatura confirmam o pouco conhecimento existente sobre a relação propriedades mecânicas-condições de síntese-estrutura do polímero.

1.0 = Métodos de Caracterização de Polímeros Condutores.

Devido a insolubilidade e baixa cristalinidade de filmes de PPI, os progressos na caracterização de sua estrutura e propriedades físicas se devem a uma variedade de medidas indiretas. A estabilidade térmica é avaliada através da Análise Termo-Gravimétrica (TGA). A estrutura eletrônica é obtida, com filmes finos suportados no eletrodo, através de Espectroscopia UV-VIS-IVP (ultra-violeta - visível-infravermelho próximo). Outros métodos também são empregados tais como: Espectroscopia de Infravermelho, Raman, RMN- ^{13}C (ângulo mágico), ESR, EPR, Difração de Raio-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e de Transmissão, Espectroscopia Auger, etc. Entretanto, em decorrência de suas propriedades eletro-ativas, os Métodos Eletroquímicos são os mais usados para a caracterização de filmes de PPI. Além dos métodos citados, técnicas para avaliação das propriedades elétricas também são empregadas.

A seguir será dada uma breve descrição dos métodos mais utilizados neste trabalho: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e técnicas para avaliação das propriedades elétricas. Devido a sua importância na caracterização, bem como na síntese dos filmes poliméricos, será dada uma descrição dos Métodos Eletroquímicos.

1.6.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura. [69]

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica especialmente útil no estudo de superfícies. O conhecimento da interação do feixe de elétrons com a espécie em estudo pode fornecer informações sobre a composição química da superfície, bem como características cristalográficas, magnéticas e elétricas do material.

Na microscopia eletrônica a fonte de irradiação consiste de um catodo que emite um feixe de elétrons. Este bombardeia a espécie em estudo conforme realiza a varredura da superfície. A interação destes elétrons primários com a espécie fornecerá a emissão de elétrons retro-espalhados (*backscattered*) e induzidos (elétrons secundários) com diferentes propriedades. Os elétrons secundários gerados possuem informações físicas, químicas e elétricas.

Os elétrons secundários emitidos de um ponto da superfície da amostra são coletados e convertidos em uma corrente pequena, que é amplificada produzindo um sinal de potencial. Este é transferido a um tubo de raios catódicos, de tal forma que cada ponto formado tem seu brilho controlado pela corrente do coletor. A varredura da amostra pelo feixe de elétrons é feita em sincronismo com a varredura da corrente que chega ao tubo de raios catódicos, de tal forma que diferenças em uma propriedade (tais como textura, composição ou topografia) no ponto onde o feixe de elétrons incide na amostra, resulta em variações na

corrente que chega ao coletor e por conseguinte no brilho da imagem. Dessa forma a imagem formada (vista ou fotografada) representa um mapeamento da área varrida pelo feixe de elétrons, sendo a imagem da superfície construída ponto a ponto.

Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra ocorre um acúmulo de energia no material. Se a amostra é eletricamente condutora essa energia é dissipada. Contudo caso a amostra seja um material isolante esta se tornará carregada. Isto pode ser evitado através da deposição de uma fina camada metálica (geralmente ouro) na superfície da amostra.

1.6.2 - Propriedades Mecânicas em Polímeros. [70]

Os materiais poliméricos são grandemente utilizados devido as suas propriedades mecânicas, sendo a avaliação destas propriedades essenciais para a inclusão em um esquema mínimo de testes.

Curvas de tensão x alongamento de um polímero fornecem importantes informações de suas propriedades mecânicas. Na Figura 12 são mostrados os diversos comportamentos de um material polimérico. Composição ou diferenças na estrutura do polímero podem ter um efeito acentuado na curva de tensão x alongamento de um dado polímero.

Na Figura 13 são apresentados os dados obtidos em uma curva de tensão x alongamento. O módulo de elasticidade, obtido da inclinação inicial da curva, tensão elástica (o pico no início

da curva), tensão de ruptura, alongamento elástico, alongamento de ruptura e energia de impacto medida pela área sob a curva.

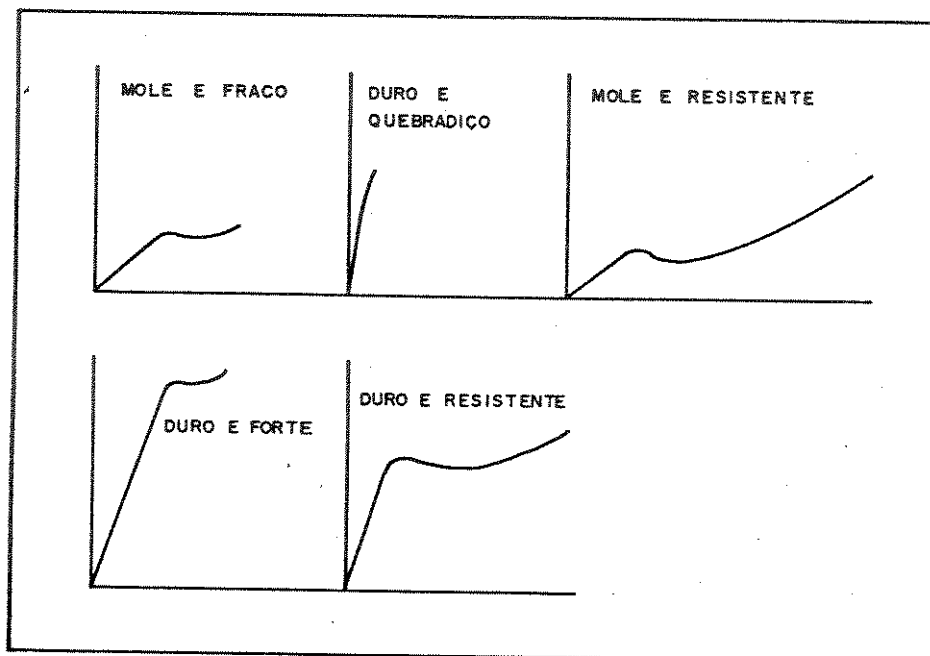


Figura 12: Comportamento mecânico dos materiais poliméricos segundo as curvas de tensão x alongamento.

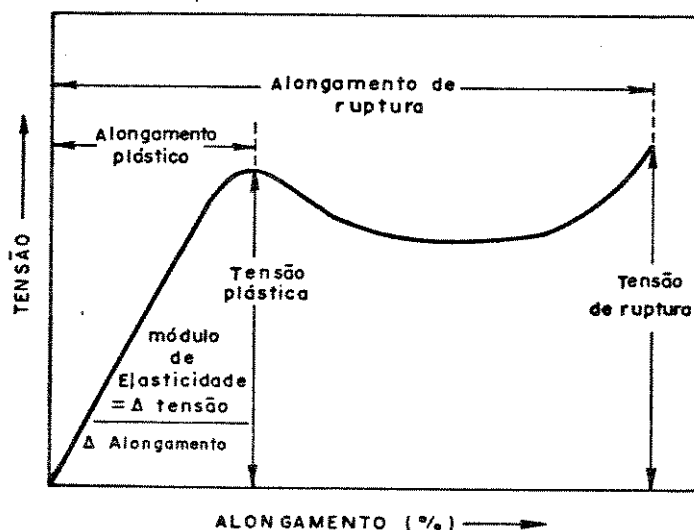


Figura 13: Curva tensão x alongamento.

Os equipamentos utilizados na avaliação das propriedades mecânicas são dispositivos nos quais a amostra é presa entre garras, que são deslocadas a uma velocidade constante. A tensão na amostra é acompanhada com celas de carga cuja capacidade varia de 2 g (20 N) a 500 Kg (5000 N). O alongamento da amostra pode ser medido separadamente do movimento das garras, aumentando a precisão e evitando erros decorrentes do deslizamento da amostra dentro da garra.

O alongamento da amostra é sempre medido em termos de seu comprimento inicial L_0 e seu comprimento L no tempo t .

$$E = \frac{(L - L_0)}{L_0} = \frac{k t}{L_0}$$

onde K é a velocidade de deslocamento. A tensão T é simplesmente a força F medida pela cela de carga, dividida pela área da secção de corte da amostra. O módulo de elasticidade (ou módulo de Young) ME é dado pelo quociente entre a variação da tensão e a variação do alongamento, sendo determinado pela inclinação inicial da curva.

$$ME = \frac{T}{E} = \frac{F L_0}{A (L - L_0)}$$

1.8.3 = Métodos para avaliação da condutividade em polímeros condutores.

Os métodos empregados na avaliação das propriedades elétricas de polímeros são os mesmos métodos comumente usados para semicondutores inorgânicos como o Silício e o Germânio. Para polímeros condutores o mais utilizado é o método de quatro pontas ("four point probe"). O modelo básico do circuito elétrico para essas medidas é mostrado na Figura 14. [71]

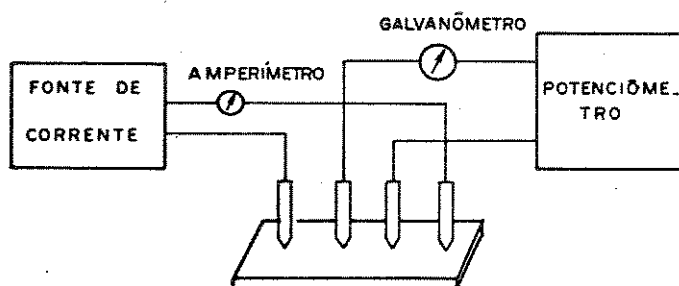


Figura 14: Circuito usado para medidas de condutividade em polímeros condutores.

Quatro pontas metálicas finas são colocadas sobre uma superfície plana do material. A corrente passa através das pontas externas, enquanto a flutuação no potencial é medida entre as pontas internas. A geometria mais comumente empregada é com as quatro pontas alinhadas linearmente e igualmente espaçadas. Se a superfície e o volume são suficientemente grandes, então pode-se considerar um material de volume semi-infinito. Dessa forma a condutividade (inverso da resistividade ρ) é dada por: [71]

$$\rho = \frac{2 (V / I)}{[1/S_1 + 1/S_3 - 1/(S_1+S_2) - 1/(S_2+S_3)]} \quad \text{Equação 1}$$

Quando as pontas são igualmente espaçadas a equação 1 é simplificada na forma da equação 2

$$\rho = 2 S V / I \quad \text{Equação 2}$$

Na equação 2 S é o espaçamento entre as pontas. Contudo, nem sempre as amostras são suficientemente grandes para que a Equação 2 possa ser usada diretamente. Porém, como o método de quatro pontas é o mais conveniente para medidas de condutividade, desenvolveu-se uma variedade de correções (de acordo com tamanho e forma da amostra). Para uma amostra retangular e fina, com espessura menor que $0,1 S$ a equação empregada é: [72]

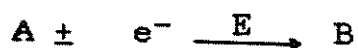
$$\rho = \frac{V d \pi}{I \ln 2} = \frac{4,53 I V}{I}$$

onde V é o potencial em volts, I a corrente em amperes e l a espessura da amostra em centímetros.

1.6.4 - Métodos Eletroquímicos.

Como mencionado em itens anteriores (1.1 e 1.5.1), o processo de dopagem de polímeros se dá por via de um mecanismo de oxi-redução, conferindo propriedades eletroativas ao material. Em vista disso os polímeros condutores têm sido caracterizados principalmente por meio de Métodos Eletroquímicos. Como o processo de formação do filme também envolve a oxidação do monômero, estes métodos são igualmente utilizados para o estudo do crescimento do polímero.

O processo mais simples que pode ocorrer na superfície de um eletrodo é uma reação de transferência de carga heterogênea, de uma espécie A para o eletrodo ou vice-versa, dependendo se em um dado potencial a espécie A é a forma oxidada ou reduzida B.



Dois processos determinam a forma de uma curva i - E (corrente x potencial). Estes são a transferência de carga e o transporte de matéria. A transferência de carga na interface do eletrodo é descrita pela equação de Butler-Volmer, que é a equação básica de cinética eletroquímica. [73]

$$J = \frac{i}{n F A} = C_A (0,t) K^0 \exp \left[-\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] -$$

$$C_B (0,t) \exp \left[(1-\alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right]$$

onde K^0 = constante de transferência de carga

α = coeficiente de transferência de carga

E^0 = potencial padrão

A = área do eletrodo

J = fluxo na interface do eletrodo

F = constante de Faraday

De acordo com a equação de Butler-Volmer, o fluxo heterogêneo, isto é a densidade de corrente medida, depende da concentração das espécies redox envolvidas, do potencial do eletrodo e da constante de transferência de carga K^0 . [73]

Em geral três tipos de transporte de massa devem ser considerados: migração, difusão e convecção. Eles surgem do movimento das espécies sob a influência de um campo de potencial, um gradiente de concentração e uma força mecânica externa. O fluxo de matéria é dado por: [74]

$$J = J_D + J_M + J_C$$

A difusão é descrita pelas Leis de Fick:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad 1^a \text{ Lei}$$

$$\frac{dC_i}{dt} = D_i \frac{d^2C_i}{dx^2} \quad 2^a \text{ Lei}$$

Em soluções com convecção, onde a difusão e convecção devem ser consideradas, a equação de transporte de matéria é dada por: [74]

$$\frac{dC_i}{dt} = D_i \frac{d^2C_i}{dx^2} - V_x \frac{dC_i}{dx}$$

onde V_x é a velocidade de agitação na direção x .

Os Métodos Eletroquímicos podem ser classificados em métodos de corrente imposta (cronopotenciometria), métodos de salto de potencial (cronoamperometria, cronocoulometria e cronoabsorciometria) e métodos de varredura de potencial (dentre eles a voltametria cíclica).

Métodos de Varredura Linear de Potencial - Voltametria Cíclica - são métodos onde o potencial de um eletrodo é variado linearmente com o tempo, entre dois potenciais pré-fixados E_i e E_f , sendo a resposta do sistema observada em corrente. Como o sentido da varredura é invertido quando $E=E_f$, isto gera um sinal de potencial triangular como é mostrado na Figura 15.

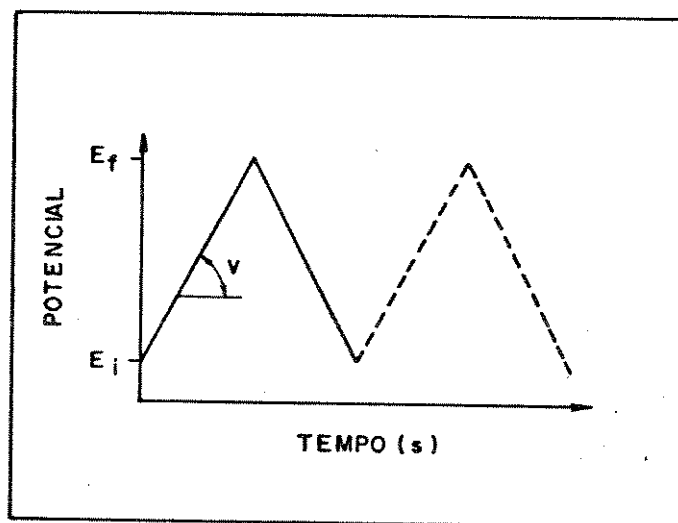


Figura 15: Variação do potencial com o tempo em um experimento de voltametria cíclica. v = velocidade de varredura

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

A voltametria cíclica requer um gerador que produza o sinal de excitação, um potenciostato para aplicar o sinal a uma cela eletroquímica, um conversor de corrente potencial para medir a corrente resultante e um registrador XY (Figura 16).

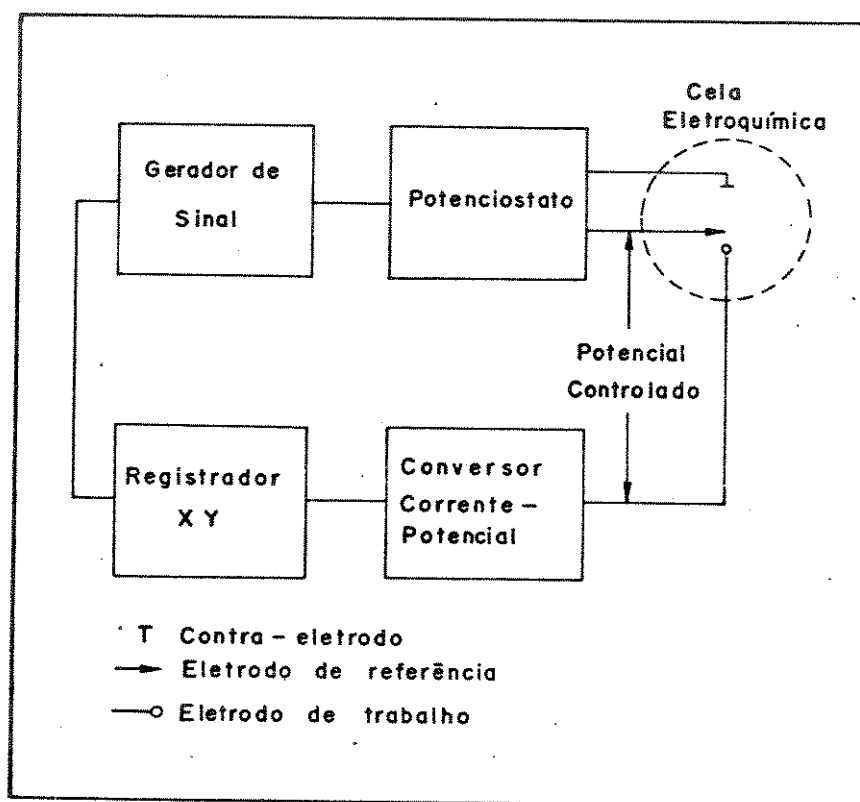


Figura 16: Instrumentação para uma experiência de voltametria cíclica.

A voltametria cíclica é uma técnica qualitativa para o estudo da estabilidade e reações homogêneas de espécies que são produzidas em uma reação no eletrodo, fornecendo informações

sobre o mecanismo de uma reação. [74] Também se pode estimar o potencial formal de oxi-redução, as constantes de formação e até o número de elétrons transferidos por molécula de reagente e constante de velocidade. É possível determinar os coeficientes de difusão dos íons na interface eletrodo-eletrólito. [75,76]

O potencial do eletrodo de trabalho é varrido linearmente em função do tempo, de um valor inicial E_i a um limite pré determinado E_f , onde a direção da varredura é invertida. O potencial do eletrodo de trabalho é controlado pelo eletrodo de referência. A resposta em corrente é graficada em função do potencial aplicado, obtendo-se um voltamograma como mostrado na Figura 17.

Os seguintes dados podem ser obtidos diretamente do voltamograma.

E_p^a = potencial de pico anódico

E_p^c = potencial de pico catódico

i_p^a = corrente de pico anódico

i_p^c = corrente de pico catódico

E^0 = potencial padrão

$\Delta E_p = E_p^a - E_p^c$

$E_p^a/2$ = potencial de meio pico anódico

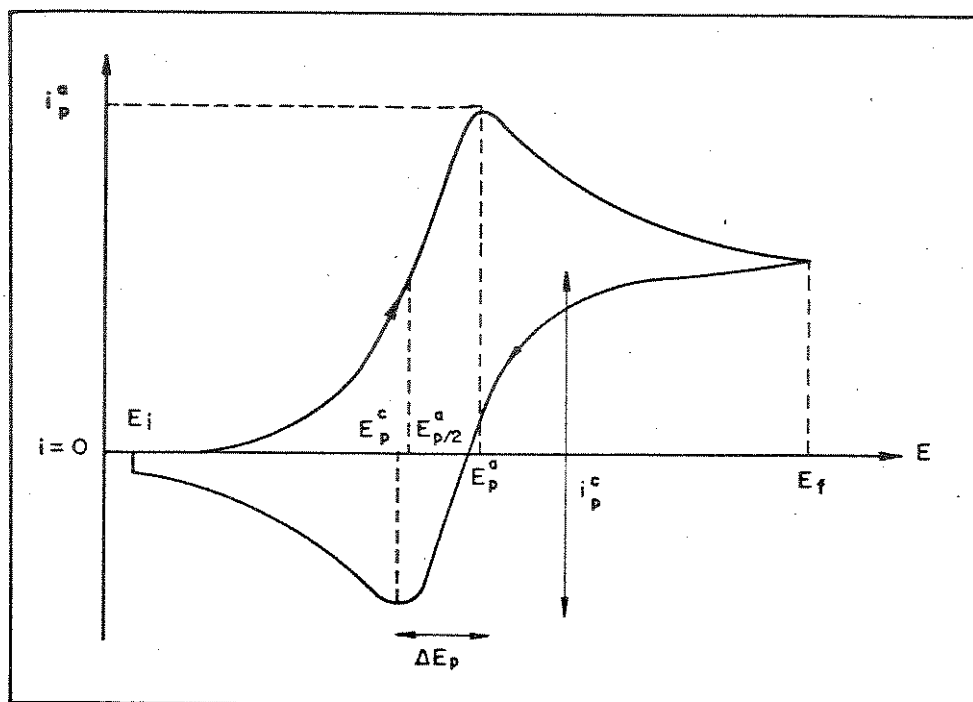


Figura 17: Aspecto de uma curva de voltametria cíclica.

As modificações observadas em ciclos repetitivos de varredura dão informações importantes sobre o mecanismo de reação. Se a difusão for o principal meio de transporte de massa para a superfície do eletrodo, o transporte lento de matéria não mantém o perfil de concentração em um estado estacionário. O fluxo de difusão é descrito pelas Leis de Fick, onde o fluxo das espécies é proporcional ao gradiente de concentração e à mudança da concentração com o tempo.

Se a reação é reversível a separação entre os potenciais de pico anódico e catódico, ΔE_p , será de $57/n$ (mV), onde n é o número de eletrons trocados na reação redox. A reversibilidade significa que a reação é rápida o suficiente para manter as concentrações das formas oxidada e reduzida em equilíbrio na superfície do eletrodo de trabalho.

Para sistemas reversíveis a dependência da corrente de pico, i_p , com a raiz quadrada da velocidade de varredura v , dará uma idéia do coeficiente de difusão da espécie eletro-ativa. A relação linear de $i_p \times v^{1/2}$ indicará que a reação é controlada por difusão.

Num sistema quase reversível a corrente de pico não é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura, exceto quando os picos são muito separados, ou seja, reação irreversível. No sistema quase-reversível a velocidade da reação é limitada por difusão e transferência de carga. Neste caso a reversibilidade depende da velocidade de varredura, assim como a separação dos potenciais de pico anódico e catódico. Isto permite calcular parâmetros cinéticos como a velocidade de transferência de carga, K^0 .

Num sistema totalmente irreversível a cinética da reação é controlada pela transferência de carga e a corrente de pico varia com a raiz quadrada da velocidade de varredura. O potencial de pico é função linear da velocidade de varredura e a separação dos potenciais de pico anódico e catódico é grande ($\Delta E_p >$ ou igual a 90 mV).

Nos Métodos Cronoamperométricos um potencial constante é aplicado ao eletrodo de trabalho e a resposta do sistema é medida na forma de corrente. De modo geral experimentos com potencial controlado podem ser tratados pela equação de Butler-Volmer, em conjunto com as Leis de Fick, que podem fornecer a dependência com o tempo da concentração das espécies no eletrodo. Contudo esta aproximação nem sempre é possível, sendo as vezes necessário soluções numéricas ou aproximadas. Por isso são utilizados experimentos onde soluções matemáticas mais simples podem ser utilizadas. Pode ser aplicado um potencial na região controlada pelo transporte de matéria. Neste caso a concentração das espécies eletro-ativas é quase nula na superfície do eletrodo e a corrente é totalmente controlada pelo transporte de matéria. A cinética no eletrodo (transferência de carga) não influencia a corrente. [77]

Nos Métodos Cronopotenciométricos uma corrente controlada é aplicada entre os eletrodos de trabalho e auxiliar, sendo o potencial, determinado entre os eletrodos de trabalho e referência, a resposta do sistema. Neste método a corrente aplicada causa uma oxidação ou redução da espécie eletro-ativa a um velocidade constante. O potencial do eletrodo se move para o valor característico do par redox e varia com o tempo em função da razão das concentrações das espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo. A forma da curva da variação do potencial com o tempo depende da reversibilidade da reação do eletrodo. [77]

Faraday foi o primeiro a observar que a quantidade de material formado em um processo eletroquímico é proporcional à quantidade de eletricidade que é empregada na reação. A primeira Lei de Faraday diz que a quantidade de produto formado é proporcional a carga eletroquímica e é dada por:

$$Q = \int_0^t i \, dt \quad \text{equação 3}$$

onde i é a corrente em Amperes e t o tempo em segundos. Para experimentos com corrente constante a equação 3 se torna:

$$Q = i \times t \quad \text{equação 4}$$

A segunda Lei de Faraday diz que a massa de material formado por uma dada carga eletroquímica é proporcional a sua respectiva massa equivalente.

$$m = \frac{M \times 96500 \, n}{Q} \quad \text{equação 5}$$

onde m é a massa em gramas, Q a carga eletroquímica em Coulombs (C), n o número de elétrons envolvidos e M a massa molecular do material. O fator 96500 é conhecido como constante de Faraday.

Estas leis são importantes para se determinar a quantidade de produto formado em qualquer processo eletroquímico. No caso de polímeros condutores a equação 5 permite avaliar a espessura do filme formado conhecendo-se a carga eletroquímica utilizada na síntese do filme polimérico. Supondo-se que sejam transferidos 2 elétrons por molécula de pirrol e como a dopagem do filme é feita simultaneamente com a formação do filme, a espessura do filme é dada por:

$$l = \frac{(M_{pi} + z M_a) \times Q}{(2 + z) \times F \times d \times A}$$

onde l = espessura do filme em cm

M_{pi} = massa molecular do pirrol

M_A = massa molecular do ânion dopante

Q = carga eletroquímica empregada na síntese

z = grau de dopagem do polímero

d = densidade do polímero

A = área do eletrodo.

Dessa forma, o conhecimento da espessura do filme permite avaliar o grau de dopagem do polímero e *vice-versa*.

2. OBJETIVOS.

Conforme discutido nos itens anteriores, existem poucos dados na literatura sobre a utilização de ânions de surfactantes como dopantes para filmes de PPI, embora a utilização destes sais possibilite a síntese em meio aquoso e a preparação de filmes flexíveis. Além disso apenas em um trabalho é relatada a avaliação das propriedades mecânicas de filmes obtidos na presença de SDBS. [68] Embora exista um consenso de que as condições de síntese afetam as propriedades finais do material, a discrepância de valores encontrados, principalmente nas propriedades mecânicas, deve-se a grande variedade de condições e de dopantes utilizados.

Neste trabalho estudou-se os efeitos das condições de síntese nas propriedades elétricas e mecânicas do polímero, como a concentração do surfactante em filmes obtidos potenciostaticamente ou galvanostaticamente, e a densidade de corrente para filmes preparados galvanostaticamente. Também estudou-se o efeito de convecção durante a síntese nas propriedades elétricas dos filmes de PPI.

Os filmes foram preparados em meio aquoso, em cela de um compartimento, tendo como eletrodo de trabalho uma placa de Platina. Como eletrólito foi empregado o dodecilsulfato de sódio (SDS) ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{SO}_4^-\text{Na}^+$).

As propriedades mecânicas foram avaliadas nas condições de síntese que proporcionaram as melhores propriedades elétricas.

Os métodos de caracterização empregados foram: análise elementar, Análise Termo-gravimétrica (TGA), Espectroscopia IV, Espectroscopia VIS-IVP, Microscopia Eletrônica de Varredura, medidas de condutividade e das propriedades mecânicas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Material empregado

Eletrodo de Calomelano Saturado (Analion)

Eletrodos de Platina (Degussa do Brasil S.A)

- fio com diâmetro de 0,5 mm.

- placa com dimensões 10 x 40 x 0,5 mm.

Eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado com índio - ITO. (preparados no "IBM Almaden Research Center")

Potenciostato Galvanostato Fac 200 (Fac)

Microcomputador Solution 16 (Prológica)

Frasco de titulação universal (IQ - UNICAMP).

Micrometro com precisão de $\pm 0,002$ mm (Mitutoyo)

Pirrol (Merck - Schuchardt)

Dodecilsulfato de sódio (Inlab)

Dodecilbenzeno sulfonato de sódio (Hoechst Química e Farmacêutica do Brasil S.A)

Tetrafluorborato de sódio (BASF) pa.

Sistema para medida de condutividade: (Keithley Instruments) 530 Type-all system, 225 current source, 163 digital voltmeter. Quatro pontas (Alessi Industries)

Dupont 990 Thermoanalysis System.

Espectrofotometro Infravermelho Jasco A-202

Espectrofotometro de Infravermelho por Transformada de Fourier Nicolet modelo 60 SXB

Espectrofotômetro de UV/VISIVEL/IVP Cary Modelo 17 (IQ-USP)

Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol JS-T300

Máquina Universal de Ensaaios EMIC MEM 200

Garra de PVC para ensaios mecânicos (IQ - UNICAMP)

3.2 - Purificação do dodecilsulfato de sódio comercial.

A purificação do dodecilsulfato de sódio comercial foi feita segundo a referência [78].

Colocou-se aproximadamente 14 gramas de SDS comercial em um cartucho para extração em extrator tipo Soxhlet. Fez-se a extração do produto durante 10 horas com éter etílico anidro. Após a evaporação do éter, pesou-se o cartucho recuperando-se 13,5 gramas do produto comercial.

Pesou-se 8,5 gramas do produto da extração e dissolveu-se em 500 ml de etanol destilado (ou etanol absoluto). Aqueceu-se a solução, a aproximadamente 50 °C , até que não mais existissem aglomerados de SDS em solução. A solução turva resultante foi filtrada à quente. Deixou-se resfriar o filtrado até entrar em equilíbrio com a temperatura ambiente e resfriou-se à 0 °C. Deixou-se em repouso por 12 horas. Após filtração por sucção e secagem ao ar, recuperou-se aproximadamente 4 gramas de

produto puro (rendimento de 50 %).

O SDS recristalizado foi armazenado em dessecador com cloreto de cálcio e seu espectro de infravermelho foi medido em pastilha de KBr com bandas em 1464 cm^{-1} referente a deformação CH_2 , 1216 cm^{-1} do estiramento assimétrico do grupo SO_4 , 1076 cm^{-1} também do grupamento SO_4 e a 820 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico S-O-C. O espectro de RMN- ^1H medido em CD_3OD usando TMS como referência interna mostra um triplete a 4 ppm referente aos prótons vizinhos ao grupamento sulfato, um singlete devido aos 20 protons metilênicos a 1,3 ppm e um triplete a 0,8 ppm devido ao grupo CH_3 terminal.

3.3 - Síntese Potenciostática do Poli(pirrol) na Presença de Surfactantes Aniônicos.

3.3.1 - Síntese na presença de dodecilsulfato de sódio (SDS) e dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) em eletrodo de vidro (ITO).

A eletropolimerização do pirrol foi feita em cela de um compartimento, que constituiu-se de um becker de 25 ml. A Figura 18 mostra o esquema da cela eletroquímica utilizada.

Utilizou-se como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS) e como contra eletrodo um fio de platina. Como eletrodo de trabalho empregou-se um eletrodo de vidro (ITO), previamente lavado com uma solução aquosa de HNO_3 a 10

%, com uma área imersa em solução de $1,5 \text{ cm}^2$. A solução eletrolítica constituiu-se de pirrol 0,1 M e surfactante comercial em água deionizada. A concentração do surfactante foi variada, estando compreendida entre 3×10^{-3} e $7 \times 10^{-2} \text{ M}$, com as seguintes concentrações: 0,3 ; 0,6; 0,8; 1,0; 3,0; 4,5; 6,0 e $7,0 \times 10^{-2} \text{ M}$. Foi aplicado ao eletrodo de trabalho um potencial de 1,95 V durante duas horas. O polímero foi obtido na forma de um filme escuro aderido à superfície do eletrodo de trabalho.

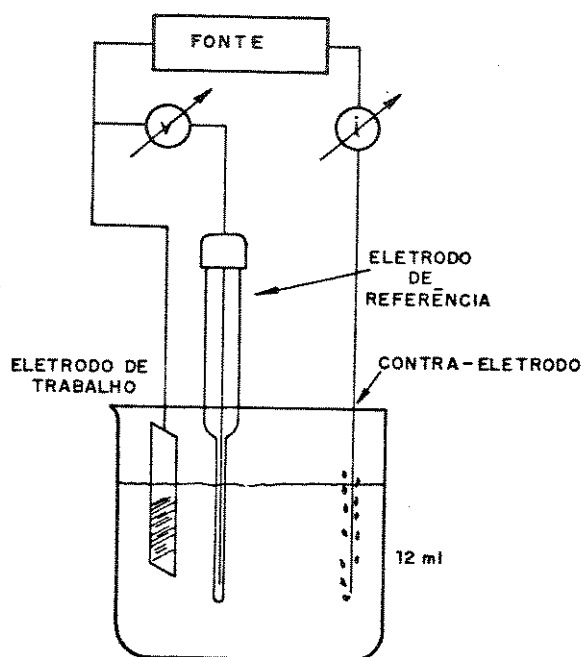


Figura 18: Esquema da cela eletroquímica.

Após formado, o filme foi descolado do eletrodo, lavado com água e deixado em dessecador com cloreto de cálcio por 24 horas, dentro de um envelope de papel aluminizado. Foi medida a espessura, com um micrômetro, e a condutividade pelo método de quatro pontas. Todas as medidas foram realizadas na face do

filme originalmente voltada para a solução.

Como a relação entre a espessura do filme e o espaçamento entre os eletrodos de medida é da ordem de 3×10^{-3} o valor da condutividade de cada filme foi determinado usando a equação:

$$\sigma = \frac{I \ln 2}{E \cdot \pi \cdot l}$$

onde σ é a condutividade em S/cm, E o potencial (Volts) obtido na medida, I a corrente (Amperes) empregada na medida e l a espessura (cm) do filme.

Os filmes foram caracterizados por análise elementar CHN (IQ - USP) para avaliação do grau de dopagem e Espectroscopia de Infravermelho em pastilha de KBr a 1 %.

3.3.2 - Síntese na presença de dodecilsulfato de sódio comercial em eletrodo de Platina.

A polimerização foi feita em cela de um compartimento, conforme mostra a Figura 18.

Como eletrodo de referência e contra-eletrodo também foram usados ECS e um fio de Platina. Como eletrodo de trabalho utilizou-se uma placa de Platina com 1 cm^2 de área imersa na solução. A solução eletrolítica constituiu-se de pirrol 0,1 M e SDS comercial em água deionizada. A concentração de SDS também foi variada entre $3,0 \times 10^{-3}$ e $7,0 \times 10^{-2}$ M nas mesmas concentrações

anteriores. Foi aplicado ao eletrodo de trabalho um potencial de 1,15 V durante duas horas. Em algumas polimerizações registrou-se a corrente utilizada durante a reação em função do tempo. Terminada a polimerização o filme foi descolado do eletrodo, lavado com água, e seco durante 24 horas em dessecador com cloreto de cálcio. Posteriormente os filmes foram armazenados em papel aluminizado dentro do dessecador.

A espessura do filme foi avaliada com um micrômetro e a condutividade (na face originalmente voltada para a solução) pelo método de quatro pontas.

Os filmes foram caracterizados por análise termo-gravimétrica entre 20 e 810 °C a uma velocidade de aquecimento de 20 °C/min. e Espectroscopia de Infravermelho em pastilha de KBr a 1%.

3.3.3 - Síntese em eletrodo de Platina na presença de dodecilsulfato de sódio recristalizado.

A polimerização foi feita como anteriormente. Empregou-se uma cela de 1 compartimento, ECS e um fio de platina com 1,5 cm de altura como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente. Como eletrodo de trabalho utilizou-se uma placa de Platina, previamente lavada com ácido nítrico concentrado, com área de 1 cm². Os eletrodos de trabalho e referência foram mantidos o mais próximos possível, e a distância entre os eletrodos de trabalho e auxiliar foi de 2 cm. A concentração de pir-

rol foi mantida constante em 5×10^{-2} M e a de SDS foi variada, tendo os seguintes valores: 0,3; 0,7; 0,95; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 6,0 e $7,0 \times 10^{-2}$ M. Aplicou-se um potencial de 1,15 V durante duas horas, obtendo-se um filme escuro sobre a superfície do eletrodo de Platina. Para cada concentração de surfactante foram polimerizados dois filmes.

Retirou-se o filme do eletrodo, lavou-se com água e deixou-se em dessecador com cloreto de cálcio por 24 horas. Mediu-se a espessura de cada filme com um micrômetro e a condutividade pelo método de quatro pontas.

Para cada concentração escolheu-se um filme e fez-se uma extração em extrator tipo Soxhlet durante 3 horas, usando-se água destilada como solvente. Após a extração os filmes foram colocados em dessecador por 24 horas, medindo-se novamente sua espessura e condutividade. Todos os filmes foram pesados antes e depois da extração. Todos os filmes foram armazenados em papel aluminizado.

3.4 - Varredura Linear de Potencial - Voltametria Cíclica.

O experimento de voltametria cíclica foi feito em cela de um compartimento como anteriormente. A solução eletrolítica constituiu-se de pirrol recém destilado $5,0 \times 10^{-2}$ M, SDS purificado $2,5 \times 10^{-2}$ M em água deionizada. A área do eletrodo de trabalho foi de 8×10^{-3} cm². Como eletrodo de referência usou-se ECS e como contra eletrodo um fio de platina. Os eletrodos

de referência e trabalho foram mantidos o mais próximo possível.

Para se fazer a varredura de potencial utilizou-se um Potenciostato/Galvanostato interfaceado a um microcomputador através de um sistema analógico digital construído em nosso laboratório. [79] O diagrama de bloco do sistema é mostrado na Figura 19. O microcomputador substitui o gerador de sinal e o registrador XY.

Fez-se uma varredura de potencial entre 0 e 1,2 V a uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

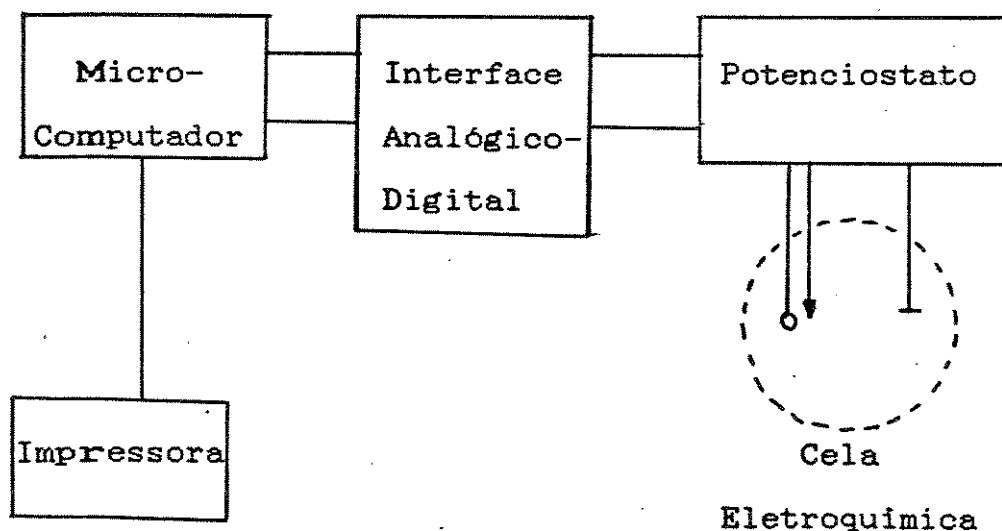


Figura 19: Diagrama do sistema para Voltametria Cíclica.

3.5 - Síntese Galvanostática em eletrodo de Platina na presença de SDS purificado. Síntese sem agitação.

3.5.1 - Efeito da densidade de corrente.

A polimerização galvanostática do pirrol foi realizada em cela de um compartimento. Como eletrodo de trabalho utilizou-se uma placa de Platina com área imersa na solução de 1 cm^2 e como contra-eletrodo um fio de platina com 1 cm de altura. A distância entre os dois eletrodos foi de aproximadamente 2 cm. O esquema da cela é mostrado na Figura 20.

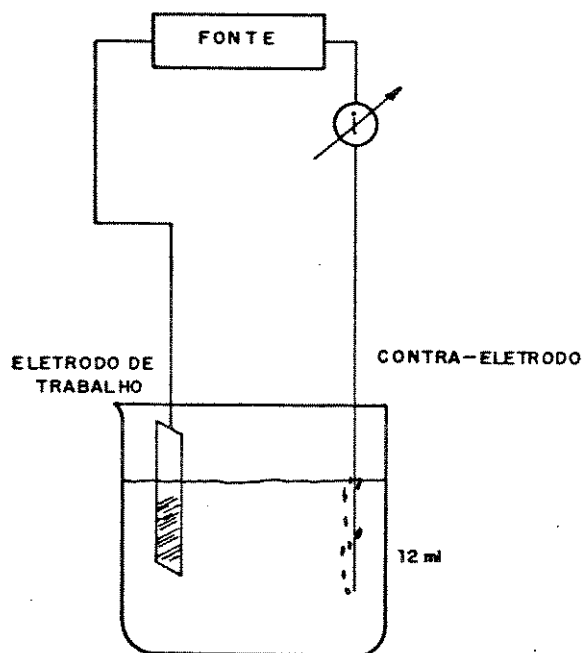


Figura 20: Esquema da cela eletroquímica utilizada na polimerização galvanostática sem agitação.

A solução eletrolítica constituiu-se de uma solução aquosa de pirrol recém destilado 5×10^{-2} M e SDS purificado $2,5 \times 10^{-2}$ M. Para cada síntese aplicou-se uma corrente constante por um período de 60 minutos. As densidades de corrente usadas foram 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,75; 5,5; 6,0 e 7,0 mA/cm². Para cada densidade de corrente foi sintetizado um filme.

Após preparado, o filme foi retirado do eletrodo, seco em dessecador com cloreto de cálcio por 24 horas e pesado. Depois foi feita a extração Soxhlet por 3 horas, com água destilada como solvente. O filme foi seco novamente em dessecador e pesado. A espessura foi medida com um micrômetro, antes e depois da extração, tomando-se nove locais diferentes do filme. Os filmes foram armazenados em envelopes de papel aluminizado

Como anteriormente, os filmes tiveram sua condutividade avaliada pelo método de quatro pontas (face originalmente voltada para a solução). O grau de dopagem dos filmes foi avaliado a partir dos resultados de análise elementar (CHN). Os filmes foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, em pastilha de KBr a 1 %. A Microscopia Eletrônica de Varredura dos filmes foi obtida a um potencial de 25 KV sem prévia metalização pois as amostras são condutoras. Também foi feito o TGA dos filmes entre 20 e 710 °C a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

3.5.2 - Efeito da concentração de SDS.

A cela eletroquímica utilizada neste experimento foi análoga ao experimento anterior.

Como eletrólito utilizou-se uma solução aquosa de pirrol recém-destilado $5,0 \times 10^{-2}$ M, SDS recristalizado com concentrações entre $6,0 \times 10^{-3}$ e $7,0 \times 10^{-2}$ M. As concentrações de SDS utilizadas foram : 0,6; 0,9; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,5; 6,0 e $7,0 \times 10^{-2}$ M. Aplicou-se uma densidade de corrente de 4,5 mA/cm² durante 40 minutos (carga eletroquímica de 10,8 C/cm²). Após a polimerização foi feita a extração Soxhlet, como anteriormente, e os filmes tiveram sua espessura medida com um micrômetro. A condutividade dos filmes também foi medida pelo método de quatro pontas (face originalmente voltada para solução), sendo os valores graficados em função da concentração de SDS. O grau de dopagem dos filmes também foi estimado a partir dos resultados da análise elementar (CHN). Os filmes foram armazenados em papel aluminizado.

Alguns filmes foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura, a um potencial de 25 KV sem metalização das amostras. A Análise Termo-gravimétrica foi obtida entre 20 e 710 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.6 - Síntese Galvanostática em eletrodo de Platina na presença de SDS purificado. Síntese com agitação.

3.6.1 - Efeito da densidade de corrente.

Utilizou-se uma cela eletroquímica semelhante a um frasco de titulação universal (Figura 21).

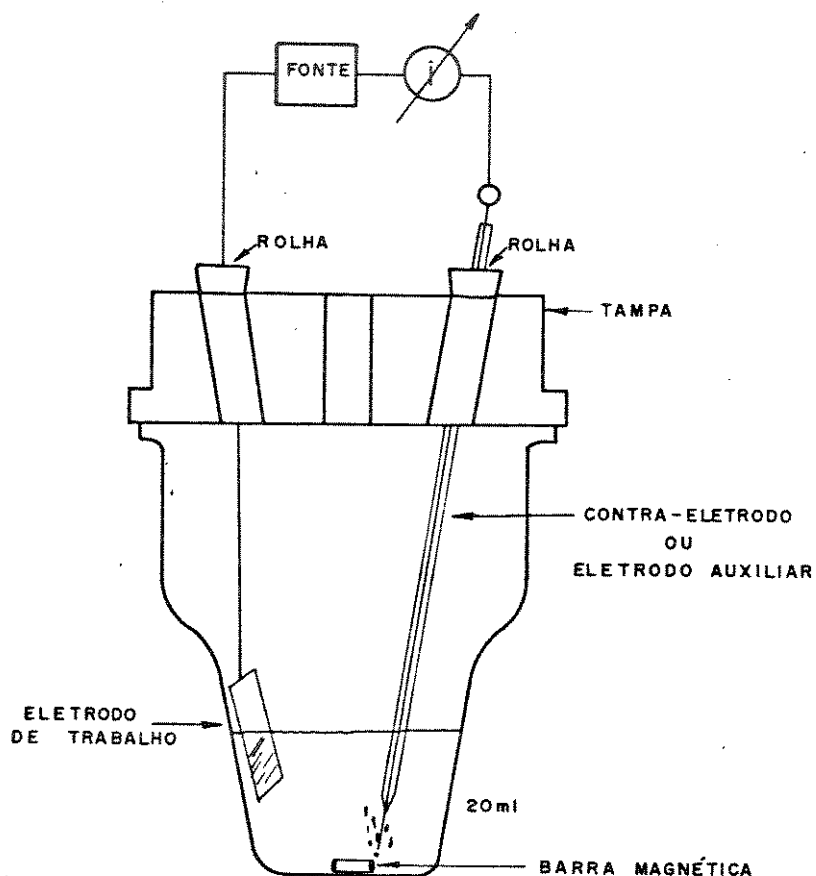


Figura 21: Cella eletroquímica para síntese com agitação.

Tal configuração permite que a distância entre os eletrodos seja mantida constante. Foram utilizados uma placa de pla-

tina com 2 cm^2 de área imersa em solução e um fio de platina com 1 cm de altura, como eletrodos de trabalho e auxiliar respectivamente.

Como eletrólito empregou-se uma solução aquosa de pirrol recém-destilado $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ e SDS recristalizado $2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$. Aplicou-se uma densidade de corrente constante, que variou de filme para filme, sendo a densidade de carga eletroquímica mantida constante durante a formação do filme em $13,5 \text{ C/cm}^2$. As densidades de corrente aplicadas foram: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 6,5; 7,0; 8,0; $8,8 \text{ mA/cm}^2$. Durante a reação de polimerização a solução foi agitada por meio de um agitador magnético. A fim de que a velocidade de agitação fosse sempre aproximadamente a mesma, o volume de solução colocado na cela foi mantido constante. Para cada densidade de corrente foi preparado um filme.

Após formado o filme, este foi retirado do eletrodo, lavado com água e extraído em Soxhlet durante 3 horas. Depois de secar por 24 horas em dessecador na presença de cloreto de cálcio, os filmes tiveram sua espessura e condutividade medidas. Os filmes foram armazenados em papel aluminizado dentro de um dessecador. Foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier em pastilha de KBr a 2 %, Microscopia Eletrônica de Varredura a 25 KV sem metalização e Análise Termo-gravimétrica (entre 20 e $480 \text{ }^\circ\text{C}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C/min.}$).

3.6.2 - Efeito da concentração de SDS.

A cela eletroquímica deste experimento foi a mesma usada no caso anterior.

A solução de eletrólise constituiu-se de pirrol recém-distilado 5×10^{-2} M e SDS recristalizado com concentração variável em meio aquoso. As concentrações estudadas foram: 0,6; 0,9; 1,5; 4,5 e $7,0 \times 10^{-2}$ M. Aplicou-se uma densidade de corrente constante de 3 mA/cm^2 , sendo a densidade de carga eletroquímica utilizada na formação do filme de $13,5 \text{ C/cm}^2$. Durante a reação de polimerização a solução foi agitada de maneira análoga ao experimento anterior. Para cada concentração de SDS foi preparado um filme.

Após encerrada a polimerização, o filme foi retirado do eletrodo, lavado com água e extraído em Soxhlet com água por 3 horas. A espessura e condutividade dos filmes foram medidas após seca-los 24 horas em dessecador. Os filmes também tiveram seu grau de dopagem determinado por análise elementar (CHN).

A caracterização dos filmes foi feita de forma semelhante ao experimento anterior.

3.6.3 - Preparação de Filmes para Espectroscopia VIS/IVP:

Os espectros VIS-IVP foram obtidos com filmes finos (espessura entre 200 e 300 nm) aderidos à superfície do eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho constituiu-se de uma lâmina

de vidro recoberta com uma fina camada de platina, obtida por meio de uma deposição à vácuo (IFGW - UNICAMP). Este eletrodo possuía uma transmitância de 15 a 80 % entre 850 e 350 nm. Para obtenção dos espectros foi feita a varredura, utilizando-se um eletrodo igual no feixe de referência.

As polimerizações foram feitas segundo o procedimento relatado no item 3.6.1. As densidades de corrente utilizadas foram 3,0; 5,0; 7,0 e 8,0 mA/cm², com tempos de polimerização de 13, 9, 6 e 6 segundos respectivamente.

3.7 - Síntese Galvanostática com agitação para preparação de filmes para ensaios mecânicos.

3.7.1 - Efeito da densidade de corrente.

Os filmes para ensaios mecânicos foram sintetizados de maneira análoga ao método citado no item 3.6.1.

O eletrodo de trabalho constituiu-se de uma placa de platina com área imersa em solução de 4,8 cm² (1,2 x 4 cm). Como contra eletrodo empregou-se uma fio de platina com 1 cm imerso na solução.

A solução eletrolítica constituiu-se de pirrol recém destilado 5 x 10⁻² M e SDS purificado 7 x 10⁻² M em água deionizada. Aplicou-se uma densidade de corrente constante, sendo a carga eletroquímica consumida na reação de 13,5 C/cm². As densidades de corrente aplicadas foram : 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0

mA/cm². Como anteriormente a solução foi agitada. Preparou-se 5 filmes para cada densidade de corrente.

Após terminada a reação, o filme foi retirado do eletrodo e extraído em Soxhlet por 3 horas. Os filmes foram armazenados em papel aluminizado dentro de um dessecador.

Os filmes foram ensaiados em uma máquina de ensaios mecânicos, utilizando-se uma cela de carga com capacidade de 20 N, a uma velocidade de deslocamento de 5 mm/min. A espessura dos filmes foi obtida com um micrômetro na região próxima à ruptura, sendo a largura medida com um paquímetro. A partir dos ensaios obteve-se a porcentagem de alongamento, tensão de ruptura e módulo de Young para cada filme. A garra utilizada nos ensaios é mostrada na Figura 22. Esta garra possui uma pequena modificação em relação à garra descrita na referência [80]. O filme polimérico foi preso entre os parafusos sendo protegido por dois pedaços de couro, para evitar que deslizasse ou rompesse nessa região.

3.7.2 - Efeito da concentração de SDS

Os filmes foram obtidos como no item anterior.

Como solução eletrolítica usou-se uma solução de pirrol recém-destilado 5×10^{-2} M e SDS com concentração variante. As concentrações estudadas foram: 0,9; 1,5; 2,5; 4,5 e 7,0 $\times 10^{-2}$ M. Aplicou-se uma densidade de corrente de 3 mA/cm², com uma densidade de carga eletroquímica de 13,5 C/cm². A solução

também foi agitada magneticamente, sendo preparados cinco filmes para cada concentração.

Após retirados do eletrodo os filmes foram extraídos e armazenados em dessecador com cloreto de cálcio.

Os ensaios mecânicos foram executados como no item 3.7.1.

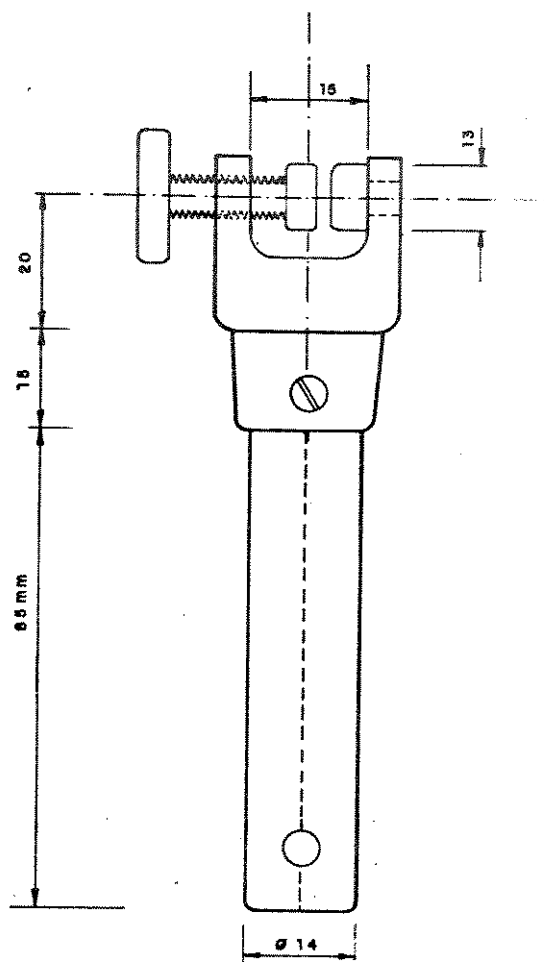


Figura 22: Garra empregada nos ensaios mecânicos.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Independentemente da técnica utilizada para a eletro-poli-merização do pirrol, segundos após iniciada a reação, observou-se o aparecimento de um filme escuro na superfície do eletrodo de trabalho e a evolução de hidrogênio no contra-eletrodo. Devido a presença do surfactante no eletrólito, ocorria a formação de espuma na superfície da solução, à qual dificultava a visualização da formação do filme. Na técnica potenciostática empregando eletrodo de vidro a evolução de gás é mais lenta quando comparada com a evolução em eletrodo de Platina. Na síntese em eletrodo de Platina, a técnica potenciostática provoca uma evolução de gás maior que a técnica galvanostática.

Os filmes obtidos potenciostaticamente usando ITO como eletrodo de trabalho apresentavam maior adesão quando usou-se o DBS⁻ como contra-íon do que no caso do DS⁻. Estes últimos também mostraram ser mais rugosos que os primeiros, os quais possuíam uma superfície mais lisa. Entretanto ambos mostravam flexibilidade. Estes dados do aspecto físico do material concordam com as características citadas na referência [41]. Filmes obtidos potenciostaticamente em eletrodo de Platina e dopados com DS⁻ aderiram fortemente ao eletrodo, sendo contudo retirados com uma lâmina. Filmes obtidos a baixas concentrações de SDS foram extremamente finos (alguns assemelhavam-se a um pó aderido ao eletrodo) e por isso não foi possível retirá-los do eletrodo. Os filmes obtidos em ITO foram mais finos que aqueles

obtidos em Platina. A utilização da técnica galvanostática proporcionou a preparação de filmes auto-suportados, cujo aspecto físico assemelhava-se a um pedaço de "veludo". Os filmes removidos do eletrodo foram flexíveis e de cor preta.

Durante todo o trabalho observou-se que as soluções preparadas, mas não utilizadas nas polimerizações, podiam ser armazenadas durante uma semana, sem que ocorresse qualquer modificação visual nas mesmas, ou seja, as soluções são estáveis ao ambiente. No caso de soluções eletrolíticas preparadas com sais inorgânicos (NaBF_4 por exemplo), após 24 horas as soluções tornam-se amareladas.

4.1 = Síntese Potenciostática = Efeito da concentração de surfactante.

4.1.1 - Síntese em eletrodo de vidro.

Para o estudo da síntese em eletrodo de vidro (ITO) utilizou-se dois surfactantes: SDS e SDBS sendo ambos os produtos comerciais. Neste experimento estudou-se o efeito da concentração do surfactante em solução a um potencial constante. Devido a queda ôhmica causada pela resistência do eletrodo de vidro, aplicou-se um potencial de 1,95 V, a fim de que o potencial efetivo no eletrodo fosse suficientemente alto para promover a oxidação do monômero. A queda ôhmica proveniente do eletrodo ITO fica evidenciada pela baixa passagem de corrente pela solu-

ção, que situou-se entre 0,3 e 0,7 mA dependendo da concentração da solução.

Na Tabela 1 são mostrados os valores de condutividade para filmes obtidos a diferentes concentrações de SDS e SDBS em solução.

Conc. Surfact. $\times 10^{-2}$ M	Condutividade (S/cm)	
	SDS	SDBS
0,3	0,1	0,1
0,6	0,7	1,3
0,8	1,1	0,7
1,0	1,3	1,4
3,0	1,8	2,1
4,5	1,9	2,4
6,0	1,5	2,3
7,0	1,5	2,3

Tabela 1: Valores de condutividade para filmes obtidos em ITO a 1,95 V

O comportamento da condutividade em função da concentração de eletrólito é melhor visto através de uma curva de condutividade em função da concentração do sal. Na Figura 23 tem-se as duas curvas obtidas para ambos surfactantes. Observa-se que nos dois casos a condutividade tende a crescer com o aumento da concentração de surfactante em solução, chegando a saturação. Este resultado concorda com o comportamento descrito na literatura [43] para filmes obtidos com OTs. A Figura 23 também mostra que filmes obtidos com SDBS (PPI-DBS) apresentam uma condutividade superior àqueles obtidos com SDS (PPI-DS) em concordância com dados da literatura [41], que pode ser causado pela maior ordem do material, visto que filmes dopados com DBS apre-

sentam maior grau de ordem. Além disso o ânion benzeno sulfonato possui um caráter mais nucleofílico que o ânion sulfato, o que causaria uma maior interação polímero-dopante.

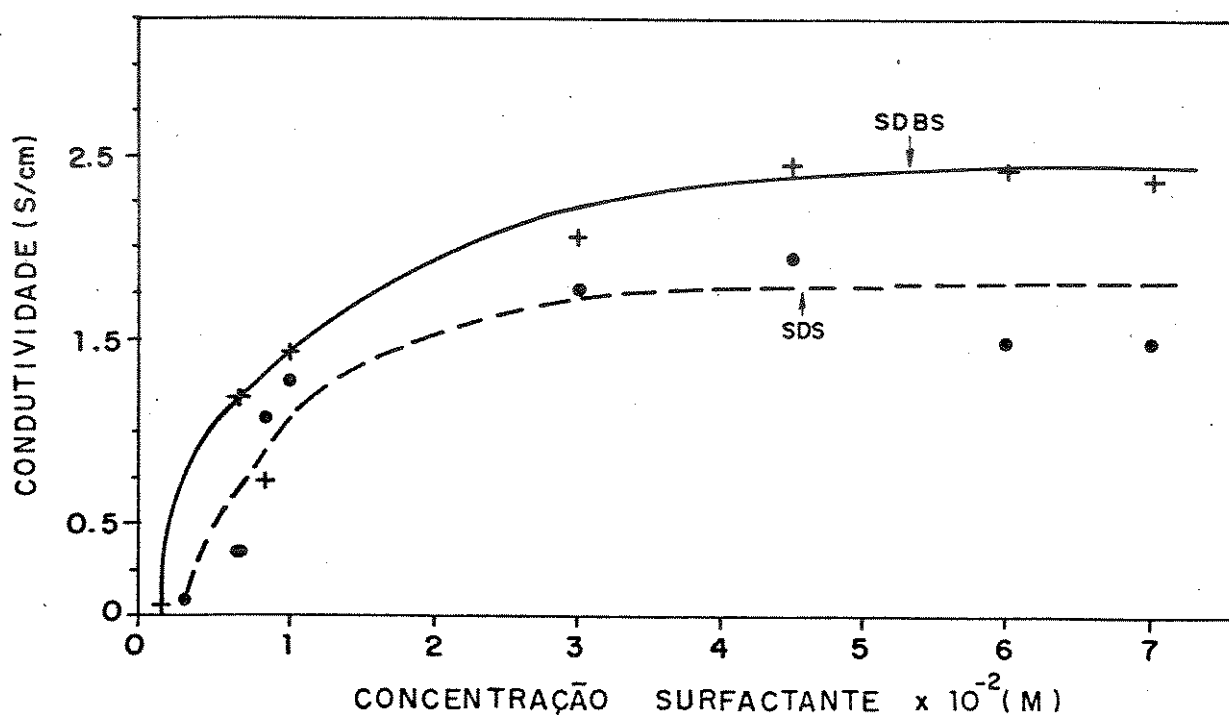


Figura 23: Variação da condutividade em função da concentração de surfactante para filmes obtidos em ITO.

Alguns filmes dopados com o ânion DS^- foram caracterizados por análise elementar, tendo seu grau de dopagem avaliado a partir da relação carbono/nitrogênio. Na Tabela 2 tem-se os valores do grau de dopagem para filmes obtidos a diferentes concentrações de SDS.

Conc. de SDS $\times 10^{-2}$ M	Condutividade (S/cm)	Grau de dopagem
0,3	0,1	0,36
3,0	1,8	0,40
7,0	1,5	0,39

Tabela 2: Grau de dopagem para filmes PPI-DS obtidos em ITO.

A Tabela 2 revela que cada ânion de dodecilsulfato está interagindo com 3 anéis pirrólicos da cadeia polimérica, sendo dessa forma compatível com os dados da literatura [09]. Observa-se o aumento da condutividade com o aumento do grau de dopagem, embora este último seja menos acentuado. Contudo, o grau de dopagem para filmes de PPI varia geralmente entre 0,25 e 0,33 e pequenas variações causam um aumento de condutividade. Os valores de 0,40 para uma condutividade de 1,8 S/cm e 0,39 para 1,5 S/cm são bem próximos em concordância com o comportamento da curva de condutividade x concentração (Figura 23), ou seja a saturação.

O espectro de infravermelho de um filme de PPI-DS obtido a uma concentração de $4,5 \times 10^{-2}$ M de SDS foi medido em pastilha de KBr a 2 %. O espectro é mostrado na Figura 24. O espectro de infravermelho não nos fornece informações adicionais sobre o material. Como o filme polimérico é muito escuro não é possível obter o espectro de transmitância diretamente e a formação de suspensão homogênea em pastilha de KBr é dificultada pela sua flexibilidade. Contudo, a presença de bandas a 2900 e 2850 cm^{-1} causadas pelo estiramento C-H é uma indicação da presença do

dodecilsulfato na matriz polimérica, já que estas bandas não são observáveis para filmes de PPI dopados com ânions inorgânicos. Neste caso, o espectro de infravermelho é encoberto por uma forte absorção eletrônica na região do infravermelho próximo (IVP), cuja extremidade inferior encobre as bandas causadas pelo estiramento N-H e C-H da cadeia polimérica. Street e colaboradores mostraram que as bandas de absorção da cadeia pirrólica abaixo de 1700 cm^{-1} também mascaram as bandas de absorção do dopante. [81] Além disso, a atribuição de bandas para o polímero é dificultada pela mudança da estrutura vibracional do anel aromático após a polimerização. Isto impede a analogia entre os espectros IV do monômero e polímero.

O espectro IV para um filme de PPI-DBS (Figura 25) também não permite uma observação das bandas causadas pelo dopante. Entretanto os espectros IV para filmes dopados com DBS apresentam uma melhor resolução e intensidade mostrando a possibilidade de existirem diferenças estruturais nos materiais.

Embora os resultados obtidos com ITO sejam favoráveis, alguns problemas experimentais dificultam o uso deste material como eletrodo. A remoção dos filmes da superfície do eletrodo provoca a retirada de material condutor do eletrodo, não garantindo que os filmes sejam obtidos em condições idênticas. A preparação desses eletrodos também não permite a obtenção de eletrodos iguais. Dessa forma optou-se pela síntese em eletrodo de Platina.

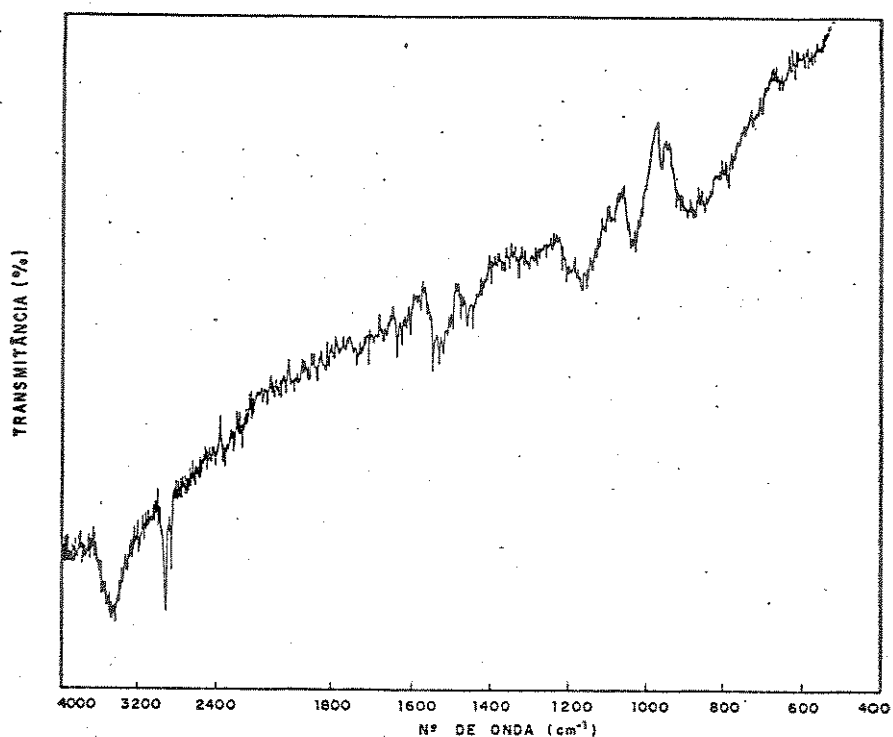


Figura 24: Espectro IV de um filme PPI-DS obtido em ITO.
tempo de varredura = 12 min.; ganho = 7
escala de transmitância expandida 5 vezes

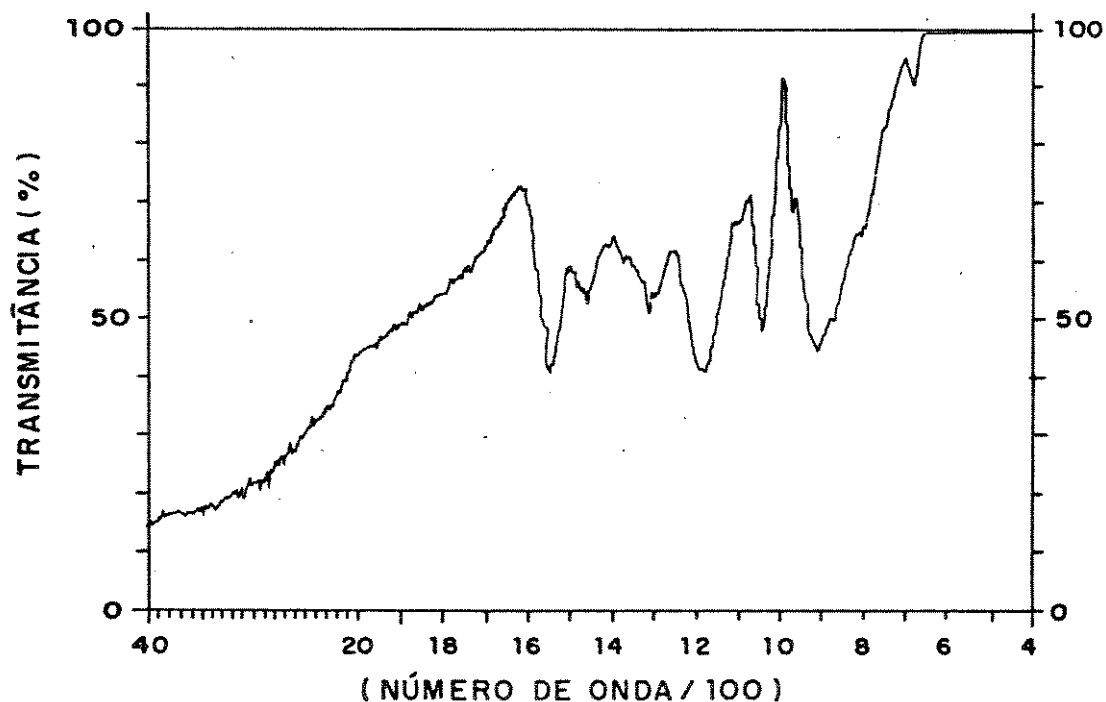


Figura 25: Espectro IV para um filme PPI-DBS obtido em ITO. Conc. SDBS de $6,0 \times 10^{-2}$ M.

4.1.2 - Síntese na presença de SDS em eletrodo de Platina.

A polimerização potencioestática do pirrol foi feita a um potencial de 1,15 V em relação ao ECS. Para este experimento empregou-se apenas o surfactante SDS, primeiramente o SDS comercial e depois repetiu-se o experimento com o SDS purificado. A necessidade de utilizar o produto purificado deve-se à impurezas inorgânicas, como sulfato e cloreto de sódio, que o produto comercial contém e que podem se incorporar à matriz polimérica, levando a valores de condutividade falsos.

Os valores de condutividade para filmes obtidos a várias concentrações de SDS comercial são mostrados na Tabela 3. O comportamento da condutividade com a concentração de SDS em solução é mostrado na Figura 26.

Filme	Conc. de SDS $\times 10^{-2}$ M	Condutividade (S/cm)
01	0,3	0,2
02	0,6	3,8
03	0,8	6,2
04	1,0	9,6
05	3,0	13,1
06	4,5	3,9
07	6,0	3,7
08	7,0	1,8

Tabela 3: Valores de condutividade para filmes PPI-DS obtidos a diferentes concentrações de SDS comercial em Platina.

Pela Figura 26 verifica-se que a condutividade cresce com o aumento da concentração de surfactante em solução até alcançar um valor máximo, diminuindo em seguida até estabilizar. Es-

te resultado difere daquele encontrado para filmes obtidos em ITO. Como pode ser visto na Figura 26 existe uma lacuna de concentração, onde ocorre o máximo de condutividade. Em vista disso repetiu-se o experimento utilizando-se SDS purificado e um número maior de concentrações. Entretanto os resultados obtidos, bem como o comportamento da curva de condutividade x concentração de SDS, serão discutidos mais adiante.

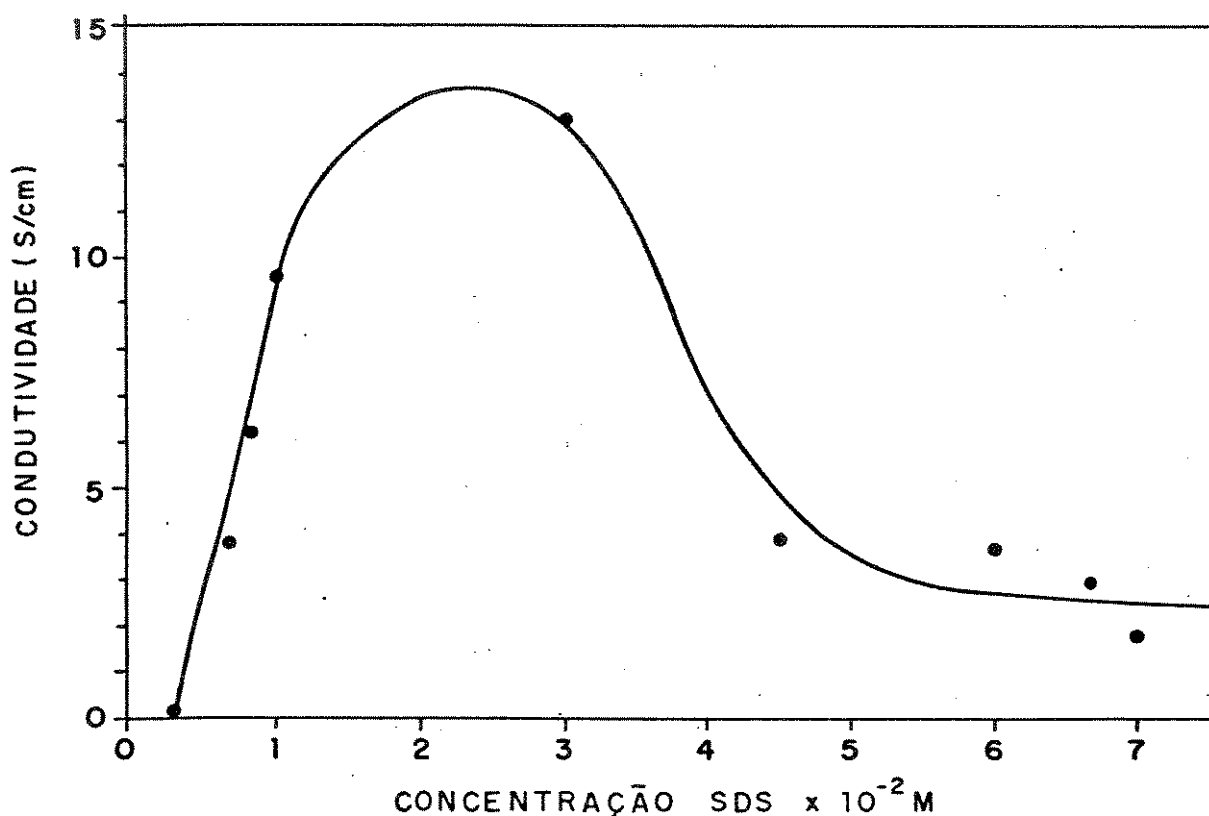


Figura 26: Variação da condutividade em função da concentração de SDS comercial para filmes obtidos em Platina.

Os filmes de PPI-DS obtidos com SDS comercial foram caracterizados por TGA. Na Figura 27 tem-se o TGA para o SDS comer-

cial, a qual mostra uma perda de massa a partir de 210 °C. O TGA para um filme PPI-DS (filme 05) mostra uma perda de massa acentuada a partir de 185 °C que pode ser atribuída a termólise do dopante (Figura 28). Uma perda de massa inicial pode ser causada pela presença de água no filme. Filmes de PPI dopado com OTs apresenta uma perda de massa a 180 °C. [65]. Isto indica que a estabilidade térmica do material obtido é comparável aos filmes relatados na literatura. Contudo, no caso de polímeros condutores a estabilidade térmica é dependente do estabilidade de dopante.

Os TGA para amostras obtidas a diferentes concentrações de SDS mostraram o mesmo comportamento. Além da estabilidade térmica o TGA mostra que o ânion dodecilsulfato é realmente incorporado à matriz polimérica.

O filme PPI-DS 05 também foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho (Figura 29). A exemplo dos filmes preparados em ITO, não se obtém dados adicionais. Apenas a presença do dopante é novamente confirmada pelas absorções a 2900 e 2850 cm^{-1} referente ao estiramento C-H.

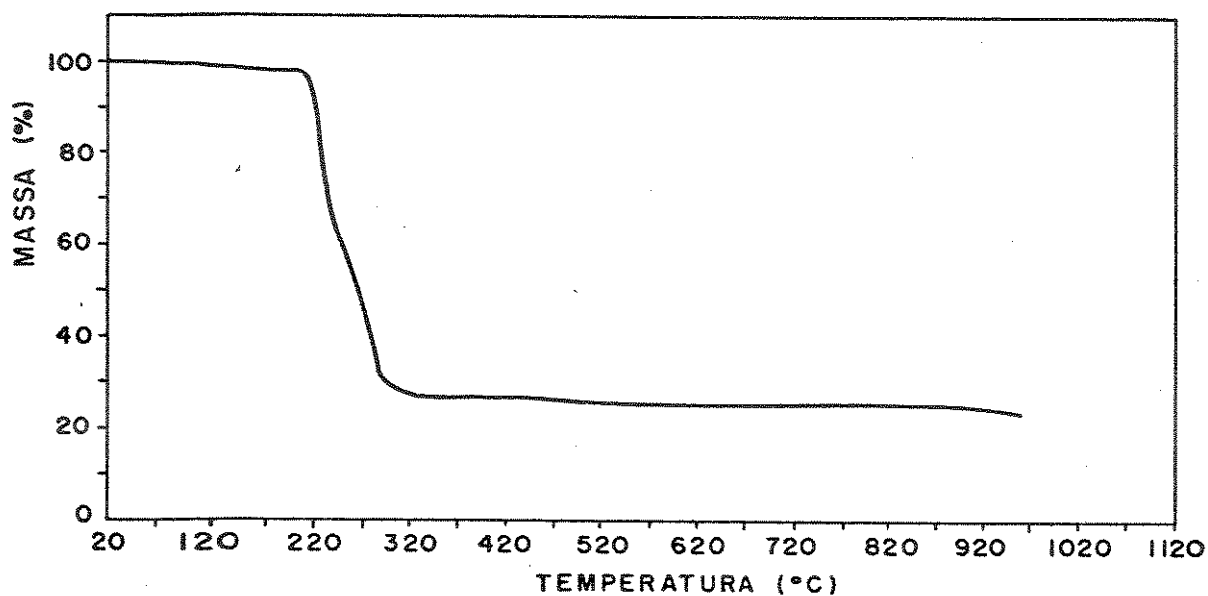


Figura 27: TGA para o SDS comercial.

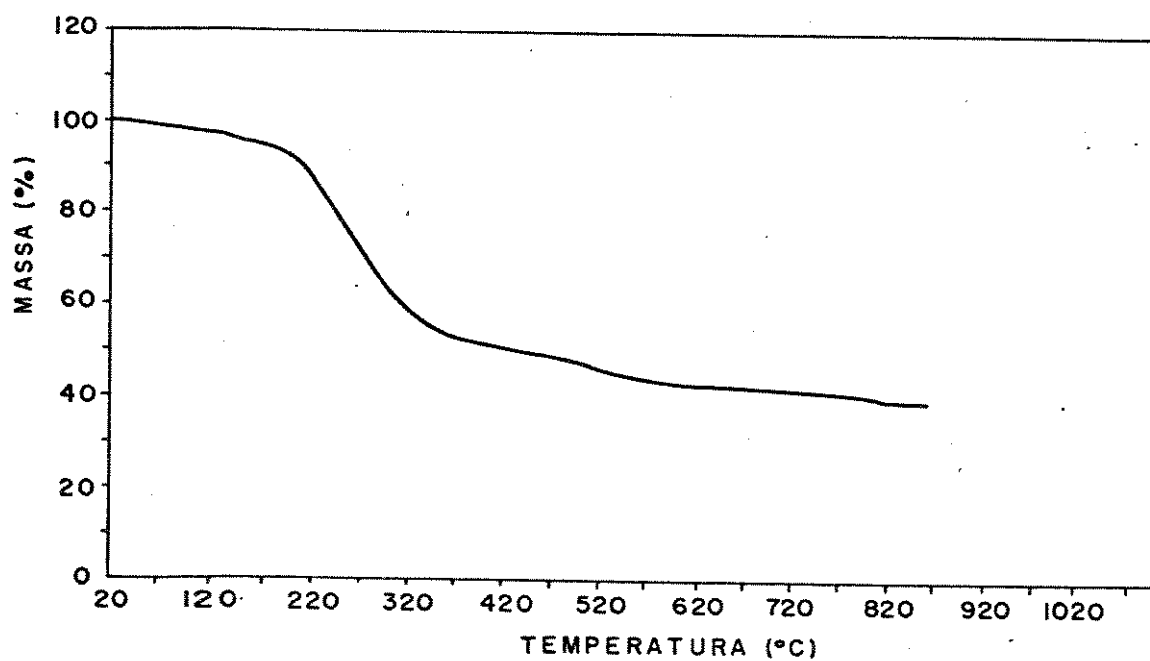


Figura 28: TGA para um filme PPI-DS 05.

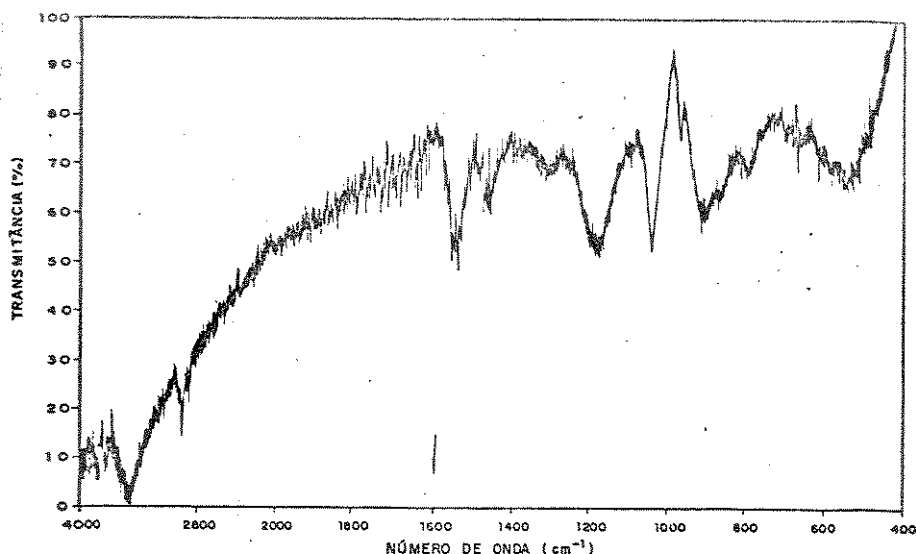


Figura 29: Espectro IV filme PPI-DS 05.
ganho 8, tempo de varredura 24 min., escala de
transmitância expandida 5 vezes.

Para se obter maiores informações sobre a curva de condutividade em função da concentração de SDS, repetiu-se o experimento utilizando SDS purificado e algumas concentrações a mais. Além disso, fez-se também a extração Soxhlet dos filmes. Os valores de condutividade e massa dos filmes, antes e após a extração são apresentados na Tabela 4.

Os valores de condutividade apresentados na Tabela 4 correspondem a média de cinco medidas em cada filme. No item 3.3.3 da parte experimental são mencionados 12 valores diferentes de concentração de SDS, sendo entretanto apresentadas apenas 8 concentrações. Após a extração vários filmes tornaram-se quebradiços e não foi possível medir a sua condutividade. Além disso, na concentração de $0,3 \times 10^{-2}$ M não se obteve um filme.

Filme	Conc. SDS $\times 10^{-2}M$	Sem Extração		Com Extração	
		massa (mg)	condutiv. (S/cm)	massa (mg)	condutiv. (S/cm)
09	0,7	6,42	$5,0 \pm 0,3$	5,19	$2,5 \pm 0,5$
10	0,95	9,70	$6,0 \pm 1,0$	8,10	$4,5 \pm 1,0$
11	2,0	12,30	$6,0 \pm 1,0$	10,28	$6,0 \pm 2,0$
12	2,5	13,88	$9,5 \pm 0,5$	11,42	$7,0 \pm 1,0$
13	3,0	13,97	$5,0 \pm 1,0$	11,34	$2,0 \pm 1,0$
14	3,5	12,04	$6,0 \pm 1,0$	9,78	$7,0 \pm 1,0$
15	4,0	-----	-----	---	$3,0 \pm 0,5$
16	4,5	16,28	$5,0 \pm 1,0$	12,90	$4,0 \pm 0,5$

Tabela 4: Valores de massa e condutividade para filmes de PPI-DS antes e após extração.

Pela Tabela 4 observa-se que após a extração ocorre uma perda de massa dos filmes, indicando que parte do surfactante foi extraído. Uma observação experimental confirma este fato; a agitação do balão de solvente da extração provocava a formação de espuma, indicando a presença de SDS. Além da perda de massa observa-se variação da condutividade. O valor correspondente à concentração de $4,0 \times 10^{-2} M$ foi obtido após todo o experimento ter sido concluído. A perda de massa dos filmes após a extração, indicando a saída de surfactante, bem como a diferença de condutividade, parece indicar que parte do eletrólito é inserido dentro da matriz polimérica, sem contudo estar ligado quimicamente com a cadeia pirrólica. Aparentemente, parte do surfactante não age como dopante do polímero, mas como plastificante, já que vários filmes, principalmente aqueles preparados a altas concentrações de SDS, tornaram-se quebradiços após a extração. O efeito de carga isolante do SDS provoca o aparecimento de regiões menos condutoras dentro do filme,

visto o diferente comportamento da condutividade antes e depois da extração.

Os valores de condutividade obtidos após a extração dos filmes foram graficados em função da concentração de SDS em solução (Figura 30). O gráfico mostra que a condutividade tende a crescer alcançando um valor máximo e depois diminui. Isto é concordante com a curva obtida anteriormente com o SDS comercial.

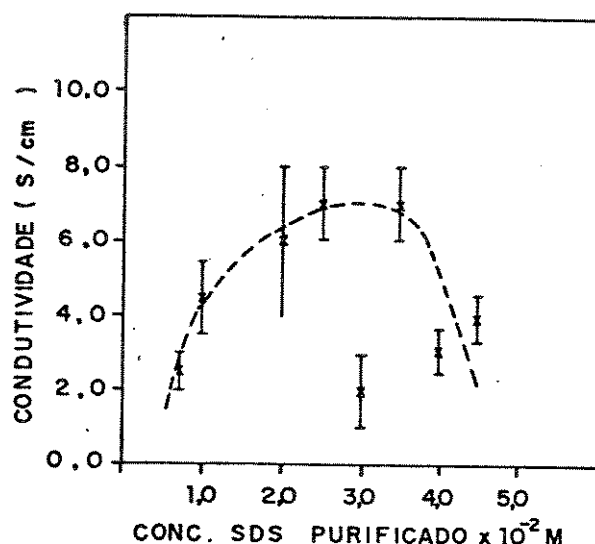


Figura 30: Gráfico condutividade x concentração de SDS em solução. Dados determinados após extração.

Como citado na Introdução as propriedades do filme dependem das condições de síntese. Entretanto três variáveis relacionam-se entre si: o potencial, a corrente e a concentração de eletrólito. Durante a síntese potencioestática observou-se que a corrente durante a polimerização não se mantinha constante. Na Figura 31 tem-se o gráfico de corrente x tempo de polimeriza-

ção, para um filme sintetizado com SDS comercial (PPI-DS 05). Para filmes preparados com SDS purificado a corrente durante a polimerização teve o mesmo comportamento, chegando a 1,5 mA para a concentração de $0,3 \times 10^{-2}$ M e 7 mA para $7,0 \times 10^{-2}$ M

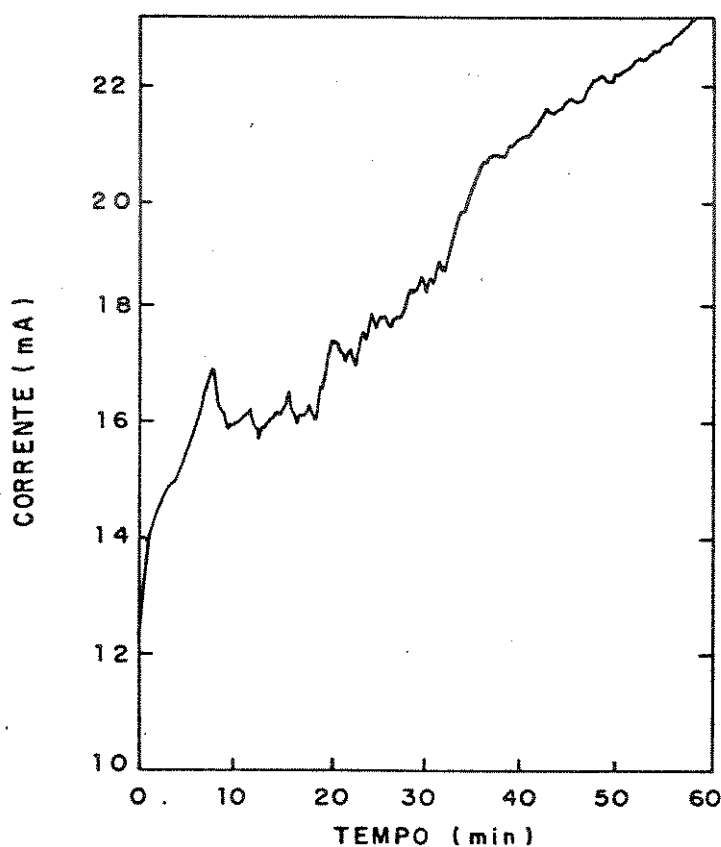


Figura 31: Corrente x tempo de polimerização
Filme PPI-DS 05

Miller e colaboradores [29] observaram que a concentração de eletrólito provoca diferenças nas etapas de nucleação e crescimento dos filmes. Dessa forma o aumento da concentração de SDS deve provocar variações na cinética de crescimento de

cada filme. Além disso a variação da corrente durante a formação do filme indica que a taxa de polimerização, ou a velocidade de crescimento do filme, não se manteve constante durante a reação. Visto que a variação da corrente provoca mudanças morfológicas no material, os filmes obtidos nestas condições devem possuir morfologias variáveis.

Além do efeito de corrente, o potencial aplicado na eletro-polimerização deve ser discutido. Realizou-se um experimento de voltametria cíclica empregando-se condições experimentais análogas às aquelas que proporcionaram maior condutividade (vide Figura 30). Este experimento permitiu avaliar se o potencial aplicado situava-se muito acima do potencial termodinâmico de oxidação do monômero nestas condições. O Voltamograma obtido é mostrado na Figura 32.

O voltamograma mostra que a oxidação do monômero é irreversível. O potencial de pico do sistema situa-se a 972 mV e o potencial de meio pico a 760 mV. Como o potencial termodinâmico situa-se entre estes valores, portanto o potencial aplicado de 1,15 V é elevado para o sistema. Quando o potencial aplicado é extremamente anódico, ocorre a oxidação irreversível do polímero, ou seja, o filme assim sintetizado deve ter propriedades eletro-ativas inferiores. Além disso, altos potenciais anódicos levam à degradação eletroquímica do polímero. Isto implica em cadeias pirrólicas de menor comprimento, ou maior número de defeitos tais como reticulações. Além do

voltamograma, uma observação experimental confirma a degradação do polímero. Durante os experimentos a solução eletrolítica tornava-se escura devido a formação de oligômeros solúveis no eletrodo de trabalho. O aumento da concentração de SDS em solução acelerava este processo.

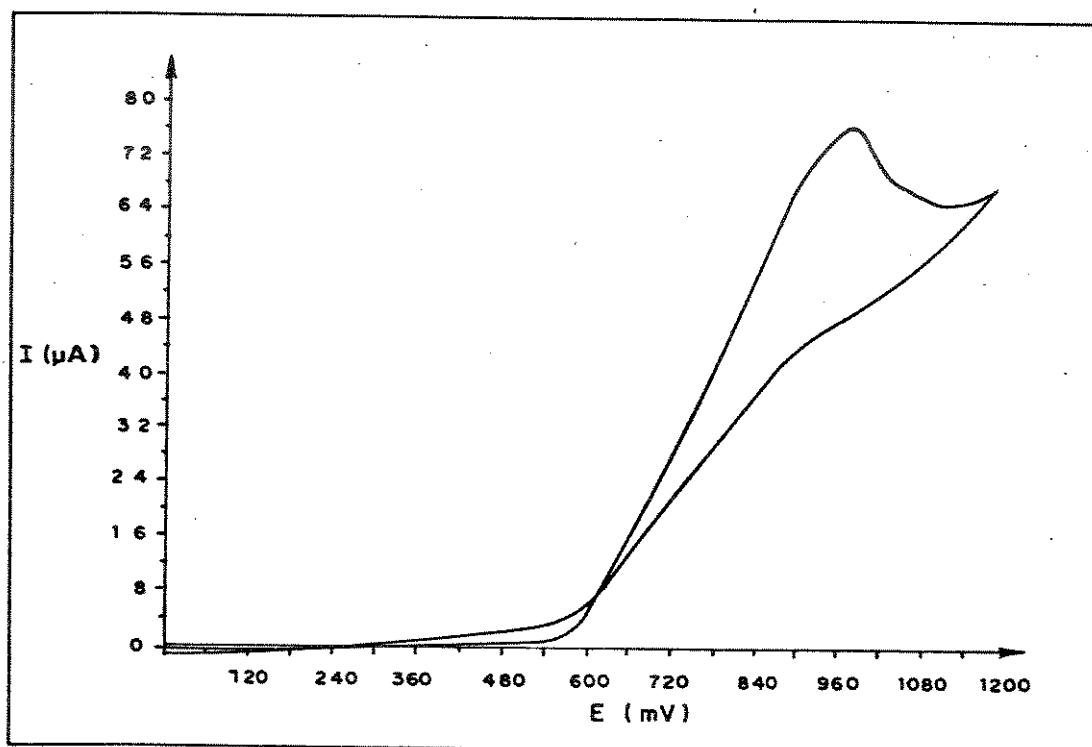


Figura 32: Voltamograma cíclico. $E_i = 0$ mV, $E_f = 1200$ mV
Velocidade de varredura 50 mV/seg.

Os efeitos de corrente e potencial explicam o comportamento da curva de condutividade x concentração de SDS (Figura 30). Em primeiro lugar a baixa condutividade dos filmes, em comparação a dados da literatura, pode ser atribuído ao alto potencial anódico aplicado, o qual diminui o número de sítios eletro-ativos do polímero. Em segundo lugar, o aumento no início e queda

posterior na condutividade devem ser provenientes do potencial usado e da corrente durante a polimerização. Segundo dados da literatura [43] ocorre um aumento do grau de dopagem até atingir a saturação e ocorrerem mudanças morfológicas no material. Entretanto, acima da concentração de $3,0 \times 10^{-2}$ M se inicia a queda da condutividade. O alto potencial aplicado, em adição à alta concentração de sal deve levar a formação de reticulações, ou ligações entre os anéis nas posições 2,4, o que diminui o grau de conjugação da cadeia e portanto diminui a condutividade. A alta corrente durante a síntese nestas condições leva a uma cinética desordenada da formação do filme, o que também proporciona a baixa condutividade. O aumento do material de degradação do filme, observado para altas concentrações de SDS, confirma o grande número de defeitos do polímero. Além disso, os filmes obtidos se tornam quebradiços com o aumento da concentração de SDS, o que pode ser indicio da presença de reticulações.

O potencial aplicado controla o grau de dopagem do polímero, enquanto que a corrente controla a taxa de formação do filme polimérico. Como é mostrado na Figura 31, a corrente durante a polimerização potenciostática nestas condições não é estável. Isto dificulta o controle da reação e portanto da formação do filme. O controle da espessura do filme também é dificultado, pois depende da carga eletroquímica usada na preparação do polímero. A variação da corrente não permite o controle da carga eletroquímica, tendo-se então filmes com espessura muito variá-

vel. Este descontrole pôde ser observado pela alta evolução de gás no eletrodo auxiliar.

O método galvanostático permite o controle da reação, visto que à corrente constante a carga eletroquímica é dada pelo produto da corrente com o tempo. Dessa maneira é possível controlar a taxa de formação do polímero.

4.2 - Síntese Galvanostática Sem Agitação.

4.2.1 - Efeito da densidade de corrente.

Para a polimerização galvanostática escolheu-se a concentração de SDS de $2,5 \times 10^{-2}M$ como valor constante, pois na síntese potencioestática este valor apresentou a máxima condutividade (Figura 30). Os valores de densidade de corrente utilizados neste experimento foram determinados a partir das correntes médias encontradas nas polimerizações potencioestáticas do pirrol a diferentes concentrações de SDS.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de massa e condutividade para filmes de PPI-DS obtidos a diferentes densidades de correntes antes e depois de extraídos.

Como já verificado na síntese potencioestática, ocorre uma perda de massa do filme durante a extração. Também a condutividade apresenta diferentes valores. Este fato confirma que parte do surfactante é inserido no filme polimérico sem que haja interação forte com a cadeia pirrólica.

Neste experimento o tempo de polimerização foi mantido constante em uma hora e a corrente variada de filme para filme, portanto a carga consumida na reação não foi mantida constante. Como esperado a espessura dos filmes aumenta com o aumento da carga. Entretanto, a 6 mA/cm^2 ocorre uma diminuição da espessura e na massa do filme. Isto se deve ao crescimento macro-dendrítico, a partir do eletrodo de trabalho em direção ao eletrodo auxiliar, na interface solução-ar. Ou seja, o polímero não se formou na superfície do eletrodo. Em outro item (4.5)

este crescimento macro-dendrítico será descrito e discutido detalhadamente.

Filme	Dens. Corr. (mA/cm ²)	Sem Extração		Com Extração		
		Massa (mg)	Condutiv. (S/cm)	Massa (mg)	Espessura (μ m)	Condutiv. (S/cm)
17	1,50	-	--	-	40 $\pm$ 2	9 $\pm$ 1
18	2,00	-	--	-	39 $\pm$ 1	16 $\pm$ 1
19	2,50	4,52	13 $\pm$ 1	3,54	44 $\pm$ 3	13 $\pm$ 3
20	3,00	5,37	11 $\pm$ 1	4,26	49 $\pm$ 2	14 $\pm$ 1
21	3,75	6,20	13 $\pm$ 2	4,85	61 $\pm$ 6	15 $\pm$ 2
22	5,50	8,92	13 $\pm$ 2	6,97	89 $\pm$ 11	16 $\pm$ 3
23	6,00	5,69	17 $\pm$ 2,5	4,37	54 $\pm$ 3	18 $\pm$ 3

Tabela 5: Valores de massa e condutividade antes e após extração para filmes obtidos a diferentes densidades de corrente.

Os valores de espessura e condutividade mostrados na Tabela 5 foram obtidos a partir da média de nove medidas em cada filme. No entanto, os desvios na condutividade situaram-se entre 10 e 20 %. Este alto valor se deve à heterogeneidade do filme polimérico. Não é comumente encontrado na literatura o tratamento estatístico dos valores de condutividade. Contudo, nas publicações nas quais esse procedimento foi tomado, o desvio da condutividade também situa-se entre 10 e 20 %. [40, 48, 67, 68]

Na Tabela 5 observa-se que a condutividade tende a crescer com o aumento da densidade de corrente. Este comportamento é melhor visto através de um gráfico de condutividade em função da densidade de corrente (Figura 33). Ve-se claramente o crescimento da condutividade com o aumento da densidade de corren-

te. Não foi possível sintetizar filmes de PPI-DS a densidades de corrente superiores a 7 mA/cm^2 devido ao crescimento de macro-dendritos.

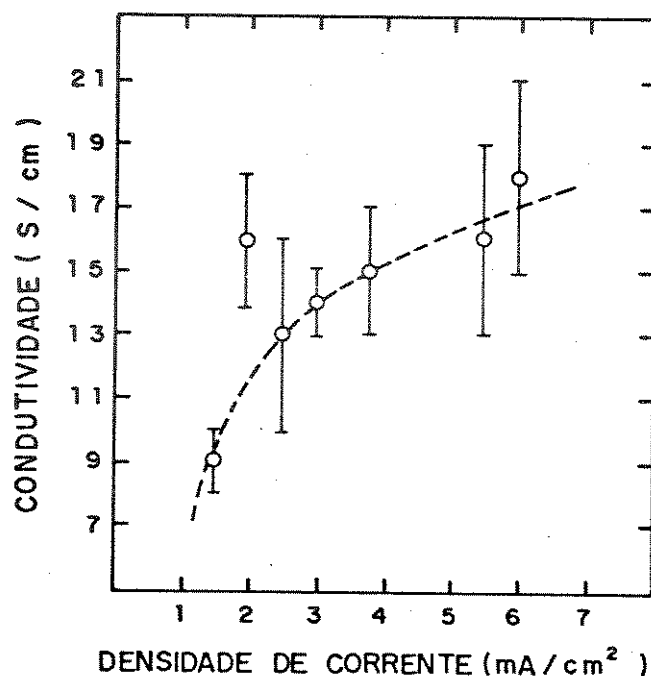


Figura 33: Gráfico condutividade x densidade de corrente para filmes de PPI-DS após extração.

O comportamento da curva é concordante com dados da literatura [37, 82] e para explicá-lo, devem ser feitas considerações sobre o grau de dopagem e morfologia do material . Além disso, deve-se considerar o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho durante as condições de síntese.

Foi feita uma polimerização a uma densidade de corrente de $4,5 \text{ mA/cm}^2$ durante 40 minutos nas mesmas condições de preparação das amostras citadas na Tabela 5. Neste experimento realizou-se o monitoramento do potencial durante a síntese. Como o

galvanostato utilizado não possibilitou a medida diretamente, foi montado um sistema para medidas do potencial. Para isto ligou-se o eletrodo de referência (ECS) diretamente a um registrador, conectando-se a saída do eletrodo de trabalho do galvanostato ao registrador. Com o auxílio de um multímetro foi possível avaliar o potencial entre os eletrodos de referência e trabalho. Embora o valor do potencial não possa ser avaliado precisamente, o comportamento da curva de potencial com o tempo pode ser considerado, visto este resultado ter sido reproduzido em outros experimentos.

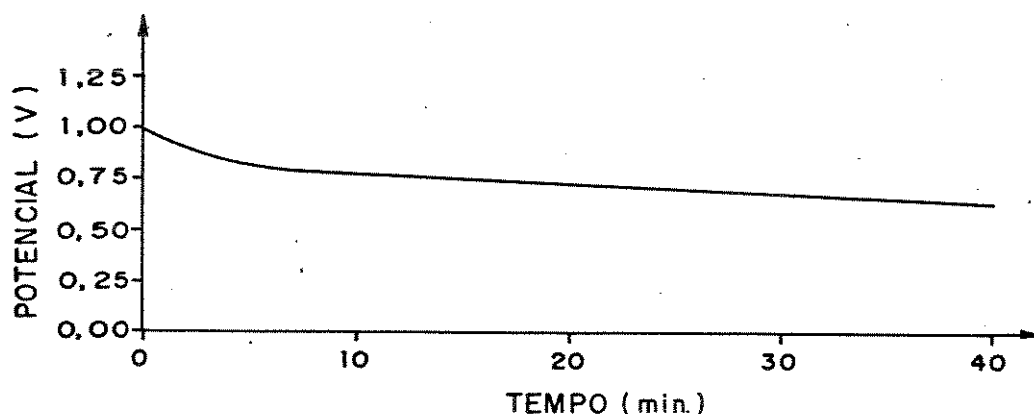


Figura 34: Variação do potencial de polimerização x tempo durante uma polimerização galvanostática. Densidade de corrente $4,5 \text{ mA/cm}^2$

A Figura 34 mostra que durante a síntese o potencial diminui lentamente. Contudo, esperaria-se que se estabilizasse no potencial de oxidação do monômero. A diminuição do potencial durante a síntese pode ser atribuída a um aumento da área do eletrodo, ou a mudanças de eletrodo de trabalho provocada pelo crescimento do filme. Dados da literatura indicam que o pirrol

se oxida mais facilmente em poli(pirrol) que em Platina [28], o que poderia levar à transferência de elétrons ocorrer no filme polimérico e não na superfície metálica. Como a espessura do filme aumenta, a área do eletrodo também cresce, variando a densidade de corrente durante a síntese, entretanto com menor efeito. A Figura 34 também revela que o potencial durante o crescimento do filme não é excessivamente anódico, aproximando-se do potencial ideal de polimerização [28, 46, 54], levando a formação de um filme com menos defeitos que aqueles obtidos potenciostaticamente. Durante todo o trabalho não se observou a formação de oligômeros solúveis, detectáveis pela presença de cor na solução.

Os valores do grau de dopagem foram obtidos dos resultados da análise elementar de C, H, e N considerando-se a relação carbono/nitrogênio. Como exemplo do cálculo do grau de dopagem serão dados os resultados para o filme PPI-DS 19. Todos os demais resultados foram determinados de maneira análoga.

Dados da Análise Elementar: % N 9,62; % C 61,48; % H 8,60

A porcentagem de enxofre e oxigênio é obtida a partir da expressão:

$$32 Y + 4 (16) Y = 100 - (9,62 + 61,48 + 8,60)$$

$$Y = 0,21$$

$$\% S = 32 (0,21) = 6,75$$

$$\% O = 4 (16) (0,21) = 13,50$$

A seguir é determinada a proporção relativa em elemento, dividindo-se o valor percentual pela respectiva massa atômica do elemento. Assim temos que:

$$N = 0,69 \quad C = 5,12 \quad H = 8,60 \quad S = 0,21 \quad O = 0,84$$

A soma de todos os elementos é de 15,47. A partir da soma-tória das proporções calcula-se a porcentagem de cada elemento. Neste caso pode-se fazer apenas para nitrogênio e carbono, que são os elementos de interesse.

$$N = \frac{0,69 \times 100}{15,47} = 4,44 \qquad C = \frac{5,12 \times 100}{15,47} = 33,13$$

O grau de dopagem é obtido da seguinte maneira:

$$\frac{\text{Nº de carbonos total}}{\text{Nº de nitrogênio}} = \frac{33,13}{4,44} = 7,46$$

que é o número de átomos de carbono para cada átomo de nitrogênio. Entretanto sabe-se que quatro átomos de carbono provêm do anel pirrólico. Portanto se a relação carbono/nitrogênio é de 7,46 então 3,46 átomos de carbono provêm do surfactante. Caso a dopagem do polímero fosse de 100 % teríamos 12 átomos de carbono provenientes do surfactante para cada átomo de nitrogênio do anel pirrólico. Dessa forma o grau de dopagem é dado por:

$$12 \text{ -----} \rightarrow 100 \%$$

$$3,46 \text{ ---} \rightarrow \text{G.D.}$$

o grau de dopagem é de 28,8 % ou 0,29

Na Tabela 6 são apresentados os valores do grau de dopagem para filmes obtidos a diferentes densidades de corrente.

Filme	Dens. Corr. (mA/cm ²)	Condutiv. (S/cm)	Grau de Dopagem
19	2,50	13 ± 3	0,29
20	3,00	14 ± 1	0,37
21	3,75	15 ± 2	0,31
22	5,50	16 ± 3	0,34
23	6,00	18 ± 3	0,33

Tabela 6: Grau de dopagem para filmes obtidos a diferentes densidades de corrente

Os resultados obtidos foram graficados em função da condutividade (Figura 35).

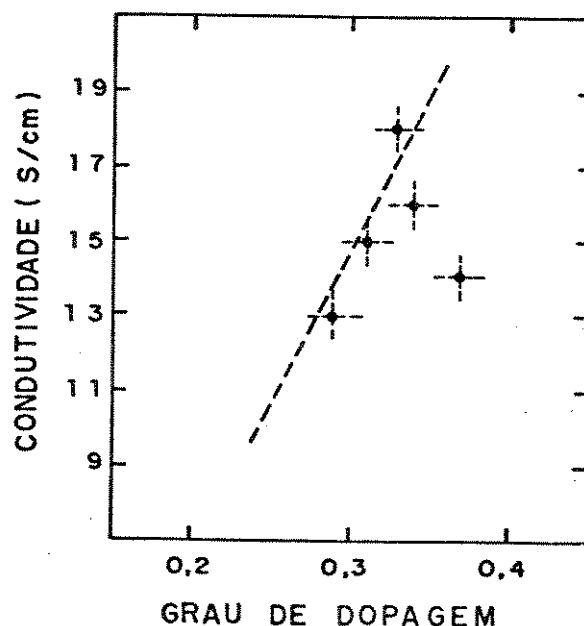


Figura 35: Gráfico condutividade x grau de dopagem para filmes preparados a diferentes densidades de corrente.

Na Figura 35 o ponto com abscissa 0,37 e ordenada 14 foge da linearidade. Isto pode ser devido a extração ineficiente do surfactante, o que causaria um aumento irreal do grau de dopagem. Observa-se que o aumento da condutividade é acompanhado do grau de dopagem, chegando a um valor máximo para a proporção entre anéis pirrólicos e dopante de 3:1.

Os filmes também foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras foram preparadas colando-se os filmes nos suportes de amostra com cola de prata coloidal. Como as amostras são condutoras, não foi necessária a deposição de ouro na superfície do filme. Os filmes caracterizados por MEV foram aqueles sintetizados a $1,5 \text{ mA/cm}^2$ (PPI-DS 17) e $6,0 \text{ mA/cm}^2$ (PPI-DS 23).

A Figura 36 mostra a microscopia eletrônica da região central do filme PPI-DS 17. A foto mostra que o filme possui uma superfície de característica globular e bastante regular com alguns dendritos.

O filme PPI-DS 23 foi analisado em duas regiões: uma região que cresceu nas extremidades do eletrodo (Figura 38) e a região que se formou no centro do eletrodo (Figura 39). Na Figura 37 é apresentada a superfície total do filme. A Figura 37 mostra que a superfície do filme tem uma característica globular com bastante irregularidade dependendo da região. Isto indica que a espessura do filme não é homogênea, o que deve provocar o grande desvio no cálculo da condutividade.

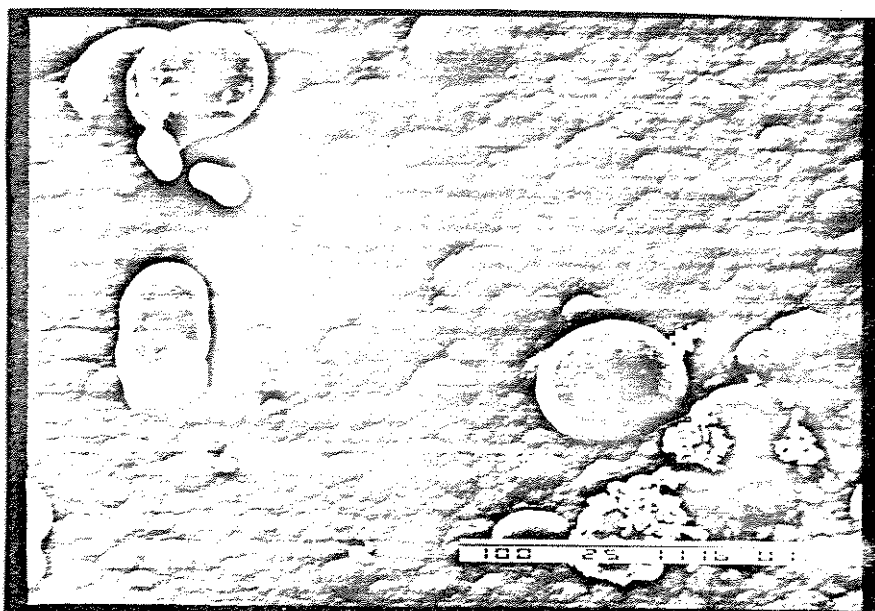


Figura 36: MEV filme PPI-DS 17. Região central
A barra corresponde a 100 μm .

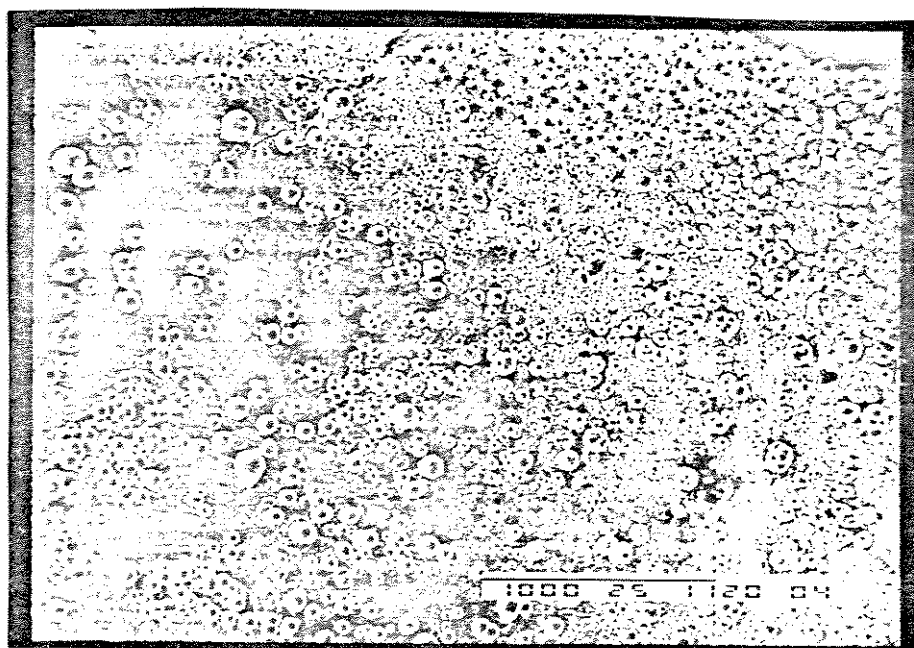


Figura 37: MEV filme PPI-DS 23. A barra indica
1000 μm .

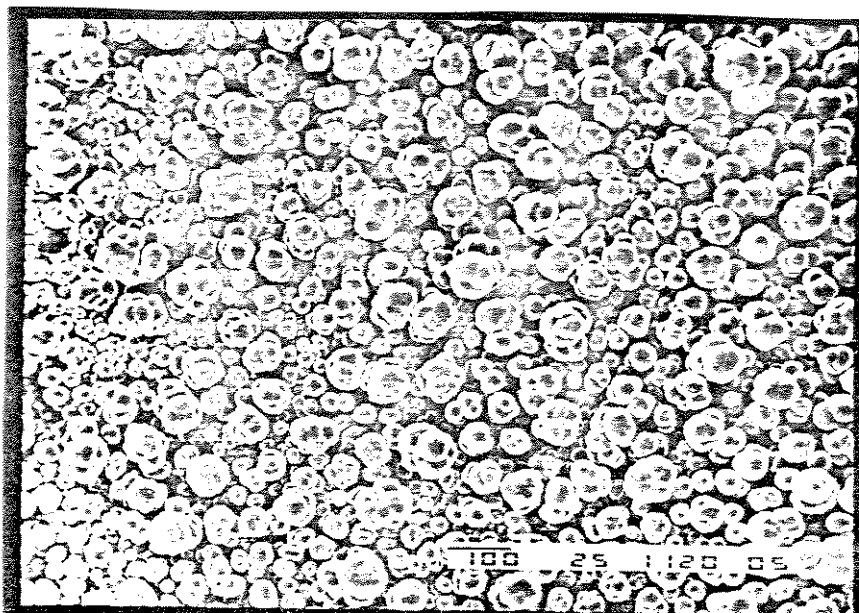


Figura 38: MEV filme PPI-DS 23 (região lateral)
A barra corresponde a 100 μm .

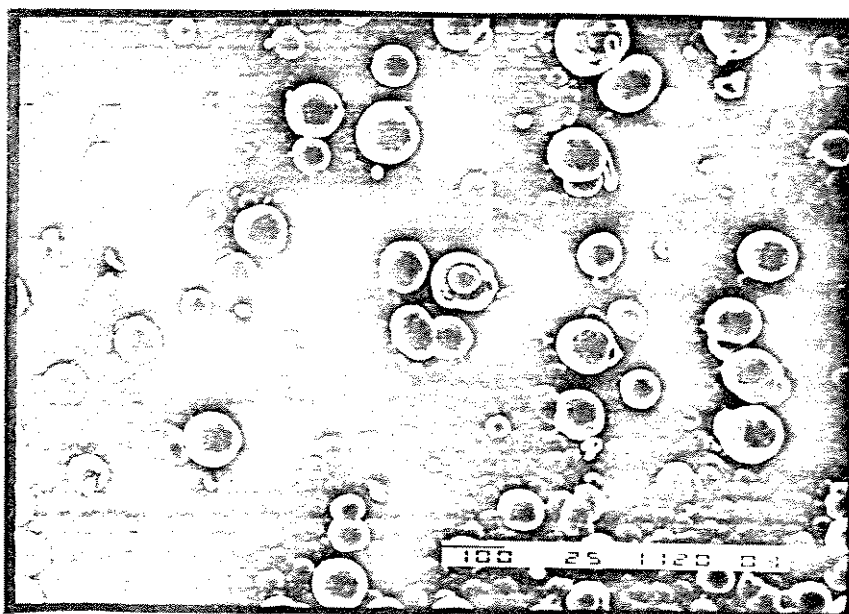


Figura 39: MEV filme PPI-DS 23 (região central)
A barra indica 100 μm .

As diferenças morfológicas na superfície indicam que o crescimento do filme não se dá uniformemente, sendo maior nas laterais do eletrodo. Na Figura 38 é mostrada a Microscopia Eletrônica de Varredura da região lateral. A Figura mostra um crescimento de dendritos resultantes da superposição de núcleos tridimensionais. Esta superposição se dá desordenadamente devido a taxa de crescimento do filme ser alta nesta região. Na Figura 39 mostramos uma ampliação da região central do filme, revelando uma superfície mais regular. A presença de dendritos também é verificada, porém em menor proporção. Esta diferença de morfologia do material pode ser causada pela distribuição do campo de potencial em volta do eletrodo de trabalho.

As microscopias eletrônicas de varredura dos filmes PPI-DS 17 e PPI-DS 23, embora em ampliações diferentes, revelam que ocorrem mudanças morfológicas no material. Filmes com superfície mais irregular são obtidos com maior densidade de corrente. Como a proporção de unidades pirrólicas para íon dopante é praticamente igual em todos os filmes, o comportamento da curva de condutividade em função da densidade de corrente deve ser causado principalmente por mudanças morfológicas no material. Durante todos os experimentos não se observou alterações na coloração da solução, sugerindo que, em princípio, não ocorreu a degradação eletroquímica do filme polimérico. As alterações morfológicas podem ser causadas por um aumento no comprimento da cadeia polimérica, provocando um maior grau de conjugação e por conseguinte um aumento da condutividade, ou por um maior

grau de cristalinidade do material. Entretanto, o efeito da densidade de corrente na morfologia deve ser tomado cuidadosamente, visto que dados da literatura [82] indicam que a morfologia depende da espessura do filme. Em nosso trabalho, a carga eletroquímica utilizada na síntese não foi mantida constante e portanto a espessura dos filmes também foi variada.

O espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF) foi medido para o filme PPI-DS 19 (Figura 40). O espectro foi obtido em pastilha de KBr a 2 % com 128 acumulações. Como o filme não produz boas dispersões a qualidade do espectro fica comprometida. Novamente o espectro IV não fornece maiores informações sobre a estrutura da cadeia polimérica. No espectro IV do poli(pirrol) bandas que aparecem em 1556 e 1468 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C=C, duas bandas centradas a 1267 cm^{-1} são causadas pelo estiramento C-N. Um conjunto de bandas a 1130, 1050 e 929 cm^{-1} são devidas a deformação C-H ou N-H. [83] Além dessas bandas, duas bandas a 2930 e 2850 cm^{-1} são devidas a estiramento simétrico e assimétrico CH, que devem ser atribuídas a presença do ânion dodecilsulfato no filme. O espectro IV do SDS purificado (Figura 41) mostra fortes absorções na mesma região que a cadeia pirrólica do polímero. A forte banda a 1464 cm^{-1} é atribuída a deformação CH₂. A absorção característica de estiramento assimétrico do grupamento SO₄ ocorre como uma banda larga e intensa em 1210 cm^{-1} . Uma forte absorção a 1076 cm^{-1} é causada pelo estiramento assimétrico SO₃. A banda a 820 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico S-O-C. A atribui-

ção das bandas foi feita segundo a referência [84]. Estes dados revelam que a atribuição de bandas no espectro do polímero dopado com dodecilsulfato é dificultada pela presença de bandas do polímero e dopante na mesma região do espectro.

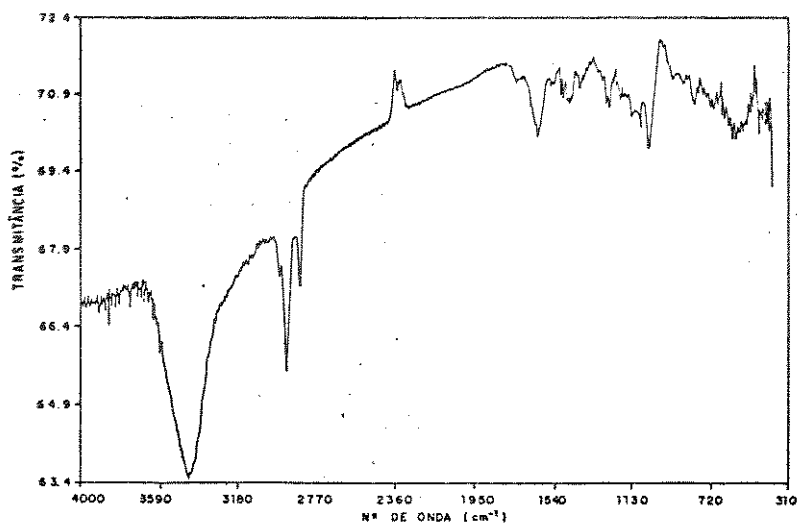


Figura 40: Espectro IV-TF do filme PPI-DS 19

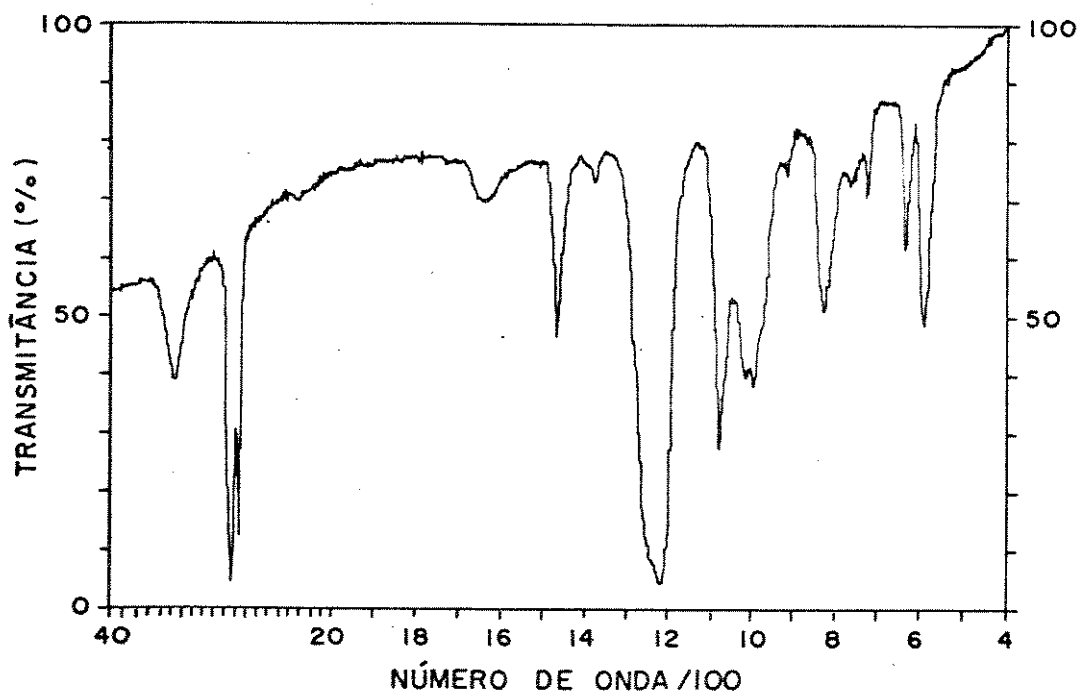


Figura 41: Espectro IV do SDS purificado.

4.2.2 - Efeito da concentração de SDS.

Para o estudo do efeito da concentração de SDS na condutividade do PPI os filmes foram preparados em cela de um compartimento, a uma densidade de corrente de $4,5 \text{ mA/cm}^2$ com uma carga eletroquímica de $10,8 \text{ C/cm}^2$ (40 minutos de polimerização). Como nos casos anteriores, após a síntese os filmes foram extraídos em Soxhlet e depois caracterizados.

Na Tabela 7 são mostrados os valores de condutividade para os filmes obtidos a diferentes concentrações de SDS. A exemplo das amostras anteriores, foram feitas nove medidas de condutividade na face do filme que cresceu originalmente voltada para a solução. A espessura dos filmes ficou compreendida entre 44 e $56 \mu\text{m}$.

Filme	Conc. SDS $\times 10^{-2} \text{ M}$	Condutiv. (S/cm)
24	0,6	9 ± 1
25	0,9	8 ± 1
26	1,5	9 ± 2
27	2,0	14 ± 2
28	2,5	13 ± 2
29	3,0	12 ± 1
30	3,5	11 ± 2
31	4,5	14 ± 1
32	6,0	10 ± 1
33	7,0	14 ± 1

Tabela 7 : Valores de condutividade para diferentes concentrações de SDS. Dens. de corrente = $4,5 \text{ mA/cm}^2$

Os resultados da Tabela 7 foram plotados, sendo o gráfico da condutividade em função da concentração de SDS mostrado na Figura 41. Nesta Figura se verifica que a condutividade cresce inicialmente chegando a um máximo e depois aparentemente decai, tendendo a estabilizar. Também se observa que este comportamento se assemelha àquele encontrado para a polimerização potenciostática do pirrol. Entretanto, também se poderia esperar que a condutividade chegasse a um máximo e ocorresse a saturação.

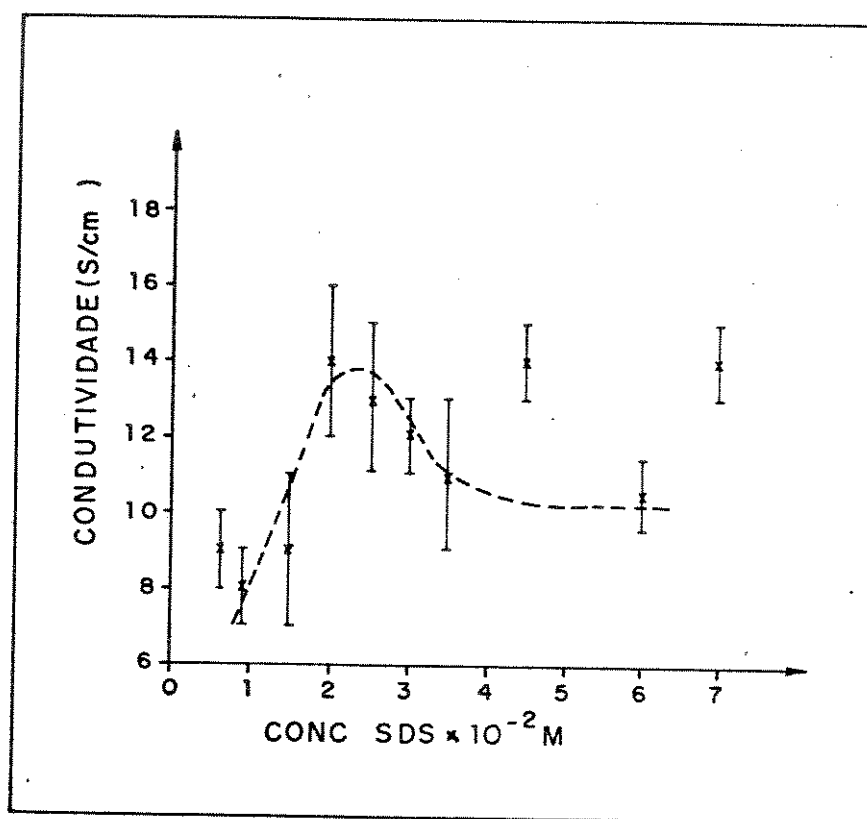


Figura 41: Gráfico condutividade x concentração de SDS.

Em dois filmes foi feita a medida da condutividade na face que cresce voltada para o eletrodo de trabalho. Os resultados são mostrados na Tabela 8. A Tabela mostra que não há diferença

significativa de condutividade entre as faces dos filmes.

Filme	Conc. SDS $\times 10^{-2}$ M	Condutiv. (S/cm)	
		Face Solução	Face Eletrodo
27	2,0	14 ± 2	14 ± 2
30	3,5	11 ± 2	$11 \pm 2,5$

Tabela 8 : Condutividade nas duas faces dos filmes de PPI-DS

Selecionou-se três filmes, que foram caracterizados por análise elementar. Os valores do grau de dopagem foram obtidos como anteriormente, sendo apresentados na Tabela 9. Observa-se que o grau de dopagem sofre pouca variação com a concentração, podendo-se considerar que a relação entre anéis pirrólicos e dopante é de 3:1.

Filme	Conc. SDS $\times 10^{-2}$ M	Condutiv. (S/cm)	Grau de dopagem
26	1,5	9 ± 2	0,32
30	3,5	11 ± 2	0,33
33	7,0	14 ± 1	0,35

Tabela 9: Grau de dopagem para filmes PPI-DS preparados a diferentes concentrações de SDS.

As Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) do filme PPI-DS 24 e PPI-DS 26 foram realizadas. A Figura 42 mostra a foto da superfície do filme PPI-DS 24. Um detalhe desta superfície é mostrado com maior ampliação na Figura 43. A superfície do filme é bastante irregular com um crescimento dendritico acentuado. Esta característica da superfície concorda com os

dados da literatura onde o crescimento do filme envolve uma etapa de nucleação e crescimento, conduzindo ao crescimento unidirecional de dendritos.[27].

Nas Figuras 44 e 45 são apresentadas as fotos de microscopia para o filme PPI-DS 26. A Figura 44 revela uma característica globular diferenciando-se da característica dendrítica do filme PPI-DS 24. A Figura 45 mostra um detalhe ampliado do mesmo filme. Comparando-se as Figuras 43 e 45 se observa diferenças de morfologia em ambos os filmes. Isto revela que as condições de crescimento foram alteradas embora ambos tenham sido formados com a mesma densidade de corrente e tempo de polimerização.



Figura 42: MEV para o filme PPI-DS 24
A barra indica 100 μm .

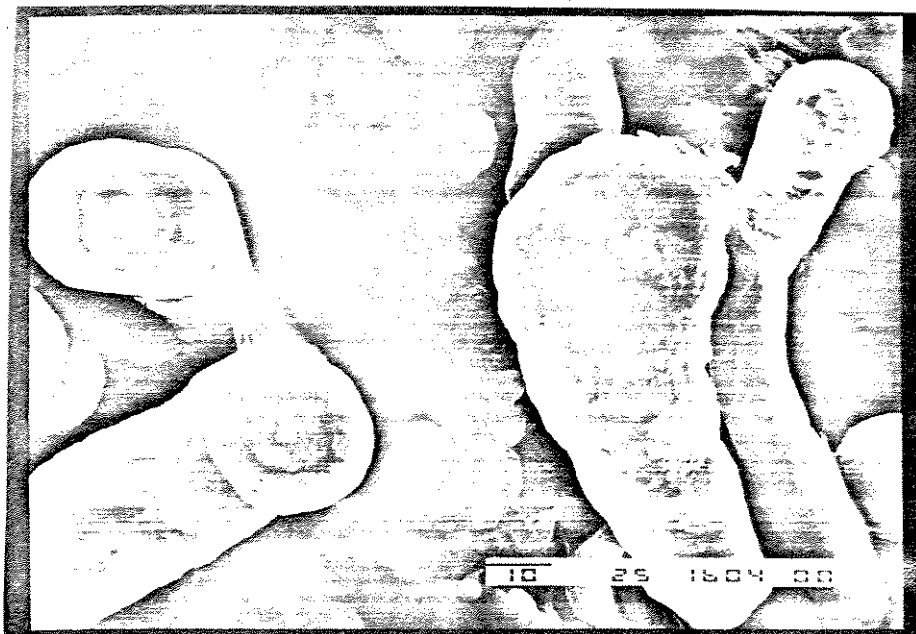


Figura 43: MEV para filme PPI-DS 24
A barra indica 10 μm .

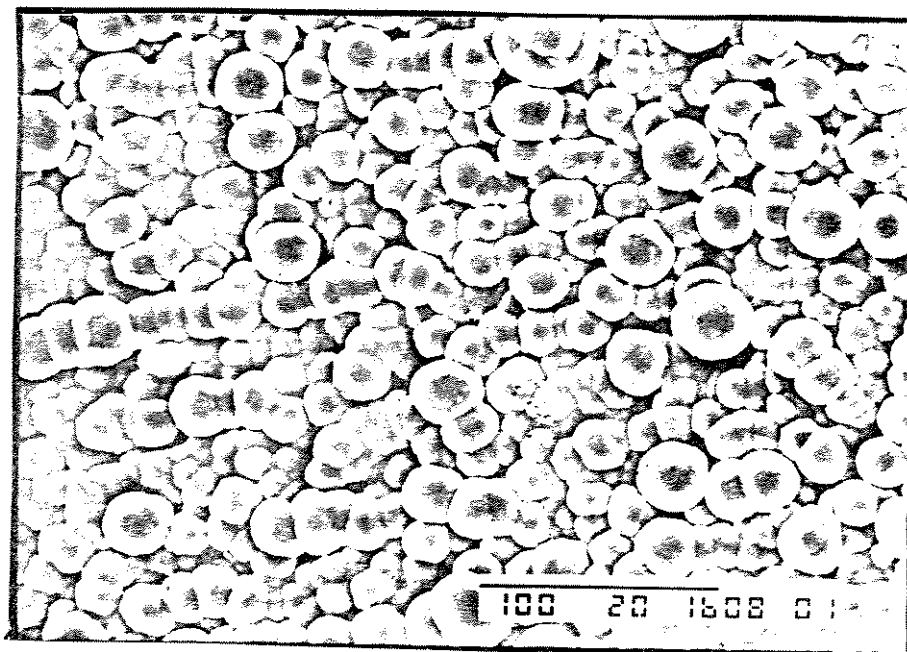


Figura 44: MEV para o filme PPI-DS 26
A barra indica 100 μm .

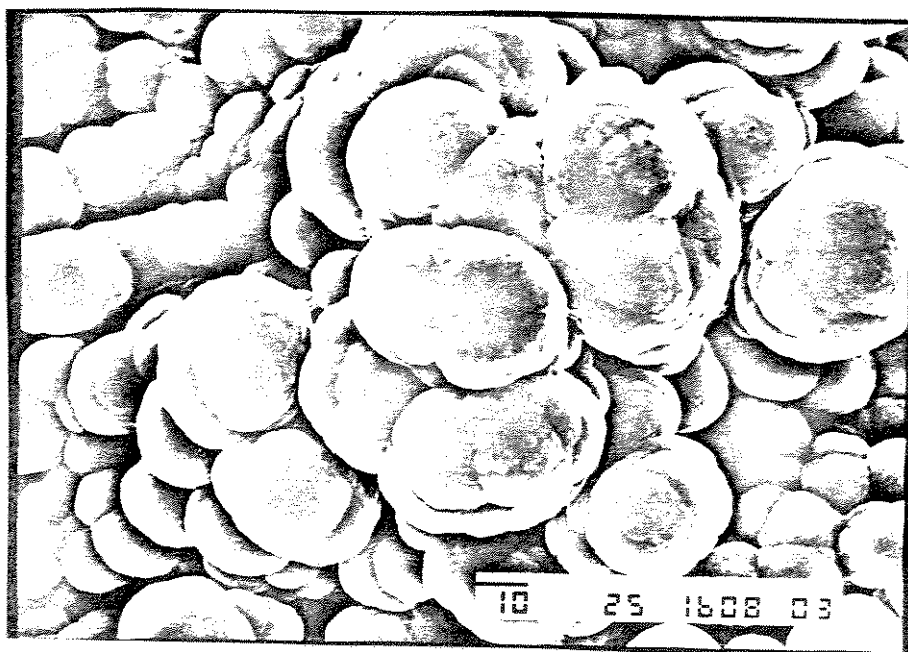


Figura 45: MEV para o filme PPI-DS 26
A barra indica 10 μm .

A quantidade de DS^- nos filmes é a mesma pois não ocorre variação do grau de dopagem do material. Dessa forma, a variação da concentração de SDS em solução também influencia a morfologia do filme e não apenas a velocidade da reação. A mudança de morfologia, de dendrítica para globular, revela que ocorrem variações na cinética de crescimento do filme. Este fato pode explicar o comportamento da variação de condutividade com a concentração de SDS (Figura 41).

Os filmes também foram caracterizados por TGA, verificando-se o mesmo comportamento dos filmes anteriores. A Figura 46 mostra o TGA para o SDS purificado e a Figura 47 o TGA do filme PPI-DS 33. Na Figura 47 verifica-se um perda inicial de água, acompanhada de um perda acentuada de massa, que se inicia a 170 $^{\circ}\text{C}$ e vai até 310 $^{\circ}\text{C}$. A 270 $^{\circ}\text{C}$ ocorre uma mudança de inclinação da curva, que coincide com o término de perda de massa do SDS (Figura 46). Como a perda de massa do polímero continua até

370 °C, devem ocorrer mudanças estruturais no material durante o aquecimento.

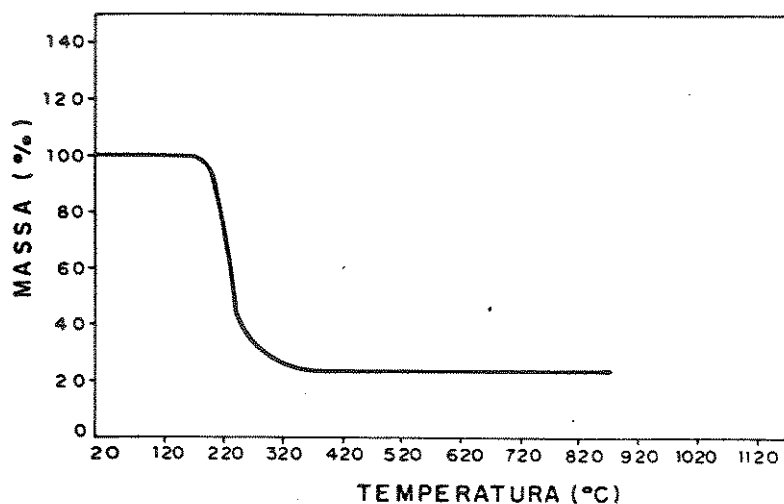


Figura 46: TGA para o SDS purificado

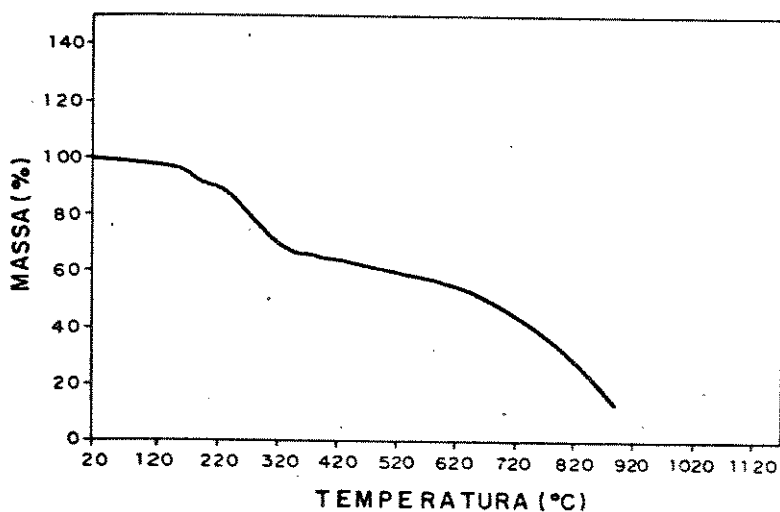


Figura 47: TGA para o filme PPI-DS 33.

4.3 - Síntese Galvanostática com Agitação

Durante a síntese galvanostática se observou que a partir de 6 mA/cm^2 ocorria o crescimento de macro-dendritos, crescendo do eletrodo de trabalho e em direção ao contra eletrodo. Como a polimerização ocorria principalmente no macro-dendrito, o controle da reação era comprometido, pois a área do eletrodo sofria variações. A agitação magnética mostrou ser o melhor método para eliminar o esse tipo de crescimento.

A síntese com agitação foi feita em cela de um compartimento, que se constituiu de um frasco universal de titulação. Esta cela permitiu o controle da distância entre os eletrodos. A carga eletroquímica usada na síntese foi de $13,5 \text{ C/cm}^2$ que proporcionou obter filmes com espessura entre 60 e $70 \mu\text{m}$ e portanto manuseáveis.

4.3.1 - Efeito da densidade de corrente.

O efeito da densidade de corrente foi estudado entre 2 e $8,76 \text{ mA/cm}^2$. O limite superior foi imposto pela capacidade do galvanostato. Como a área do eletrodo usado era 2 cm^2 , para se aplicar uma densidade de corrente de $8,8 \text{ mA/cm}^2$ a corrente aplicada foi aproximadamente igual a $17,6 \text{ mA}$. Este era o limite máximo fornecido pelo aparelho. Na Tabela 10 são apresentados os resultados de condutividade obtidos após a extração dos filmes.

Filme	dens. corrente (mA/cm ²)	condutividade (S/cm)
34	2,0	15 ± 3
35	3,0	15,5 ± 1
36	4,0	16 ± 1
37	5,0	17 ± 2
38	6,0	18 ± 2
39	6,5	21 ± 2
40	7,0	21 ± 2
42	8,0	25 ± 3
43	8,8	21 ± 2,5

Tabela 10: Valores de condutividade para filmes obtidos a diferentes densidade de corrente com agitação.

A Tabela 10 mostra que, na faixa de densidades de corrente estudada, a condutividade tende a aumentar. Este efeito pode ser observado através de um gráfico de condutividade em função da densidade de corrente (Figura 48), o qual mostra que a condutividade cresce e depois tende a estabilizar.

Como nos casos anteriores a avaliação do grau de dopagem revelou uma proporção de anéis pirrólicos e dodecilsulfato de 3:1.

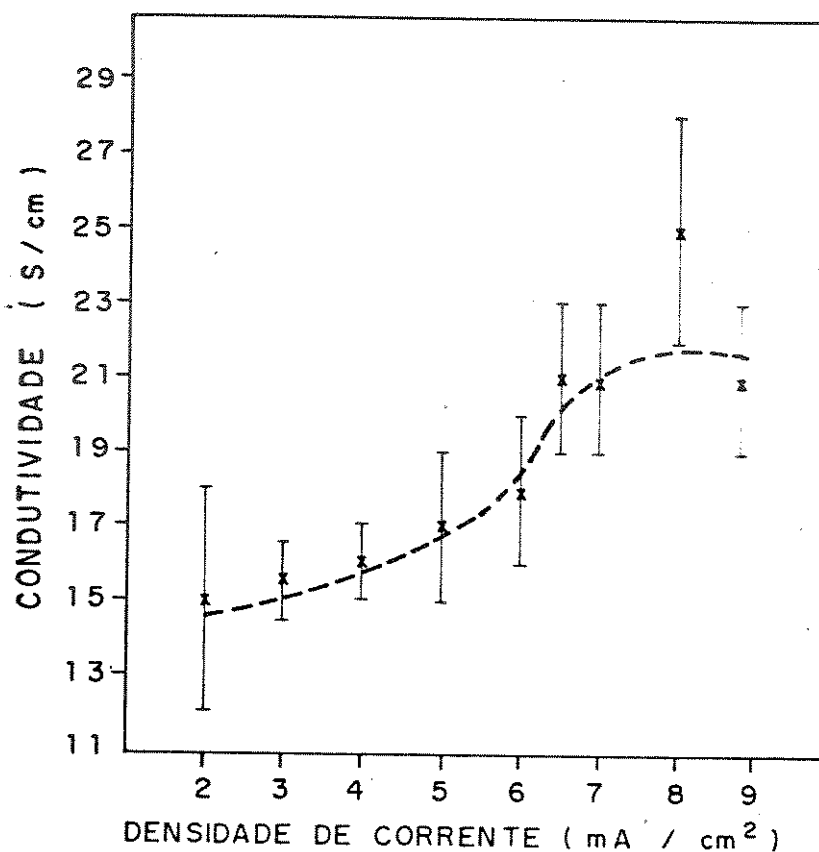


Figura 48: Gráfico condutividade em função da densidade de corrente. Síntese com agitação.

Apesar da dificuldade em se obter bons espectros de IV e estes não fornecerem informações sobre a estrutura da cadeia polimérica, três filmes foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier. A Figura 49 mostra o espectro IV-TF do filme PPI-DS 34. O espectro não apresenta as bandas bem resolvidas. Contudo se observa um conjunto de bandas entre 1270 e 880 cm^{-1} , onde ambos, polímero e dopan-

te, absorvem. Na Figura 50 temos o espectro do filme PPI-DS 36 e na Figura 51 do filme PPI-DS 39. As três figuras revelam variações na região de 1300 a 800 cm^{-1} . Isto pode indicar que estão ocorrendo mudanças na interação polímero-dopante, pois nesta região ocorrem absorções do grupamento SO_4 do dopante e C-N da cadeia pirrólica. Além disso, a linha base dos três espectros é diferente. Como esta é influenciada pela absorção eletrônica no infravermelho próximo, isto indica que a estrutura eletrônica também está sofrendo variações. Em todos os espectros há uma banda na região de 1600 cm^{-1} causada pela presença de água no KBr.

O filme PPI-DS 36 proporcionou uma boa dispersão em KBr, produzindo um bom espectro de infravermelho. O espectro da Figura 50 mostra uma pequena absorção a 1725 cm^{-1} , que pode ser indício de ligação C=O no polímero e duas absorções, uma a 1542 e 1464 cm^{-1} devidas ao estiramento C=C.

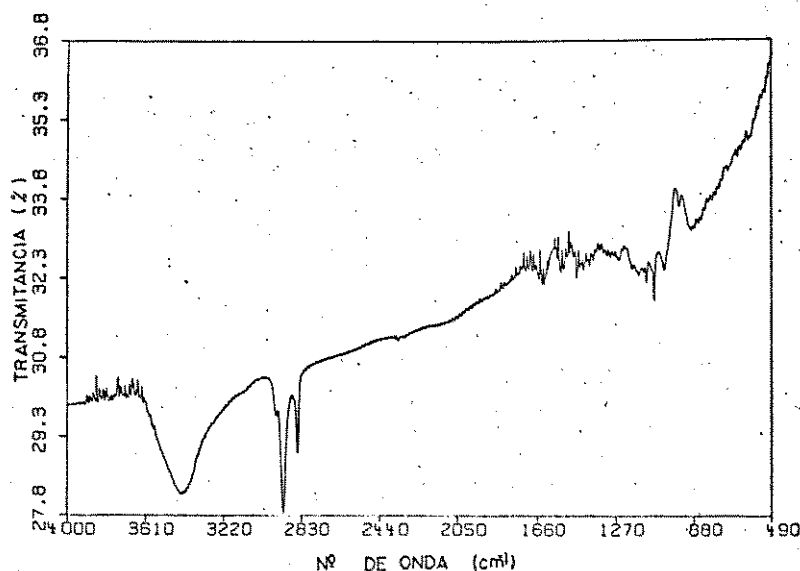


Figura 49: Espectro IV-TF do filme PPI-DS 34

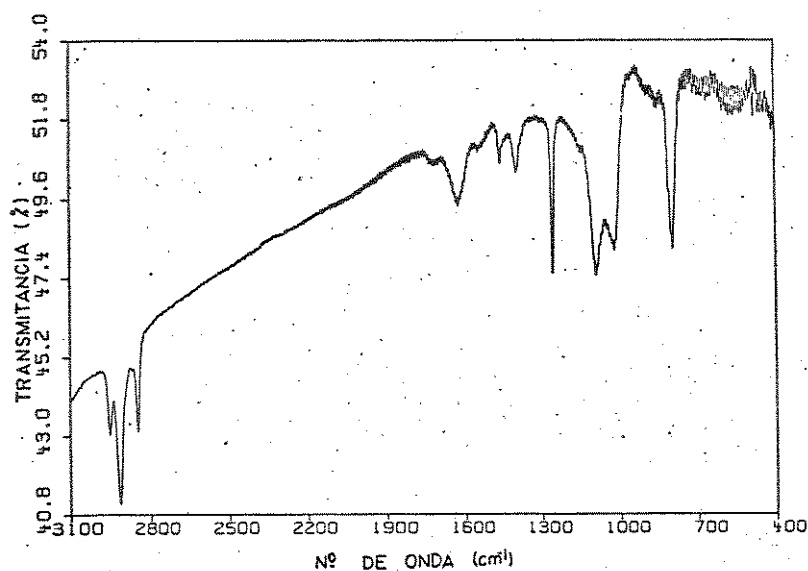


Figura 50: Espectro IV-TF do filme PPI-DS 36

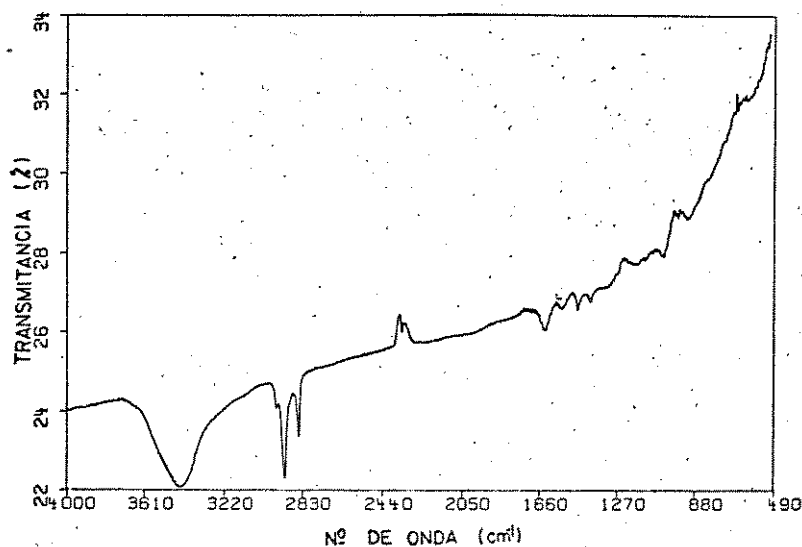


Figura 51: Espectro IV-TF do filme PPI-DS 39.

Os espectros eletrônicos do polímero na forma oxidada foram obtidos com filmes finos (200 a 300 nm de espessura) suportados em eletrodo de Platina depositada sobre vidro. A espessura dos filmes poliméricos foi calculada a partir da equação que relaciona carga eletroquímica com espessura, supondo um grau de dopagem de 0,30 e uma densidade de 1,11 g/cm³ [55]

para os filmes de PPI-DS. A faixa de comprimento de onda estudada foi de 350 a 2500 nm. Embora o PPI tenha uma absorção eletrônica abaixo de 350 nm, o eletrodo também absorve nessa região. Por isso não se obteve o espectro total do polímero. Os filmes foram sintetizados nas mesmas condições que as amostras PPI-DS 35, 37, 40 e 41. Os espectros obtidos estão na Figura 52. As curvas mostradas na Figura foram montadas ponto a ponto (de 10 em 10 nm) a partir dos espectros originais.

O comportamento das curvas é concordante com espectros citados na literatura. [15, 85,86] Todos os filmes mostram uma absorção na região de 450 nm, que corresponde a transição entre a banda de valência e o segundo nível bipolaron. Todas as curvas mostram uma forte absorção na região de 800 - 900 nm. Segundo dados da literatura essa absorção é devida a presença de polarons na cadeia polimérica. Entretanto, os resultados da análise elementar mostram um grau de dopagem de aproximadamente 30 %, que é considerado um grau de dopagem alto, correspondendo assim a formação de bipolarons, e não há uma segunda absorção a 590 nm também correspondente aos níveis polarons.

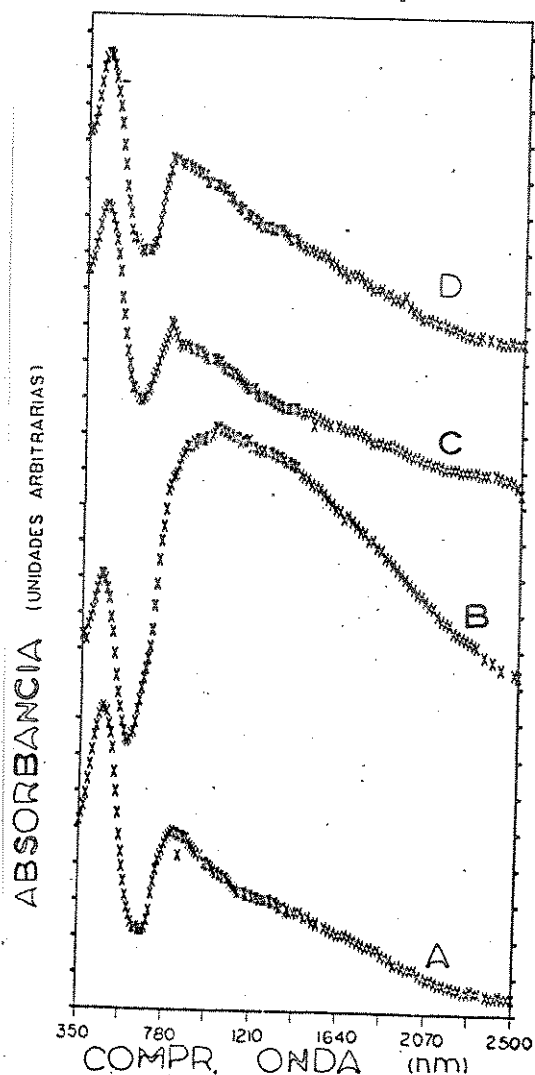


Figura 52: Espectros VIS-IVP para os filmes:

- A) PPI-DS 35 (3 mA/cm^2);
- B) PPI-DS 37 (5 mA/cm^2);
- C) PPI-DS 40 (7 mA/cm^2) e
- D) PPI-DS 41 (8 mA/cm^2).

Os espectros VIS-IVP mostram uma grande quantidade de "ombros", situados em 1300 e 1700 nm (curva A), 1020, 1300 e 1640 nm (curva B), 1030, 1500 e 1700 (curva C) e 930 e 1030 (curva D). Estas absorções revelam a heterogeneidade da estrutura eletrônica do material que pode ser causada pela dopagem aleatória do polímero. Como mostrado na Introdução, o grau de dopagem altera a energia dos níveis eletrônicos do polímero. Portanto, a varie-

dade de transições encontradas revela graus de dopagem diferentes no filme polimérico. Outra causa para a variação na estrutura eletrônica pode ser atribuída a uma variação da cristalinidade do material. Embora, tanto dopante como polímero, absorvam na mesma região do espectro de infravermelho, as variações na região de 1300 a 800 cm^{-1} dos espectros de IV, revelam mudanças estruturais no polímero. Além disso, a grande variedade de transições eletrônicas seriam causadas pela presença de cadeias com diferente graus de conjugação, provenientes de defeitos como reticulações, ligações 2,4 entre os anéis e grupos carbonilas como mostrado na Figura 50.

Os filmes poliméricos também foram caracterizados por MEV. Nas figuras 53, 54 e 55 tem-se as fotos de MEV para os filmes PPI-DS 35, 37 e 40.

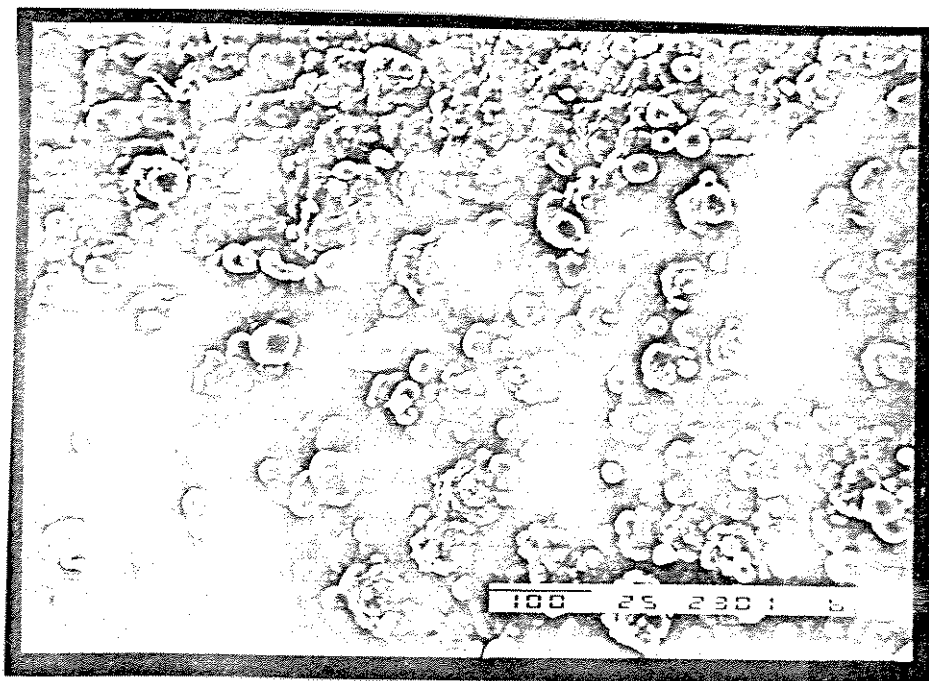


Figura 53: MEV para o filme PPI-DS 35
A barra corresponde a $100\text{ }\mu\text{m}$.

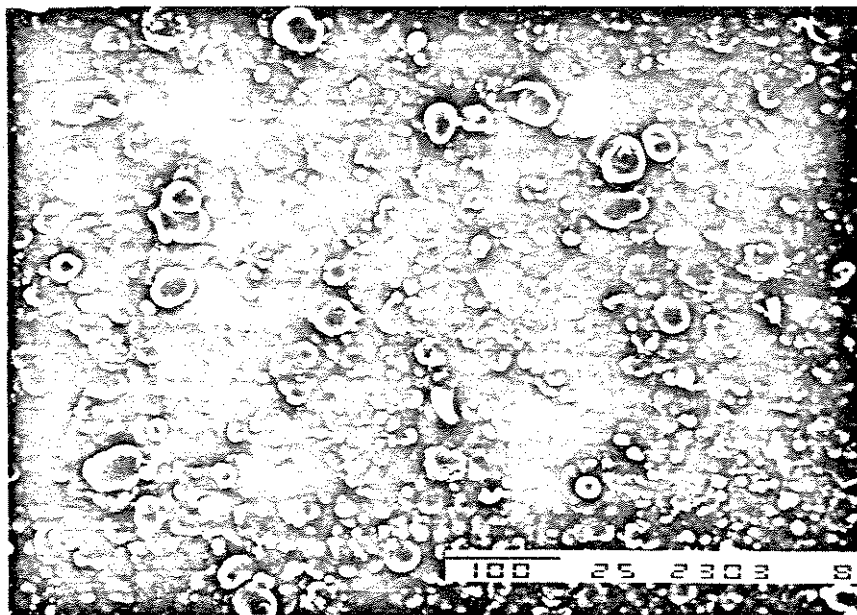


Figura 54: MEV para o filme PPI-DS 37
A barra corresponde a 100 μm .

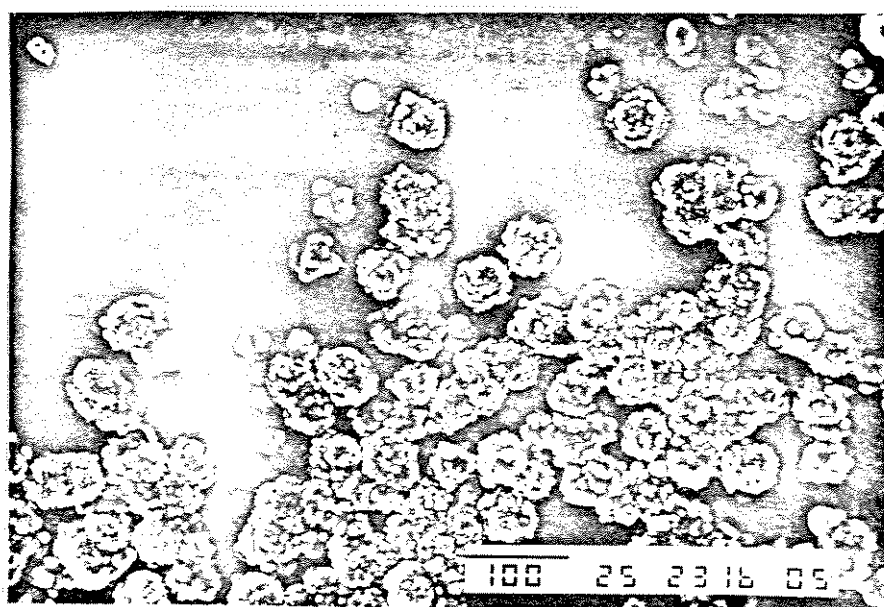


Figura 55: MEV para o filme PPI-DS 40
A barra corresponde a 100 μm .

As fotos revelam uma superfície diferente daquela observada para filmes obtidos sem agitação sugerindo que o crescimento do filme se deu de forma diferente nas duas condições, pois depende do fluxo de material que chega ao eletrodo. Na polimerização sem agitação a cinética é limitada pela difusão do material. Com a convecção a cinética não depende da difusão, pois o fluxo convectivo leva o material para o eletrodo. Dessa forma é esperado que filmes obtidos em condições estacionárias e não estacionárias possuam um crescimento diferente, refletido na superfície do material.

Nas Figuras 53, 54 e 55 se observa que o aumento da densidade de corrente provoca variações na superfície do filme. O aumento da densidade de corrente aumenta a irregularidade da superfície, com um acentuado aumento de dendritos. No filme obtido com maior densidade de corrente (Figura 55) a formação de dendritos se dá em regiões bem próximas (formando uma "couve-flor"), ao passo que filmes obtidos a densidades de corrente mais baixa o crescimento dendritico se dá mais espalhado pela superfície. A Figura 56 mostra uma ampliação de um dendrito do filme PPI-DS 37. A foto revela que o dendrito consiste de um aglomerado de outros dendritos (semelhante a uma "couve-flor"). Isto parece revelar que o crescimento do filme se dá preferencialmente nos dendritos formados e não na superfície regular do polímero.

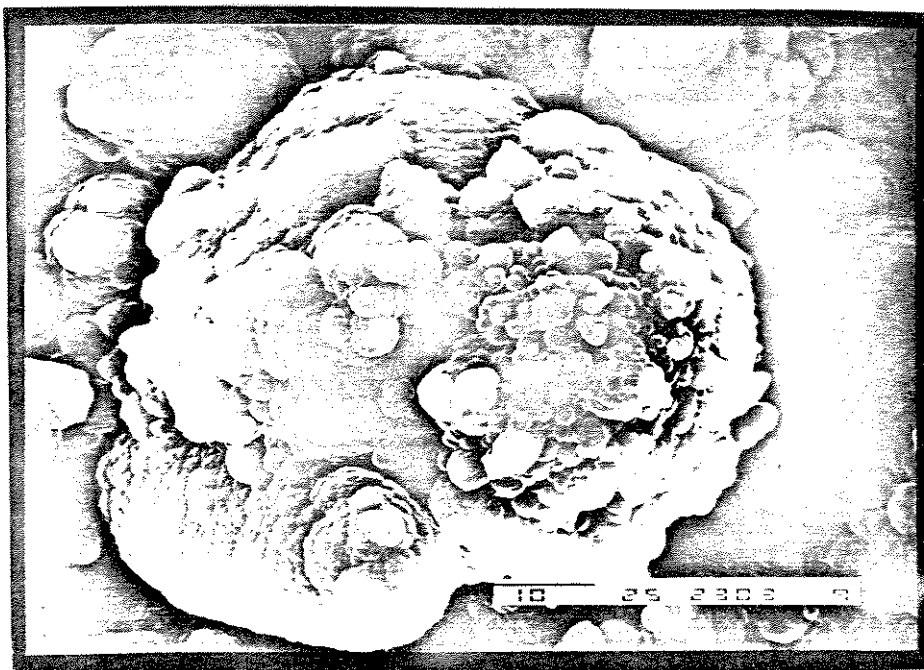


Figura 56: MEV para o filme PPI-DS 37
A barra indica 10 μm .

Os resultados da MEV, bem como dos espectros VIS-IVP, mostram que a variação da densidade de corrente provoca alterações estruturais nos filmes poliméricos. Essas mudanças podem ser atribuídas a cadeias poliméricas com diferentes graus de conjugação, dopagem não uniforme do polímero ou formação de defeitos. Estes podem ser causados pelo crescimento diferenciado em regiões do próprio filme e de amostra para amostra.

O aumento da densidade de corrente pode levar a um maior grau de conjugação das cadeias poliméricas, ou a um aumento da cristalinidade do material, pois a condutividade tende a crescer inicialmente (Figura 48). As variações estruturais no polímero são evidenciadas por mudanças no espectro de IV na região de 1300 a 800 cm^{-1} . Embora a MEV seja uma técnica para caracte-

rização de superfícies, os resultados obtidos revelam que o crescimento do filme polimérico varia com a densidade de corrente, esperando-se assim mudanças estruturais no material. O monitoramento do potencial durante a síntese galvanostática, feito na síntese sem agitação (item 4.2.1), mostrou que o potencial durante a polimerização tende a diminuir. Como consequência pode-se ter cadeias com menor grau de polimerização e grau de dopagem variável, visto este ser controlado pelo potencial de síntese. A Figura 48 mostra que a condutividade cresce inicialmente, tendendo depois a estabilizar. Este comportamento pode ser explicado pela presença de defeitos no material. O aumento da velocidade de crescimento do filme pode provocar uma combinação irregular dos cátions-radicaís, de tal forma que ocorram ligações 2,4 entre os anéis, ou a presença de reticulações. Dados da literatura mencionam mudanças estruturais no polímero após um certo valor de densidade de corrente, causada por variações na cinética de formação do polímero. [82]

Preparou-se um filme de PPI dopado com tetrafluorborato. Este filme foi preparado nas mesmas condições que o filme PPI-DS 37. O filme dopado com o ânion inorgânico era extremamente fino não sendo retirado inteiro do eletrodo. A foto de MEV (Figura 57) foi obtida nas mesmas condições utilizadas nos filmes dopados com DS^- . A foto mostra a diferença de morfologia dos dois polímeros.

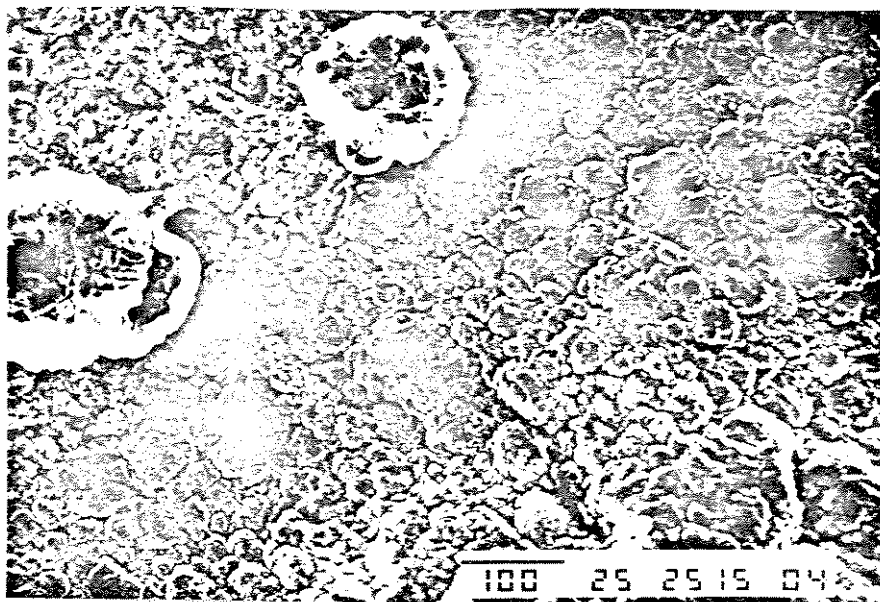


Figura 57: MEV para um filme de PPI dopado com BF_4^- .
A barra indica 100 μm .

Além disso a foto mostra que o crescimento dos filmes se dá diferentemente, sugerindo que o surfactante deve exercer um papel importante na formação do filme. É relatado na literatura que tentativas de preparar filmes de PPI, dopados com tetrafluorborato, na presença de agitação não obtiveram êxito. [29]

Os filmes obtidos também foram caracterizados por TGA, não mostrando diferenças em relação aos dados anteriormente obtidos.

4.3.2 - Efeito da concentração de SDS.

O efeito da concentração foi estudado com uma densidade de corrente de 3 mA/cm^2 , pois nestas condições foi possível empregar baixas concentrações de SDS. A carga eletroquímica usada foi de $13,5 \text{ C/cm}^2$. A concentração de eletrólito variou de 0,6 a $7,0 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Na Tabela 11 temos os valores de condutividade obtidos, após a extração dos filmes, para diferentes concentrações de SDS.

Filme	Conc. SDS $\times 10^{-2} \text{ M}$	Condutiv. (S/cm)
43	0,6	$17,5 \pm 2,5$
44	0,9	20 ± 4
45	1,5	21 ± 3
46	2,5	$15,5 \pm 1$
47	4,5	18 ± 2
48	7,0	16 ± 2

Tabela 11: Valores de condutividade para filmes PPI-DS obtidos a diferentes concentrações de SDS. Síntese com agitação.

A variação da condutividade em função da concentração de SDS é mostrada na Figura 58. A Figura revela que a condutividade, até um valor de concentração tende a crescer, diminuindo em seguida e se estabilizando.

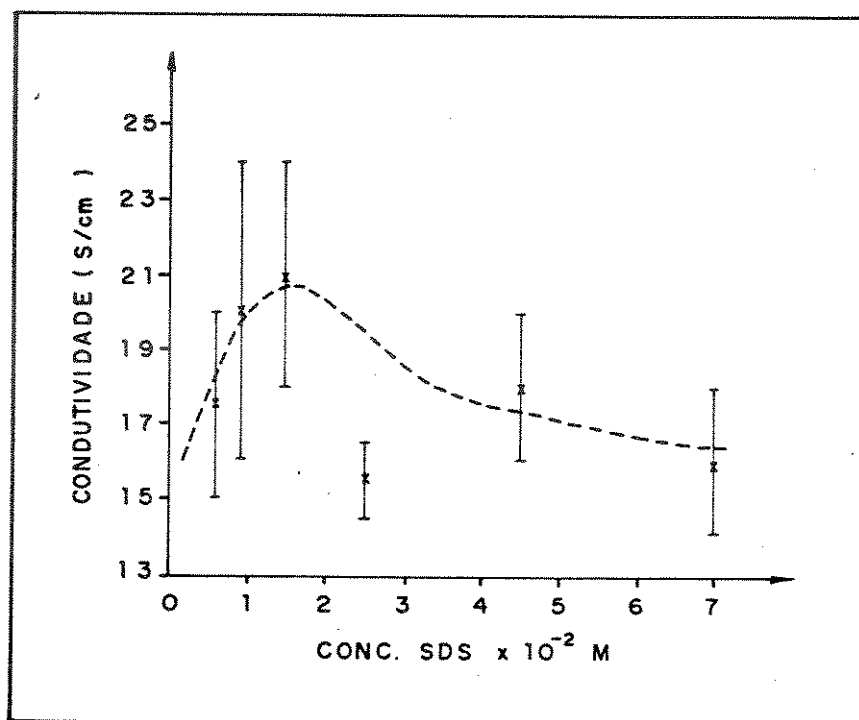


Figura 58: Gráfico condutividade x concentração de SDS.
Síntese com agitação

Os espectros de IV-TF para os filmes PPI-DS 43, PPI-DS 45 e PPI-DS 47 (Figuras 59, 60 e 61 respectivamente), como no caso do efeito da densidade de corrente, mostra variações na região de 1300 a 800 cm^{-1} , sugerindo que ocorrem alterações na interação polímero-dopante.

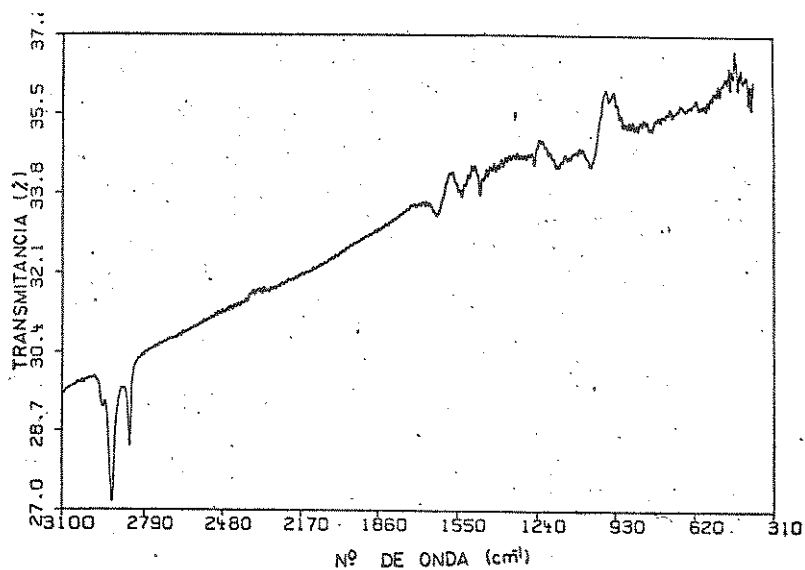


Figura 59: Espectro IV-TF filme PPI-DS 43

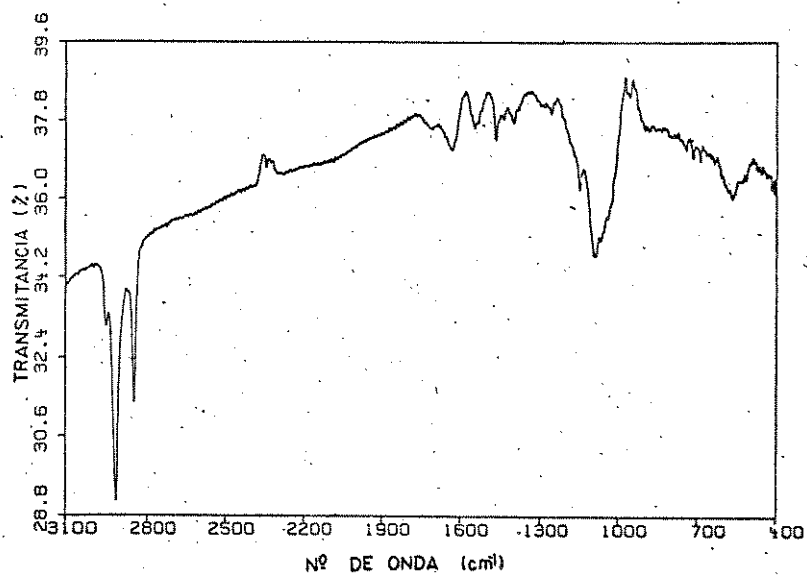


Figura 60: Espectro IV-TF filme PPI-DS 45

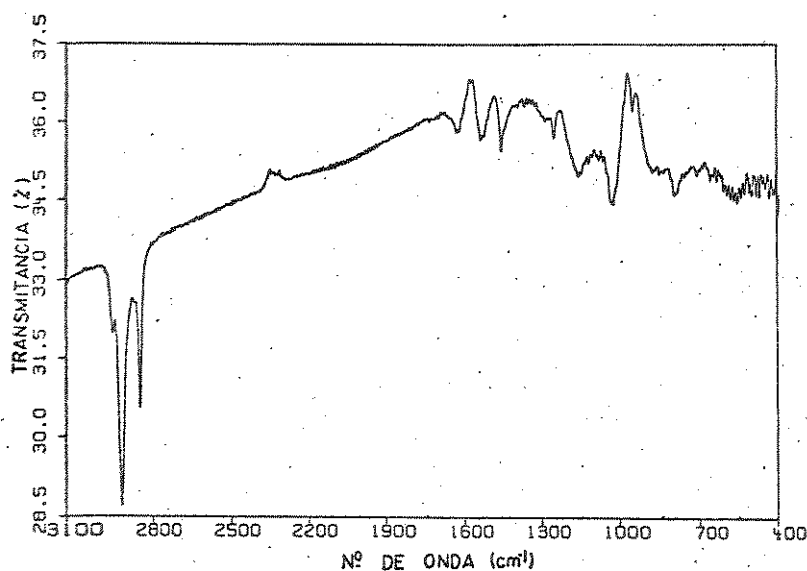


Figura 61: Espectro IV-TF filme PPI-DS 47.

As fotos de MEV dos filmes PPI-DS 44 e PPI-DS 48 (Figuras 62 e 63) mostram variações na superfície dos filmes, revelando mudança na cinética de formação do filme. Filmes obtidos a baixas concentrações de SDS possuem uma superfície mais irregular, com maior crescimento de dendritos (Figura 62). Isto sugere que o surfactante atua na polimerização, mudando a cinética de formação do filme. Como consequência ocorrem mudanças estruturais no filme polimérico. Contudo, os dados disponíveis não permitem avaliar a natureza dessas mudanças.

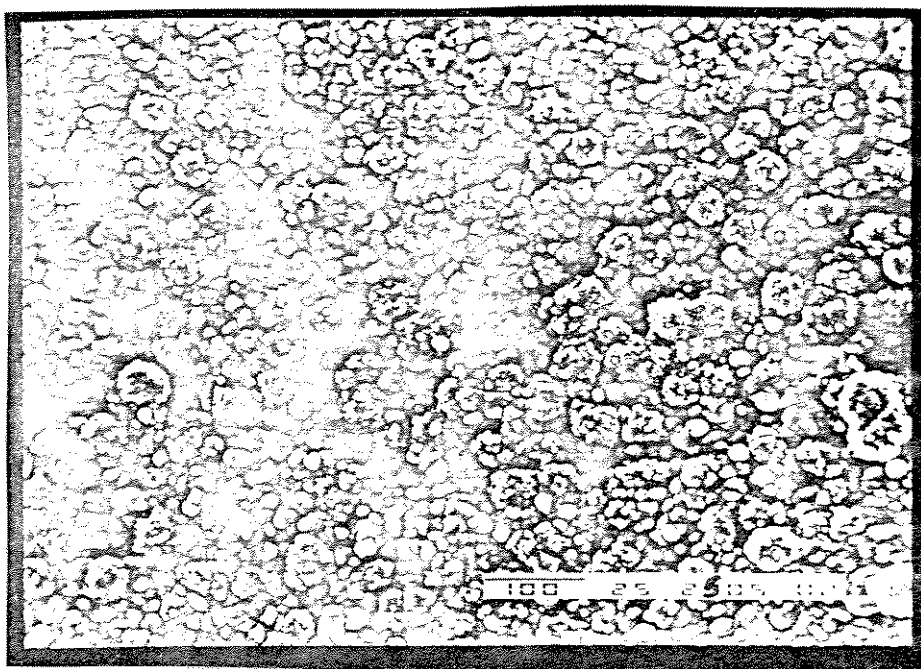


Figura 62: MEV para filme PPI-DS 44
A barra corresponde a 100 μm .

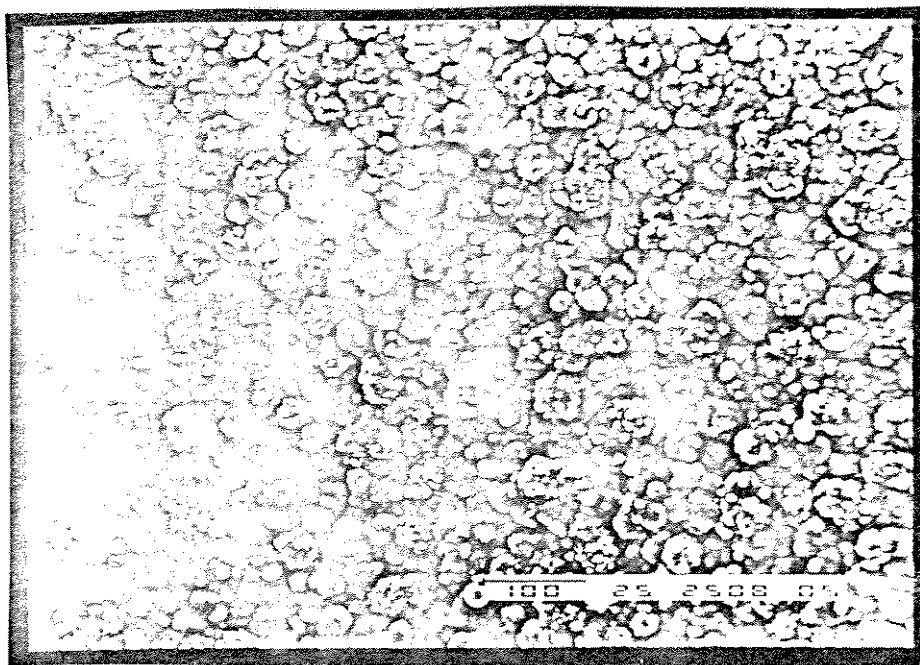


Figura 63: MEV para filme PPI-DS 48
A barra corresponde a 100 μm .

4.4 - Avaliação das Propriedades Mecânicas

A síntese galvanostática com agitação proporcionou a preparação de filmes com as melhores propriedades elétricas. Como o objetivo deste trabalho é associar as melhores condutividades com boas propriedades mecânicas, escolheu-se efetuar a síntese com agitação para estudar as propriedades mecânicas dos filmes.

A avaliação das propriedades mecânicas exige que as amostras sejam relativamente grandes. Para a realização dos ensaios mecânicos é necessário que a amostra esteja bem presa à garra; isto é conseguido colocando-se grande parte da amostra dentro da garra. Neste estudo empregou-se como eletrodo de trabalho uma placa de Platina com 1,2 cm de largura e 5 cm de comprimento, possibilitando a preparação de filmes com dimensões aproximadamente iguais a 1,2 x 4 cm.

Como no caso anterior estudou-se o efeito da densidade de corrente e da concentração de SDS.

4.4.1 - Efeito da densidade de corrente.

Para o estudo da densidade de corrente utilizou-se uma concentração de surfactante de $7,0 \times 10^{-2}$ M. Como a área do eletrodo era muito superior a usada nos estudos de condutividade, o emprego das densidades de corrente anteriormente estudadas exigia a aplicação de uma corrente muito alta, que não era mantida pelo galvanostato. A utilização de uma concentração

mais alta de surfactante diminui a resistência da solução, permitindo o estudo de densidades de corrente semelhantes às aquelas anteriormente empregadas. Todos os filmes foram sintetizados com uma carga eletroquímica de $13,5 \text{ C/cm}^2$. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 12. A Tabela contém os dados obtidos após a extração e resultados obtidos com uma amostra sem extração.

Dens. Corr. (mA/cm ²)	Alongamento de Ruptura (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
2,0*	3,7	2,5	65,3
2,0	4,9	4,0	82,1
3,0	2,5	1,7	70,6
4,0	4,7	7,0	155
5,0	4,2	15	451

Tabela 12: Valores de alongamento, tensão de ruptura e módulo de elasticidade para diferentes densidades de corrente.

* valores obtidos com filmes não extraídos.

Cada um dos valores mostrados na Tabela 12 representam uma média de cinco medidas. Antes de discutir os dados obtidos, alguns comentários sobre a preparação dos filmes devem ser mencionados. Embora tenha sido usada uma carga eletroquímica de $13,5 \text{ C/cm}^2$ na preparação dos filmes, nenhum deles teve uma espessura de 60-70 μm como se esperava. A espessura de todos os filmes situou-se entre 90-130 μm . Como a única mudança nas condições de síntese foi o volume de solução, em decorrência do aumento da área do eletrodo, isto evidencia que as condições de síntese afetam grandemente as características dos filmes obtidos. Além disso os cinco filmes preparados para cada densidade

de corrente apresentaram diferenças visuais, tais como textura e rugosidade, revelando que a reprodutibilidade da síntese não é boa.

Filmes extraídos e não extraídos mostram propriedades mecânicas diferentes. O filme obtido a 2 mA/cm^2 torna-se mais rígido após a extração. No entanto o alongamento de ruptura mantém-se dentro da faixa de valores obtida para os outros filmes extraídos. Isto poderia indicar que neste caso o excesso de surfactante removido na extração não era suficiente para alterar de forma significativa as propriedades mecânicas dos filmes.

Como é observado na Tabela 12 a densidade de corrente também afeta as propriedades mecânicas do polímero. Os dados sugerem que os filmes tendem a se tornar menos flexíveis (tensão de ruptura cresce e % de alongamento diminui) e mais resistentes (maior tensão de ruptura e maior módulo de elasticidade). Isto pode ser atribuído a mudanças morfológicas no material. Estas podem ser causadas pela presença de reticulações, ou maior planaridade das cadeias poliméricas causando uma maior cristalinidade.

Embora o comportamento da variação de condutividade com a densidade de corrente deva ser comum a qualquer concentração de eletrólito (ver item 4.3.1), na concentração aqui estudada a faixa de densidade de corrente não será necessariamente aquela em que ocorre o aumento da condutividade. Caso fosse, poderia-se atribuir o efeito das propriedades elétricas e mecânicas a

um aumento da cristalinidade do material.

O comportamento das propriedades mecânicas obtidas neste trabalho discordam de valores da literatura. Buckley, Roylance e Wneck observaram que filmes de PPI dopados com OTs⁻ e preparados em acetonitrila, apresentam uma menor tensão de ruptura com o aumento do potencial aplicado (ou densidade de corrente segundo os autores). [68]

Existe uma variedade de conceitos encontrados na literatura, sem contudo seus significados serem igualmente empregados. É comumente encontrado na literatura o uso do termo aumento da densidade de corrente, sendo que o autor estudou a variação de concentração de sal ou do potencial aplicado. Como corrente, concentração e potencial são três variáveis dependentes entre si, é óbvio que a variação de uma delas implica em mudanças nas outras duas. Contudo, como o grau de dopagem depende do potencial aplicado, dizer que a variação deste, ou qualquer outra propriedade, em função da variação do potencial é devida a um aumento da densidade de corrente deve ser tomado com muito cuidado.

Como as condições empregadas por Wneck e colaboradores diferem das condições utilizadas neste trabalho, a comparação dos resultados fica comprometida. Contudo, a ordem de grandeza dos dados obtidos é igual (MPa). Em termos práticos isto pode ser considerado muito bom, pois água e SDS são menos tóxicos que acetonitrila, p-toluenosulfonato ou perclorato.

4.4.2 - Efeito da concentração de SDS.

O efeito da concentração de SDS nas propriedades mecânicas foi estudado a uma densidade de corrente de 3 mA/cm². Os resultados obtidos com filmes extraídos são apresentados na Tabela 13.

Conc. SDS $\times 10^{-2}$ M	alongamento de Ruptura (%)	Tensão de Ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
0,9	1,7	2,3	140
1,5	4,1	2,1	51
2,5	3,0	3,5	120
4,5	2,5	7,8	319
7,0	2,5	1,7	71

Tabela 13: Propriedades mecânicas de filmes de PPI-DS obtidos a diferentes concentrações de SDS.

Como foi verificado anteriormente, a reprodutibilidade dos filmes de PPI não é boa. Os dados da Tabela 13 foram determinados a partir da média dos resultados de ensaios de cinco filmes. Estes, embora tenham sido preparados igualmente, mostravam diferenças visuais.

Os resultados obtidos não permitem fazer uma avaliação do efeito da concentração nas propriedades mecânicas do polímero. Aparentemente estas propriedades não são afetadas pela concentração do sal em solução. Como foi visto anteriormente, a condutividade sofre um efeito da concentração do sal, causada por mudanças morfológicas. Contudo essas mudanças, aparentemente não afetam as propriedades mecânicas dos filmes.

4.5 - Formação de Macro-dendritos

A utilização do surfactante como contra-íon na eletropoli-merização do pirrol levou a um crescimento fractal do polímero na interfase solução-ar. A esse crescimento denominamos crescimento macro-dendrítico a exemplo do processo de cristalização eletroquímica, ou seja, formação de dendritos. Ocorre a partir do eletrodo de trabalho em direção ao contra-eletrodo, propagando-se pela solução. Esse crescimento macro-dendrítico para o PPI, durante a síntese de filmes polimérico, é mencionado por Wegner [40]. Kauffman e colaboradores observaram esse tipo de crescimento quando estudaram a formação de agregados fractais. [30, 31, 32, 33]

Como foi comentado anteriormente devido a presença do surfactante no eletrólito, ocorria a formação de espuma na superfície da solução, causada pela evolução de gás no contra eletrodo. A formação da espuma dificultou a visualização do crescimento do filme polimérico, sendo isto mais acentuado para a técnica potenciostática.

Na preparação potenciostática do polímero ao se retirar o eletrodo da solução, verificou-se a presença de polímero (como um pó) na espuma formada durante a síntese.

Durante os experimentos para estudo da densidade de corrente, notou-se que sob determinadas condições ocorria o crescimento de um "fio" polimérico na interfase solução-ar. A primeira visualização deste crescimento ocorreu durante a polime-

rização do pirrol a 6 mA/cm^2 (filme PPI-DS 23). Tentativas de sintetizar o filme a densidades de corrente superiores a 6 mA/cm^2 conduziram a formação de macro-dendritos. Este tipo de crescimento dificultou o controle da reação de polimerização, pois a área do eletrodo é aumentada desordenadamente, impedindo o controle da corrente durante a polimerização. Este tipo de macro-dendritos ocasiona também uma diminuição da espessura do filme (vide Tabela 5), pois o polímero não se deposita na superfície plana do eletrodo de trabalho; isto revela que a relação carga eletroquímica/área do eletrodo também deixa de ser obedecida. Como as primeiras observações indicavam que a polimerização macro-dendrítica ocorria a densidades de corrente altas (maiores que 6 mA/cm^2), concluiu-se que esta variável experimental favorecia tal crescimento. Outros experimentos foram realizados com o objetivo de esclarecer este crescimento dada as poucas informações encontradas na literatura.

Todos os experimentos foram realizados em cela de um compartimento (becker de 25 ml) e solução eletrolítica contendo pirrol $5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ e SDS $2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ em solução aquosa. Com uma densidade de corrente de $4,5 \text{ mA/cm}^2$ fez-se duas polimerizações com os eletrodos de trabalho e auxiliar a uma distância de 1,5 cm. Em ambos os casos a altura do eletrodo auxiliar na solução foi de 0,5 cm. Em uma polimerização a área do eletrodo de trabalho foi de 1 cm^2 e em outra foi de $0,5 \text{ cm}^2$. Em ambas experiências ocorreu o crescimento do fio. Usando-se uma densidade de corrente de 6 mA/cm^2 , fez-se uma polimerização utilizando-se

duas placas de platina, com 1 cm^2 de área, como eletrodos. Também houve a polimerização do fio. Em todos os experimentos se observou esta polimerização em apenas cinco minutos de reação.

A fim de elucidar a região do eletrodo em que se inicia este crescimento, realizou-se outros tipos de experimentos. Com uma densidade de corrente de 6 mA/cm^2 preparou-se um filme polimérico durante uma hora (semelhante ao filme PPI-DS 23), sendo que neste filme se formou um macro-dendrito. O filme assim obtido foi utilizado, após extraído (condutividade de 20 S/cm^2), como eletrodo de trabalho em uma polimerização nas mesmas condições de sua preparação. Após trinta minutos se verificou que na interfase solução-ar e a partir do filme de PPI, iniciava-se o crescimento do fio. Isto revela que durante a polimerização do pirrol a transferência de elétrons também ocorre no filme polimérico e não apenas no eletrodo de platina. Além disso, como o macro-dendrito cresce em direção ao contra-eletrodo, isto sugere que o material inicialmente formado atua como eletrodo para o crescimento contínuo do dendrito.

Com o objetivo de evitar este tipo de crescimento, preparou-se um filme de PPI a alta densidade de corrente (6 mA/cm^2) com agitação. Neste caso não se observou a formação do macro-dendrito. No entanto, em outros experimentos realizados com agitação, verificou-se este tipo de polimerização. Isto é causado por diferentes configurações da cela eletroquímica, principalmente a distância entre os eletrodos e a relação de altura entre eles. A partir do exposto acima conclui-se que além da

alta densidade de corrente, a geometria da cela eletroquímica é um fator favorável à eletropolimerização de macro-dendritos. Como o crescimento deste material ocorreu em várias etapas do trabalho, alguns foram caracterizados.

O macro-dendrito formado na preparação do filme PPI-DS 23 foi caracterizado por MEV. A Figura 64 mostra a região onde se inicia o crescimento do macro-dendrito. A Figura 65 mostra a região onde este começa a se difundir pela superfície da solução. A extremidade do fio, a qual ficou próxima ao contra-eletrodo, é mostrada na Figura 66, sendo a Figura 67 uma foto ampliada dessa região.

Na Figura 64 é claramente observada a estrutura fibrilar do material, ao contrario da estrutura globular apresentada pelo filme polimérico. Nas demais figuras a estrutura fibrilar também é observada, bem como o crescimento orientado do polímero (Figura 66). Esta característica fibrilar para o PPI não é citada na literatura. Tal estrutura é apenas caracterizada para o PAC. [2, 35]

Embora não tenha sido possível medir a condutividade dos macro-dendritos, esta deve ser elevada, ou igual a dos filmes, pois as medidas de microscopia foram feitas sem prévia metalização das amostras.

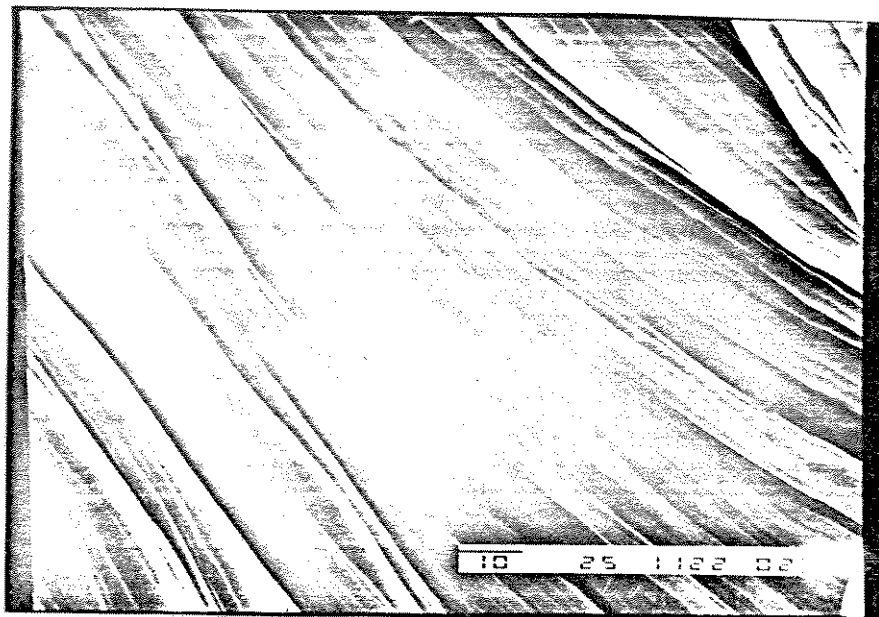


Figura 64: MEV do macro-dendrito crescido próximo ao eletrodo de trabalho. A barra corresponde 10 μm .

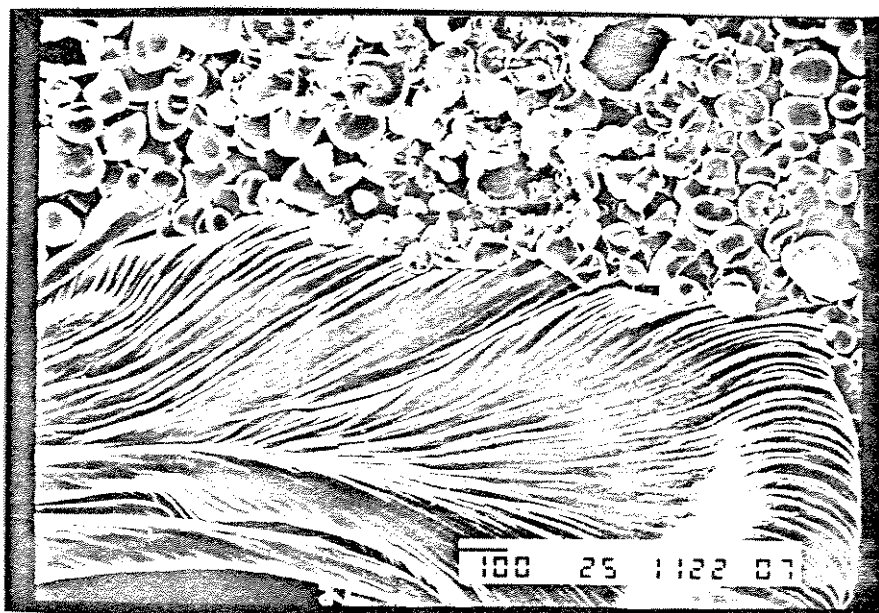


Figura 65: Região de difusão do material na superfície. A barra corresponde a 100 μm .

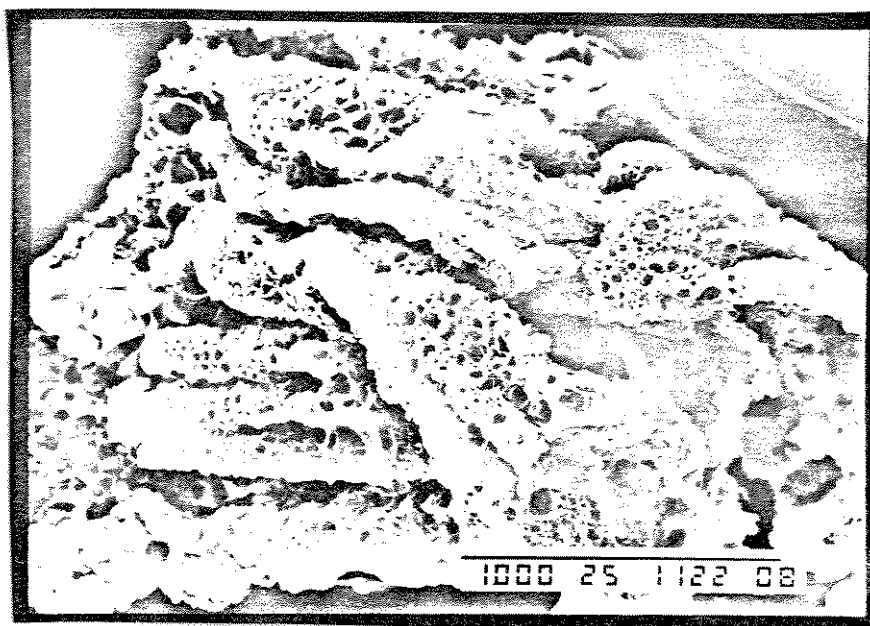


Figura 66: Extremidade próxima ao contra-eletrodo. A barra corresponde a 1000 μm .

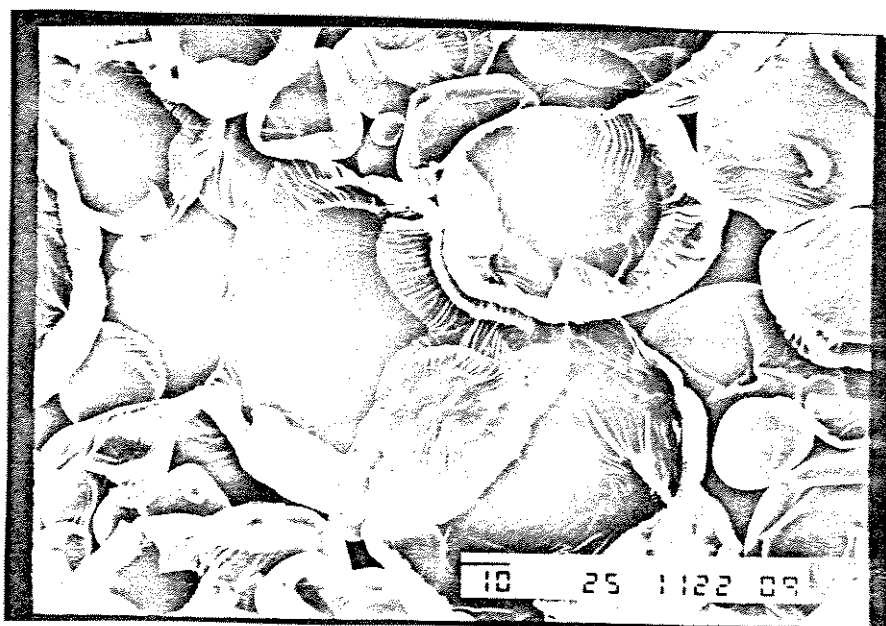


Figura 67: Ampliação da extremidade próxima ao contra-eletrodo. A barra corresponde a 10 μm .

Um macro-dendrito crescido a uma densidade de corrente de 5 mA/cm² e concentração de SDS de $7,0 \times 10^{-2}$ M foi caracterizado por TGA (Figura 68). O TGA mostra que o material começa a perder massa a 200 °C, revelando uma estabilidade térmica um pouco superior a dos filmes poliméricos, provavelmente causada pelo maior ordenamento estrutural do material.

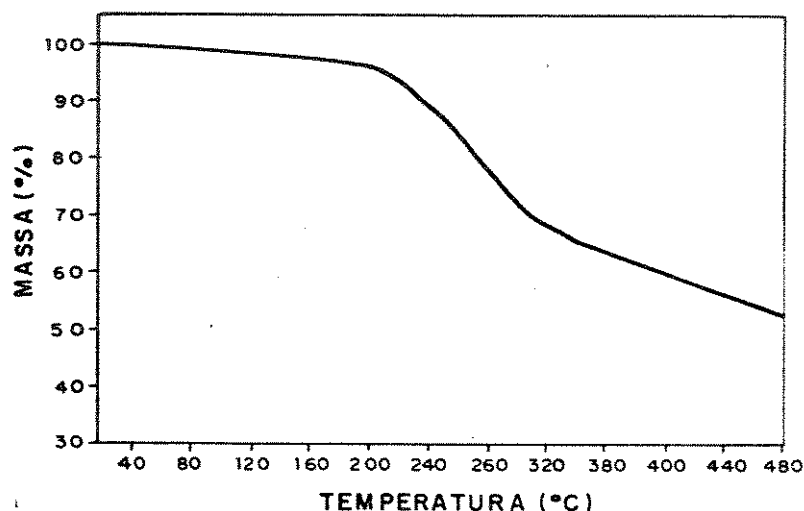


Figura 68: TGA de um macro-dendrito.

O grau de dopagem também foi avaliado a partir da análise elementar, obtendo-se um valor de 0,32 compatível com o PPI.

Um macro-dendrito também foi caracterizado por espectroscopia IV-FT. A dispersão em KBr do material é superior àquela obtida para os filmes. O espectro obtido (Figura 69) mostra uma maior resolução das bandas ao contrário dos espectros anteriores.

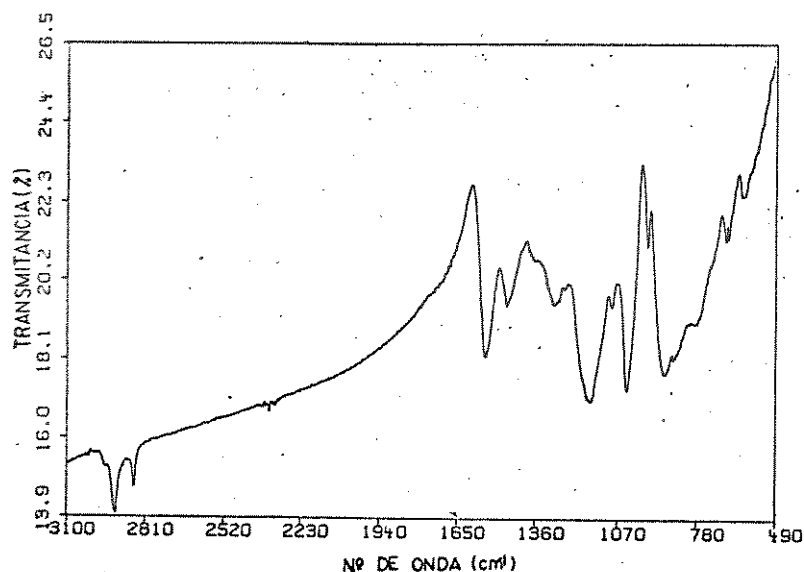


Figura 69: Espectro IV-TF de um macro-dendrito.

O espectro mostra um conjunto de bandas a 2957, 2919 e 2850 cm^{-1} atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico C-H. Uma banda forte a 1545 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=C. Uma banda a 1467 cm^{-1} com um pequeno ombro. Este conjunto pode ser atribuído ao estiramento C=C do polímero e a deformação CH_2 do surfactante. Um conjunto de bandas na região entre 1300 e 1250 cm^{-1} . Um ombro a 1295 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-N, outra a 1282 cm^{-1} causada pelo estiramento assimétrico do grupo SO_3 . Outro conjunto de bandas a 1168, 1092 e 1036 cm^{-1} que pode ser atribuída a deformação C-H ou N-H ou ainda pelo grupo sulfato do dodecilsulfato.

Como mencionado anteriormente, durante a síntese potenciostática a grande quantidade de espuma formada impedia a visualização do crescimento do filme. Entretanto, após a retirada do eletrodo da solução verificava-se a formação de polímero na espuma. Contudo, nestas condições a corrente chegou a 7 mA/cm^2 , e o material encontrado na espuma deve ser atribuído a um crescimento de macro-dendritos.

Em todos os experimentos realizados a formação de macro-dendritos sempre se dá na interfase solução-ar e no eletrodo de trabalho próximo a filme de PPI já formado. Esse crescimento nunca foi observado no seio da solução. O crescimento na interfase deve ser favorecido pela baixa difusão do eletrólito no filme polimérico que cobre o eletrodo de Platina. Além disso, o crescimento superficial é devido a alta concentração do SDS nessa região, originária da formação da mono-camada do surfactante. A formação unidirecional do polímero é uma consequência da orientação do surfactante, a qual é induzida pelo campo elétrico aplicado, já que a geometria da cela parece ser um fator importante para tal crescimento. Como visto nas fotos de MEV o crescimento direcionado das fibras poliméricas confirma a orientação provocada pelo campo elétrico e pelo surfactante. Como consequência, o material assim formado possui uma estrutura diferente do filme polimérico.

5. CONCLUSOES

Neste trabalho estudou-se o efeito das condições de síntese nas propriedades elétricas e mecânicas de filmes de poli(pirrol). Os filmes foram obtidos potencioestática e galvanostaticamente, variando-se o potencial, a concentração de eletrólito ou a densidade de corrente. O íon dopante empregado foi o dodecilsulfato, proporcionando a obtenção de filmes flexíveis, auto-suportados, contínuos e portanto manuseáveis.

Na síntese potencioestática foi estudado o efeito da concentração de SDS variando-se a natureza do eletrodo de trabalho. Ambos os efeitos provocam mudanças na condutividade, provavelmente causadas por alterações morfológicas no polímero. No estudo da concentração na síntese em ITO, a irregularidade do material que recobre o eletrodo provoca regiões com crescimento diferente. Além disso, a alta queda ôhmica provocada pelo eletrodo faz com que a corrente durante a polimerização seja mais regular, produzindo filmes com cinética de crescimento constante. Em consequência, a condutividade tende a crescer e se estabilizar com o aumento da concentração do sal. No estudo em eletrodo de platina a condutividade tende a crescer até atingir um máximo e depois decresce. Este comportamento deve ser consequência de mudanças morfológicas no material, causadas pela presença de defeitos. A origem desses defeitos está relacionada ao crescimento desordenado do filme. Esta diferença no comportamento da condutividade dos filmes obtidos nos dois eletrodos

deve ser causada principalmente por mudanças de morfologia.

Na síntese galvanostática essas diferenças estruturais foram mais evidentes. Estudou-se o efeito da síntese na presença e ausência de agitação, verificando-se que a convecção altera a cinética de crescimento do filme. Pode-se salientar que o efeito do surfactante na formação do filme fica aqui evidenciado. Tentativas mencionadas na literatura de polimerizar o pirrol na presença de sais inorgânicos e sob agitação não levaram à formação do polímero. [29] Em nosso trabalho, a síntese com agitação levou a preparação de filmes tão bons (ou melhores) quanto aqueles obtidos na ausência de convecção.

Na síntese galvanostática ficou evidente que a densidade de corrente exerce um efeito importante nas propriedades elétricas e mecânicas do polímero. A variação da densidade de corrente provoca mudanças estruturais no polímero devido a variação na cinética de crescimento do filme. Dependendo das condições, essas variações podem ir desde a um aumento de cristalinidade ou da conjugação da cadeia polimérica, até a formação de defeitos como reticulações ou ligações 2,4 entre os anéis. Um dado que também deve ser considerado é a evidência de que a dopagem não ocorre uniformemente no polímero.

Na síntese galvanostática os resultados obtidos mostraram que, embora a velocidade de crescimento do filme seja mantida constante, a variação da concentração do surfactante afeta as propriedades elétricas do polímero. Como anteriormente, o comportamento da condutividade é causado por mudanças estruturais.

Entretanto, essa diferença de estrutura afeta muito mais as propriedades elétricas que as propriedades mecânicas.

A ordem de grandeza das propriedades mecânica (MPa) é compatível com dados da literatura. Entretanto existe uma grande variedade de condições de síntese descritas na literatura, sendo na sua maioria polímeros preparados em meio orgânico e dopados com ânions inorgânicos ou com OTs⁻. Nenhum trabalho foi encontrado sobre a avaliação das propriedades mecânicas de polímero dopado com surfactante. Embora as propriedades mecânicas obtidas neste trabalho se equiparem a dados da literatura, com vista a sua aplicação em larga escala, sem dúvida a preparação em meio aquoso é mais favorável que em meio orgânico.

Embora já sejam comercializadas baterias plásticas, os dados aqui obtidos sugerem que é necessário um maior conhecimento da cinética de formação do filme e de sua relação com a estrutura do material, para que estes novos materiais possam ser utilizados em larga escala.

Neste trabalho sempre se procurou as condições de síntese que proporcionassem as melhores propriedades. Embora os resultados obtidos na síntese galvanostática sejam superiores, a preparação de filmes em potenciais constante de 0,65 a 0,80 V devem conduzir a resultados mais satisfatórios que aqueles aqui mencionados.

Durante a realização deste trabalho observou-se a formação de um macro-dendrito polimérico com estrutura fibrilar. Esta característica não é mencionada na literatura para o poli(pir-

rol). Este resultado deve-se principalmente à utilização do surfactante como eletrólito. Embora a formação de macro-dendritos seja citada na literatura [30, 31, 32, 33] a característica fibrilar não foi observada. O estudo das condições em que o crescimento deste macro-dendrito é favorecido, é importante quando se pretende preparar fios poliméricos flexíveis.

Os dados obtidos neste trabalho demonstram que as condições de síntese afetam fortemente as propriedades do polímero. Na síntese eletroquímica o número de variáveis são muitas, indo deste a natureza do eletrodo de trabalho até a natureza do íon dopante, devendo-se considerar que três variáveis são dependentes entre si: potencial, corrente e concentração. Com este trabalho conseguiu-se obter informações suficientes para poder controlar, ainda que aproximadamente, estas variáveis, obtendo-se filmes de poli(pirrol) com propriedades pré-estabelecidas.

6. BIBLIOGRAFIA:

01. Rembaum, A.; Labes, M.M.; em Encyclopedia of Polymer Science and Technology; Ed. N.M.Bekales; John Wiley and Sons, Inc.; 11; 318; (1969)
02. Shirakawa, H.; Lowr, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K.; Heeger, A.J.; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; 578; (1977)
03. Cowan, O.D.; Wlygul, F.M.; Chem. Eng. News; July; 28; (1986)
04. Naarman, H.; Theophilou, N.; Synth. Met.; 22; 1; (1987)
05. Ivory, D.M.; Miller, G.G.; Sowa, J.M.; Shacklette, L.M.; Chance, R.R.; Baughman, R.H.; J. Chem. Phys.; 71; 1506; (1979)
06. Rabolt, J.F.; Clarke, T.C.; Kanazawa, K.K.; Reynolds, J.R.; Street, G.B.; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; 347; (1980)
07. Melo, C.P.; Ciência Hoje; 6; 40; (1987)
08. Diaz, A.F.; Gardini, G.P.; Kanazawa, K.; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; 635; (1979)
09. Diaz, A.F. e Bargon, J. em "Handbook of Conducting Polymers"; Ed. por Skotheim, T.A.; Marcel Dekker, Inc.; New York and Basel; Vol. 1; (1986); pag. 82
10. Malhotra, B.Q.; Keenar, N.; Chandra, S.; Prog. Polym. Sci.; 12; 179; (1986)
11. Waltman, R.; Bargon, J.; Can. J. of Chem.; 64; 76; (1986)
12. Bryce, M.R.; Chem. Britain; 781; (1988)
13. Passiniemi, P.; Osterholm, J.E.; Synth. Met.; 18; 637; (1987)
14. Greene, R.L.; Street, G.B.; Science; 226; 651; (1984)
15. Bredas, J.L.; Street, G.B.; Acc. Chem. Res.; 18; 309; (1985)
16. Bredas, J.L.; Mol. Cryst. Liq. Cryst.; 118; 49; (1985)
17. Diaz, A.F.; Chem. Scripta; 17; 145; (1981)
18. Bidan, G.; Rapport CEA - R -5321; (1985)

19. McNeill, R.; Wardlaw, J.H.; Suidak, R.; Weiss, D.E.; Aust. J. Chem.; 16; 1056; (1963)
20. Salmon, M.; Kanazawa, K.K.; Diaz, A.F.; Krounbi, M.; J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed.; 20; 187; (1982)
21. Armes, S.P.; Synth. Met.; 20; 365; (1987)
22. Bocchi, V.; Gardini, G.; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; 148; (1986)
23. Shimidzu, T.; Ohtani, S.; Iyoda, T.; Honda, K.; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; 1414; (1986)
24. Mermilliod, N.; Tanguy, J.; Petiot, I.; J. Electrochem. Soc.; 133; 1073; (1986)
25. Cheung, K.M.; Smith, B.J.E.; Batchilder, D.N.; Bloor, D.; Synth. Met.; 21; 249; (1987)
26. Kaye, B.; Underhill, A.E.; Synth. Met.; 18; 31; (1987)
27. Genies, E.M.; Bidan, G.; Diaz, A.F.; J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.; 149; 101; (1983)
28. Asavapiriyant, S.; Chandler, G.K.; Gunawaderna, G.A.; Pletcher, D.; J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.; 177; 229; (1984)
29. Miller, L.L.; Zinger, B.; Zhou, A.-X.; J. Am. Chem. Soc.; 109; 2267; (1987)
30. Kaufman, J.H.; Baker, C.K.; Nazzari, A.I.; Flickner, M.; Melroy, O.R.; Kapitulnik, A.; Phys. Rev. Lett.; 56 (18); 1932; (1986)
31. Kaufman, J.H.; Melroy, O.R.; Abraham, F.F.; Nazzari, A.I.; Solid State Commun.; 60; 757; (1986)
32. Kaufman, J.H.; Nazzari, A.I.; Melroy, O.R.; Kapitulnik, K.A.; Phys. Rev. B; 35; 1881; (1987)
33. Kaufman, J.H.; Melroy, O.R.; Abraham, F.F.; Nazzari, A.I.; Kapitulnik, A.; Synth. Met.; 18; 19; (1987)
34. Salmon, M.; Diaz, A.F.; Logan, A.J.; Krounbi, M.; Bargon, J.; Mol. Cryst. Liq. Cryst.; 83; 265; (1982)
35. Scrosati, B.; Progr. in Solid State Chemistry; 18; 44 (1988)

36. Osaka, T.; Naoi, K.; Ogano, S.; J. Electrochem. Soc.; 134; 2096; (1987)
37. Yuenqiang Shen; Jinjin Qui; Renyuan Qian; Makromol. Chem.; 188; 2041; (1987)
38. Dall'Olio, A.; Dascola, Y.; Varacca, V.; Bocchi, V.; Comp-tes Rendus C 267: 433 (1968)
39. Wernet, W.; Monkenbusch, M.; Wegner, G.; Makromol. Chem., Rapid Commun.; 5; 157; (1984)
40. Wernet, W.; Monkenbusch, M.; Wegner, G.; Mol. Cryst. Liq. Cryst.; 118; 193; (1985)
41. Warren, L.F.; Anderson, D.P.; J. Electrochem. Soc.; 134; 101; (1987)
42. Satoh, M.; Kaneto, K.; Yoshino, K.; Jap. J. Appl. Phys.; 24; 1423; (1985)
43. Satoh, M.; Kaneto, K.; Yoshino, K.; Synth. Met.; 14; 289; (1986)
44. Renyuan Qian; Jinjin Qiu; Deyan Shen; Synth. Met.; 18; 13; (1987)
45. Shen Yueqiang, K. Carneiro; Wang Ping; Renyan Qian; Elec-
tronic Properties of Conjugated Polymers, Spring Series in
Solid State Sciences; 76; 31; (1987)
46. Renyan Qian; Jinjin Qiu; Baozhen Yan; Synth. Met.; 14; 81; (1986)
47. Wynne, K.; Street, G.B.; Macromolecules; 18; 2361; (1985)
48. Takakubo, M.; Synth. Met.; 18; 53; (1987)
49. Shimidzu, T.; Ohtani, Q.; Iyoda, T.; Honda, K.; J. Chem.
Soc., Chem. Commun.; 327; (1987)
50. Iyoda, T.; Ohtani, A.; Shimdzu, T.; Honda, K.; Chem. Lett.; 687; (1986)
51. Iyoda, T.; Ohtani, A.; Shimidzu, T.; Honda, K.; Synth. Met; 18; 747; (1987)
52. Shimidzu, T.; Ohtani, A.; Iyoda, T.; Honda, K.; J. Elec-
troanal. Chem. Interfacial Electrochem.; 224; 123; (1987)

53. Diaz, A.F.; Castilho, J.I.; Logan, J.A.; Lee, W.-Y.; J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.; 129; 115; (1981)
54. Kras'ko, V.V.; Yakovleva, A.A.; Kolotyrkin, Ya.M.; Soviet Electrochem.; 22; 1348; (1987)
55. Wernet, W.; Wegner, G.; Makromol. Chem.; 188; 1465; (1987)
56. Perja, J.; Lundstroem, I.; Skotheim, T.; J. Electrochem. Soc.; 129; 1685; (1982)
57. De Paoli, M.-A.; Waltman, R.; Diaz, A.F.; Bargon, J.; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; 1015; (1984)
58. De Paoli, M.-A.; Waltman, R.; Diaz, A.F.; Bargon, J.; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.; 23; 1687; (1985)
59. Niwa, O.; Tamamura, T.; J. Chem. Soc., Chem. Commun.; 817; (1984)
60. Niwa, O.; Hikita, M.; Tamamura, T.; Makromol. Chem., Rapid Commun.; 6; 375; (1985)
61. Naoi, K.; Osaka, T.; J. Electrochem. Soc.; 134; 2479; (1987)
62. Penner, R.M.; Martin, C.R.; J. Electrochem. Soc.; 133; 310; (1986)
63. Nagasibramanian, G.; Di Stefano, S.; Moacanin, J.; J. Phys. Chem.; 90; 4447; (1986)
64. Jasne, S.J.; Chiklis, C.K.; Synth. Met.; 15; 175; (1986)
65. Diaz, A.F.; Hall, B.; IBM J. of Res. and Develop.; 27; 342; (1983)
66. Satoh, M.; Yamasaki, H.; Aoki, S.; Yoshino, K.; Synth. Met. 20; 79; (1987)
67. Ogasawara, M.; Funahashi, K.; Demura, T.; Hagiwara, T.; Iwata, K.; Synth. Met.; 14; 61; (1986)
68. Buckley, J.L.; Roylance, D.K.; Wnek, G.E.; J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.; 25; 2179; (1987)
69. Wischnitzer, S.; "Introduction to Electron Microscopy"; Pergamon Press; 3th edition; 213-218, 274.

70. Collins, E.A.; Bares, J.; Billmeyer, F.N.; "Experiments in Polymer Science"; John Willey and Sons; New York; (1973); 111-113, 300
71. Valdez, L.B.; Proceeding of IRE; 420; (1954)
72. Renyan, W.R. "Semiconductor Measurements and Instrumentation"; Mc-Graw Hill Book Company; (1975); 69-70
73. Heinze, J.; Angew. Chemie, Int. Ed.; 23; 831; (1984)
74. Pletcher, D.; Chem. Soc. Rev.; 4; 471; (1975)
75. Mabbot, G.A.; J. Chem. Ed.; 60; 697; (1983)
76. Kissinger, P.F.; Heineman, W.R.; J. Chem. Ed.; 60; 792; (1983)
77. Bard, A.J.; Faulkner, L.R.; "Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications"; John Wiley and Sons; (1980); 141, 250.
78. Hayashi, S.; Ikeda, S.; J. Phys. Chem.; 84; 744; (1980)
79. Juliano, V.F.; Tese de Mestrado em andamento; (IQ-UNICAMP)
80. Tucci, A.M.F.; Tese de Mestrado, (IQ-UNICAMP); 1989
81. Street, G.B.; Lindsey, S.E.; Nazzari, A.I.; Wynne, K.J.; Mol. Cryst. Liq. Cryst.; 118;137; (1985)
82. Hanh, S.J. Stanchina, W.E.; Gajda, W.J.; Vogelhut, P.; J. Electron. Mater.; 15; 145; (1986)
83. Osaka, T.; Naoi, K.; Ogano, S.; J. Electrochem. Soc.; 134; 285; (1984)
84. Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E.; "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy"; Academic Press Int. Ed. (1964); 197, 311, 321, 409
85. Street, G.B.; Clarke, T.C.; Yakushi, K.; Lauchlan, L.J.; J. Chem. Phys.; 79; 4774; (1983)
86. Franck, A.J.; em "Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis"; ed. por Michael Gratzel; Academic Press; (1983); 29.