

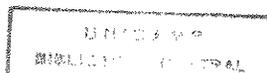
Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM MATERIAL
ELASTOMÉRICO, ELETROATIVO E ELETROCRÔMICO

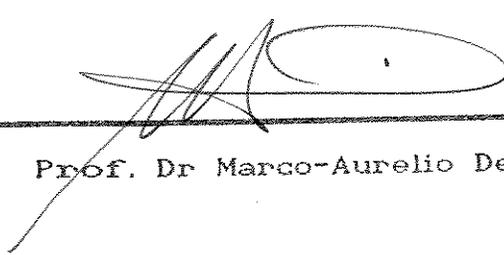
Tese de Doutorado
Eliana Lanfranca Tassi

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

agosto 1992



ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR
ELIANA LANFRANCA TASSI E APROVADO PELA COMISSÃO JULGADORA NO DIA
21 DE AGOSTO DE 1992.



Prof. Dr Marco-Aurelio De Paoli

Membros da banca: Oscar Rosa Mattos - UFRJ (COPE)
Roberto Torresi - IFGW (Unicamp)
Suzana Nunes - IQ (Unicamp)
Yoshitaka Gushikem - IQ (Unicamp)

CURRICULUM VITAE

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Pós-graduação: Doutorado em Ciências na área de Química
(Polímeros Condutores)

Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Período: 08/1987 a 08/1992

Graduação: Bacharelado em Química com Atribuições
Tecnológicas

Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Período: 03/1981 a 12/1984

ATIVIDADES DE PESQUISA

"Preparação e caracterização de um material elastomérico,
eletroativo e eletrocromico"

Desenvolvimento da Tese de Doutorado (no Brasil):

Prof. Orientador: Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Desenvolvimento da Tese de Doutorado (na Itália):

Instituição: Università di Roma "La Sapienza"

Dipartimento di Chimica

Período: 02/1990 a 03/1991

Prof. Orientador: Dr. Bruno Scrosati

"Síntese de Neolignanas tipo 8.0.4"

Trabalho de Iniciação Científica:

Instituição: UNICAMP - Instituto de Química

Período: 2º sem./1983

Prof. Orientador: Dr. Lauro Soares Euclides Barata

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Local: Laboratório Nacional de Análises "Luis Angerami"

Receita Federal (Alfândega) - Santos - SP

Período: 09/1985 a 08/1987

Atuação: Químico da Unidade de Química Inorgânica.

Local: CATI - Campinas - São Paulo
Período: 160 hs - 1984
Atuação: Estagiário analista no laboratório de rações.

Bolsa de Trabalho (SAE - Unicamp)
Área: Química Orgânica - 320 hs - 1981
Química Inorgânica - 160 hs - 1983

PUBLICAÇÕES

Trabalhos originais publicados em revistas internacionais:

E. L. Tassi e M.-A. De Paoli, "A conductive and electroactive elastomer: a polyaniline/nitrilic rubber composite", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 155.

E. L. Tassi e M.-A. De Paoli, "An electroactive elastomer: polyaniline/nitrilic rubber", *Polymer*, 33 (1992) 2427.

M.-A. De Paoli, M.I. Felisberti, R.A. Zoppi, E.A.R. Duek, V. Mano, E.L. Tassi, "Chemical and electrochemical preparation of conductive polymeric composites", *J. Chim. Phys.*, 89 (1992) 1185.

E. L. Tassi, M.-A. De Paoli, S. Panero e B. Scrosati, "Electrochemical properties of conducting polymers - a poly(aniline)/nitrilic rubber graft copolymer", *J. Materials Chem.*, (1992), submetido.

Trabalhos publicados em congressos e simpósios nacionais e internacionais:

M.-A. De Paoli, M.I. Felisberti, E.L. Tassi, R.A. Zoppi, D.J. Maia, "Electrochemical preparation of conductive polymer blends", V International Macromolecular Colloquium, Gramado, setembro 1992.

E. L. Tassi, M.-A. De Paoli, S. Panero e B. Scrosati; "Análise de impedância em polianilina-borracha nitrílica", VIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE)", Unicamp, abril 1992.

E. L. Tassi e M.-A. De Paoli; "Propriedades mecânicas de um elastômero eletroativo e eletrocromico: Polianilina-Borracha Nitrílica", Simpósio Franco-Brasileiro de Ciência dos Materiais, Ouro Preto - MG, março 1992.

M.-A. De Paoli, E. L. Tassi, M. I. Felisberti, R. A. Zoppi, E. A. R. Duek, V. Mano; "Chemical and Electrochemical Preparation of Conductive Polymeric Composites", "Journées Polymeres Conducteurs", Montpellier - França, outubro 1991.

M.-A. De Paoli, E. L. Tassi, R. A. Zoppi, V. Mano, M. I. Felisberti, V. F. Juliano, "Novos Polímeros Orgânicos Condutores: Blendas, Compósitos e Copolímeros", 4^o Encontro sobre Materiais na Indústria Eletrônica e de Telecomunicações (EMIET), Campinas, 1991.

M.-A. De Paoli, E. L. Tassi, E. A. R. Duek, R. C. D. Peres, M. A. Rodrigues e M. Martini, "Searching for processable electronic conducting polymers", 4th Macromolecular Colloquium Porto-Alegre/Frieburg, Gramado, 1990.

M.-A. De Paoli, E. L. Tassi, R. C. D. Peres, E. A. R. Duek, e F. Dekker, "Organic Conductive Polymers: applications and perspectives", XVIII Jornadas Chilenas de Química, Santiago, 1989.

M.-A. De Paoli, E. L. Tassi, R. C. D. Peres, M. W. C. Dezotti, V. F. Juliano, M. A. Rodrigues e J. M. Pernaut, "Synthesis of intrinsically conductive polymers", VI-SEMPOL BRASIL/FRANÇA, Rio de Janeiro, 1988.

*Aos meus pais, Silvana e Erminio,
que me deram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade,
não bastaria um simples obrigado.
Aos meus irmãos Claudio e Silvana.*

*Que a tua ciência não queira medir o
mar no côncavo das mãos, porque não
comprenderás o infinito que te é possível
abranger com elas.*

Fátima Guerra

AGRADECIMENTOS

- Ao Marco pela amizade e orientação.
- À direção e aos funcionários do IQ.
- À CAPES, CNPq, FAPESP e FAEP pelas bolsas de estudo concedidas.
- Ao Ministério das Relações Exteriores do Governo Italiano pela bolsa de estudo concedida.
- Ao Prof. Bruno Scrosati pela concessão de seu laboratório e apoio durante minha estadia em Roma.
- À Prof^a Stefania Panero pela orientação e dedicada amizade durante minha estadia em Roma.
- À Nitriflex pelas amostras de borracha nitrílica.
- Especialmente a todos os amigos do laboratório Phoenix e do laboratório de Roma pelo convívio e enriquecedora amizade.
- A Márcia, a Maria Luiza e a Vera pelo auxílio no laboratório.
- Ao Valdir pela grande amizade, colaboração e disponibilidade durante todo o período de realização deste trabalho.
- A Cida, Eliana Rezende e Tullio Matencio pelas valiosas discussões sobre a poli(anilina).
- A Bel e ao Nazmy pelas valiosas discussões sobre polímeros.
- As grandes amigas Raquel Tassara, Deborah D. Brunelli, Eliane Grigoletto, Denise Siqueira, Cacilda e Adriana Aleixo pelo apoio, amizade e inesquecível convívio.
- A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

ABREVIACÕES

- PICs - polímeros intrinsecamente condutores
PAC - poli(acetileno)
PPy - poli(pirrol)
PTh - poli(tiofeno)
P3MeT - poli(3-metil-tiofeno)
PANI - poli(anilina)
NBR - copolímero butadieno-acrilonitrila
ECS - eletrodo de calomelano saturado
Et - eletrodo de trabalho
EA - eletrodo auxiliar
ER - eletrodo de referência
PMMA - poli(metilmetacrilato)
PVC - poli(cloreto de vinila)
PADPA - *para*-aminodifenilamina
RMN - espectroscopia de ressonância magnética nuclear
IV - espectroscopia no infravermelho
EPR - espectroscopia de ressonância eletrônica paramagnética
DSC - calorimetria de varredura diferencial
TGA - análise termogravimétrica
MET - microscopia eletrônica de transmissão
MEV - microscopia eletrônica de varredura
FTIR - espectroscopia no infravermelho com transformada de
Fourier
CG-EM - cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
Tg - temperatura de transição vítrea
THF - tetrahidrofurano
DMSO - dimetilsulfóxido
DMF - dimetilformamida
i - corrente elétrica
i_p - corrente de pico
i_{pa} - corrente de pico anódica
i_{pc} - corrente de pico catódica
i_F - corrente farádica

i_c - corrente capacitiva
 i_0 - densidade de corrente de troca
c.c. - corrente contínua
a.c. - corrente alternada
 t - tempo
 n - número de elétrons trocados no processo redox
 F - constante de Faraday = $9,648.10^4 \text{ C eq}^{-1}$
 A - área do eletrodo de trabalho
 D - coeficiente de difusão
 C^* - concentração das espécies eletroativas
 Q - quantidade de carga eletroquímica
 $Q_a = Q_{ox}$ - carga anódica ou de oxidação
 $Q_c = Q_{red}$ - carga catódica ou de redução
 E_p - potencial de pico
 E^0 - potencial padrão
 E_{pa} - potencial de pico anódico
 E_{pc} - potencial de pico catódico
 ΔE_p - diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico
 v - velocidade de varredura
 v_T - velocidade de varredura de transição
 ℓ - espessura do filme aderido ao eletrodo de trabalho
 R - constante dos gases = $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 T - temperatura
 $Z(\omega)$ - impedância complexa
 $Re(\omega)$ - parte real da impedância complexa
 $Im(\omega)$ - parte imaginária da impedância complexa
 Z_w - impedância de Warburg
 ω - frequência em rad.s^{-1}
 ω_c - frequência de relaxação característica
 f - frequência em Hz
 R_{tc} - resistência de transferência de carga
 R_E - resistência da solução ou do eletrólito
 R_L - resistência limite
 C_{dl} - capacitância de dupla camada
 C_L - capacitância limite
 VEH - *Vallence Effective Hamiltonian*
 BV - banda de valência

BC - banda de condução

ξ_g - energia do *gap*

ξ_T - energia térmica

ITO - eletrodo de vidro recoberto com óxido de estanho dopado
com índio

ΔT - variação de transmitância

ΔA - variação de densidade óptica

η_{EC} - eficiência eletrocromica

ÍNDICE

RESUMO	001
SYNOPSIS.....	003
INTRODUÇÃO GERAL	005
OBJETIVOS.....	011
CAPÍTULO 1 - SÍNTESE ELETROQUÍMICA	
1.1) Introdução.....	012
1.1.1) Mecanismo de polimerização da anilina.....	014
1.2) Parte Experimental	
1.2.1) Cella eletroquímica e eletrodos.....	020
1.2.2) Reagentes.....	021
1.2.3) Síntese da PANI.....	022
1.3) Resultados e Discussão	
1.3.1) Síntese da PANI em diferentes matrizes.....	024
1.3.2) Diferentes condições de síntese da PANI-NBR	
1.3.2.1) Síntese potenciodinâmica: influência da matriz na eletroatividade da PANI.....	027
1.3.2.2) Síntese potencioestática	
1.3.2.2a) Efeito do potencial de síntese.....	032
1.3.2.2b) Efeito do tempo de polimerização....	036
1.3.2.3) Síntese galvanostática	
1.3.2.3a) Influência da densidade de corrente.	037
1.3.2.3b) Influência da densidade de carga....	039
1.3.2.3c) Influência do eletrólito.....	040
1.4) Conclusões.....	044
1.5) Bibliografia.....	046

CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO POR TÉCNICAS NÃO ELETROQUÍMICAS

2.1) Introdução.....	049
2.2) Parte Experimental.....	051
2.3) Resultados e Discussão	
2.3.1) Espectroscopia no infravermelho.....	053
2.3.2) Análise térmica	
2.3.2a) Análise termogravimétrica.....	060
2.3.2b) Calorimetria diferencial de varredura.....	063
2.3.3) Ensaio de solubilidade.....	066
2.3.4) Microscopia eletrônica de varredura.....	071
2.3.5) Propriedades mecânicas.....	076
2.4) Conclusões.....	079
2.5) Bibliografia.....	083

CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

3.1) Introdução	
3.1.1) Técnicas eletroquímicas de caracterização dos polímeros intrinsecamente condutores.....	086
3.1.2) Mecanismo redox da polianilina.....	096
3.1.3) Mecanismo de condução nos PICs.....	100
3.2) Parte Experimental.....	106
3.3) Resultados e Discussão	
3.3.1) Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura.....	108
3.3.2) Influência da espessura de NBR na cinética do processo eletroquímico.....	113
3.3.3) Impedância Eletroquímica	
3.3.3.1) Estudo qualitativo.....	116
3.3.3.2) Estudo quantitativo	
3.3.3.2a) Resistência da solução.....	124
3.3.3.2b) Capacitância de dupla camada.....	125
3.3.3.2c) Resistência de transf. de carga.....	126
3.3.3.2d) Capacitância elétrica.....	129
3.4) Conclusões.....	131
3.5) Bibliografia.....	132

CAPÍTULO 4 - ESTUDO ELETROCRÔMICO

4.1) Introdução.....	135
4.2) Parte Experimental.....	138
4.3) Resultados e Discussão	
4.3.1) Evolução espectral no visível-iv próximo.....	139
4.3.2) Variação da cor durante a voltametria cíclica....	145
4.3.3) Variação da cor durante a cronoamperometria.....	148
4.3.4) Memória óptica ou estabilidade da cor.....	153
4.4) Conclusões.....	160
4.5) Bibliografia.....	161

CAPÍTULO 5 - PROTÓTIPO DE UM DISPOSITIVO ELETROCRÔMICO

5.1) Introdução.....	163
5.2) Parte Experimental.....	164
5.3) Resultados e Discussão	
5.3.1) Estudo eletroquímico.....	166
5.3.2) Estudo eletrocrômico.....	171
5.4) Conclusões.....	175
5.5) Bibliografia.....	175
CONCLUSÕES GERAIS.....	177

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM MATERIAL ELASTOMÉRICO,
ELETROATIVO E ELETROCRÔMICO

RESUMO

Os polímeros intrinsecamente condutores, em geral são constituídos de uma sucessão de ligações duplas C=C conjugadas e são frequentemente sintetizados a partir de moléculas aromáticas ou heteroaromáticas. As propriedades eletrônicas particulares destes polímeros estão ligadas à reversibilidade da dopagem iônica realizada por via química ou eletroquímica.

Existe um grande interesse no estudo da poli(anilina) devido à sua alta estabilidade ao meio ambiente, condutividade elétrica relativamente elevada e possibilidade de inúmeras aplicações tecnológicas. Entretanto, encontram-se dificuldades no estudo e aplicação devido ao fato do material ser um pó de baixa solubilidade e de difícil processabilidade.

Neste trabalho foi obtido um novo material, baseado na síntese eletroquímica da poli(anilina) em uma matriz de borracha nitrílica, combinando as propriedades elétricas e eletrocrômicas do polímero condutor com as propriedades do material elastomérico.

O material foi caracterizado por técnicas de IV, TGA, DSC, MEV e ensaios de tensão-elongação, indicando a enxertia de cadeias de PANI na matriz de NBR.

Foram estudadas diferentes condições de síntese eletroquímica com avaliação da eletroatividade em experimentos de voltametria cíclica. Observou-se que a espessura da borracha nitrílica não influencia nas propriedades do material. Entretanto, sínteses com diferentes dopantes alteram as suas propriedades eletroativas e eletrocrômicas. Ainda por voltametria cíclica e pela técnica de impedância a.c. concluiu-se que o processo no eletrodo não é puramente cinético

e nem puramente difusional.

O comportamento electrocrômico foi acompanhado sintetizando-se o material em eletrodo opticamente transparente. A variação de absorbância foi monitorada durante ciclos voltamétricos e cronoamperométricos levando sucessivamente o material aos estados claro e escuro (reduzido e oxidado, respectivamente). Durante os ciclos claro/escuro observou-se uma grande influência do íon dopante utilizado na síntese, sendo que com o íon ClO_4^- observou-se melhores qualidades cromáticas com uma variação de transmitância de 45% em ciclos voltamétricos e de 20% em ciclos cronoamperométricos. Em termos de memória óptica concluiu-se que o O_2 influencia na estabilidade da coloração clara.

Foi investigada também a possibilidade de aplicação da PANI-NBR em um dispositivo electrocrômico. Nesta etapa foi estudado um contra-eletrodo (WO_3) que manteve o contraste cromático em ciclos claro/escuro. Assim, é viável a pesquisa de um dispositivo electrocrômico formado por estes materiais, uma vez que os dois são compatíveis para tal finalidade.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF AN ELASTOMERIC,
ELECTROACTIVE AND ELECTROCHROMIC MATERIAL

SYNOPSIS

Intrinsically conducting polymer chains are generally consisted by a succession of double conjugated C=C bonds and are frequently synthesized from aromatic or heteroaromatic molecules. The electronic properties of these polymers are linked to its reversible doping. This can be performed either ionic chemically or electrochemically.

There is a great interest to study poly(aniline) due to its high stability, relative high conductivity and possibility of technological applications. However, difficulties in the study and applications are found because poly(aniline) is an insoluble powder with no processability.

In this work we obtained a new material (PANI-NBR) based on the electrochemical synthesis of poly(aniline) on a nitrilic rubber matrix. The material combines the electric and electrochromic properties of the conducting polymer with the mechanical properties of the elastomeric material. PANI-NBR was characterized by IR, TGA, DSC, SEM and stress-strain measurements, indicating grafting of PANI chains on NBR.

Different electrochemical synthesis conditions were used and the electroactivity was evaluated in cyclic voltammetry experiments. We observed that the nitrilic rubber thickness did not influence the properties of the material. However, synthesis with different dopants change its electroactivity and electrochromic behavior. By cyclic voltammetry and impedance techniques we concluded that the electrode processes are neither purely kinetical controlled nor purely diffusion controlled.

The electrochromic behavior was studied by

preparing the material on an optically transparent electrode. The absorbance variation was investigated during the voltammetric and chronoamperometric cycles in the bleached and the colored states of material. A great influence of the dopant ion was observed with good chromatic properties in films of PANI-NBR(ClO_4). The transmittance variation was 45% in voltammetric cycles and 20% in chronoamperometric cycles. The stability of the bleached state was affected by oxygen present in the electrolytic solution.

We also investigated the possibility of application of PANI-NBR in an electrochromic display. WO_3 was used as auxiliary electrode showing a good response in acidic medium. It is possible to extend this research to obtain an electrochromic display.

INTRODUÇÃO GERAL

O conceito de polímeros orgânicos, definido como macromoléculas formadas pela repetição de unidades químicas pequenas e simples,¹ em geral, está associado à sua habilidade de atuar como um isolante elétrico.

Apesar de existirem relatos do final da década 60 de propriedades semicondutoras em moléculas orgânicas conjugadas,² foi somente a partir da segunda metade da década 70 que apareceu uma nova e promissora classe de polímeros, os polímeros intrinsecamente condutores (PICs).

O marco inicial desta nova linha de pesquisa deve-se ao trabalho de Shirakawa,³ em 1974, com a polimerização química do acetileno na presença de um catalisador tipo Ziegler-Natta. Com a sua posterior dopagem com halogênios,⁴ em 1977, foi observado um aumento da condutividade elétrica de até sete ordens de grandeza.

A condutividade elétrica e as propriedades eletroquímicas e eletrocromicas conferidas a estes materiais devem-se à conjugação de longas cadeias poliênicas, ou seja, através de monômeros que interagem via sistema de elétrons π . Os PICs passam de isolantes a condutores através de processos de oxidação ou redução do sistema π conjugado, diferenciando-se dos polímeros redox, os quais também contêm grupos eletroativos mas não são conjugados e não conduzem a corrente elétrica.⁵

As reações de oxidação (e redução) na cadeia poliênica têm como consequência a formação de cargas positivas (ou negativas) deslocalizadas, as quais são neutralizadas pela aproximação dos ânions (ou cátions) dopantes. São estas reações redox, muitas vezes chamadas de dopagem do tipo "p" (ou do tipo "n"), por analogia direta com os semicondutores inorgânicos, que induzem a alta condutividade nos PICs.⁶ Porém, o comportamento do PIC é basicamente diferente de um semicondutor inorgânico clássico, pois, embora a condutividade aumente com a

temperatura, essa mudança não é linear e depende da concentração de oxidante. Uma outra diferença é a quantidade de dopante nos dois casos: a fração molar de dopante para os polímeros é de aproximadamente 0,01 a 0,1 (baseada em unidades monoméricas), enquanto que valores de 10^{-5} a 10^{-8} são encontrados para semicondutores.⁶

Portanto, a dopagem nos PICs, envolve, além de espécies químicas diferentes, a própria oxidação (ou redução) do polímero, e em diversos casos envolve também modificações estruturais.

Alguns exemplos de polímeros intrinsecamente condutores já estudados:

O primeiro polímero orgânico a apresentar alta condutividade, o poliacetileno (PAC) (figura 1), pode ser oxidado por aceptores de elétrons como I_2 , Br_2 , AsF_5 , etc, ou reduzido por doadores como Li, Na, etc, alcançando valores de condutividade máxima de cerca de $5 \cdot 10^2$ S.cm⁻¹. Em filmes orientados,⁷ cuja fração cis é de 80%, obteve-se uma condutividade de mais de 10^5 S.cm⁻¹.

Dentre os polímeros mais estudados estão os poliheterocíclicos (figura 1) com anéis de cinco membros como o poli(pirrol) (PPy), o poli(tiofeno) (PTh), o poli(3-metil-tiofeno), o poli(furano), etc. Também os poliaromáticos (figura 1) como o poli(p-fenileno), o poli(sulfeto de p-fenileno) e em particular a poli(anilina) (PANI) têm sido alvo de intenso estudo.

O grande interesse pela poli(anilina) deve-se à sua estabilidade ao meio ambiente, excelente reversibilidade mostrada nas reações redox e condutividade relativamente alta (aproximadamente 10 S.cm⁻¹).

Estes polímeros, com exceção do poliacetileno, têm a vantagem de serem facilmente sintetizados por oxidação

eletroquímica.

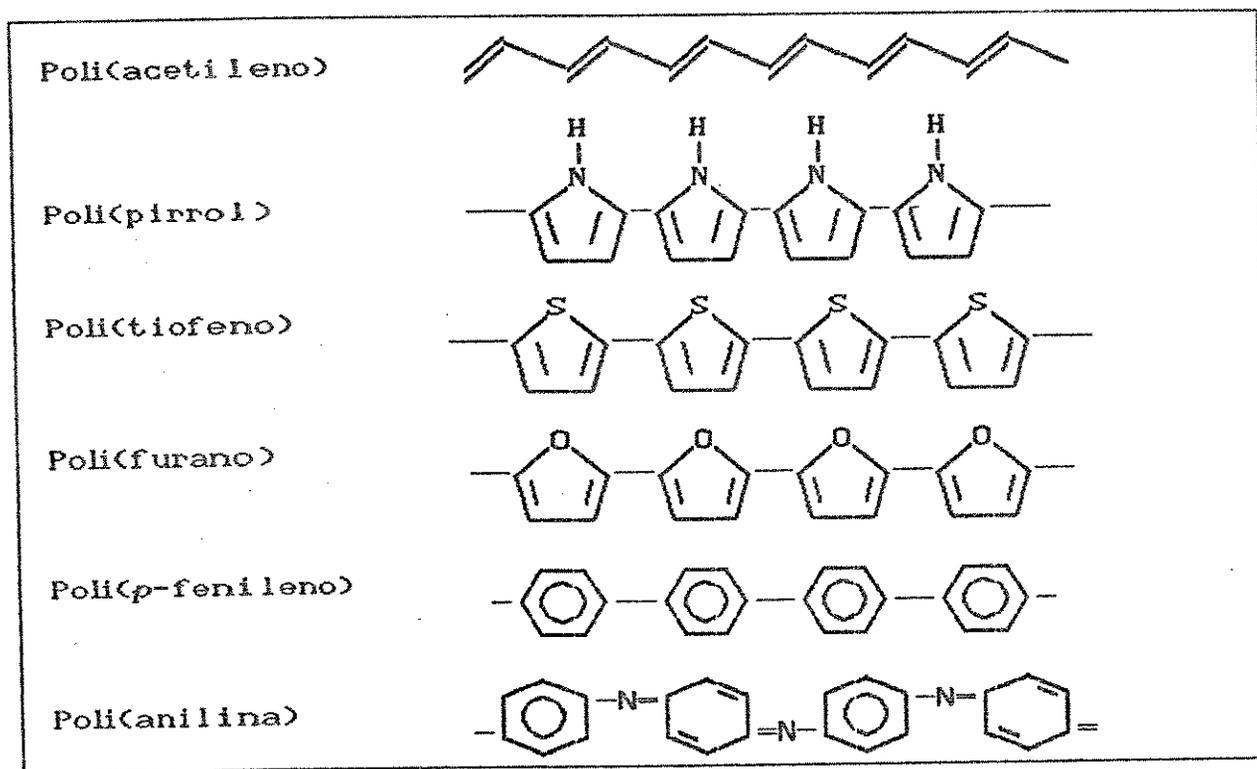


FIG.1 Estrutura dos PICs mais estudados

Blendas e copolímeros envolvendo os polímeros intrinsecamente condutores:

Nas últimas décadas, os processos de copolimerização e a produção de blends têm recebido maior atenção em comparação com a produção de novos polímeros. A razão principal é conciliar as propriedades de dois materiais, eliminando algumas limitações dos polímeros puros como fragilidade, baixa resistência ao impacto, baixa processabilidade, etc.

A miscibilidade de dois materiais poliméricos também é objeto de intenso estudo, e o sucesso de uma blend ou de um copolímero depende de interações específicas entre cada componente, como dipolos permanentes, pontes de hidrogênio ou

ligações covalentes.

O desafio atual, na área de polímeros condutores, é a obtenção de materiais que mantenham as propriedades mecânicas, a tratabilidade e a estabilidade dos polímeros usuais, ao invés de se obter materiais poliméricos com alta condutividade ou altos contrastes cromáticos. A dificuldade de processamento dos PICs é uma grande desvantagem. Geralmente são obtidos filmes pouco flexíveis (polipirrol dopado com íons inorgânicos⁸) ou pós insolúveis (polianilina⁹). Outras vezes, filmes flexíveis são instáveis ao ar (poliacetileno⁴).

As propriedades mecânicas dos PICs têm sido melhoradas pela combinação com um segundo polímero, de modo que o material resultante pode apresentar as propriedades físicas de um polímero convencional e as propriedades elétricas, eletroquímicas e eletrocromáticas de um polímero condutor. Muitas estratégias têm sido utilizadas para a síntese destes novos materiais, incluindo processos de copolimerização,¹⁰ deposição de um polímero condutor na superfície de uma matriz,¹¹ e polimerização química¹² ou eletroquímica¹³ de um polímero condutor na presença de uma matriz isolante. Neste sentido, uma das primeiras tentativas de solucionar este problema foi relatada no trabalho de De Paoli e cols.¹⁴ onde se descreve um método eletroquímico de preparação do poli(pirrol) em matriz de PVC. O termoplástico condutor foi obtido num eletrodo previamente recoberto com um filme de PVC, o qual é encharcado pela solução de síntese. A condutividade do material variou de 5 a 50 S.cm⁻¹ e em ensaios de tensão-elongação mostrou-se semelhante ao PVC puro.

Outras técnicas interessantes são a dopagem, via eletroquímica, com surfactantes,¹⁵ o qual atua no polímero condutor também como um plastificante dando flexibilidade ao produto final, e a modificação química do monômero, de modo a obter um polímero solúvel.¹⁶

Neste trabalho são relatadas a síntese e a caracterização de um copolímero de enxertia constituído de

borracha nitrílica e poli(anilina), bem como o estudo das suas propriedades mecânicas, eletrocromáticas e eletroquímicas. Os resultados, as discussões e as conclusões obtidas são apresentadas em cinco capítulos:

- no primeiro relata-se a síntese eletroquímica do copolímero de enxertia PANI-NBR;
- no segundo capítulo caracteriza-se o material química e morfologicamente, avaliando-se também suas propriedades mecânicas;
- no terceiro e quarto capítulos avalia-se as propriedades eletroquímicas e eletrocromáticas, respectivamente;
- no quinto capítulo estuda-se a possibilidade de construção de um dispositivo eletrocromático constituído de PANI-NBR e WO_3 ;

BIBLIOGRAFIA

- ¹ Kirk-Othomer; *Enciclopedia of Chemical Technology*, John Willey & Sons, New York, 3rd Ed., 18 (1982) 745.
- ² D.J. Berets e D.S. Smith; *Trans Faraday Soc.*, 64 (1968) 823.
- ³ H. Shirakawa, T. Ito e I. Sakuji; *J. Polym. Sci.*, 12 (1974) 11.
- ⁴ H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang e J.A. Heeger; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 578.
- ⁵ P.J. Peerce e A.J. Bard; *J. Electroanal. Chem.*, 112 (1980) 97.
- ⁶ D.O. Cowan e F.M. Wlygul; *Chem. Eng. News*, 64 (1986) 28.
- ⁷ H. Naarmann e N. Theophilou; *Synth. Met.*, 22 (1987) 1.
- ⁸ A.F. Diaz, G.P. Gardini e K. Kanazawa; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 635.

- ⁹ E.M. Genies, C. Tsintavis, A. Boyle e M. Lapkowski; *Synth. Met.*, **36** (1990) 139.
- ¹⁰ A.I. Nazzari e G.B. Street; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 375.
- ¹¹ M.G. Kanatzidis, L.M. Tonge, T.J. Marks, H.O. Marcy e C.R. Kannewurf; *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 3797.
- ¹² V. Mano, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, em andamento.
- ¹³ R.A. Zoppi e M.-A. De Paoli; *J. Electroanal. Chem.*, **290** (1990) 275.
- ¹⁴ M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz e J. Bargon; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23** (1985) 1687.
- ¹⁵ R.G.D. Peres, J.M. Pernaut e M.-A. De Paoli; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29** (1991) 225.
- ¹⁶ E.M. Genies, M. Lapkowski, P. Noel, S. Langlois, M.N. Collomb e F. Miquelino; *Synth. Met.*, **41-43** (1991) 2847.

OBJETIVOS

Existe um grande interesse na obtenção de blendas ou copolímeros envolvendo os PICs. A utilização de diferentes técnicas (química ou eletroquímica) visa melhorar as propriedades físicas destes materiais, tais como: flexibilidade, solubilidade, estabilidade, etc.

O principal objetivo deste trabalho é a síntese *via* eletroquímica da poli(anilina) em uma matriz isolante, de modo a se obter um material com as propriedades de ambos os polímeros. A matriz isolante, uma borracha nitrílica, tem boas propriedades de resistência a ataques químicos, inclusive em meios fortemente ácidos, alta estabilidade térmica, além de ser um produto de baixo custo com grande produção nacional. A polianilina, por sua vez, é obtida eletroquimicamente na forma de um pó intratável (insolúvel e infusível).

No desenvolvimento deste trabalho foram preparadas amostras de PANI-NBR com o objetivo de caracteriza-las *via* eletroquímica e não eletroquímica e ainda investigar a possibilidade de aplicação como um dispositivo eletrocromico.

CAPÍTULO 1

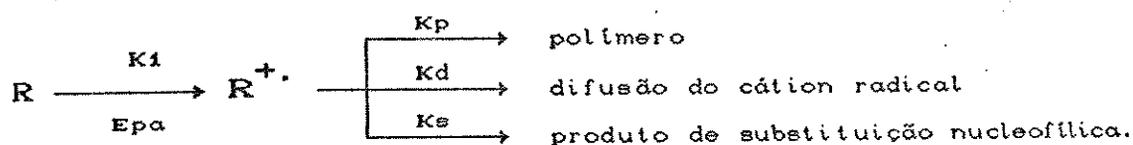
SÍNTESE ELETROQUÍMICA

1.1) INTRODUÇÃO

A síntese de um polímero consiste do acoplamento controlado de um grande número de monômeros para formar a cadeia polimérica. Tais moléculas devem ser funcionalmente capazes de acoplarem e, portanto, a síntese direta a partir de monômeros é o caminho mais comum para a produção de polímeros.

A possibilidade de se utilizar modificações químicas de polímeros já existentes tem sido muito estudada no sentido de produzir estruturas que diretamente seriam inacessíveis. Por este método o químico produz um polímero precursor processável, o qual pode ser convertido na estrutura final. Um exemplo é a produção em larga escala de filmes finos e fibras de poliimida através de um intermediário (ácido poliâmico).¹ Estas ideias têm sido exploradas para a síntese dos PICs sintetizando-os em matrizes processáveis de modo a se obter blendas ou copolímeros, cujas propriedades finais possam ser pré-estabelecidas.

A síntese eletroquímica de poliheterocíclios, poliaromáticos e outros sistemas copoliméricos é o resultado da oxidação anódica do monômero, o qual se deposita no anodo como um polímero insolúvel. A eletropolimerização é afetada por efeitos estéricos ou efeitos eletrônicos. No último caso, a estabilidade do cátion-radical intermediário depende das constantes de reação mostradas abaixo:



A fração de cátions-radicaís ($\text{R}^{\cdot+}$) que serão eletropolimerizados (f_p) depende da reação destes com o eletrodo polimérico (K_p), da difusão além do eletrodo (K_d) ou da reação com o solvente (S) ou ânions (X^-) próximos à superfície do eletrodo (K_s), e é dada pela equação (1):

$$f_p = \frac{K_p}{K_p + K_d + K_s ([S] + [X^-])} \quad (1)$$

Se $K_p \gg K_d + K_s ([S] + [X^-])$, a reação de eletropolimerização ocorrerá com 100% de rendimento. Entretanto, quando $K_d \gg K_p + K_s ([S] + [X^-])$ ocorrerá a difusão de produtos solúveis, ou quando os cátions-radicais são capturados por nucleófilos ou pelo solvente e $K_s ([S] + [X^-]) \gg (K_p + K_d)$, a reação de eletropolimerização poderá ser suprimida.²

A síntese eletroquímica de PICs oferece vantagens em relação à síntese química, obtendo-se um produto "limpo", na forma de filmes diretamente depositados na superfície do eletrodo, e sem a necessidade de extrair os reagentes. As reações eletroquímicas são geralmente efetuadas à temperatura ambiente e a espessura do filme pode ser controlada pela carga aplicada, sendo possível obter filmes homogêneos e até transparentes. Outra importante vantagem é a dopagem simultânea à síntese com possibilidade de escolha do dopante mais adequado.

A eletropolimerização permite também obter copolímeros e copolímeros enxertados utilizando matrizes poliméricas isolantes, as quais conferem ao produto final as propriedades mecânicas de interesse.

O crescimento eletroquímico pode ser acompanhado por associação com técnicas espectroscópicas, como UV-Visível, IV³, Raman⁴, elipsometria⁵ e impedancimetria^{6,7}, de modo a promover a caracterização *in situ* destes materiais.

A poli(anilina) foi um dos polímeros mais estudados na última década devido às muitas perspectivas de aplicações tecnológicas. Entretanto, tem-se conhecimento de sua síntese eletroquímica desde 1862 quando Letheby⁸ descreveu o produto da oxidação anódica da anilina, em uma solução diluída de ácido sulfúrico, como um pó brilhante de coloração azul muito escuro depositado sobre o eletrodo de Pt. Esse material era insolúvel em água, álcool e solventes orgânicos comuns.

O primeiro estudo eletroquímico da PANI data de

1876, por Goppelsroeder⁹, onde o autor sugeriu que a anilina oxidada anodicamente teria uma estrutura do tipo cadeia, embora cíclica, mostrando que o sistema poderia ser carregado e descarregado eletroquimicamente com mudança de cor.

A síntese eletroquímica da PANI geralmente se dá em meio ácido, orgânico ou aquoso, por imposição de um potencial anódico constante (de 0,7 a 1,2 V *versus* ECS), de uma corrente constante ($< 10 \text{ mA.cm}^{-2}$) ou ainda por varreduras de potencial programadas a uma velocidade constante (entre -0,2 e 1,2 V *versus* ECS).¹⁰ A deposição do polímero pode ser efetuada utilizando-se diferentes eletrodos metálicos inertes como Pt, Au, carbono vítreo, semicondutores, vidros condutores e opticamente transparentes, etc.¹¹

A síntese química também tem sido muito empregada na preparação da PANI utilizando-se oxidantes como dicromato de potássio, água oxigenada, persulfato de amônio, etc.¹²

Outros métodos de síntese, podem ser citados, apesar de pouco utilizados, como a polimerização em fase gasosa por plasma¹³, ou a polimerização na interface de um sistema líquido bifásico¹⁰.

1.1.1) MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA

O mecanismo de eletropolimerização ainda é objeto de estudos e a grande variedade dos métodos empregados na síntese levam a formação de poli(anilinas) com propriedades diferenciadas.

A maioria dos autores concorda que a primeira etapa na oxidação da anilina é a formação de um cátion radical, o qual é independente do pH e do meio de síntese (ácido ou básico). Este cátion radical é estabilizado por ressonância e é representado pelas formas canônicas da figura 1.

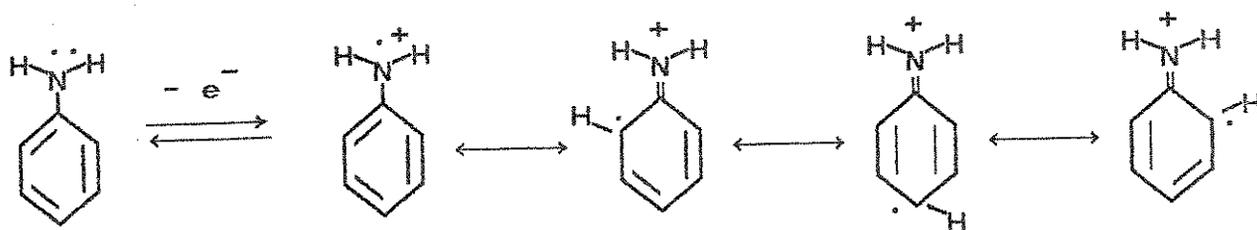


FIG.1 Formas de ressonância do cátion-radical anilina.

Mohilner¹⁴ foi um dos primeiros autores a propor um mecanismo de oxidação eletroquímica da anilina em meio ácido, obtendo um polímero cujas cadeias são principalmente resultantes de um acoplamento em posição *para*.

Bacon e Adams¹⁵ mostraram que o cátion radical dimeriza formando a benzidina e a *para*-aminodifenilamina (PADPA). A benzidina, resultante do acoplamento cauda-cauda de dois monômeros, é um produto predominante somente quando a síntese é efetuada em alta densidade de corrente e baixa concentração de monômero.¹⁶ Caso contrário, o produto principal é a PADPA, formada segundo o mecanismo da figura 2, e é resultado de um acoplamento cabeça-cauda.

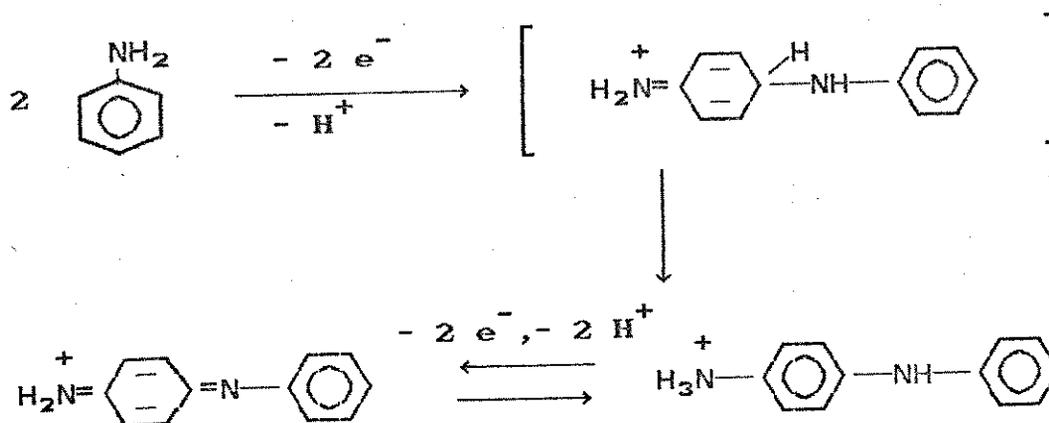


FIG.2 Mecanismo de formação da PADPA, proposto por Bacon e Adams.¹⁵

O produto do acoplamento cabeça-cabeça de dois monômeros, formando o dímero azobenzeno, parece ser de difícil

ocorrência, sendo observado em meio básico ou de acetonitrila contendo piridina.¹⁷

Entretanto, o acoplamento *para* não é exclusivo e o cátion radical pode acoplar na posição *orto*, levando a um polímero com anéis fenazina. Estes podem ser formados pela inserção de cátions nitrênio na posição *orto*. Os cátions nitrênio podem ser o resultado da perda de um próton do cátion radical em altos potenciais.^{18,19}

Foi demonstrado por Mohilner¹⁴ que o dímero PADPA é mais facilmente oxidado que a anilina. Portanto, numa etapa intermediária da polimerização da anilina ocorre a oxidação da PADPA, originando um cátion radical, e a posterior formação de um dicátion quinona, sendo este dímero um precursor da poli(anilina).

Genies e cols.²⁰ mostraram que o mecanismo de crescimento do polímero depende da reatividade do monômero e pode ocorrer em diferentes sequências de reações (figura 3), envolvendo sucessivas adições de monômero neutro ou uma das duas formas monoméricas oxidadas (o cátion radical ou o cátion nitrênio). Os diferentes caminhos dependem das condições de eletropolimerização e uma polimerização pode ocorrer por diferentes sequências de reações.

A densidade de carga é mais deslocalizada no polímero que no monômero, com maior estabilização por ressonância. Reações que envolvem o monômero neutro (mecanismos 1 e 2 - figura 3) são mais lentas que as reações que envolvem o monômero oxidado (mecanismos 3, 4 e 5 - figura 3). Desta forma, foi verificado que em filmes espessos os mecanismos 1 e 2 são favorecidos para o crescimento do filme polimérico, devido à diminuição do potencial aplicado na interface polímero/solução. Foi demonstrado também que o mecanismo 5 envolve principalmente acoplamentos na posição *orto*, em altos potenciais, resultando em polímeros com anéis fenazina e/ou reticulados. Por outro lado, o mecanismo 3 envolve principalmente o acoplamento *para*, originando um polímero com maior regularidade estrutural.

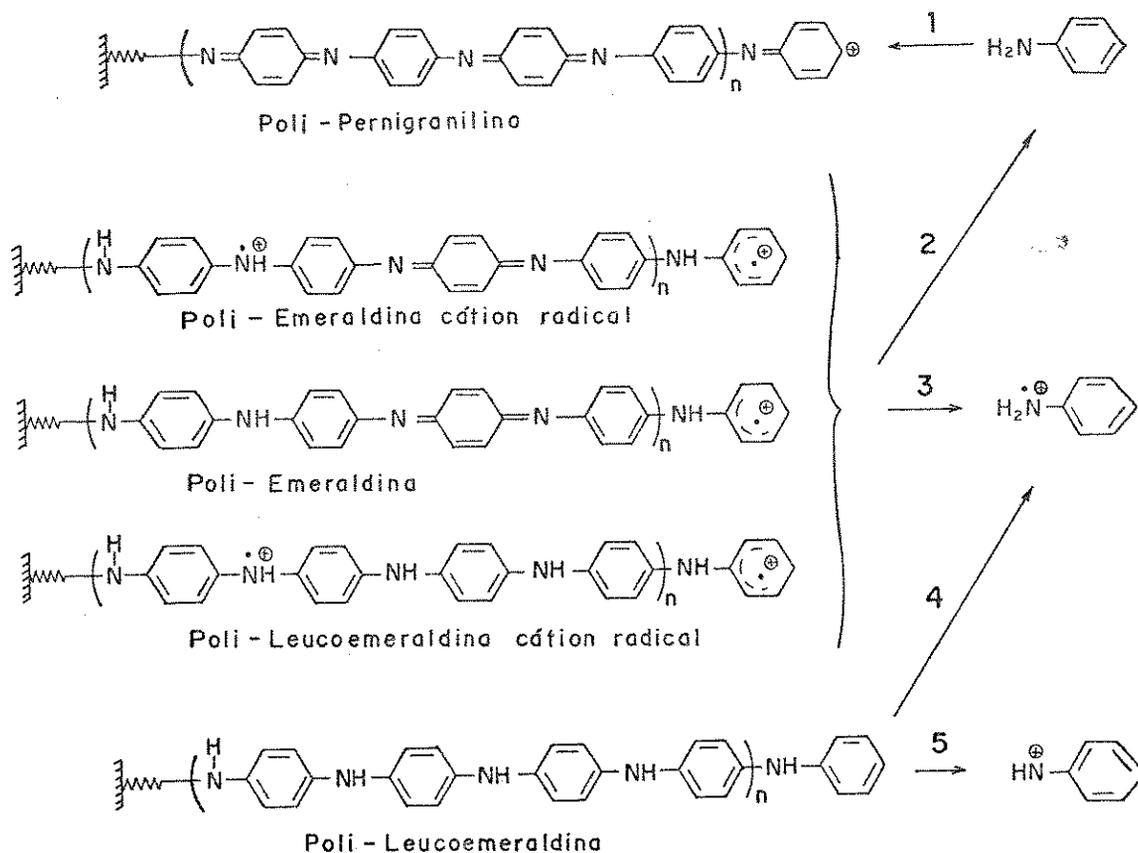


FIG.3 Possíveis etapas de reações de oxidação da anilina, propostas por Genies e cols.²⁰

Genies e Tsintavis²¹ apresentaram um estudo de eletrodeposição da PANI, por varredura de potencial, numa mistura eutética de $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$, e mostraram um mecanismo de polimerização da anilina resultando no sal emeraldina altamente regular. O mecanismo envolve a oxidação do monômero originando o cátion radical intermediário que pode acoplar com outro cátion radical de modo a formar o dímero PADPA. Os dímeros são oxidados em potenciais menores que a anilina, resultando em espécies radicalares carregadas, às quais é adicionado um outro cátion radical, levando ao crescimento linear da cadeia de PANI (figura 4). As varreduras de potencial, durante a síntese, foram de -0,2 a 0,7 V (versus Cu/CuF_2) e mostraram o crescimento da

PANI com dois sistemas de picos, atribuídos aos processos redox do polímero em crescimento. Porém, varreduras levadas a limites anódicos maiores, como 1,0 ou 1,4 V (versus Cu/CuF_2), mostraram um terceiro sistema de picos. Este, também chamado de pico central, está localizado em valores de potenciais intermediários aos dois sistemas de picos já citados, e é atribuído a estruturas poliméricas cujo acoplamento se dá em posição orto.

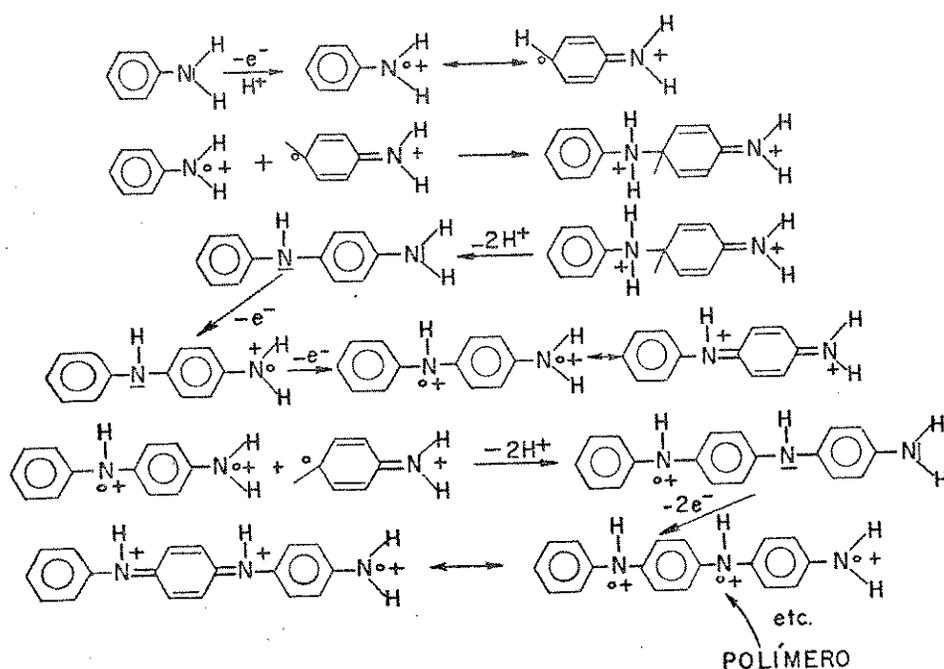


FIG.4 Mecanismo de eletropolimerização da PANI, proposto por Genies e Tsintavis.²¹

A interpretação do pico central, na síntese potenciodinâmica, é bastante discutida na literatura.^{16,19,22,23,24} Kobayashi²² e Stilwell²⁴ atribuem o aparecimento do pico central, após ciclos voltamétricos em meio aquoso e em altos potenciais, a uma degradação do polímero com a formação de benzoquinona. Stiweell²⁴ atribui ainda à formação de *para*-amino fenol.

Recentes estudos espectroeletróquímicos no

mecanismo de crescimento da PANI¹⁶ indicam a formação de um radical nitrênio como resultado da deprotonação do cátion radical. O cátion nitrênio é apontado como uma espécie intermediária, a qual leva a três possíveis dímeros que serão resultantes do acoplamento cabeça-cauda (PADPA), cauda-cauda (benzidina) e cabeça-cabeça (azobenzeno). As formas oxidadas destes dímeros são capazes de promover o crescimento da PANI na presença do monômero. Segundo estes autores o pico central dos voltamogramas está relacionado com as reações redox destes dímeros, dos oligômeros e com produtos de degradação como as quinoneiminas e *parabenzocquinonas*. Um mecanismo de degradação em meio aquoso foi proposto por Kobayashi e cols.²² e é esquematizado na figura 5:

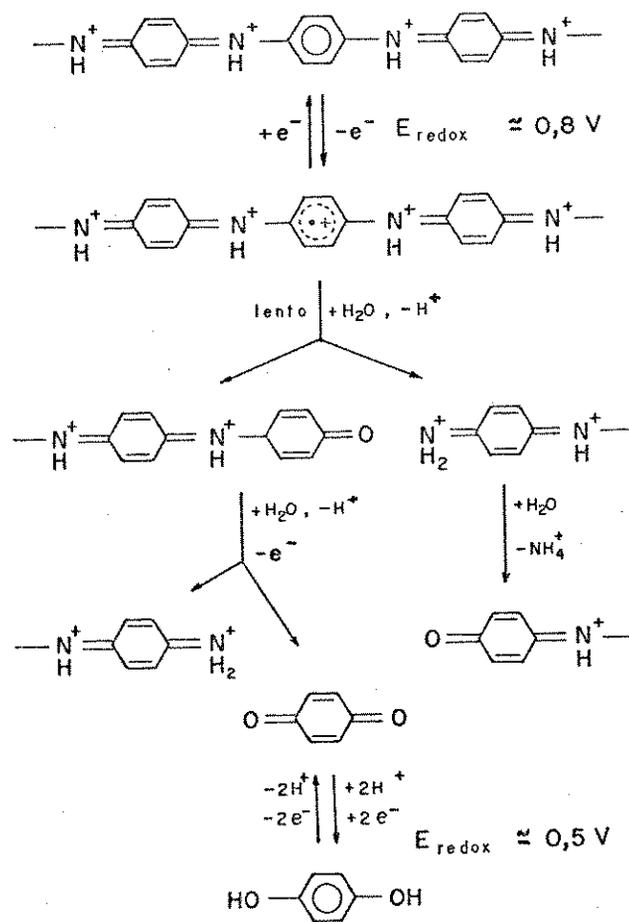


FIG.5 Mecanismo de degradação da PANI, proposto por Kobayashi e cols.²²

1.2) PARTE EXPERIMENTAL

1.2.1) CELA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS

Para a síntese eletroquímica foi utilizada uma cela de um compartimento constituída de uma cuba de vidro Pyrex e uma tampa de Nylon com cinco orifícios (figura 6).

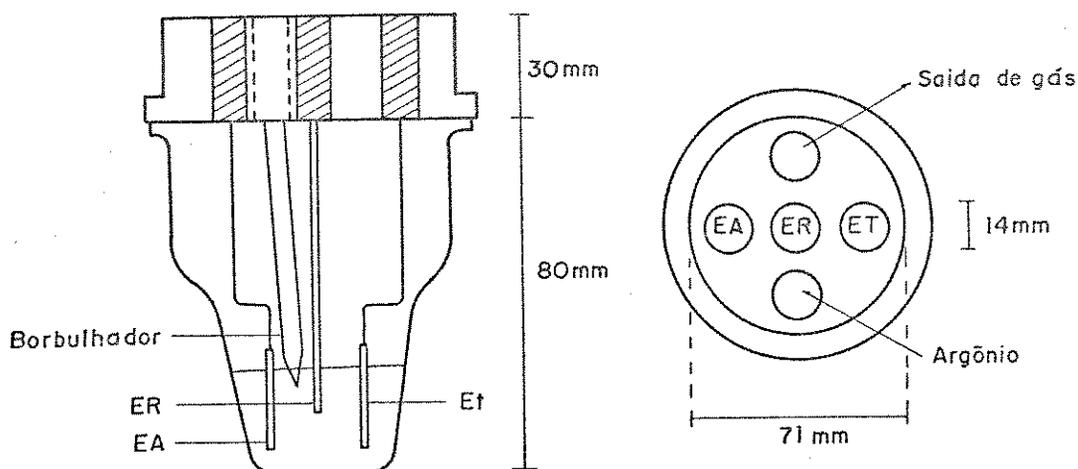


FIG.6 Esquema da cela eletroquímica simples de um compartimento

Três dos orifícios foram ocupados pelos eletrodos de tal forma que o eletrodo de trabalho (Et) e o auxiliar (EA) se mantivessem paralelamente dispostos a uma distância fixa. O eletrodo de referência (ER) foi fixado o mais próximo possível do Et. Os outros dois orifícios foram ocupados com um borbulhador para deaeração com N_2 ou Ar e um dispositivo que permitisse somente saída do gás.

Como Et e EA foram utilizadas placas de Pt (99,99%), fornecidas pela Degussa do Brasil S.A., com dimensões de 10 x 50 x 0,5 mm. Antes de qualquer utilização a superfície destes eletrodos foi tratada com HNO_3 conc., lavada com água, polida com alumina neutra e novamente deixada sob ácido por 1

min. Por último, os eletrodos foram lavados exhaustivamente com água destilada e deixados secar ao ambiente. O ER utilizado para a síntese em meio orgânico foi um eletrodo de Ag/AgCl de dupla junção ($E=0,222$ V versus ENH), contendo uma solução aquosa de KCl 3M, na camisa interna, e uma solução do eletrólito $[(C_4H_9)_4NBF_4$ ou $(C_4H_9)_4NClO_4$ 0,1 M] em acetonitrila, na camisa externa, cujo contato com a solução de síntese se deu através de um pequeno orifício poroso.

1.2.2) REAGENTES

A acetonitrila (Riedel-de Haen - 99,5%) foi submetida a um tratamento de purificação²⁵ descrito a seguir:

- após a secagem com $CaCl_2$ e filtração deste, a acetonitrila foi destilada diversas vezes sob P_2O_5 .
- os traços de P_2O_5 foram eliminados com uma destilação sob K_2CO_3 .
- a última destilação foi feita só com o solvente sob argônio.

Quando utilizou-se acetonitrila da marca Fluka, de qualidade p.a. com 99,9% de pureza, cuja confecção já continha peneira molecular, não foi efetuada qualquer purificação.

O ácido trifluoroacético (Merck) e o ácido perclórico (Fluka), necessários para as sínteses e para o estudo eletroquímico, não sofreram qualquer purificação prévia.

Os eletrólitos $(C_4H_9)_4NBF_4$ e $(C_4H_9)_4NClO_4$ (Merck e Fluka 99%) também foram utilizados sem purificação.

A anilina (Merck) foi destilada à pressão reduzida até obtenção de um produto incolor, recolhido sob argônio e armazenado em baixas temperaturas para evitar oxidação pelo ar.

A borracha nitrílica (N 726 - produzida e fornecida pela Nitriflex) é um copolímero de butadieno e acrilonitrila na proporção de 71:29, respectivamente. O copolímero foi purificado por dissolução em clorofórmio,

filtração do gel e coagulação do filtrado em metanol. Este procedimento foi repetido três vezes. A borracha purificada foi seca sob vácuo, para efetiva eliminação do solvente, e armazenada ao abrigo da luz.

1.2.3) SÍNTESE DA PANI

Para as eletropolimerizações da PANI-NBR o eletrodo de trabalho foi previamente recoberto com um filme da borracha nitrílica. O filme foi obtido por evaporação de uma solução, em tolueno, de NBR purificada (40 g/l), de modo a obtê-lo fino ($\approx 30 \mu\text{m}$) e uniformemente distribuído sobre a superfície da Pt.

Antes de qualquer síntese a solução eletrolítica foi deaerada com N_2 ou Ar durante cinco minutos.

Foram feitas sínteses de PANI-NBR e PANI pura por varredura de potencial na faixa de 0 a 2,0 V a 20 e a 50 mV.s^{-1} , sobre eletrodos de Pt/NBR e Pt, respectivamente.

De modo a se obter um material com as melhores propriedades eletroativas, foram sintetizados filmes de PANI-NBR no modo potenciostático impondo-se diferentes potenciais ao eletrodo de trabalho. Para assegurar a mesma quantidade de polímero depositado sobre o eletrodo foram utilizadas placas de Pt com mesma área ($0,60 \text{ cm}^2$) recobertas com igual quantidade de solução de NBR ($\approx 30 \mu\text{l.cm}^{-2}$) e mantidas no potencial de síntese durante o mesmo tempo (2 horas). Sintetizaram-se filmes a 1,5; 1,3; 1,0; 0,8; 0,7 e 0,6 V. Para as sínteses a 0,6; 0,7 e 0,8 V os eletrodos foram pré condicionados com uma polarização por três minutos em um potencial de 1,3 V para uma prévia nucleação sobre o eletrodo e crescimento de uma primeira camada de polímero. Após este período o potencial do eletrodo foi reduzido até os valores da síntese e mantido por 1 h e 57 min..

A influência do tempo de polimerização foi avaliada por voltametria cíclica de filmes sintetizados potenciostaticamente a 0,7 V durante 1,5; 3,0 e 5,0 horas.

Sínteses galvanostáticas foram efetuadas em diferentes densidades de corrente mantendo a mesma densidade de carga (1,0; 0,5 e 0,1 mA.cm⁻² com 0,5 C.cm⁻²), e também sínteses em diferentes densidades de carga e à mesma densidade de corrente (2,0; 0,5 e 0,1 C.cm⁻² com 0,5 mA.cm⁻²). Foi mantida a espessura de NBR dos filmes anteriores ($\approx 30 \mu\text{l.cm}^{-2}$).

A carga de síntese foi controlada em função do tempo usando-se um cronômetro, uma vez que ela é o produto da corrente imposta ao eletrodo de trabalho pelo tempo no qual é mantida essa corrente. Deste modo, uma carga de 0,5 C.cm⁻² foi obtida mantendo-se uma densidade de corrente de 0,5 mA.cm⁻² por 16 min. e 40 seg.

As sínteses foram efetuadas em acetonitrila contendo (C₄H₉)₄NBF₄ 0,1M ; CF₃COOH 1,0M e anilina 0,1M. As sínteses com outro eletrólito foram efetuadas em acetonitrila contendo (C₄H₉)₄NClO₄ 0,1M; HClO₄ 1,0M e anilina 0,1M. As voltametrias cíclicas foram realizadas em soluções de acetonitrila contendo o eletrólito da síntese e o ácido trifluoroacético.

A polimerização foi efetuada na cela eletroquímica descrita anteriormente (seção 1.2.1), a qual foi acoplada a um potenciostato/galvanostato FAC 200 interfaceado a um microcomputador da linha PC/XT através de um sistema analítico digital desenvolvido em nosso laboratório, juntamente com *softwares* para a programação do potenciostato, aquisição e processamento dos dados.²⁶

1.3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.3.1) SÍNTESE DA PANI EM DIFERENTES MATRIZES

Várias tentativas de síntese da PANI em soluções de CH_3CN / $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ / CF_3COOH foram efetuadas com diferentes matrizes como a borracha de butadieno, borracha de estireno-butadieno, borracha nitrílica com teores de 29, 32, 39 e 45% de acrilonitrila, além de polímeros como o PMMA e o PVC.

Sobre o eletrodo de trabalho foram preparados filmes do material isolante conforme descrição para o filme de NBR (seção 1.2.3).

Em polímeros de baixa polaridade ou apolares como a borracha de estireno-butadieno e de butadieno pura, o solvente (CH_3CN) não é absorvido pela matriz, deixando inalterada sua massa e seu volume, não permitindo a permeação da solução eletrolítica e impedindo a eletropolimerização da anilina.

A adição de grupos polares, como os grupos nitrílicos no copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR), permite uma afinidade mútua entre o líquido polar de baixo peso molecular e o polímero isolante também polar. A interação entre a acetonitrila e a NBR aumenta com o aumento do teor de acrilonitrila, levando a uma completa dissolução da borracha com alto teor do componente polar. Desta forma, a NBR (com teor de 45% de acrilonitrila) e o PMMA solubilizaram-se completamente no curso da eletrosíntese, não sendo possível obter um filme flexível sobre o Et.

Inúmeras tentativas de eletropolimerização com PVC mostraram que a poli(anilina) é pouco miscível com este polímero, uma vez que ela cresce sobre a Pt, mas não se interconecta com as cadeias do polímero isolante. A medida em que a PANI cresce ela empurra o filme de PVC para fora, ocorrendo um depósito de PANI entre a Pt e a matriz.

Acredita-se que o fator afinidade entre os polímeros seja importante, uma vez que existem diversas citações

na literatura^{27,28,29,30} da síntese de PPy em matriz de PVC, utilizando a mesma técnica de eletropolimerização. Nestes trabalhos a acetonitrila foi o solvente utilizado para encharcar a matriz de PVC e promover o livre acesso do monômero e eletrólito até a superfície do Et, ocorrendo a formação de uma blenda.

Portanto, a condição necessária ao solvente, de expandir a matriz, não é suficiente para que ocorra a formação da blenda (como é o caso da PANI e do PVC), devendo existir uma alta afinidade entre os dois polímeros (caso do PPy e do PVC).

Uma alta afinidade foi observada nas sínteses da PANI em matrizes de NBR com teores de 29, 32 e 39% de acrilonitrila, obtendo-se filmes destacáveis do Et e de coloração verde-escuro. A figura 7 mostra uma fotografia de um filme de NBR pura (transparente) e de um filme de PANI-NBR (29% de acrilonitrila), sintetizado galvanostaticamente.

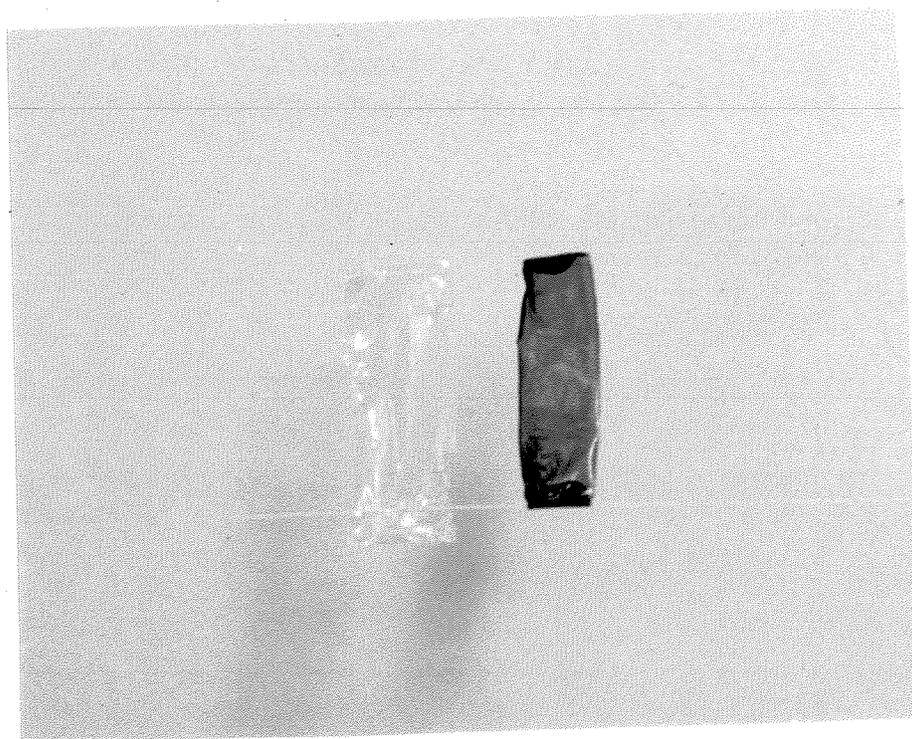


FIG.7 Fotografia de filmes de NBR (transparente) e de PANI-NBR (verde) sintetizado galvanostaticamente.

Osaka e cols.³¹ relataram o efeito da composição de NBR no processo de dopagem e desdopagem aniônica de filmes de PPy sintetizados em matriz de borracha nitrílica. O estudo foi feito no PPy sem a NBR, ou seja, a matriz foi solubilizada com metil-etil-cetona, resultando apenas no PPy aderido ao Et. Tais filmes foram denominados de PPy/NBR. Neste trabalho foram sintetizados filmes de PPy puro e de PPy/NBR com 44, 33, 22 e 18% de acrilonitrila. Um filme sintetizado com NBR contendo 18% de acrilonitrila mostrou melhores propriedades eletroquímicas apresentando, na voltametria cíclica, maior corrente e menor separação de picos anódico e catódico, indicando uma maior reversibilidade no processo de dopagem/desdopagem. Estes resultados foram explicados pelo fato do PPy crescer perpendicularmente à matriz, cuja facilidade de crescimento é aumentada com a flexibilidade da borracha, que seria causada pela diminuição do conteúdo de acrilonitrila. Os autores propuseram um modelo em que a solução eletrolítica provoca a formação de canais tubulares por *etching* da NBR, os quais direcionam o crescimento do PPy. O grau de modificação morfológica e o diâmetro das fibrilas de PPy seriam determinados pela relação entre a velocidade de crescimento do polímero e a velocidade de formação dos canais tubulares, que por sua vez, teria uma relação direta com a solubilidade da NBR em acetonitrila.

Os resultados obtidos em nosso laboratório, em ensaios de solubilidade e encharcamento dos polímeros citados, discordam da afirmação feita pelos autores acima citados, que sugerem uma maior solubilidade da borracha de butadieno ou da borracha de butadieno-acrilonitrila com baixos teores do componente polar, levando a uma maior velocidade de formação dos canais tubulares. Nossos resultados mostraram uma maior solubilização da NBR com 45% de acrilonitrila. Neste caso o fator principal para a dissolução é a polaridade do copolímero e não a flexibilidade como sugerem os autores. O aspecto homogêneo e liso da superfície e sem evidências da morfologia colunar da

secção de corte, observada pelos autores no filme de PPy/NBR com 44% de acrilonitrila, é devido ao fato do PPy ter crescido concomitantemente à dissolução da NBR, formando uma camada mais compacta de PPy puro.

A síntese de filmes de PANI-NBR para caracterização e estudo das propriedades, relatado nos capítulos posteriores, foi efetuada com NBR contendo 29% de acrilonitrila.

1.3.2) DIFERENTES CONDIÇÕES DE SÍNTESE DA PANI-NBR

1.3.2.1) Síntese potenciodinâmica: influência da matriz na eletroatividade da PANI

A síntese potenciodinâmica de polímeros condutores é descrita como uma técnica bastante útil, de modo a se obter materiais mais fortemente aderidos à superfície do eletrodo de trabalho e mais uniformes do ponto de vista morfológico. Por este método é possível observar a formação do polímero e coletar informações qualitativas a respeito do seu crescimento, o potencial de oxidação do monômero, etc.³²

A figura 8 mostra o resultado da polimerização da anilina em meio não aquoso por varreduras de potencial de 0 a 2,0 V a uma velocidade de 50 mV.s^{-1} , com eletrodo de Pt sem recobrimento de NBR.

A evolução do gráfico de corrente/potencial mostra o crescimento da poli(anilina), os picos redox e a diminuição do pico de oxidação do monômero. No primeiro ciclo observa-se somente um pico de corrente irreversível, relativo à oxidação da anilina, na região de potenciais de 1,3 a 1,4 V. Após o primeiro ciclo, aparecem sistemas de picos redox reversíveis em potenciais inferiores. A corrente destes picos (anódicos e catódicos), aumenta com o número de ciclos, indicando a incorporação de unidades monoméricas à cadeia polimérica em crescimento, ou a formação de novas cadeias

crescendo a partir do eletrodo de trabalho. Observam-se três sistemas redox com picos anódicos em 0,46; 0,82 e 1,00 V e picos catódicos em 0,43; 0,69 e 0,95 V, referentes aos processos redox da PANI.

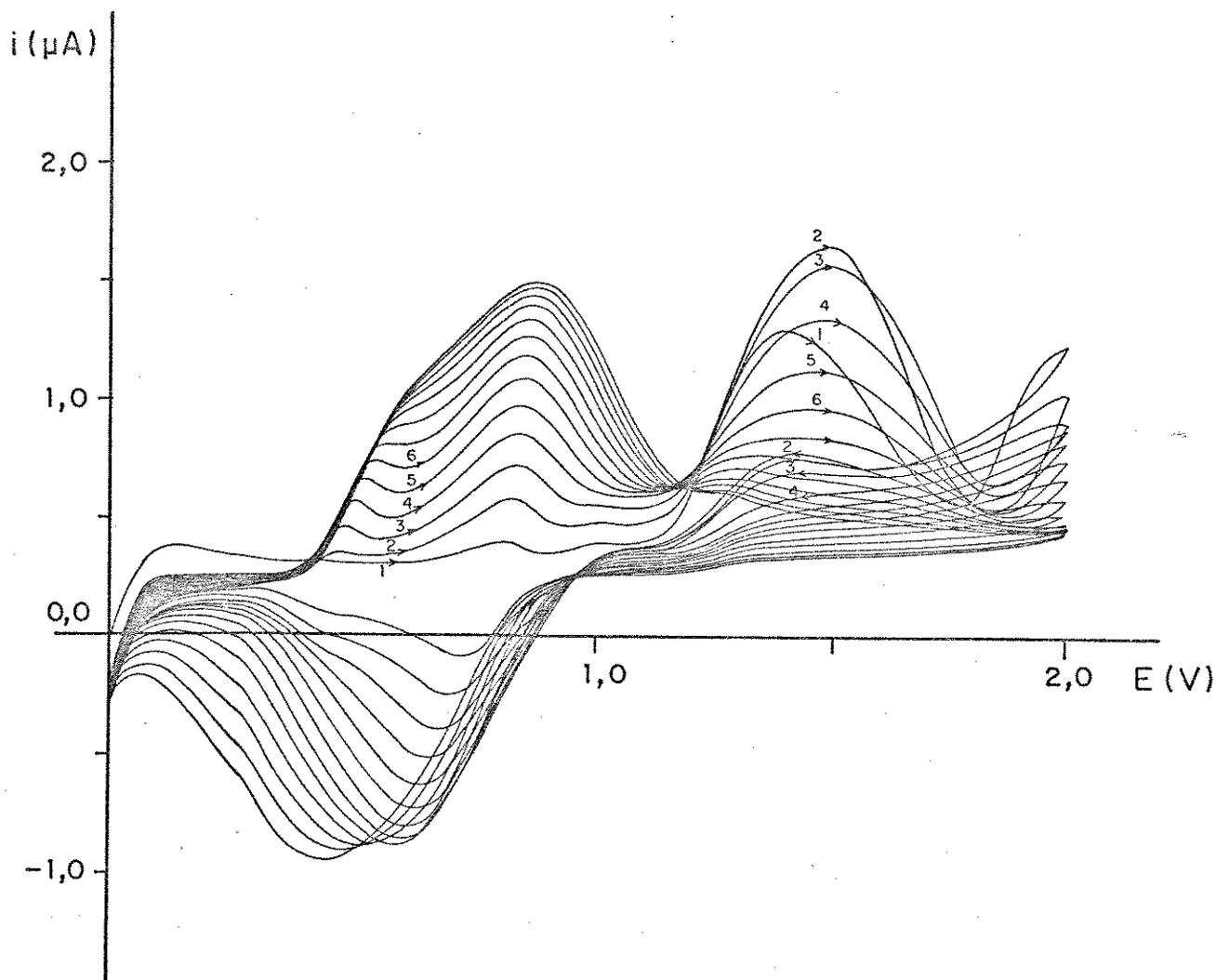


FIG.8 Polimerização da anilina por varreduras de potencial de 0 a 2,0 V a $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ em Pt sem recobrimento.

Entre o 12º e o 13º ciclos (os dois últimos registrados na figura 8) o aumento da corrente é relativamente pequeno, em comparação com o 2º e o 3º ciclos. Nota-se uma

tendência à estabilização da corrente, o que significa um crescimento muito lento do polímero.

Como já foi citado, a formação de oligômeros solúveis, em acetonitrila, leva a um forte tingimento da solução ao redor do eletrodo de trabalho, que se difunde em pouco tempo. Após 90 minutos de polimerização (67 ciclos) a cor da solução torna-se verde escuro e a corrente de pico, no voltamograma, mostra-se praticamente estável. Porém, ao se retirar o eletrodo da solução observa-se uma película muito fina de PANI aderida à superfície da Pt. Estes fatos são uma evidência da afirmação feita no parágrafo anterior, ou seja, há um crescimento muito lento do polímero, com formação de oligômeros que solubilizam e não contribuem para aumentar a massa molecular. Desta forma, o rendimento da polimerização é menor que 100%, como já foi citado em trabalhos de Diaz,³³ Genies²¹ e Shultze³⁴.

O mesmo tipo de evolução é observado no gráfico de corrente/potencial para a polimerização da anilina em eletrodo de Pt/NBR (figura 9), com varredura de 0 a 2,0 V a 20 mV.s^{-1} . Neste caso, o primeiro ciclo também registra somente o pico de oxidação da anilina na mesma região de potenciais (1,3 a 1,4 V). Os picos de oxidação da PANI-NBR aparecem nos ciclos subsequentes em 0,46; 0,82 e 1,00 V e os de redução em 0,41; 0,71 e 0,92 V.

Observa-se que a formação da PANI, na presença de NBR, ocorre na mesma região de potenciais, porém, a quantidade de polímero incorporado na matriz é maior que aquela aderida à superfície da Pt sem recobrimento. Duas observações experimentais provam tal fato: a primeira é a grande diferença entre as correntes de pico, por exemplo, o 5º ciclo das figuras 8 e 9 tem uma diferença na corrente máxima de aproximadamente 1 mA; e a segunda observação é uma coloração mais clara da solução de síntese, com menos oligômeros solúveis, quando o eletrodo é recoberto com NBR. Neste caso, a PANI cresce dentro do volume livre entre as cadeias de NBR. Após 120 min. de síntese (36 ciclos) observa-se que a corrente de pico

praticamente não aumenta. Acredita-se que, não só a diminuição da velocidade de polimerização, mas também uma saturação do volume livre na borracha nitrílica podem contribuir para a estabilização da corrente de pico. Nesta síntese o aumento do tempo de eletropolimerização também levou a um aumento da intensidade da cor da solução.

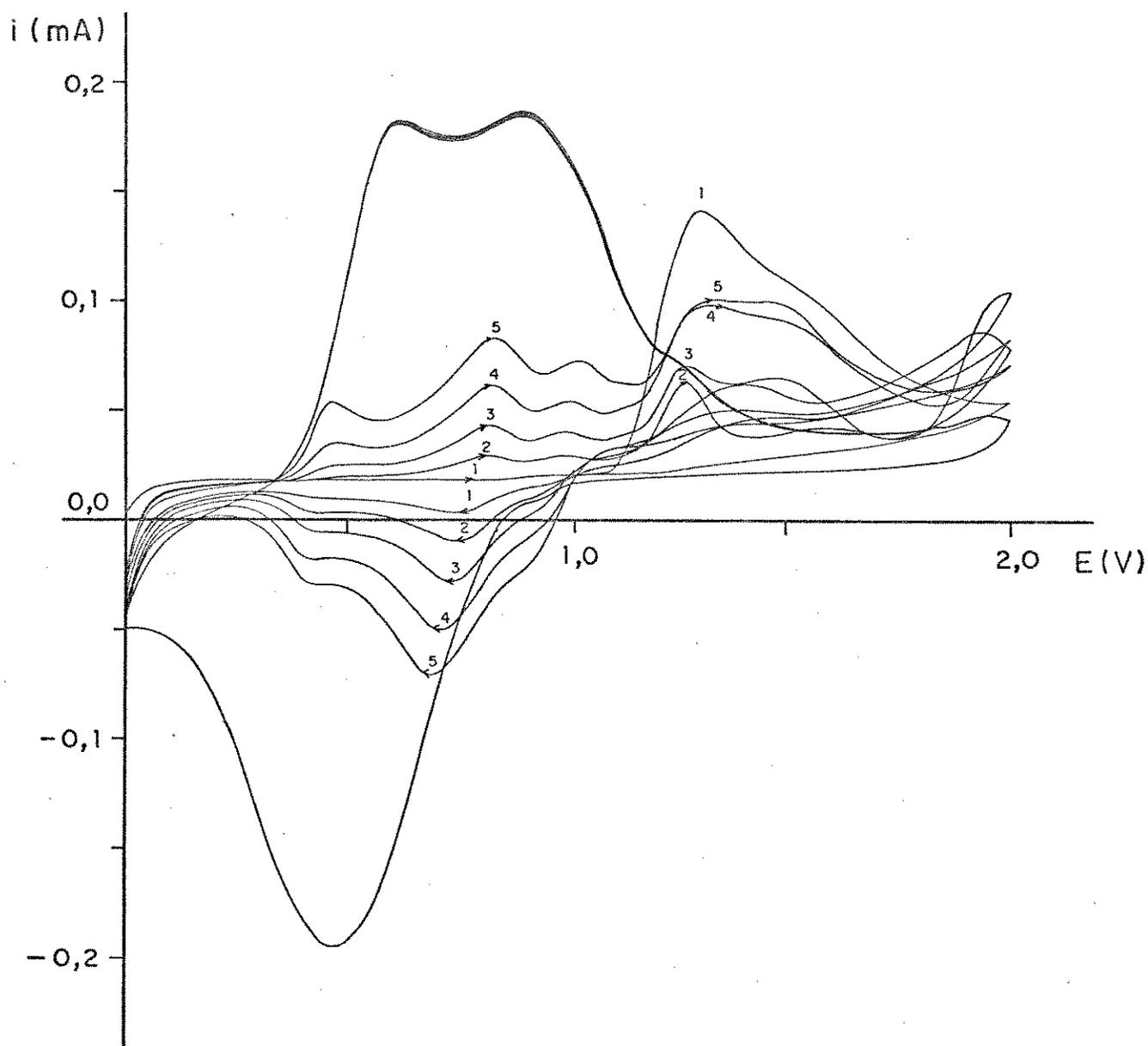


FIG.9 Polimerização da anilina por varreduras de potencial de 0 a 2,0 V a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, em eletrodo previamente recoberto com um filme de NBR.

Comparando as figuras 8 e 9 pode-se dizer que não há diferença significativa entre a PANI eletroquimicamente depositada nos dois materiais (Pt e Pt/NBR), a não ser pela quantidade. Portanto, a borracha nitrílica não interfere na eletroatividade da poli(anilina), mas atua como um suporte para a mesma, de modo a formar uma rede aberta e porosa quando enxarcada pela acetonitrila.

Sasaki³⁵ propõe um mecanismo de crescimento da PANI, onde a formação de uma primeira camada de polímero ocorre em potenciais mais altos e a posterior incorporação de unidades monoméricas se dá por reação com as próprias moléculas poliméricas em potenciais menores. Isto foi demonstrado em uma síntese galvanostática, onde o registro da variação do potencial com o tempo mostra, num estágio inicial, um aumento do potencial e, num segundo estágio, a diminuição deste até um valor estacionário.

Outros autores^{36,37,38} também consideram que a polimerização eletroquímica da anilina pode ser separada em dois estágios. No 2º estágio o próprio polímero formado é oxidado em potenciais menores podendo haver incorporação de monômeros não oxidados à cadeia polimérica sendo, portanto, considerada uma reação de polimerização autocatalítica.^{23,38}

Heinze³² aborda exatamente este aspecto e observa que, ao contrário de uma reação de policondensação normal, a reatividade da cadeia depende de sua carga, a qual é uma função do potencial e do grau de polimerização. Desta forma, monômeros e oligômeros próximos ao eletrodo acoplam com tetrâmeros, pentâmeros e hexâmeros com velocidades cada vez menores, levando a uma grande distribuição de massas moleculares e à formação de estruturas irregulares.

Quando se compara a posição dos picos redox, tanto da PANI pura quanto da PANI-NBR, sintetizados em CH_3CN , $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ e CF_3COOH , com a posição dos mesmos para a PANI obtida em $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ou $\text{H}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOH}$,³⁹ observa-se um deslocamento para potenciais mais positivos no solvente orgânico.

De uma maneira geral, a reação de polimerização envolve um ataque de cátions radicais, gerados eletroquimicamente a partir do monômero ou do polímero, a um outro cátion-radical ou a outra molécula neutra. É de se esperar que o produto polimérico resultante deva ser afetado pela nucleofilicidade do solvente, de modo que os solventes mais nucleofílicos competem com o cátion-radical intermediário no acoplamento com o polímero. Desta forma, pode-se dizer que as moléculas de anilina são melhor solvatadas em CH_3CN que em H_2O . Por outro lado, os cátions-radicais são melhor solvatados pela água.

A diferença existente nos potenciais de oxidação da anilina em CH_3CN (de 1,3 a 1,4 V) e em H_2O (1,0 V)³⁹ tem, em acréscimo, o fato da solução orgânica apresentar maior resistência ôhmica à passagem de corrente, levando a oxidação para potenciais mais positivos.

Vários autores relatam que existe uma grande influência da combinação solvente/eletrolito de síntese, nos potenciais redox da PANI.^{37,38,39,40} La Croix e Diaz³⁹ estudaram o efeito do solvente no potencial redox da PANI relacionando-o com a polaridade e a basicidade de diferentes solventes como água, etanol, ácido acético e acetonitrila. Neste trabalho os potenciais de pico da voltametria cíclica da PANI em CH_3CN , $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 0,1M e CF_3COOH 1,0M são compatíveis com nossos resultados.

1.3.2.2) Síntese potencioestática:

1.3.2.2a) Efeito do potencial de síntese

Observa-se que a eletroatividade dos materiais obtidos é influenciada pelos potenciais de síntese. A forma das ondas voltamétricas dos filmes de PANI-NBR sintetizados a 0,6; 0,7; 0,8; 1,0; 1,3 e 1,5 V é mostrada na figura 10 em varreduras de 0 a 1,5 V a 20 mV.s^{-1} . Filmes preparados a 0,6 e 0,7 V mostram os

dois sistemas de picos redox, característicos da poli(anilina), indicados como (1,1') e (2,2') e um terceiro pouco definido (3,3'), localizado entre os dois primeiros. As sínteses a 0,8 e 1,0 V também mostram os dois sistemas (1,1') e (2,2'), mas com menor reversibilidade, ou seja, maior diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico (tabela 1). Por último, as sínteses a 1,3 e 1,5 V mostram que o sistema redox (2,2') coalesce com o sistema (1,1') formando somente um par de picos, anódico e catódico, largo e mal definido.

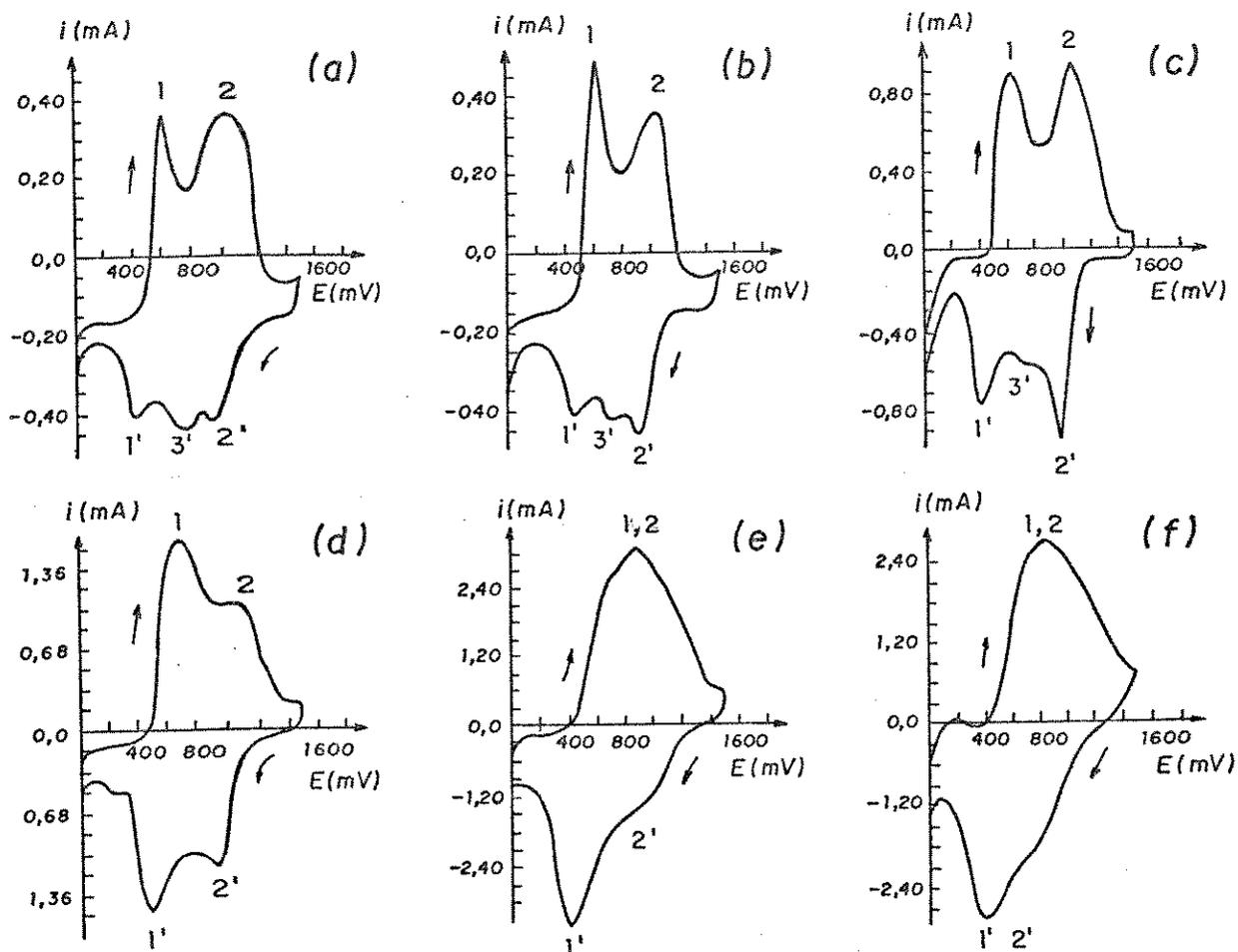


FIG.10

Curvas voltamétricas de filmes de PANI-NBR(BF₄⁻) sintetizados a: (a) 0,6; (b) 0,7; (c) 0,8; (d) 1,0; (e) 1,3; (f) 1,5 V a 20 mV. s⁻¹.

A tabela 1 mostra os valores dos potenciais de pico, das densidades de corrente de pico e das cargas de troca nos processos anódico e catódico. A fusão, o desaparecimento dos picos (figura 10) e a tendência à quase reversibilidade (ΔE_p na tabela 1) podem ser atribuídos a uma mudança estrutural na poli(anilina).

TABELA 1 Valores de potencial de pico, corrente de pico, carga de troca e diferença entre os potenciais anódico e catódico para cada ciclo voltamétrico em filmes de PANI-NBR sintetizados a 0,6; 0,7; 0,8; 1,0; 1,3 e 1,5V

Valores obtidos do sistema (1,1') em VC 0 a 1,5 V a 20 mV.s ⁻¹	Potencial de síntese (V)					
	0,6	0,7	0,8	1,0	1,3	1,5
E _{pa} (V)	0,58	0,60	0,62	0,70	0,86	0,83
E _{pc} (V)	0,45	0,53	0,40	0,49	0,42	0,41
ΔE_p (V)	0,14	0,07	0,22	0,21	0,44	0,43
i _{pa} (mA.cm ⁻²)	0,88	0,97	1,52	2,53	5,45	4,58
i _{pc} (mA.cm ⁻²)	0,35	0,42	1,18	1,82	4,47	3,37
Q _a (mC.cm ⁻²) *	24,0	24,3	44,8	73,3	164	150
Q _c (mC.cm ⁻²) *	18,3	20,0	46,7	78,3	167	152

* valores de carga total obtidos da área sob as curvas voltamétricas da figura 10.

O aumento do potencial de síntese leva a um aumento na velocidade de polimerização podendo ter como consequência a formação de um polímero altamente oxidado

(pernigranilina). A pernigranilina é conhecida por ter propriedades menos condutoras, ou até isolantes, e ser menos estável eletroquimicamente que a emeraldina. A emeraldina apresenta um menor grau de oxidação, com cadeias mais lineares sem ramificações ou reticulações.²⁰

Segundo Genies e Lapkowski^{18,36} um alto potencial de síntese pode levar a um aumento da concentração de cátions-nitrênio, levando a uma grande probabilidade de reações laterais, pois o cátion é muito reativo frente a espécies nucleofílicas presentes no sistema como o solvente, a anilina e a poli(anilina).

Medidas do número de spin em relação ao potencial da poli(anilina)^{18,36,41,42} indicam a presença de radicais livres na região de potenciais entre os dois principais sistemas redox. Os autores mostram que o comportamento frente à medidas de EPR é devido à formação de defeitos na estrutura linear, os quais interrompem a delocalização e recombinação dos pólarons ao longo da cadeia polimérica.

Pode-se observar que a carga envolvida nos processos redox (Tab. 1) aumenta com o aumento do potencial de síntese, mas tende a um valor constante nas sínteses acima de 1,3 V. O aumento da carga está associado a um maior número de sítios eletroativos, formados como consequência do alto grau de oxidação e/ou de uma maior quantidade de poli(anilina) incorporada na matriz pela imposição de condições mais drásticas. A estabilização estaria associada a uma estagnação do crescimento do polímero devido à saturação da borracha nitrílica ou a um elevado número de reticulações, diminuindo a condutividade do material e conseqüentemente seu número de sítios eletroativos. As hipóteses para a estabilização da carga estão associadas ao fato da coloração ser mais intensa na solução de síntese em condições mais drásticas, levando a uma maior solubilização de oligômeros.

Os valores das cargas redox foram obtidos dos primeiros ciclos de voltametria após a síntese. Observa-se

também que os filmes sintetizados em potenciais mais altos apresentam uma diminuição mais acentuada da carga redox, em repetidos ciclos voltamétricos, e portanto, menos estáveis eletroquimicamente.

Wang e cols.⁴⁹ mostraram resultados semelhantes de voltametria cíclica, em síntese potenciostática, em solução aquosa de ácido sulfúrico a 0,65; 0,80; 1,00; 1,20 e 1,40 V. Os autores afirmaram que a eletroatividade da PANI diminui com o aumento do potencial de oxidação da anilina. A carga de síntese foi acompanhada durante o processo de polimerização e mostrou que, num estágio inicial, a carga aumenta com o aumento do potencial de oxidação, mas este comportamento foi invertido após atingir 200 mC. Isto foi atribuído à diminuição da velocidade de polimerização, devido a uma mudança na condutividade, causada pela "destruição" do polímero quando sintetizado em potenciais mais positivos.

Existe, então, um consenso entre diversos autores no que diz respeito à síntese da poli(anilina), de modo a se obter uma alta regularidade morfológica em sínteses a baixos potenciais. Entretanto, a alta regularidade morfológica somente pode ser obtida após a formação da primeira camada de polímero sobre o eletrodo.^{18,22,23,32,36}

1.3.2.2b) Efeito do tempo de polimerização

O tempo de polimerização foi avaliado mantendo o eletrodo de trabalho a 0,7 V durante 1,5; 3,0 e 5,0 horas. Não foram observadas diferenças significativas nos voltamogramas de tais filmes com correntes de pico praticamente iguais (figura 11). Acredita-se que após aproximadamente 1,5 horas o crescimento da poli(anilina) na matriz deva ser muito lento, sendo que grande parte dos oligômeros formados não contribuem para o crescimento das cadeias, solubilizando-se e aumentando a intensidade da coloração. A estagnação do crescimento de PANI na matriz também pode ser justificado como um efeito de saturação

do volume livre na NBR.

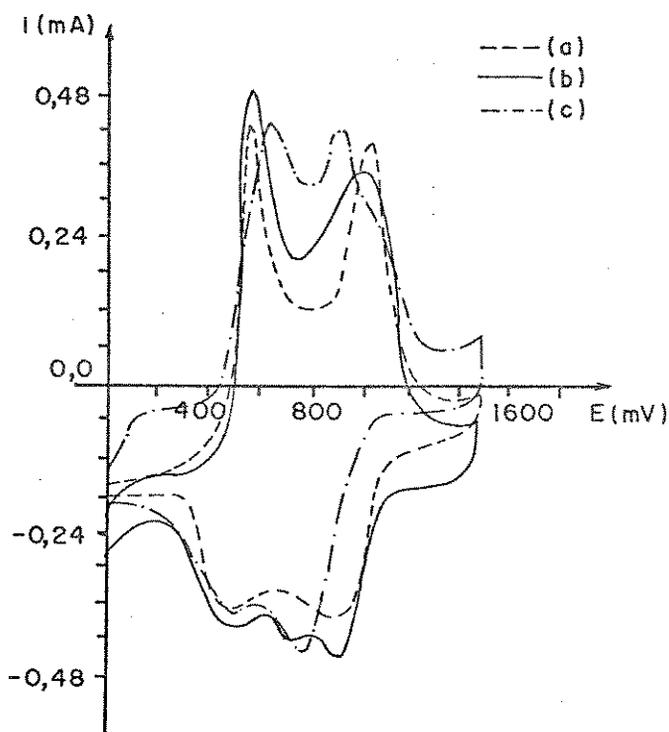


FIG.11 Efeito do tempo de polimerização na síntese do PANI-NBR a 0,7 V: (a) 1,5; (b) 3,0; (c) 5,0 horas.

1.3.2.3) Síntese galvanostática

1.3.2.3a) Influência da densidade de corrente

Filmes de PANI-NBR, sintetizados a uma densidade de carga de $0,5 \text{ C.cm}^{-2}$ e diferentes densidades de corrente aplicadas ao eletrodo de trabalho (0,1; 0,5 e $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$), apresentam as voltametrias cíclicas mostradas na figura 12.

Nestes voltamogramas o segundo sistema de picos redox (2,2') só aparece com maior definição no filme sintetizado a $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ (figura 12b). O filme sintetizado com maior densidade de corrente ($1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ - figura 12c) mostra menor corrente de pico. Os outros dois apresentam valores de corrente de pico aproximadamente iguais, porém, a carga redox, nos três

filmes, diminui com o aumento da corrente imposta na síntese. A saber: 30,4; 22,4 e 6,1 mC.cm^{-2} , na varredura anódica, e 35,0; 26,0 e 10,0 mC.cm^{-2} , na varredura catódica, respectivamente.

O crescimento do polímero, a partir da superfície do eletrodo, tem início com a formação e crescimento de núcleos. Para manter uma carga de 0,5 C.cm^{-2} e aumentar a densidade de corrente, são necessários tempos de síntese mais curtos. Uma alta densidade de corrente provoca um aumento na velocidade de polimerização, não havendo tempo suficiente para uma nucleação uniforme, provocando um crescimento desordenado e maior solubilização de oligômeros. Isto justifica o fato do voltamograma mostrar uma pequena quantidade de material depositado sobre o eletrodo e com baixa eletroatividade (figura 12c). Por outro lado, em uma baixa densidade de corrente (0,1 mA.cm^{-2}), obtém-se uma maior quantidade de PANI na matriz, decorrente do maior tempo de síntese (figura 12a).

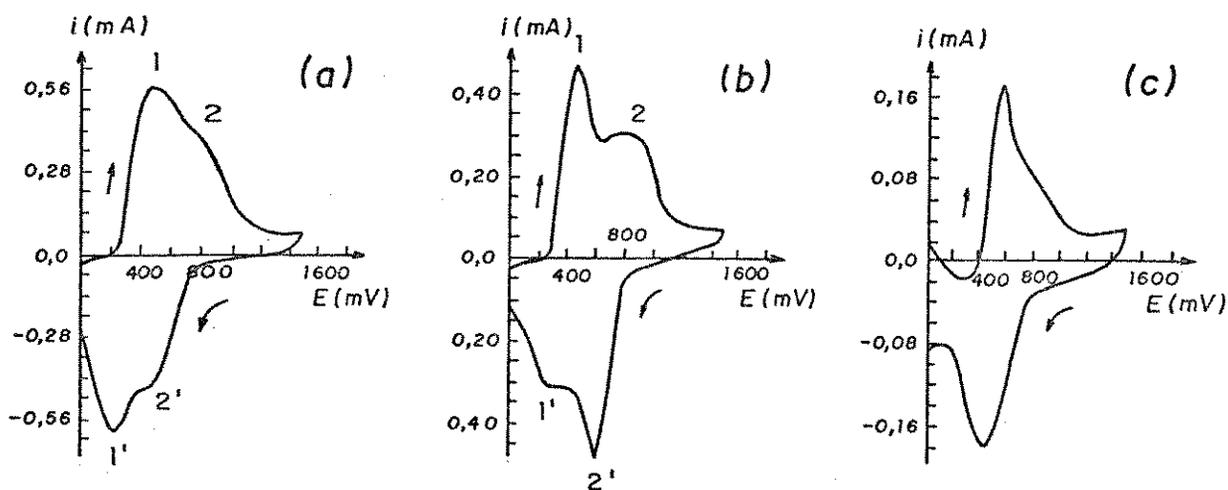


FIG.12 Voltamétricas cíclicas a 10 mV.s^{-1} em filmes de PANI-NBR (BF_4^-) sintetizados a $0,5 \text{ C.cm}^{-2}$ e densidade de corrente de: (a) $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$; (b) $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$; (c) $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Comparando os ciclos voltamétricos da figura 12a e 12b, observa-se que na figura 12a o material apresenta o

segundo pico redox (2,2') menos definido. O primeiro pico redox deste sistema é largo, com uma corrente capacitiva significativa, prejudicando a visualização do segundo pico redox.

A técnica de síntese galvanostática leva à formação de espécies eletroativas numa velocidade constante. Estas espécies podem diferir quimicamente, já que o potencial do eletrodo não é controlado e varia com o tempo e com a razão de concentração das espécies oxidadas e reduzidas formadas na superfície do eletrodo. A síntese potenciostática, por sua vez, leva a uma razão contante de espécies oxidadas e reduzidas, pelo monitoramento do potencial do eletrodo de trabalho através de um eletrodo de referência. Esta pode ser uma razão para explicar as diferenças nos voltamogramas de PANI-NBR obtidos pelas duas técnicas de síntese estudadas.

1.3.2.3b) Influência da densidade de carga

A figura 13 mostra os voltamogramas dos filmes sintetizados a $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ em diferentes densidades de carga ($0,1$; $0,5$ e $2,0 \text{ C.cm}^{-2}$). Observa-se no filme sintetizado com menor densidade de carga ($0,1 \text{ C.cm}^{-2}$) (figura 13a) um voltamograma semelhante àquele sintetizado em alta densidade de corrente (figura 12c), ou seja, pequena corrente de pico e baixa eletroatividade. O comportamento idêntico é devido à mesma razão mencionada no item anterior, ou seja, o curto tempo de polimerização.

Para obter altas densidades de carga (figura 13c), utilizou-se tempos de polimerização 20 vezes mais longos. O voltamograma mostra alta corrente de pico, indicando uma maior quantidade de PANI incorporada, porém, seu comportamento eletroquímico é semelhante ao da FIG. 12a, com o primeiro sistema de picos redox largo e corrente capacitiva relativamente alta, prejudicando o segundo sistema redox. As cargas redox também aumentam com o aumento da carga de síntese, sendo de 2,5;

22,4 e 21,4 mC.cm^{-2} nas varreduras anódicas, e de 5,7; 26,0 e 22,0 mC.cm^{-2} nas varreduras catódicas, respectivamente.

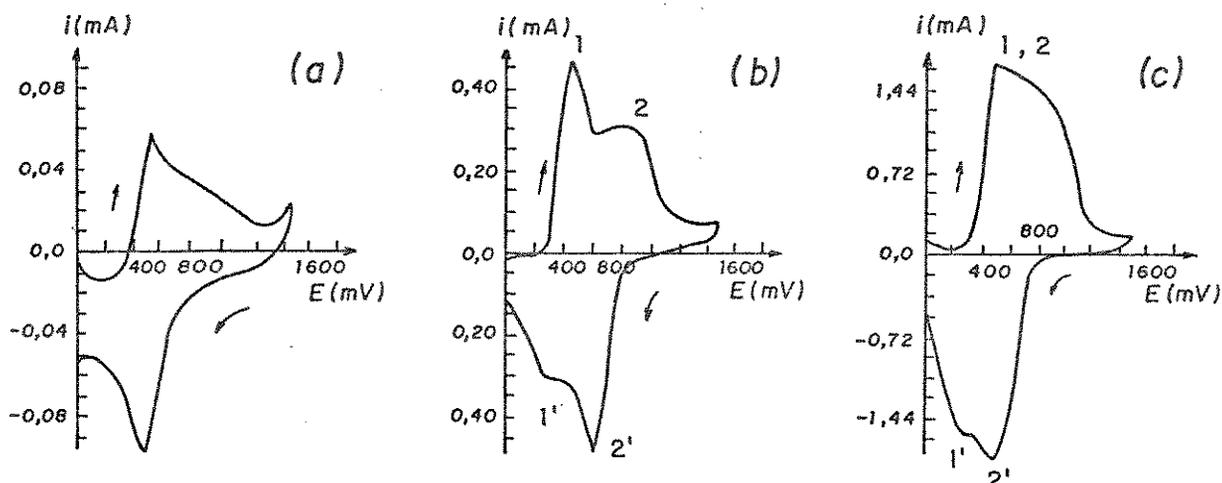


FIG.13 Voltametrias cíclicas a 10 mV.s^{-1} em filmes de PANI-NBR (BF_4^-), sintetizados a $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ e densidades de carga de: (a) $0,1 \text{ C.cm}^{-2}$; (b) $0,5 \text{ C.cm}^{-2}$; (c) $2,0 \text{ C.cm}^{-2}$.

Nas sínteses galvanostáticas existe um compromisso entre a carga e a corrente de síntese. A imposição de uma alta densidade de corrente ou de uma baixa densidade de carga (tempos mais curtos de polimerização), leva a materiais pouco eletroativos com pequena quantidade de PANI incorporada. A imposição de uma baixa densidade de corrente ou de uma alta densidade de carga leva a obtenção de materiais com picos largos e pouco definidos, ou seja, com processos redox lentos e corrente capacitiva elevada. Assim, a síntese galvanostática que resultou em um material com melhores propriedades eletroativas foi aquela com valores intermediários de densidade de corrente e de carga ($0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $0,5 \text{ C.cm}^{-2}$).

1.3.2.3c) Influência do eletrólito

Sínteses galvanostáticas a $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $0,5$

C.cm^{-2} foram efetuadas em diferentes soluções eletrolíticas, de modo que a poli(anilina) cresça dopada com BF_4^- ou com ClO_4^- . Foram utilizados eletrodos com e sem recobrimento de NBR.

A figura 14 (a-d) mostra as voltametrias cíclicas, dos filmes de PANI pura e PANI-NBR (ClO_4^-) e de PANI pura e PANI-NBR (BF_4^-), respectivamente. Comparando a forma dos voltamogramas observa-se que o material com BF_4^- tem maior corrente de pico, apresentando voltamogramas com o primeiro pico redox relativamente largo e mostrando o segundo como um ombro. Os voltamogramas dos filmes com ClO_4^- têm picos mais agudos e bastante definidos.

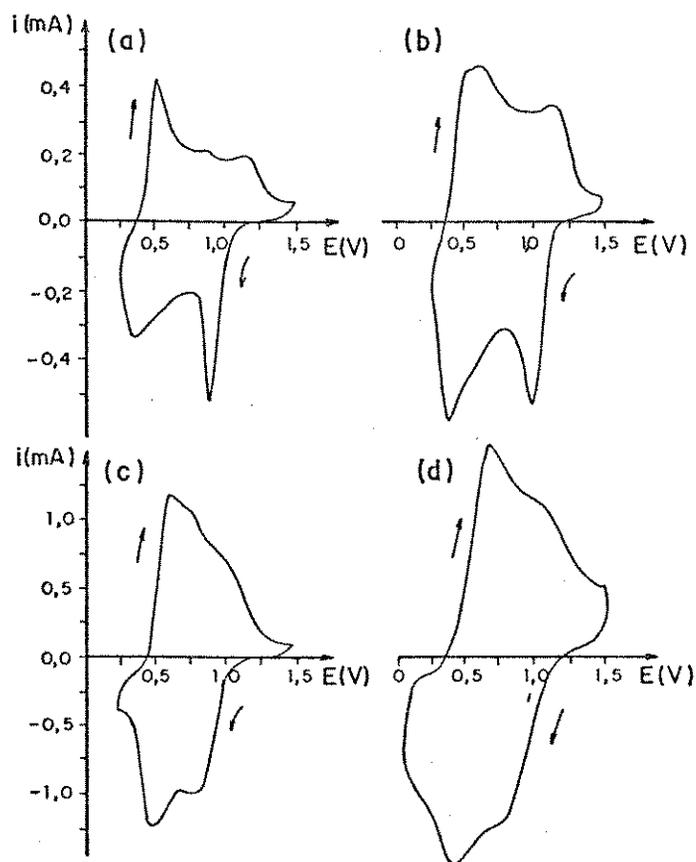


FIG.14 Voltametrias cíclicas a 20 mV.s^{-1} : (a) PANI pura (ClO_4^-); (b) PANI-NBR (ClO_4^-); (c) PANI pura (BF_4^-); (d) PANI-NBR (BF_4^-).

Em geral, quando dois materiais são sintetizados eletroquimicamente em condições idênticas e diferem na voltametria cíclica, os picos mais largos sugerem processos redox mais lentos ou a presença de sítios energeticamente diferentes, podendo-se até observar materiais morfologicamente diferentes. Uma diferença morfológica foi observada, por Microscopia Eletrônica de Varredura, nos eletrodos de PANI pura sintetizada com os diferentes dopantes (seção 2.3.4). Acredita-se que os dois materiais apresentem diferenças na formação dos produtos intermediários. Nos primeiros minutos de síntese, com BF_4^- como dopante, foi observada uma coloração verde dos oligômeros solúveis ao redor do eletrodo de trabalho, enquanto que na síntese com ClO_4^- os oligômeros solúveis eram de coloração azul. No final da síntese, a cor da solução com BF_4^- era verde e com ClO_4^- era verde-azulada. À primeira vista, as espécies intermediárias formadas durante os primeiros minutos de oxidação da anilina devem ser diferentes e podem ter levado ao crescimento da poli(anilina) com características diferentes.

Lapkowski³⁶ observou a variação do espectro visível durante a eletrosíntese da anilina a 1,0 V, em solução aquosa de ácido sulfúrico. No início da oxidação, até 50 ms, o autor observou um crescimento rápido de uma banda de absorção em 425 nm e um crescimento mais lento de outra banda larga, de 530 a 650 nm. Esta última foi atribuída ao crescimento do polímero, mas a primeira, devido ao alto potencial de síntese, pôde ser atribuída à presença do cátion nitrênio, como um produto intermediário. Em experimentos cronovoltabsorciométricos, ou seja, medida da variação da absorção versus tempo, em 425 nm, durante a eletropolimerização da anilina com diferentes ácidos (HCl , HClO_4 e HBF_4), o mesmo autor estudou o efeito do eletrólito na síntese. Observou que em HCl e HClO_4 o produto intermediário (cátion nitrênio) está sempre presente, mas sua concentração diminui durante o processo. Na síntese com HBF_4 , Lapkowski observou a formação do cátion nitrênio somente na fase inicial da polimerização, cuja concentração é proporcionalmente

menor às outras sínteses. Estudos com EPR^{36, 42} mostraram também que existe uma menor concentração de spin nos potenciais entre os principais picos redox da PANI, quando a síntese era efetuada em HBF_4 e um potencial de 0,6 V.

Outros autores relatam a influência do ânion e/ou do ácido utilizado na síntese. Foi observado que a cinética de conversão do monômero é diferenciada quando são utilizados ácidos como: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , HClO_4 , CF_3COOH , FSO_3H , etc. De uma maneira geral, o ácido perclórico promove uma reação de polimerização muito mais lenta na superfície já recoberta com PANI do que na superfície de platina, levando a uma menor velocidade de crescimento. Velocidades de polimerização muito altas levaram a depósitos mais porosos, enquanto que materiais mais compactos foram obtidos com o ânion (ClO_4^-) .^{37, 38, 39, 43}

Pistóia³⁸ mostrou que sínteses em solução aquosa de ácido perclórico levaram a filmes com menor corrente de pico, porém mais estáveis em repetidos ciclos voltamétricos. O autor justifica tal fato afirmando que existe uma correlação entre o deslocamento do primeiro pico redox, para potenciais mais positivos, e uma provável reação de degradação hidrolítica, favorecida pela grande área superficial dos materiais mais porosos.

No nosso trabalho, apesar da síntese e do estudo eletroquímico da PANI/NBR e PANI pura terem sido realizados em solvente não aquoso, observou-se também uma maior estabilidade dos filmes com o íon perclorato, em relação ao número de ciclos voltamétricos, principalmente quando a varredura é levada até 0,9 V (primeiro pico redox). Portanto, estes filmes apresentaram melhores propriedades eletroquímicas que os sintetizados com o íon tetrafluorborato.

Visy e cols.^{44, 45} fizeram um estudo do efeito de ânions (BF_4^-) , (ClO_4^-) e (PF_6^-) no comportamento redox de filmes de PPy e PNMePy [poli(N-metilpirrol)] em acetonitrila anidra. Os autores observam que o PPy dopado com (BF_4^-) tem maior nível de dopagem, com maior carga redox. Porém, estudos

espectroeletróquímicos mostraram uma menor velocidade de troca, ou seja, o $PPy(BF_4^-)$ é uma ordem de grandeza mais lento que o $PPy(ClO_4^-)$ nos processos redox.

As mesmas diferenças relatadas por Visy e cols.^{44,45} são observadas na figura 14 indicando um maior nível de dopagem e processos redox mais lentos para os materiais dopados com (BF_4^-) . Considerando que a poli(anilina) também apresenta ligações N-H é possível que exista uma maior associação do ânion (BF_4^-) com os sítos eletroativos do polímero, consequência de uma maior solvatação pela anilina e oligômeros. Desta forma, teríamos diferenças no ordenamento a curta distância das cadeias em crescimento, levando às diferenças morfológicas observadas experimentalmente na PANI pura (seção 2.3.4 - fig.6).

1.4) CONCLUSÕES

Através de sínteses potenciodinâmicas observou-se o crescimento da poli(anilina) como um pó pouco aderente depositado sobre a superfície da Pt.

Na síntese eletroquímica em matriz isolante o polímero cresce em direção perpendicular ao eletrodo de trabalho e dentro da matriz. Deve-se levar em consideração a polaridade do solvente em relação à matriz, sendo necessário somente entumescê-la e não solubilizá-la. Além da relação entre solvente e matriz isolante, um fator de grande importância para a obtenção destes materiais é a miscibilidade entre os polímeros. A PANI não mostrou afinidade com o PVC, enquanto que com a NBR esta afinidade foi observada com a formação de filmes homogêneos de coloração verde. Observou-se que a eletroatividade da PANI não é influenciada pela matriz de borracha nitrílica, a qual atua como um suporte.

Um estudo das condições de síntese permitiu observar que o polímero tem melhores propriedades eletroativas e

maior ciclabilidade quando a síntese é efetuada em condições brandas, ou seja, em potenciais abaixo de 0,8 V ou densidade de corrente entre 0,1 e 0,5 mA.cm⁻².

A síntese também é influenciada pelo eletrólito utilizado obtendo-se um material mais eletroativo quando sintetizado com (ClO₄⁻) como ânion dopante.

1.4) BIBLIOGRAFIA

- 1 N.G. Billingham e P.D. Calvert; *Advances in Polymer Science Conducting Polymers / Molecular Recognition*; Springer-Verlag (1989) cap.1, pg 1.
- 2 J.R. Waltman e J. Bargon; *Canadian J. Chem.*, 64 (1986) 76.
- 3 M. Inoue, R.E. Navarro e M.B. Inoue; *Synth. Met.*, 30 (1989) 199.
- 4 D. Bloor e A. Monkan; *Synth. Met.*, 21 (1987) 175.
- 5 A. Redondo, E. Ticianelli e S. Gottesfeld; *Synth. Met.*, 29 (1989) E265.
- 6 M. Wicker, G. Popkirov e R.N. Schindler; *Synth. Met.*, 41-43 (1991) 3005.
- 7 M.M. Musiani; *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1665.
- 8 H. Letheby; *J. Chem. Soc.*, 15 (1862) 161.
- 9 F. G. Goppelsroeder; *Compt. Rend.*, 82 (1876) 331 e 1392.
- 10 E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski e C. Tsintavis; *Synth. Met.*, 36 (1990) 139.
- 11 L. Yang, Z. Shan, Y. Liu e Q. Zhang; *Recent Advances in Fast Ion Conducting Materials and Devices* (1990) 283.
- 12 M.A. Rodrigues, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.
- 13 R. Hernandez, A. F. Diaz, R. J. Waltman e J. Bargon; *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 333.
- 14 D.M. Mohilner, R.N. Adams e J. Argersinger; *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3618.
- 15 J. Bacon e R.N. Adams; *J. Am. Chem. Soc.*, 20 (1968) 6596.
- 16 Y.-M. Shim, M.-S. Won e S.-M. Park; *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 539.

- 17 S. Wawzonek e T.W. McIntyre; *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 1350.
- 18 E.M. Genies, M. Lapkowski e J.F. Penneau; *J. Electroanal. Chem.*, 249 (1988) 97.
- 19 J. Heinze, J. Mortensen e K. Hinkelmann; *Synth. Met.*, 21 (1987) 209.
- 20 E.M. Genies, J.F. Penneau, M. Lapkowski e A. Boyle; *J. Electroanal. Chem.*, 269 (1989) 63.
- 21 E.M. Genies e C. Tsintavis; *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1985) 109.
- 22 T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura; *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 293.
- 23 A. Kitani, M. Kaya, J. Yano, K. Yoshikawa e K. Sasaki; *Synth. Met.*, 18 (1987) 341.
- 24 D.E. Stilwell e S.M. Park; *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2254.
- 25 D.D. Perrin, W.L.F. Armarego e D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2^a ed., Pergamon Press, Oxford, 1980.
- 26 V. F. Juliano, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (1990).
- 27 O. Niwa, M. Hikita e T. Tamamura; *Appl. Phys. Lett.*, 46 (1985) 444.
- 28 T.T. Wang, S. Tasaka, R.S. Hutton e P.Y. Lu; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1343.
- 29 O. Niwa, M. Kakuchi e T. Tamamura; *Macromolecules*, 20 (1987) 749.
- 30 M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A.F. Diaz e J. Bargon; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 23 (1985) 1687.
- 31 T. Osaka, K. Naoi, M. Maeda e S. Nakamura; *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 1385.

- 32 J. Heinze, *Electronically Conducting Polymers* em "Topics in Current Chemistry", ed. por E. Steckhan, Springer-Verlag, 152 (1990) pag.1.
- 33 A.F. Diaz e J.A. Longan; *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 111.
- 34 J.W. Schultze e A. Thyssen; *Synth. Met.*, 41-43 (1991) 2825.
- 35 K. Sasaki, M. Kaya, J. Yano, A. Kitani e A. Kunai; *J. Electroanal. Chem.*, 215 (1986) 401.
- 36 M. Lapkowski; *Synth. Met.*, 35 (1990) 169.
- 37 B. Wang, J. Tang e F. Wang; *Synth. Met.*, 18 (1987) 323.
- 38 P. Nunziante e G. Pistoia; *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 223.
- 39 J.-C. La Croix e A.F. Diaz; *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 1457.
- 40 T. Osaka, O. Satoshi, K. Naoi e N. Oyama; *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 306.
- 41 S.H. Glarum e J.H. Marshal; *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 6076.
- 42 M. Lapkowski; *Synth. Met.*, 35 (1990) 183.
- 43 B. Wang, J. Tang e F. Wang; *Synth. Met.*, 13 (1986) 329.
- 44 Cs. Visy, J. Lukkari, T. Pajunen e J. Kankare; *Synth. Met.*, 33 (1989) 289.
- 45 Cs. Visy, J. Lukkari, T. Pajunen e J. Kankare; *Synth. Met.*, 39 (1990) 61.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO POR TÉCNICAS NÃO ELETROQUÍMICAS

2.1) INTRODUÇÃO

Muitos esforços têm sido feitos no sentido de caracterizar os PICs, de modo a obter parâmetros estruturais da cadeia polimérica, esclarecer a inclusão do dopante e relacioná-los com as propriedades elétricas, eletroquímicas e eletrocromáticas. Desta maneira, uma perfeita elucidação da estrutura e das propriedades físicas pode auxiliar na determinação dos mecanismos envolvidos nos processos de síntese, redox e de condução elétrica.

Entretanto, algumas características destes materiais como a insolubilidade, infusibilidade, baixa cristalinidade, etc, permitem somente a utilização de técnicas de caracterização no estado sólido como a espectroscopia de RMN-¹³C, RMN-¹H, IV, Raman, EPR, difração de raios-X, TGA, DSC, MET, MEV, etc.

Tem-se conhecimento de investigações na síntese e nas propriedades eletroquímicas da PANI desde a década 60. Mais recentemente, o interesse tem sido renovado na investigação de mudanças estruturais, durante a oxidação e redução, por técnicas espectroscópicas *in situ* e *ex situ*.

Habib e Maheswari¹ mostraram que a oxidação e redução no filme de PANI, obtido eletroquimicamente em solução aquosa de HCl, está associada com a desprotonação e protonação, respectivamente. Utilizando a técnica de FTIR *in situ* demonstraram que a banda de estiramento N-H, em aproximadamente 2970 cm⁻¹, diminui quando o filme é gradualmente oxidado e aumenta quando reduzido, significando a quebra e regeneração de ligações N-H. Igualmente uma diminuição da banda a 667 cm⁻¹, durante a oxidação, foi atribuída à diminuição das ligações N-H.

Neoh e cols.² fizeram um estudo comparativo das mudanças estruturais na leucoemeraldina e na emeraldina básica (ver capítulo 3, seção 3.1.2) quando dopadas com o íon perclorato. Por espectroscopia IV, observaram que a razão de intensidade das absorções a 1600/1500 aumenta com a dopagem.

Isto significa que ocorre no material um aumento das unidades quinônicas em relação às benzênicas. O aumento do grau de dopagem levou a espectros muito semelhantes aos da poli(anilina) sintetizada com $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sugerindo estruturas semelhantes.

Estudos comparativos entre a PANI básica e a PANI dopada com diferentes dopantes, em termos da estabilidade térmica, têm sido efetuados.^{3,4} Nestes trabalhos a emeraldina básica mostrou-se mais estável (até aproximadamente 400°C) que o sal emeraldina. A estabilidade térmica da emeraldina dopada é dependente do ânion, mostrando a perda do dopante em uma primeira etapa (acima de 200°C) e a decomposição em uma segunda etapa.

MacDiarmid e cols.⁴ estimaram a retenção do nível de dopagem em função da temperatura, assumindo que a eliminação de HCl e SO_3H ocorre antes da PANI se decompor. Assim, a 220°C o nível de dopagem da $\text{PANI}(\text{SO}_3^-)$ permaneceu em 44% enquanto que o da $\text{PANI}(\text{Cl}^-)$ foi de 22%.

Chan e cols.⁵ afirmaram que a temperatura limite para uma aplicação tecnológica da PANI dopada é de cerca 150°C . Kulkarni⁶ sugere que a estabilidade térmica da $\text{PANI}(\text{Cl}^-)$ não é suficiente para a formação de blendas com uma variedade de matrizes termoplásticas, sugerindo a dopagem com ácido tolueno sulfônico, termicamente mais estável.

Tem-se observado, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que, além do efeito dos diferentes eletrólitos utilizados na síntese^{7,8,9}, a morfologia é também muito influenciada pelo método de polimerização^{10,11,12,13} e pela temperatura de síntese.¹¹

Chen e Fang¹³ observaram uma morfologia granular na PANI sintetizada quimicamente e uma morfologia com estruturas fibrilares em uma PANI sintetizada eletroquimicamente. Por outro lado, uma blenda de PANI/PVA sintetizada quimicamente mostra uma superfície granular fina após a extração da porção solúvel de PVA. Uma blenda de PANI/PVA eletroquímica apresenta estruturas

fibrilares na fratura e agregados do polímero condutor na superfície em contato com a solução de síntese, enquanto que a superfície em contato com o eletrodo se mostra lisa.

Muitos polímeros podem apresentar, além de cadeias lineares e ramificadas, uma rede tridimensional. Quando a densidade de reticulação é baixa o polímero mantém as propriedades de maciez e flexibilidade, mas não é possível um fluxo viscoso no estado líquido. Exemplos deste tipo de material são as borrachas reticuladas. O aumento da densidade de reticulação causa uma diminuição da mobilidade das cadeias entre os nós, até que o material torne-se vítreo e quebradiço.

A fragilidade mecânica dos PICs permite compará-los com outros polímeros vítreos ou cristalinos^{14,15}, assim como as blendas e os compósitos envolvendo os PICs podem ter suas propriedades comparáveis com as da respectiva matriz^{16,17,18}.

Um filme esponjoso de poli(anilina) pura obtido por síntese eletroquímica em solução aquosa de HBF_4 ou HClO_4 e após uma desdopagem catódica, apresentou uma elongação à ruptura de 40% e uma tensão de escoamento de $1,8 \text{ kg.cm}^{-1}$.¹⁵ Entretanto, os pesquisadores observaram que ambas, elongação à ruptura e tensão de escoamento diminuem com o aumento da condutividade.¹⁴

2.2) PARTE EXPERIMENTAL

Para os espectros de IV e análise térmica (TGA e DSC) foram sintetizadas $\text{PANI}(\text{BF}_4^-)$ e $\text{PANI-NBR}(\text{BF}_4^-)$ pelo modo potencioestático a 0,7 V (vs Ag/AgCl) em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CF}_3\text{COOH}/(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2$ durante 90 minutos, utilizando-se o equipamento eletroquímico descrito no capítulo 1, seção 1.1. A purificação dos reagentes, a descrição da cela, dos eletrodos utilizados e das soluções também estão descritos no capítulo 1.

Utilizou-se um espectrofotômetro Jasco modelo A202 para os espectros de infravermelho da PANI-NBR(BF_4^-) e da NBR pura. A PANI pura foi analisada sob a forma de pastilha em KBr por um espectrofotômetro com transformada de Fourier Nicolet modelo GoSXB. Todos os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento Du Pont Thermal Analyser 1090B, módulo DSC (modelo 910) e módulo TGA (modelo 951). Curvas termogravimétricas foram obtidas com uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de N_2 , e em uma faixa de temperatura de 20 a 950°C . Termogramas de DSC foram obtidos na mesma velocidade de aquecimento na região de temperaturas de -100 a 350°C .

Para a caracterização morfológica, por MEV, foram efetuadas sínteses de PANI pura, no modo galvanostático a $0,5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $0,5\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ utilizando soluções de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NBF}_4/\text{CF}_3\text{COOH}/(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NH}_2$ e de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NClO}_4/\text{HClO}_4/(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NH}_2$ a fim de se obter poli(anilinas) dopadas com (BF_4^-) e (ClO_4^-), respectivamente. Foram sintetizados filmes de PANI-NBR(BF_4^-) em diferentes densidades de corrente ($1,0$; $0,5$ e $0,1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) com uma carga de $0,5\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ e um volume de $20\text{ }\mu\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}$ de solução de NBR depositada sobre o eletrodo de trabalho. Foram sintetizados filmes de PANI-NBR(ClO_4^-) a $0,5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $0,5\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$ com diferentes volumes de soluções de NBR depositadas sobre o eletrodo (20 e $40\text{ }\mu\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}$). As fraturas destes filmes e de filmes de NBR pura foram obtidas abaixo da T_g dos materiais, após imersão em N_2 líquido. Todas as amostras observadas no microscópio foram metalizadas com ouro.

As micrografias foram obtidas em um equipamento Estereoscan 100 (Cambridge Instruments) com voltagem de aceleração de 25 kV e $70\text{ }\text{Å}$ de resolução.

Ensaio de solubilidade foram realizados em diferentes sistemas de solventes (tabela 2) para a PANI pura e PANI-NBR(BF_4^-), ambas na forma neutra e na forma dopada. A forma

neutra destes materiais foi obtida mantendo-os sob agitação por 5 horas em solução de acetonitrila contendo NH_4OH . Os mesmos sistemas de solventes foram testados para a NBR pura.

Para os ensaios mecânicos obtiveram-se filmes de NBR pura e de $\text{PANI-NBR}(\text{BF}_4^-)$ com dimensões de 10 x 40 mm e espessura média de 0,05 mm. Os filmes de $\text{PANI-NBR}(\text{BF}_4^-)$ foram sintetizados em diferentes condições (0,5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 0,5 $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$; 0,1 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 0,1 $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$).

As amostras foram testadas em uma Máquina Universal de Ensaios EMIC MEM 200, interfaceada a um microcomputador tipo PC/XT para a aquisição e tratamento dos dados. Nos ensaios mecânicos utilizou-se uma cela de carga com capacidade de 20N. Os experimentos foram conduzidos a uma velocidade de deslocamento de 100 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma garra de PVC projetada e construída no Instituto de Química da Unicamp.

2.3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1) Espectroscopia no infravermelho

Foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho a PANI pura e filmes de PANI-NBR e de NBR pura.

A figura 1 mostra o espectro FTIR da $\text{PANI}(\text{BF}_4^-)$. A região entre 4000 e 1700 cm^{-1} mostrou uma longa cauda de absorção. Este comportamento é característico de materiais com caráter condutor, sendo atribuído a uma banda eletrônica muito larga e intensa que atinge a região do IV. Portanto, possíveis absorções nesta região não são observadas, como por exemplo, a relativa ao estiramento N-H.

MacDiarmid e cols.¹⁹ e Wang e cols.²⁰ observaram a cauda de absorção uma banda intensa na região de 1160-1130 cm^{-1} . Esta banda foi explicada pelos primeiros autores como uma banda eletrônica, e pelo segundo grupo de pesquisadores como uma

banda vibracional do nitrogênio na forma quinônica. Os primeiros consideram a banda eletrônica como uma medida do grau de deslocalização de elétrons e característica da PANI condutora. Entretanto, Wang e cols.²⁰ observaram mais uma banda em 1140 cm^{-1} quando a poli(anilina) foi dopada com HCl ou quando reagiu com I_2 . Assim, a banda em 1160 cm^{-1} foi atribuída à estrutura intrínseca do polímero, ou seja, a uma vibração característica da estrutura $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ (Q = anel quinônico). A banda em 1140 cm^{-1} foi atribuída a um modo vibracional da estrutura $\text{B}-\dot{\text{N}}\text{H}=\text{Q}$ ou $\text{B}-\dot{\text{N}}\text{H}-\text{B}$ (B = anel benzênico), devido a existência de cargas positivas no polímero dopado.

Desta forma, na fig. 1, a banda em 1130 cm^{-1} pôde ser atribuída como uma banda do polímero dopado. Ainda nesta banda larga observa-se um pico bastante definido encontrado em 1082 cm^{-1} , que foi atribuído à presença do dopante $(\text{BF}_4^-)^{7,13,21}$.

Outras bandas da figura 1, características da poli(anilina), são atribuídas abaixo:²²

- 1555 e 1485 cm^{-1} - estiramento das ligações $\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}=\text{C}$ de aromáticos, respectivamente;
- 1298 e 1238 cm^{-1} - estiramento das ligações $\text{C}-\text{N}$ de aminas aromáticas;
- 796 cm^{-1} - deformação fora do plano da ligação $\text{C}-\text{H}$ de anel aromático.

Vários autores relatam que os estiramentos $\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}=\text{C}$ são sensíveis ao grau de oxidação do polímero, caracterizando os anéis quinônico e benzênico na estrutura da poli(anilina).^{2,20,23,24,25} Na fig. 1 observa-se que a razão de intensidades das bandas em 1555 e 1485 cm^{-1} é aproximadamente 0,9. Este valor é muito semelhante ao apresentado por Neoh e cols.², cuja razão varia de 0,8, no espectro da poli(anilina) sintetizada com $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para 0,2 no espectro da leucoemeraldina (PANI totalmente reduzida). Isto indica que a poli(anilina) da figura 1 tem estrutura semelhante à poli(emeraldina).

A deformação das ligações $\text{C}-\text{H}$ fora do plano tem

sido usada para identificar o alto grau de ramificações e/ou reticulações na PANI. O polímero sintetizado quimicamente por Inoue e cols.²⁶, na sua forma básica, apresentou uma única banda em 830 cm^{-1} , descrita para anéis benzênicos substituídos nas posições 1,4; o que é uma evidência da formação da poli(*p*-anilina) bastante regular. Entretanto, foram observados acoplamentos dos grupos fenila na posição *meta* durante a oxidação da anilina em meio neutro e básico. Nestes materiais os espectros apresentaram dois picos intensos de absorção na faixa de $850\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ e $780\text{-}760\text{ cm}^{-1}$ e um pico fraco em $930\text{-}920\text{ cm}^{-1}$.²⁷

Analisando sob este aspecto, pode-se referir ao espectro de IV da PANI pura obtida eletroquimicamente (fig. 1) como sendo de um polímero com estrutura tipo sal de emeraldina, resultante do acoplamento dos monômeros na posição *para*.

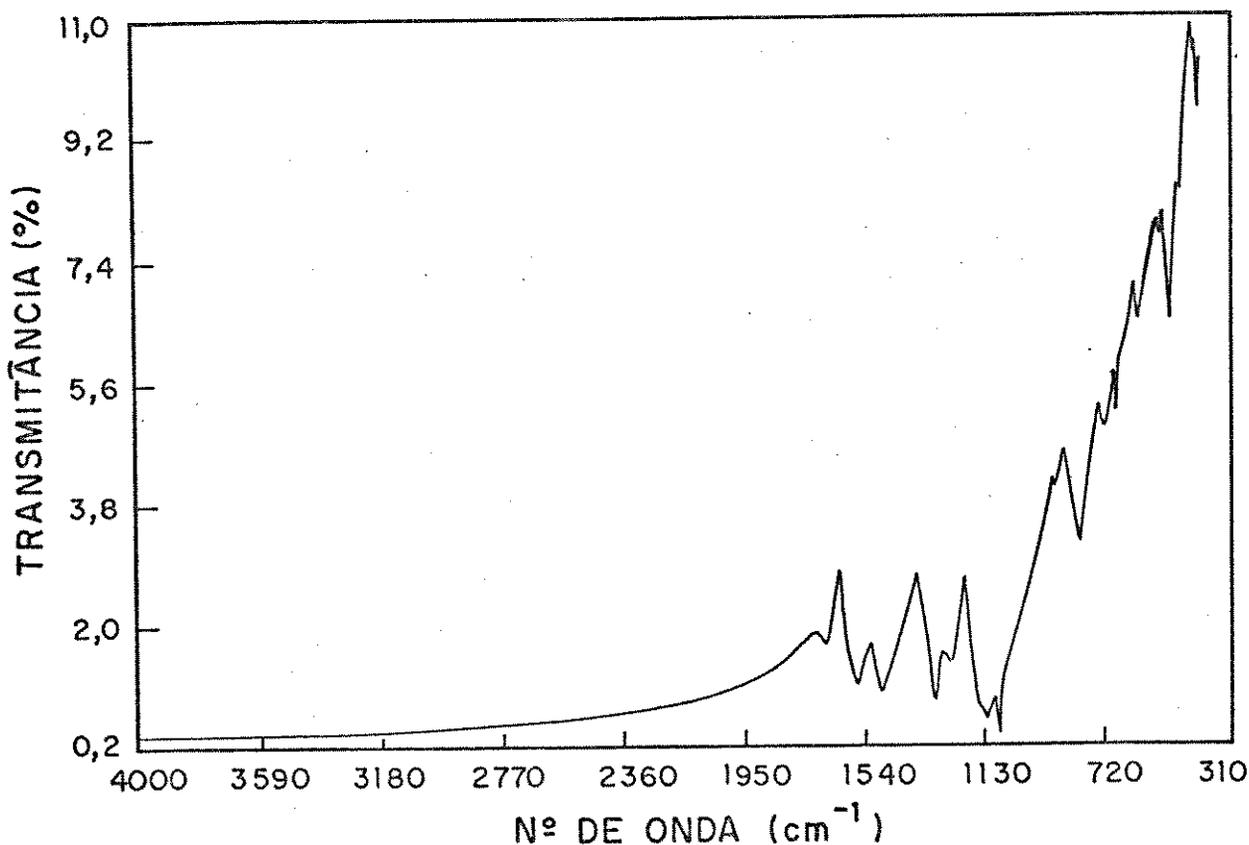


FIG.1

Espectro FTIR da PANI pura (BF_4^-) em pastilha de KBr.

Ainda na figura 1, uma banda fraca situada em 1672 cm^{-1} pode ser causada pelo estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$, resultante da oxidação de anéis aromáticos. O aparecimento desta banda também foi relatado em PANI dopada e a presença de grupos contendo oxigênio foi confirmada por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X.⁷

A figura 2 mostra o espectro da borracha nitrílica pura. As atribuições das bandas de absorção característica dos componentes do copolímero são mostradas na tabela 1.²²

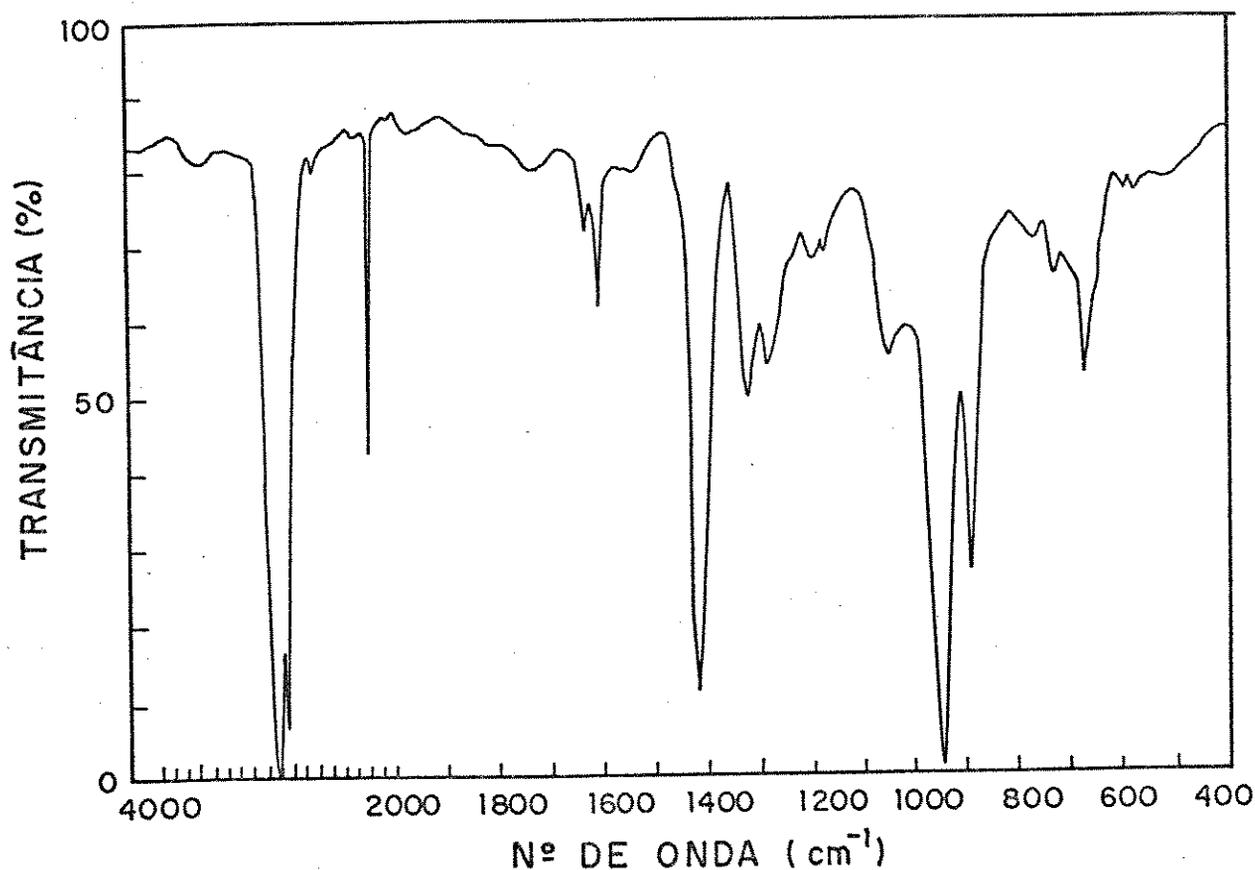


FIG. 2 Espectro IV de um filme de NBR pura.

Tabela 1: Bandas de absorção no IV de um filme para NBR pura.

Nº de onda/cm ⁻¹	Intensidade	Atribuição
3000-2850	F	estir. C-H
2250	F	estir. C≡N
1665	f	estir. C=C
1640	f-m	estir. C=C
1440	F	def. C-H no plano
1350	m	def. C-H no plano
1300	f	def. C-H no plano
965	F	def. C-H fora plano
910	F	def. C-H fora plano

Quando filmes de NBR depositados sobre a Pt são submetidos a um tratamento oxidativo, na presença ou não de ácido, observam-se modificações no espectro de IV. A figura 3 detalha, com espectros parciais de 1900 a 1100 cm⁻¹, o aparecimento de novas bandas decorrentes deste tratamento. O espectro da NBR submetida a uma densidade de corrente de 4 mA.cm⁻², durante 20 minutos, em uma solução de CH₃CN/(C₄H₉)₄NBF₄ (Fig. 3a), mostra uma banda fraca em 1140 cm⁻¹. O espectro da NBR submetida a um potencial de 0,7 V (*versus* Ag/AgCl), durante 1 hora, em solução de CH₃CN/(C₄H₉)₄NBF₄/CF₃COOH (Fig. 3b), mostra duas bandas de intensidade média em 1795 e 1160 cm⁻¹. Estas absorções são atribuídas às ligações C=O e C-O, respectivamente.

Acredita-se que a modificação estrutural na NBR seja favorecida pela presença do ácido. Esta modificação estrutural deve ocorrer preferencialmente na ligação C=C das porções butadieno, uma vez que foi observada, em estudos de fotodegradação e de degradação térmica, uma maior estabilidade das unidades acrilonitrila na borracha.²⁸ Muito provavelmente o tratamento oxidativo/ácido seja o iniciador de um processo de

degradação eletroquímica, com a formação de radicais livres que levariam a uma posterior reticulação ou degradação do material.

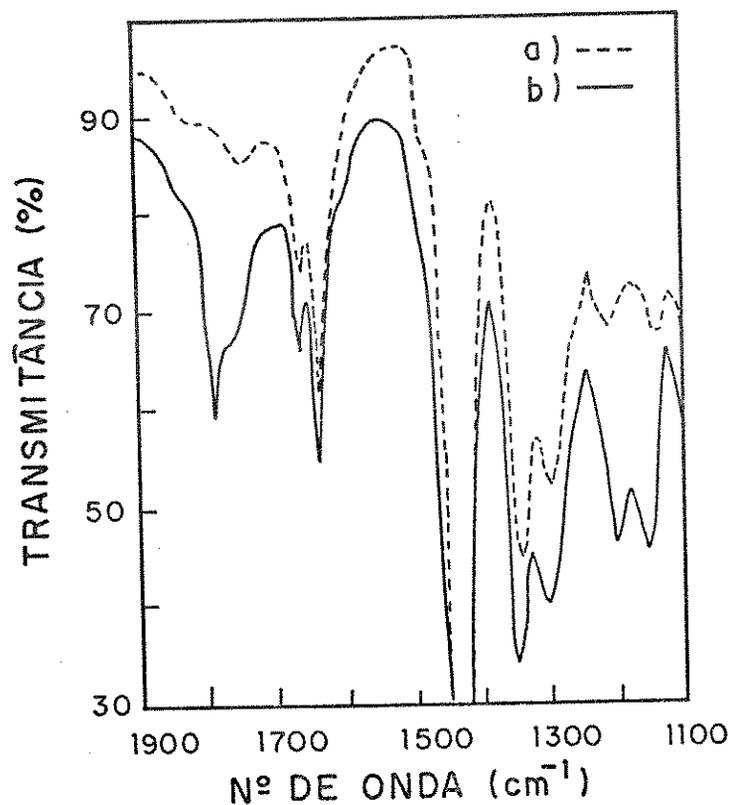


FIG. 3 Espectros parciais IV de filmes de NBR submetidos a diferentes tratamentos: (a) NBR mantida a $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ por 20 minutos em $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$; (b) NBR mantida a 0,7V (vs Ag/AgCl) por 1h em $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CF}_3\text{COOH}$.

A figura 4 mostra o espectro de um filme de PANI-NBR preparado potenciostaticamente a 0,7 V (versus Ag/AgCl). O espectro mostra-se como uma superposição das bandas relativas à NBR e à PANI pura. Além da queda da linha de base, característica da poli(anilina), observa-se as bandas de intensidade média relativas ao estiramento C=C de aromáticos em 1585 cm^{-1} e aos estiramentos de aminas aromáticas C=N (1490 cm^{-1}) e C-N (1140 cm^{-1}). A outra absorção em 1300 cm^{-1} , também relativa ao estiramento C-N, aparece sobreposta à absorção da

NBR.

Entretanto, na figura 4, não se observa banda de absorção semelhante àquela da figura 3b e causada pelo tratamento oxidativo da NBR. No caso da síntese da PANI-NBR a borracha nitrílica estaria igualmente sujeita à aplicação do potencial que levou às modificações estruturais, diferenciando somente pela presença do monômero em solução, o qual é oxidado formando o cátion radicalar, iniciador do processo de polimerização da anilina. Desta forma, acredita-se que ocorra uma enxertia de cadeias de poli(anilina) nas de NBR, as quais são originadas no processo oxidativo/ácido a que está submetida, uma vez que os dois processos são radicalares.

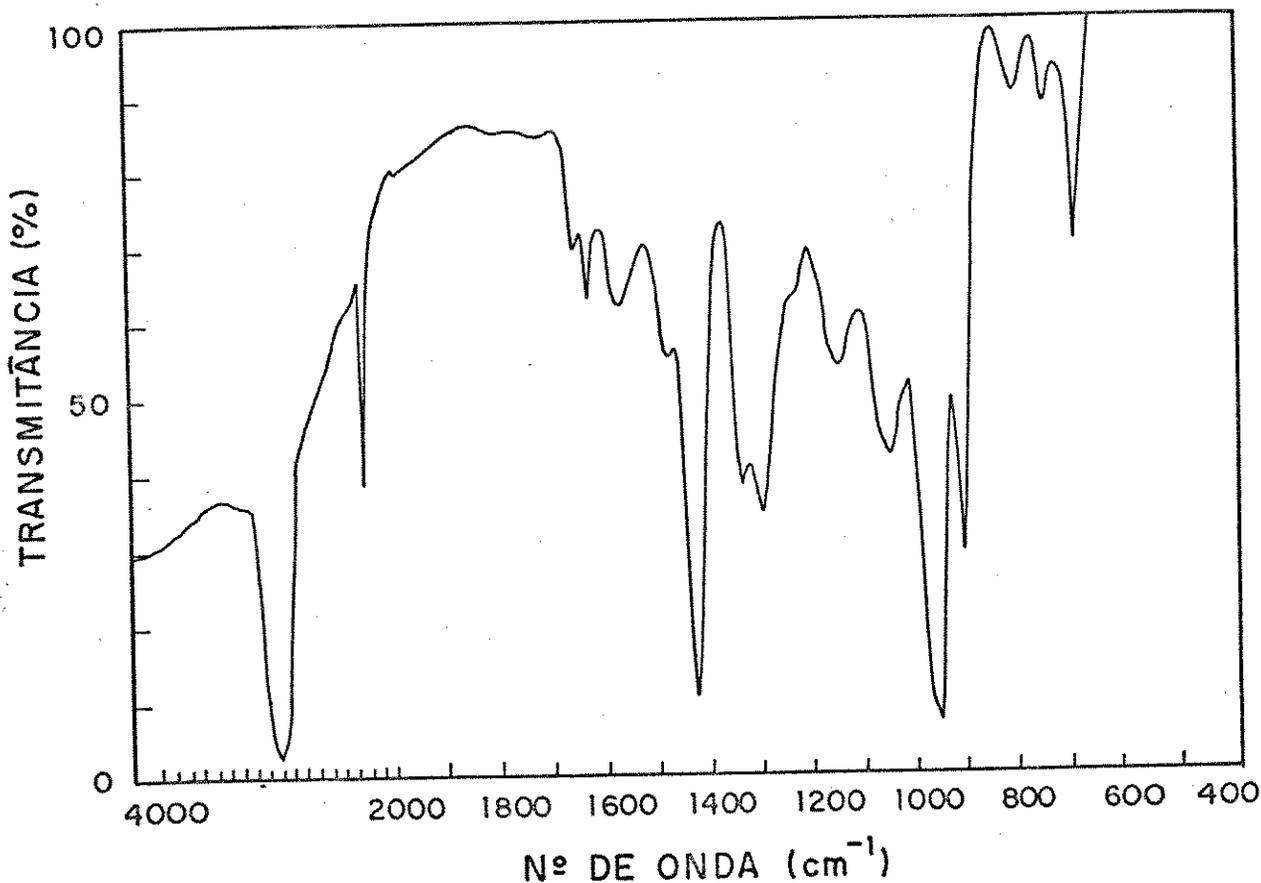


FIG. 4

Espectro IV de um filme de PANI-NBR(BF₄⁻) sintetizado a 0,7V (versus Ag/AgCl) por 1h.

Esta hipótese foi posteriormente confirmada por análise térmica (seção 2.3.2), ensaios de solubilidade (seção 2.3.3), por MEV (seção 2.3.4) e pelos ensaios mecânicos (seção 2.3.5).

2.3.2) Análise Térmica

2.3.2a) Análise Termogravimétrica - TGA

A figura 5 ilustra as curvas de degradação térmica obtidas para a PANI-NBR(BF₄) e seus componentes puros, em uma faixa de 25 a 950°C sob atmosfera de N₂.

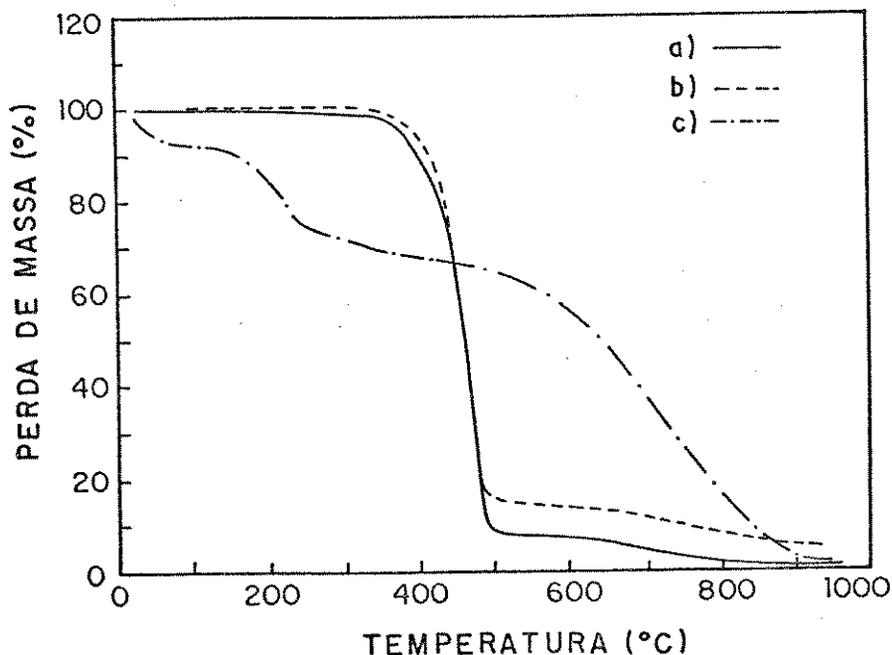


FIG.5 TGA a $10^{\circ}\text{C. min.}^{-1}$ para: (a) NBR pura; (b) PANI-NBR; (c) PANI pura

No caso da borracha nitrílica pura (fig. 5a) observa-se dois processos de perda de massa. O primeiro, bastante rápido e pronunciado, corresponde a decomposição de 90%

da massa total, ocorrendo na faixa de 340 até 500°C. O segundo, de aproximadamente 590 a 850°C ocorre com a decomposição de mais 9% da massa total, permanecendo 1% de resíduo a 950°C.

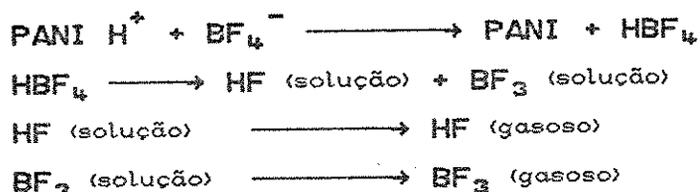
Dias²⁸ atribuiu a estes dois estágios de perda de massa da NBR pura, com teor de 29% de acrilonitrila, à decomposição das unidades butadieno (420°C) e a posterior decomposição das unidades acrilonitrila (562°C).

A poli(anilina) pura (fig. 5c) mostra um termograma bastante diferente com três processos de perda de massa bem definidos:

- o primeiro representa uma perda de 7% da massa total, na faixa de 25°C a 100°C;
- o segundo mostra uma perda de mais 26% da massa total, iniciando em aproximadamente 110°C até 420°C;
- o terceiro inicia de forma lenta a partir de 420°C, mas após 500°C torna-se bastante rápida, com perda de mais 65% da massa total até 900°C, deixando um resíduo de aproximadamente 2%.

Baseado em estudos sobre a estabilidade térmica de polianilinas dopadas^{3,4,5,29,30} pôde-se atribuir as perdas de massa descritas no parágrafo anterior como processos de desidratação e eliminação do solvente residual, desdopagem e fragmentação com decomposição do próprio polímero, respectivamente. Desta forma, a pequena perda de massa em baixas temperaturas é atribuída à saída de moléculas de água (umidade) ou de acetonitrila (solvente), eventualmente presentes no polímero. A perda de massa em temperaturas mais altas é atribuída à perda do dopante (BF_4^-) e posteriormente à própria degradação da PANI desdopada.

Rodrigue e cols.²⁹, baseados em estudos cinéticos da desprotonação, afirmaram que o tratamento térmico na poliemeraldina dopada com HBF_4 remove o dopante, sugerindo quatro possíveis reações de modificação do nível de dopagem:



Neste trabalho os pesquisadores observaram que a perda do dopante é acompanhada por um aumento do conteúdo de anéis com N terciário, ou seja, reticulação entre as cadeias de poli(emeraldina).

Stevenson e cols.³⁰ apresentaram estudos termogravimétricos simultâneos a análises de volatilização térmica a qual associa técnicas analíticas como IV, RMN-¹H e CG-MS, para um sal de emeraldina dopada com HCl. Os autores concluíram que até 230°C ocorre a perda de água e de HCl acompanhada por uma pequena proporção de oligômeros de poli(anilina). A altas temperaturas o polímero estaria sujeito a um complexo processo de cisões de cadeia, fusões de anéis, fragmentações e produção de heterociclos. A temperaturas entre 426 e 740°C a amônia e a anilina constituiriam os produtos principais, e acima de 740°C o acetileno constituiria o produto principal da fragmentação de anéis oxidados ou anéis quinônicos.

A figura 5b ilustra o termograma da PANI-NBR, a qual apresenta um comportamento semelhante ao da NBR pura (fig. 5a).

De uma maneira geral a incorporação de um PIC em uma matriz resulta em um material mais duro e muitas vezes de coloração final escura.^{16,17,31} O aspecto borrachoso do material (seção 2.3.5) e a coloração final do filme (capítulo 1 - seção 1.3.2 - fig. 3) são uma indicação de que a quantidade de PANI na NBR não ultrapassa 10%. Portanto, a semelhança observada nos TGAs da PANI pura e da PANI-NBR é atribuída a grande quantidade de borracha em relação a polianilina. Por esta razão não é observada a perda de massa relativa a saída do dopante, uma vez que este representa aproximadamente 25% da massa da PANI pura (fig. 5c) e representará no máximo 2,5% da massa da PANI-NBR.

Entretanto, uma análise mais detalhada das figuras 5a e 5b indicam uma provável enxertia da PANI nas cadeias de NBR.

A figura 5b mostra, na faixa de 360 a 500°C, uma rápida perda de massa compreendendo 85% da massa total. Porém, esta rápida perda de massa é deslocada de aproximadamente +15°C em relação a NBR pura (figura 5a), podendo ser atribuída a uma maior energia necessária para romper prováveis reticulações entre as cadeias. A maior quantidade de resíduo (5%) confirma a afirmação acima, sendo que de uma maneira geral observa-se um maior teor carbonífero em materiais reticulados.³² Na faixa de temperaturas entre 640 e 950°C ocorre uma segunda perda de massa, correspondendo a perda de mais 10% da massa total com um deslocamento de aproximadamente +50°C. Esta temperatura (640°C) coincide com a temperatura de maior velocidade de decomposição da PANI pura, ou seja, maior inclinação no termograma 5c. Desta forma, atribuí-se a primeira perda de massa na PANI-NBR à decomposição das unidades butadieno não enxertadas e das unidades butadieno no copolímero *graft*. Atribuí-se a segunda perda de massa à decomposição de unidades acrilonitrila e de poli(anilina) enxertada ou não na matriz.

2.3.2b) Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC

A figura 6 mostra termogramas obtidos a baixas temperaturas (-100 a 40 °C) para amostras de NBR pura (figura 6a); PANI pura (figura 6b) e PANI-NBR (figura 6c).

Na figura 6a observa-se duas transições endotérmicas que podem ser atribuídas às transições vítreas do copolímero butadieno-acrilonitrila. A T_g a -74 °C é atribuída a unidades com maior mobilidade (unidades butadieno) enquanto que a T_g que ocorre a temperatura mais alta (-25 °C) está relacionada com as unidades mais rígidas (acrilonitrila).

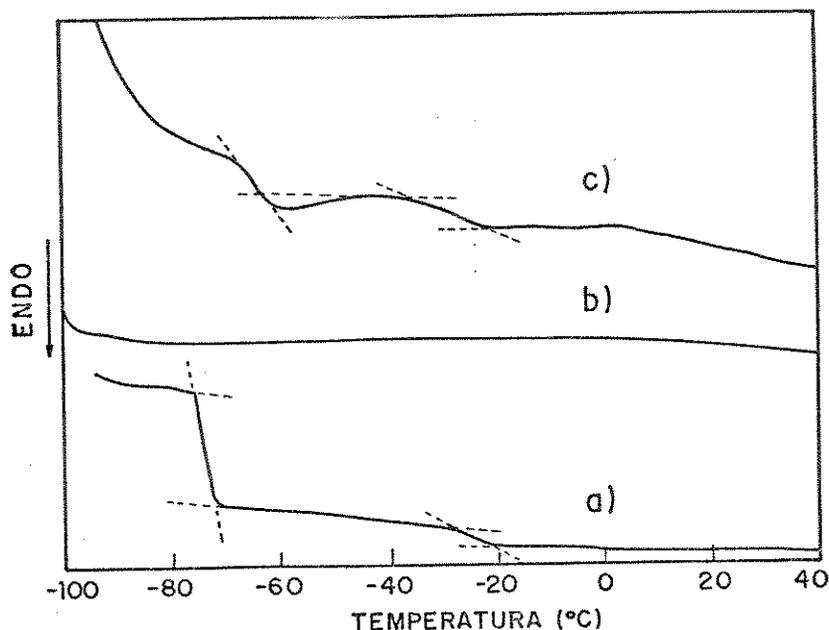


FIG.6 DSC de -100 a 40°C a $10^{\circ}\text{C. min.}^{-1}$ para: (a) NBR; (b) PANI; (c) PANI-NBR.

Existem controvérsias a respeito da T_g da NBR. Chander e Collins³³ mostraram que o copolímero contendo mais de 39% de acrilonitrila apresenta somente uma T_g , enquanto que aquele com menos de 36% apresenta duas T_g s. Para o copolímero contendo 29,3% de acrilonitrila os valores das T_g s encontradas por DTA foram de -54 e -30°C . Entretanto, Hofmann³⁴ descreveu somente uma T_g a -22°C para a borracha com o mesmo teor de acrilonitrila.

No caso da NBR utilizada neste trabalho não se tem as especificações do fabricante, ou seja, a origem ou a composição exata do copolímero é desconhecida, podendo até ser composta de uma mistura de borrachas com diferentes teores e resultando em um teor médio de 29% de acrilonitrila. Portanto, a diferença das T_g s relatadas na literatura pode estar relacionada com a exata composição do copolímero ou com a técnica utilizada para efetuar a medida.

Na figura 6b, relacionada com a PANI pura, não se

observa nenhuma transição nesta faixa de temperaturas.

Na figura 6c (PANI-NBR) as duas transições vítreas são novamente observadas. A T_g das unidades acrilonitrila não é influenciada pela incorporação da PANI na matriz, aparecendo em temperatura muito próxima da T_g equivalente na NBR (-27°C). Por outro lado, a T_g das unidades butadieno é observada em uma temperatura superior (-64°C). Esta diferença pode estar relacionada com a diminuição da mobilidade das cadeias causada pela enxertia da PANI nas unidades butadieno da matriz.

A figura 7 mostra a varredura em altas temperaturas (40 a 350°C) para os três materiais.

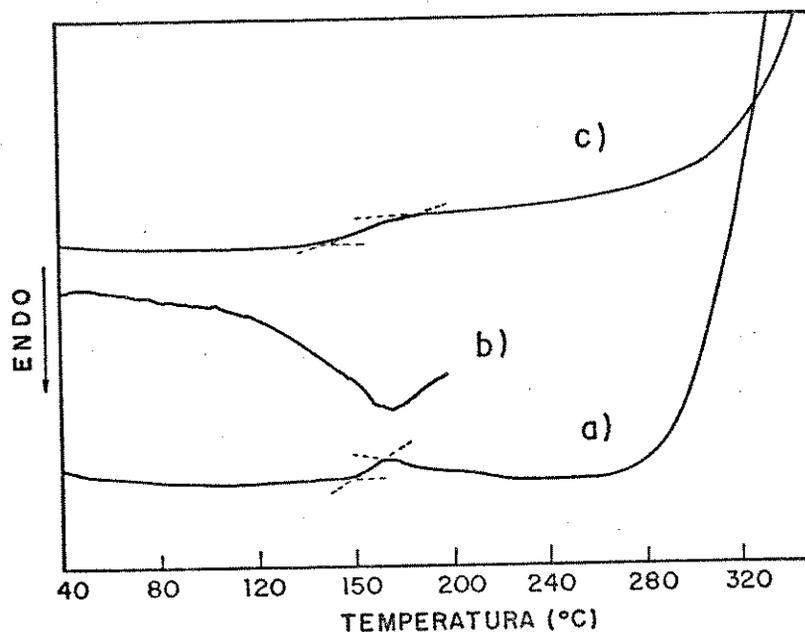


FIG.7 DSC de 40 a 350°C a $10^\circ\text{C. min.}^{-1}$ para: (a) NBR; (b) PANI; (c) PANI-NBR.

A NBR pura (figura 7a) apresenta uma transição exotérmica a aproximadamente 164°C . A literatura relata regiões de relaxação em temperaturas entre a T_g e a T_m (temperatura de fusão) de polímeros amorfos ou parcialmente cristalinos. Boyer⁹⁵

sugeriu que estas transições podem ser de quatro tipos genéricos:

- i- transições de primeira ordem envolvendo uma modificação da fase cristalina em polímeros cristalizáveis;
- ii- transições amorfas entre uma estrutura líquida e outra;
- iii- interações entre regiões amorfas e cristalinas;
- iiii- fenômeno de pré-fusão.

Entretanto, com base somente nas análises do DSC não se pode atribuir com segurança esta transição exotérmica, sendo necessário um estudo mais detalhado do fenômeno. Outra transição exotérmica que se inicia em aproximadamente 350 °C, está relacionada com a decomposição das unidades butadieno, como pôde ser observado no TGA (figura 5a).

Na PANI pura (figura 7b) a varredura foi efetuada somente até 200 °C, onde se observa o início de um processo exotérmico indicando a desdopagem do polímero conforme a análise do TGA (figura 5b).

A figura 7c mostra a varredura da PANI-NBR que apresenta a mesma transição exotérmica da NBR pura em aproximadamente 162 °C. O outro processo exotérmico, relacionado com a decomposição das unidades butadieno também pode ser visualizado.

2.3.3) Ensaio de solubilidade

Um fato bastante conhecido é a alta solubilidade da borracha nitrílica em CHCl_3 e a insolubilidade da poli(anilina) em solventes comuns. Por outro lado, encontra-se na literatura relatos da solubilidade da PANI em solução de piridina e DMF, conferindo a solução uma coloração azul escura.³⁶

Genies e cols.³⁷ relataram uma pequena dissolução do polímero em DMF, possibilitando avaliar a massa molecular média da fração solúvel por cromatografia de permeação em gel. Tal fração resultou em uma massa molecular média de

aproximadamente 80000.

Rodrigues³⁸ encontrou uma fração solúvel em THF para a poli(anilina) obtida quimicamente e desprotonada em solução aquosa de NH_4OH . A massa molecular média (650), obtida por osmometria de pressão de vapor, resultou em oligômeros de 8 unidades monoméricas.

Li e cols.³⁹ observaram a solubilidade da poli(anilina) obtida quimicamente com ácidos protônicos de alto peso molecular ou na forma de um copolímero *graft* com poli(aminoestireno). A poli(anilina) protonada e sintetizada com os ácidos de alto peso molecular mostrou-se muito solúvel em DMF e DMSO e levemente solúvel em benzeno, clorofórmio e metanol. Entretanto, o copolímero *graft* de PANI dopado com Cl^- , mostrou-se levemente solúvel somente em DMF e DMSO, enquanto que o polímero desdopado com NH_4OH foi solúvel nestes solventes. Os autores sugerem que a solubilidade dos materiais é devido a pequena interação intercadeias relacionada com o grande tamanho e com a solvatação do contra-íon ou do poli(estireno).

Foram realizados ensaios de solubilidade na PANI-NBR e nos seus componentes puros, em diversos sistemas de solventes, cujos resultados estão sumarizados nas tabelas 2-4:

TABELA 2: Solubilidade da NBR pura, em diversos sistemas de solventes:

solvente	NBR pura (filme transparente)
CHCl_3	solúvel
CHCl_3/THF (1:1)	solúvel
CHCl_3/DMF (1:1)	solúvel
$\text{CHCl}_3/\text{DMSO}$ (1:1)	solúvel
THF	solúvel
DMF	pouco solúvel (solução turva)
DMSO	insolúvel (o filme encharca)

A tabela 2 mostra que o filme de NBR é solúvel em quase todos os solventes testados, porém o filme turva a solução de DMF e somente encharca em uma solução de DMSO.

TABELA 3: Solubilidade da PANI pura, em diversos sistemas de solventes; (P=protonada e N=neutra).

solvente	PANIBF ₄ ⁻ pó preto	
	P (pó preto)	N (pó preto)
CHCl ₃	insolúvel	muito pouco sol. * (sol. azul clara)
CHCl ₃ /THF (1:1)	insolúvel	muito pouco sol. * (sol. azul clara)
CHCl ₃ /DMF (1:1)	pouco solúvel (sol. azul)	pouco solúvel (sol. azul)
CHCl ₃ /DMSO (1:1)	pouco solúvel (sol. azul)	pouco solúvel (sol. azul)
THF	insolúvel	muito pouco sol. * (sol. azul clara)
DMF	solub. parcial (sol. azul escura)	solub. parcial (sol. azul escura)
DMSO	solub. parcial (sol. azul escura)	solub. parcial (sol. azul escura)

* provavelmente dissolvem somente os oligômeros de baixa massa molecular.

A PANI pura (tabela 3), protonada ou neutra, colore fortemente de azul a solução de DMF e DMSO enquanto que em THF e CHCl₃ a solubilidade é mínima, colorindo as soluções de azul claro somente quando o polímero está neutro. Quando a solução de ensaio é uma mistura (1:1) do melhor e do pior solvente testado, observa-se que a solução torna-se levemente

colorida.

Portanto, dos solventes testados, o pior para a NBR é o DMSO e para a PANI é o CHCl_3 e o THF, porém a solubilidade da PANI pura aumenta quando ela é neutra.

TABELA 4 Solubilidade da PANI-NBR(BF_4^-) em diversos sistemas de solventes; (P=protonada e N=neutra).

solvente	PANI-NBR(BF_4^-) (filme verde)	
	P (filme verde)	N (filme azul)
CHCl_3	insolúvel/encharca (filme verde)	insolúvel/encharca (filme verde)
CHCl_3/THF (1:1)	insolúvel/encharca (filme verde)	insolúvel/encharca (filme verde)
CHCl_3/DMF (1:1)	insolúvel/encharca (filme verde)	insolúvel/encharca (filme verde)
$\text{CHCl}_3/\text{DMSO}$ (1:1)	insolúvel/encharca (filme verde)	insolúvel/encharca (filme verde)
THF	insolúvel/encharca (filme azul)	insolúvel/encharca (filme azul)
DMF	insolúvel/encharca (filme azul)	insolúvel/encharca (filme azul)
DMSO	insolúvel/não ench. (filme azul)	insolúvel/não ench. (filme azul)

Os filmes de PANI-NBR (tabela 4), originalmente verdes (protonados) tornam-se azuis em THF, DMF e DMSO, assim como os filmes originalmente azuis (neutros) tornam-se verdes em soluções contendo CHCl_3 . Os solventes DMF, DMSO e THF são conhecidos por sua característica de serem muito solvatantes, capturando os cátions através dos átomos de oxigênio com densidade de carga negativa. A mudança de coloração dos filmes

nas diferentes soluções (tabela 4) pode estar relacionada com a capacidade solvatante destes solventes (solvatocromismo), podendo neutralizar o efeito do próton no material.

A mudança de coloração da poli(anilina) verde para a poli(anilina) azul, influenciada pelo pH do meio, é descrita como uma modificação da estrutura eletrônica do polímero condutor. O aumento do pH do meio provoca uma desprotonação do átomo de nitrogênio, que atua como ponte entre os anéis fenila, destruindo a conjugação de elétrons π e consequentemente a condutividade do material.⁹

Jiang e Dong⁴⁰ estudaram as reações cromáticas da poli(anilina) tratada com base e solubilizada em DMSO. Estudos de espectroscopia UV-Vis revelaram que a PANI solúvel em solução de pH<3 (cor verde) apresenta uma absorção característica em 830 nm, a qual diminui quando o pH da solução aumenta. Em soluções básicas (cor azul) o espectro mostrou a diminuição da banda em 830 nm e o aparecimento de uma banda em 620 nm, relacionada com a estrutura que perde prótons das cadeias.

Nos ensaios de solubilidade dos filmes de PANI-NBR (tabela 4) observa-se que todos os filmes encharcam, aumentando de duas a três vezes o seu tamanho original, mas nenhum dos componentes solubiliza. O fato de não haver solubilização dos filmes de PANI-NBR tanto no melhor solvente para a borracha (CHCl_3) quanto no melhor solvente para a PANI (DMF) e nem mesmo na solução 1:1 CHCl_3 /DMF, mostra que existe uma forte interação entre as cadeias dos dois polímeros. Portanto, os ensaios de solubilidade indiretamente evidenciam que esta interação não é somente física, indicando a ocorrência de ligação química entre os polímeros. Estes resultados corroboram a hipótese de copolimerização do tipo *graft*.

2.3.4) Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica muito utilizada na investigação morfológica dos PICs.

A combinação eletrólito/ácido utilizada na síntese da PANI é um fator de grande modificação da morfologia do polímero. Isto foi demonstrado nas micrografias da superfície da PANI sintetizada a $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $0,5 \text{ C.cm}^{-2}$ em solução de acetonitrila (FIG. 8). A figura 8a mostra a PANI pura sintetizada em $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CF}_3\text{COOH}$ com uma morfologia globular, enquanto que a figura 8b mostra a PANI pura sintetizada em $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4/\text{HClO}_4$ com uma morfologia de fibras crescidas sobre uma camada compacta e fina de polímero.

a

b

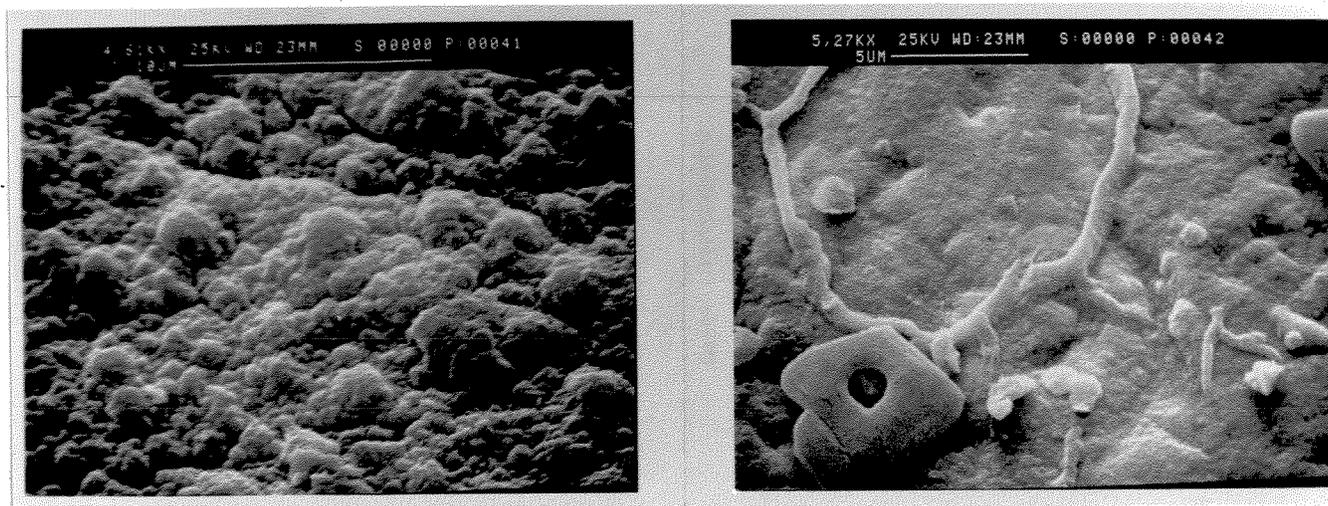


FIG.8 Micrografias da superfície de: (a) $\text{PANI}(\text{BF}_4^-)$ e (b) $\text{PANI}(\text{ClO}_4^-)$. A barra no alto das fotos representa 10 e 5 μm , respectivamente.

Por outro lado, a superfície da PANI-NBR (FIG. 9), sintetizada nas mesmas condições e com BF_4^- como dopante, mostra-se muito semelhante à NBR pura. A figura 9b

mostra a superfície voltada para a solução de síntese com depressões e buracos provavelmente provocados por uma evaporação muito rápida do tolueno (solvente da NBR) na formação do filme sobre a Pt, ou em uma evaporação rápida da acetonitrila após a síntese da PANI. Algumas estruturas são observadas sobre a superfície e são atribuídas a cristalização do eletrólito após a evaporação da acetonitrila. A figura 9a mostra a superfície voltada para o eletrodo muito lisa e homogênea.

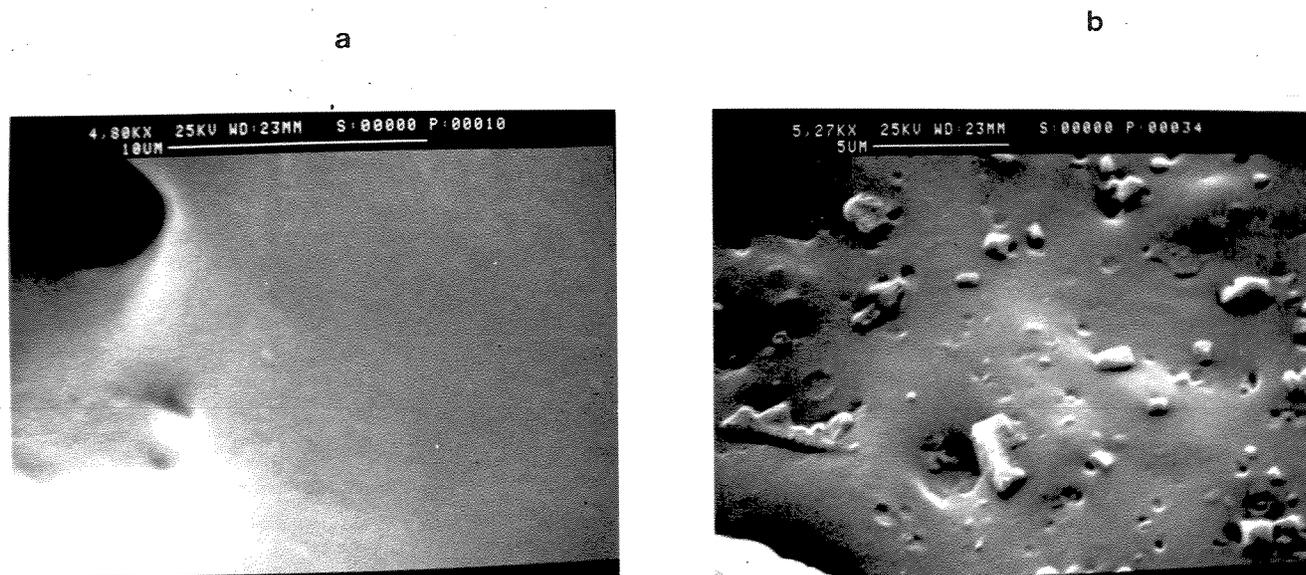


FIG.9 Micrografias da superfície do filme de PANI-NBR(BF₄⁻) (a) superfície voltada para o eletrodo; (b) superfície voltada para a solução eletrolítica. A barra no alto das fotos representa 10 e 5 μm , respectivamente.

Se compararmos as micrografias da seção de corte (fratura) de um filme de NBR pura (FIG. 10) e de um filme de PANI-NBR (FIG. 11) observa-se que não há segregação de fase na PANI-NBR, não sendo possível mostrar os diferentes domínios nas ampliações apresentadas.

As fraturas de amostras preparadas com diferentes densidades de corrente (0,1; 0,5 e 1,0 mA.cm^{-2}) mantendo a

espessura de NBR ($20 \mu\text{l.cm}^{-2}$ de solução de NBR) e a densidade de carga ($0,5 \text{ C.cm}^{-2}$) estão mostradas na figura 11. As três amostras não apresentam segregação de fase, entretanto seu aspecto é diferenciado, podendo ser uma consequência da diferente densidade de corrente utilizada na síntese. A síntese a $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ (figura 11a) mostra uma fratura bastante lisa e homogênea, muito semelhante à NBR pura (figura 10). O aumento da densidade de corrente gera uma maior concentração de iniciadores da polimerização (cátions radicais), modificando a morfologia do produto e conseqüentemente seu aspecto morfológico. Diferenças nas propriedades mecânicas também foram observadas em ensaios mecânicos nos filmes sintetizados com $0,1$ e $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ (seção 2.3.5).

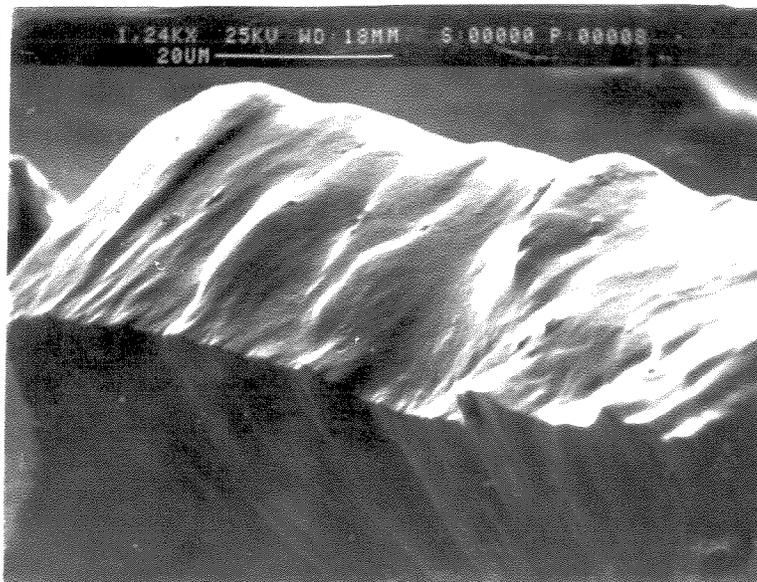


FIG.10 Microscopia da fratura de um filme de NBR. A barra no alto da foto representa $20 \mu\text{m}$.

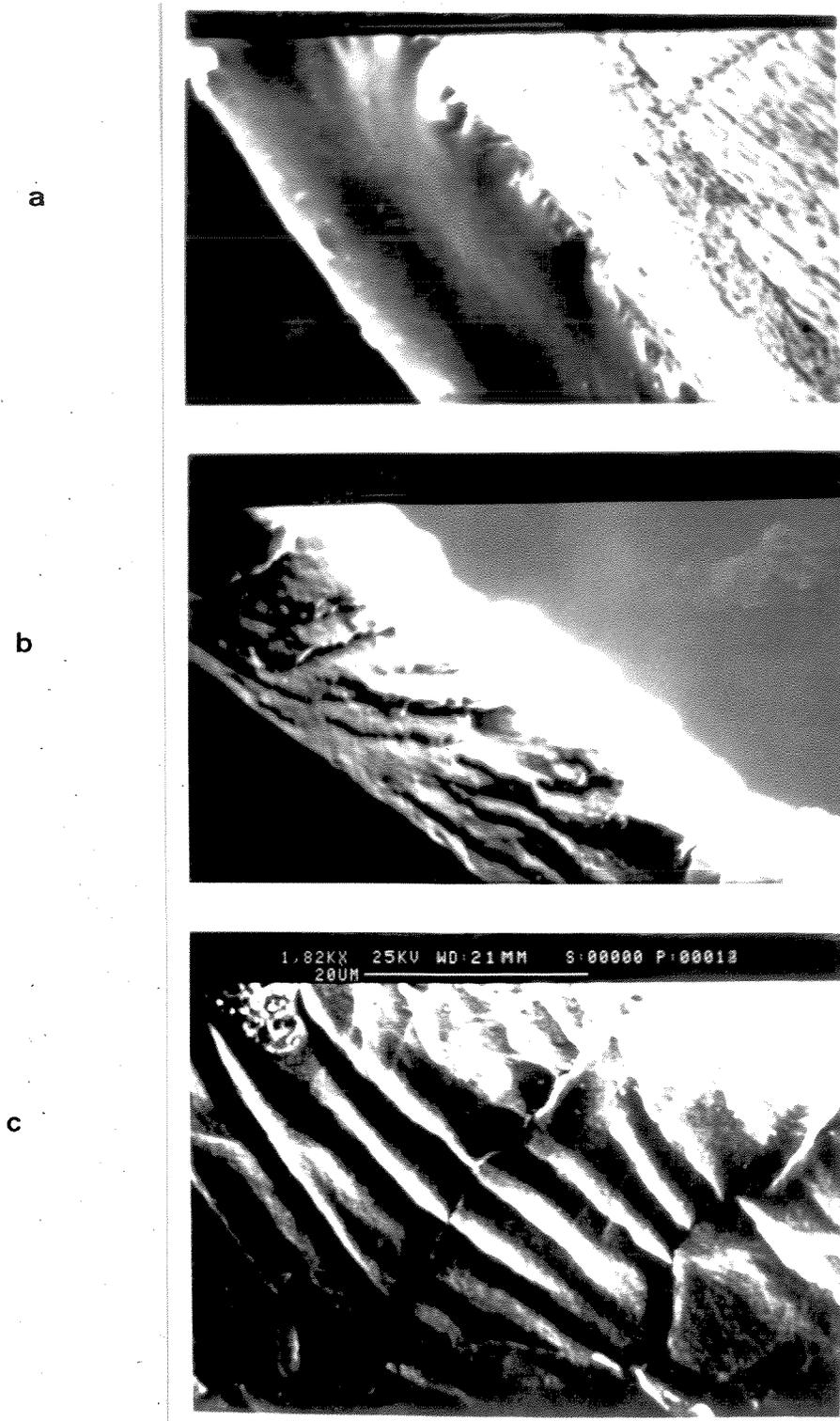


FIG. 11 Micrografias da fratura de filmes de PANI-NBR sintetizados em: (a) $0,1 \text{ mA. cm}^{-2}$; (b) $0,5 \text{ mA. cm}^{-2}$ e (c) $1,0 \text{ mA. cm}^{-2}$. A barra no alto das fotos representa $20 \mu\text{m}$.

As micrografias mostradas por Zoppi³¹ em filmes compósitos de P3MeT/NBR diferem muito das apresentadas neste trabalho. O aspecto mais importante verificado por este autor é uma nítida segregação de fase na fratura do material, podendo-se observar uma região próxima ao eletrodo de trabalho com aglomerados de partículas esféricas semelhante ao P3MeT puro. Em direção à região próxima a solução eletrolítica nota-se uma dispersão das partículas com uma região bastante lisa e homogênea, muito semelhante a NBR pura.

Em diversos filmes compósitos^{13,31,41,42} foram observadas diferenças na condutividade das duas superfícies e uma decrescente concentração do polímero condutor ao longo da espessura do material.

Chen e Fang¹³ relatam uma região, na espessura de um filme de PANI/PVA, constituída de cadeias de poli(anilina) enxertadas na matriz e observam que em tempos longos de polimerização a distribuição de PANI no filme deve tornar-se uniforme.

O fato de não se observar segregação de fase na fratura de PANI-NBR pode estar relacionado com dois fatores. Um deles seria a formação de uma blenda ou de um copolímero de enxertia miscíveis, e o outro seria o pequeno tamanho dos domínios a ponto de não serem observados nestas ampliações.

Neste trabalho a técnica de MEV também foi utilizada para a determinação da espessura do material, relacionando a quantidade de solução de NBR depositada sobre o eletrodo com a espessura do filme de PANI-NBR (figura 12). A deposição de $20 \mu\text{l.cm}^{-2}$ da solução de NBR resultou em um filme de $12 \mu\text{m}$ de espessura (FIG. 12b), enquanto que a figura 12a mostra a mesma proporção: $40 \mu\text{l.cm}^{-2}$ de solução de NBR com uma espessura de $24 \mu\text{m}$.

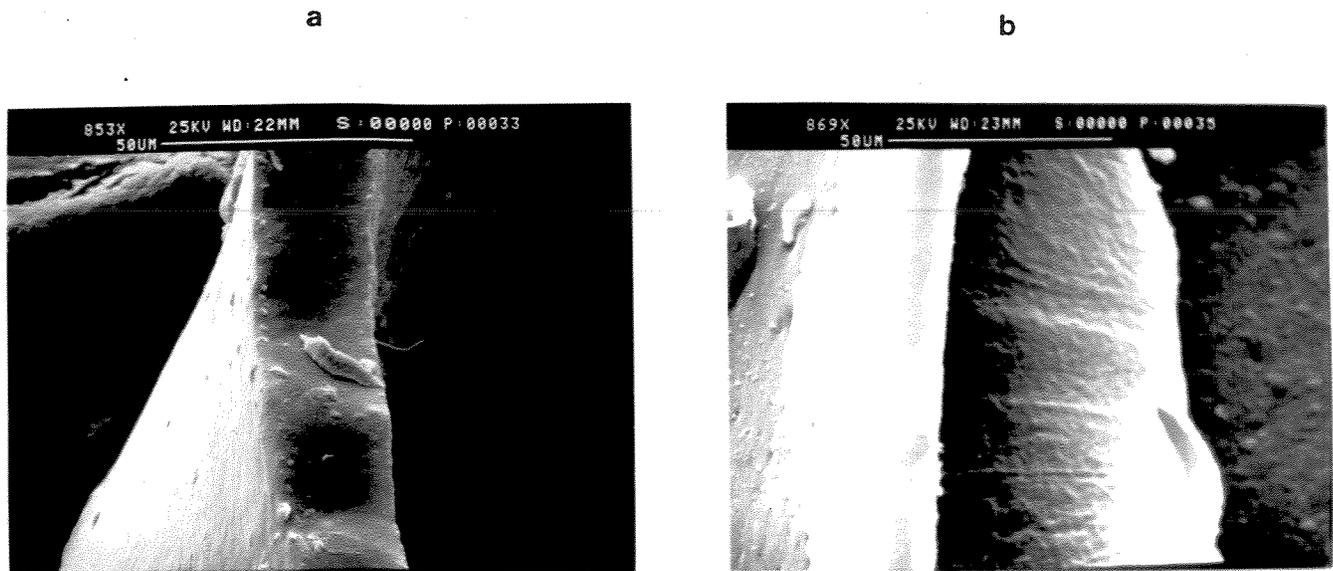


FIG.12 Micrografias da fratura de filmes de PANI-NBR com: (a) $40 \mu\text{l. cm}^{-2}$; (b) $20 \mu\text{l. cm}^{-2}$ de solução de NBR. A barra no alto das fotos representa $50 \mu\text{m}$.

2.3.5) Propriedades Mecânicas

Foram realizados ensaios mecânicos em filmes de NBR pura não vulcanizada e em dois grupos de filmes de PANI-NBR sintetizados galvanostaticamente a $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ com $0,1 \text{ C.cm}^{-2}$ e a $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ com $0,5 \text{ C.cm}^{-2}$. A tabela 5 mostra os valores médios de tensão de escoamento, tensão de ruptura e alongação de ruptura.

Tanto os filmes de NBR quanto os filmes de PANI-NBR têm um aspecto de material elastomérico, ou seja, são borrachosos e bastante aderentes no trato manual.

TABELA 5: Dados de tensão de escoamento, tensão de ruptura e alongação de ruptura em filmes de: (a) PANI pura não vulcanizada; (b) PANI-NBR sintetizada a $0,1 \text{ mA. cm}^{-2}$ com $0,1 \text{ C. cm}^{-2}$ e (c) PANI-NBR sintetizada com $0,5 \text{ mA. cm}^{-2}$ com $0,5 \text{ C. cm}^{-2}$.

Amostra	Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Elongação de Ruptura (%)
(a) NBR	$0,27 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,02$	680 ± 64
(b) PANI-NBR	$0,23 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,02$	1120 ± 300
(c) PANI-NBR	$0,35 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,08$	2430 ± 650

A figura 13 mostra as curvas médias de tensão/alongação para os três tipos de amostras. A NBR pura não vulcanizada (fig.13a) apresenta uma tensão de ruptura média de $0,10 \text{ MPa}$ e uma alongação de ruptura média de 680% . A curva mostra um comportamento de um elastômero não reticulado, podendo ser classificado como um material mole e fraco.⁴³

Por outro lado, os dois grupos de filmes de PANI-NBR apresentam valores médios de tensão e alongação de ruptura bastante diferentes entre si. O filme sintetizado com menor densidade de corrente (fig. 13b) mostrou a tensão e alongação de ruptura média menor que o filme sintetizado com a maior densidade de corrente (fig. 13c). Portanto, as diferentes condições de síntese influenciam nas propriedades mecânicas do produto final, mas de um modo geral, a presença da PANI na borracha nitrílica resulta em um material mais tenaz, com alongação de ruptura até quatro vezes maior que na NBR, sendo considerado um comportamento típico de um elastômero vulcanizado.

Desta forma, considerando a formação de um copolímero de enxertia entre os dois materiais, pode-se dizer

que a poli(Anilina) atua como um agente vulcanizante das cadeias de NBR.

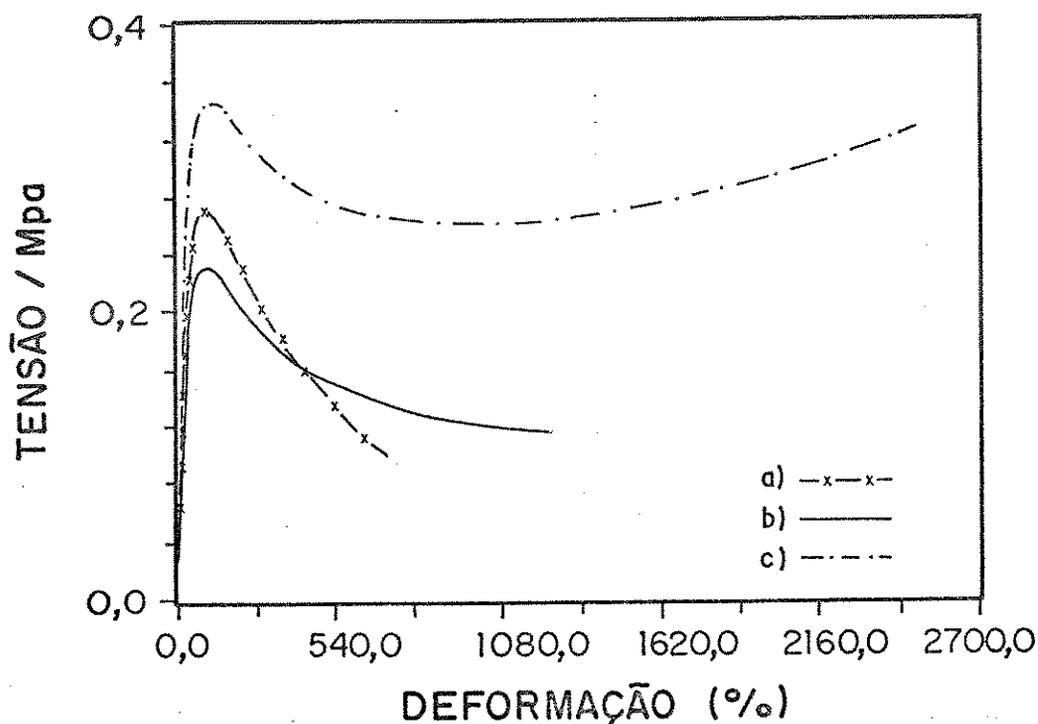


FIG.13 Curvas de tensão/alongamento à ruptura a 100 mm/min. para: (a) NBR pura; (b) PANI-NBR sintetizada a 0,1 mA. cm⁻² com 0,1 C. cm⁻² e (c) PANI-NBR sintetizada a 0,5 mA. cm⁻² com 0,5 C. cm⁻².

Resultados diferentes foram observados por De Paoli e cols.¹⁷, Hsu e cols.¹⁶ e Zoppi³¹. Os três grupos de pesquisadores estudaram as propriedades mecânicas de diferentes filmes compósitos: PPy/PVC, PANI/poli(*p*-fenilenodiamina)-ácido tereftálico e P3MeT/NBR. Os resultados mostraram que os compósitos resultantes são muito mais duros que a matriz e o polímero condutor atuaria como um reforço. Tal fato foi atribuído à redução da mobilidade das cadeias do polímero isolante.

2.4) CONCLUSÕES

As técnicas utilizadas permitiram caracterizar os dois componentes puros e o material PANI-NBR.

A espectroscopia no IV dá indicações de modificação na estrutura da NBR durante a síntese eletroquímica. O aparecimento de bandas, atribuídas à carbonila, quando a borracha nitrílica é submetida a um tratamento oxidativo/ácido na ausência de anilina, indica a quebra da cadeia. Existe uma grande probabilidade de geração de radicais livres na ruptura da NBR, uma vez que as espécies radicalares são comuns em tratamentos eletroquímicos. Quando a anilina está presente na solução pode ocorrer uma recombinação de radicais gerados a partir do monômero e da cadeia de NBR levando a formação de reticulações entre as cadeias dos dois polímeros.

A análise térmica permite verificar que a borracha e a PANI-NBR sofrem decomposição em duas etapas atribuídas à destruição das unidades butadieno e acrilonitrila. Entretanto, as diferenças nas temperaturas de início destes processos e na quantidade de resíduo indicam uma reticulação da NBR na presença da PANI. A PANI pura mostra a perda do dopante antes da sua decomposição total, o qual não é verificado na PANI-NBR devido à quantidade ser muito pequena no material. Os termogramas de DSC na NBR e na PANI-NBR mostram duas transições vítreas relacionadas com as unidades butadieno e acrilonitrila. Na PANI-NBR a T_g das unidades butadieno é deslocada para temperatura mais alta indicando uma modificação da mobilidade das cadeias pela presença da poli(anilina) corroborando com a hipótese de reticulação da NBR pela PANI.

Os ensaios de solubilidade confirmam a existência de fortes interações entre os dois polímeros, devido a não solubilização de nenhum dos componentes em seus bons solventes, somente enxarcando o filme de PANI-NBR.

Por microscopia eletrônica de varredura foi possível constatar que diferentes condições de síntese levam a

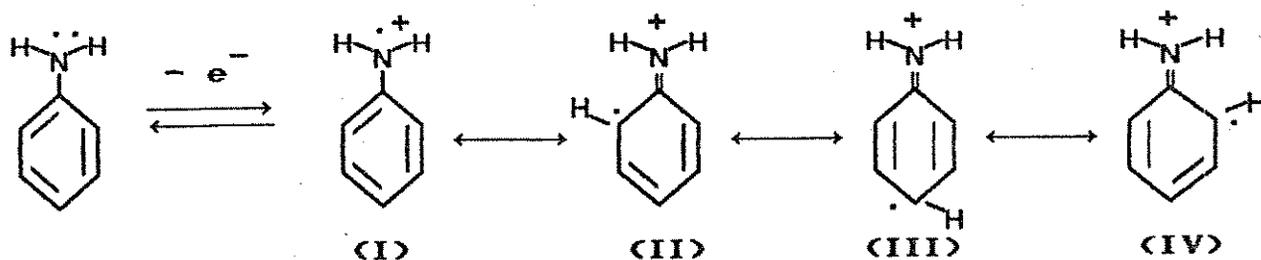
formação de materiais com morfologia diferente. A superfície da PANI(BF₄) mostrou-se globular enquanto que a superfície da PANI(ClO₄) mostrou-se com uma camada muito compacta e uniforme com fibrilas crescidas sobre esta camada. A fratura de filmes de PANI-NBR não apresentou separação de fase, mas diferentes densidades de corrente utilizadas na síntese levaram a obtenção de materiais com aspectos diferentes na fratura, que se refletem nas propriedades mecânicas.

O material sintetizado com menor densidade de corrente mostrou propriedades mecânicas mais semelhantes às da NBR pura. De maneira geral, os ensaios mecânicos nos filmes de PANI-NBR mostraram uma elongação à ruptura maior que a NBR pura, com um comportamento típico de um elastômero vulcanizado, ou seja, um material mais tenaz.

Levando-se em consideração a pequena quantidade de PANI incorporada na matriz e os resultados apresentados pode-se concluir que a poli(anilina) atua como um reticulante da NBR.

Baseado no mecanismo de síntese da PANI, proposto por Genies e cols.⁴⁴, é possível sugerir um mecanismo para a formação do copolímero *graft* PANI-NBR, onde uma das possíveis reações seria a enxertia da PANI nas unidades butadieno da borracha. Tal reação se daria entre os radicais livres formados pela oxidação simultânea da anilina e da borracha. É apresentado abaixo um mecanismo provável de copolimerização do tipo *graft* entre a PANI e a NBR:

- oxidação da anilina:



A condensação de (I) e (III) resulta no precursor do polímero

2.5) BIBLIOGRAFIA

- ¹ M.A. Habib e S.P. Maheswari; *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 1050.
- ² K.G. Neoh, E.T. Kang e K.L. Tan; *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, 29 (1991) 759.
- ³ V.G. Kulkarni, L.D. Campbell e W.R. Mathew; *Synth. Met.*, 30 (1989) 321.
- ⁴ J. Yue, A. J. Epstein, Z. Zhong, P.K. Gallagher e A.G. MacDiarmid; *Synth. Met.*, 41-43 (1991) 765.
- ⁵ H.S.O. Chan, P.K.H. Ho, E. Khor, M.M. Tan, K.L. Tan, B.T.G. Tan e Y.K. Lin; *Synth. Met.*, 31 (1989) 95.
- ⁶ V.G. Kulkarni e W. R. Mathew; *Synth. Met.*, 41-43 (1991) 1009.
- ⁷ Z. Takehara, K. Kanamura e S. Sonezawa; *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 2767.
- ⁸ T. Osaka, S. Ogano, K. Naoi e N. Oyama; *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 306.
- ⁹ S.C. Yang; *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control - SPIE Institute Series*, vol. 15-4.
- ¹⁰ J.C. Michaelson, A.J. MacEvoy e N. Kuramoto; *J. Electroanal. Chem.*, 287 (1990) 191.
- ¹¹ M. Wan; *Synth. Met.*, 31 (1989) 51.
- ¹² P. Nunziante e G. Pistoia; *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 223.
- ¹³ S.-A. Chen e W.-G Fang; *Macromolecules*, 24 (1991) 1242.
- ¹⁴ K.I. Yoshikawa, K.I. Yoshioka, A. Kitani K. Sasaki; *J. Electroanal. Chem.*, 270 (1989) 421.

- 15 A. Kitani, M. Kaya, S.-I. Tsujioka e K. Sasaki; *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, 26 (1988) 1531.
- 16 G.-H. Hsu, P. Vaca-Segonds e A.G. Epstein; *Synth. Met.*, 41-43 (1991) 1005.
- 17 M.-A. De Paoli, R.J. Waltman, A.F. Dias e J. Bargon; *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, 23 (1985) 1687.
- 18 W. Wernet; *Synth. Met.*, 41-43 (1991) 843.
- 19 W.R. Saleneck, B. Liedberg, O. Inganas, R. Erlandsson, I. Lundstrom, A.G. MacDiarmid, M. Halpern e N.L.D.Somasiri; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 191.
- 20 J. Tang, X. Jing, B. Wang e F. Wang; *Synth. Met.*, 24 (1988) 231.
- 21 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4^a ed., John Willey & Sons, Nova Iorque (1986) 134.
- 22 R.M. Silverstein, G.C. Bassler e T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Willey & Sons, Nova Iorque (1981).
- 23 A. P. Monkman e P. Adams; *Synth. Met.*, 41-43 (1991) 891.
- 24 M. Ohira, T. Sakai, M. Takeuchi, Y. Kobayashi e M. Tsuji; *Synth. Met.*, 18 (1987) 347.
- 25 Y. Cao, S. Li, Z. Xue e D. Guo; *Synth. Met.*, 16 (1986) 305.
- 26 M. Inoue, R.E. Navarro e M.B. Inoue; *Synth. Met.*, 30 (1989) 199.
- 27 T. Ohsaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, G. Katagiri e K. Kamisako; *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 399.
- 28 M.A. Dias, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989 .
- 29 D. Rodrigue, P. Snauwaert, X. Demeret, J. Riga e J.J. Verbist; *Synth. Met.*, 41-43 (1991) 769.

- 30 M.K. Traore, W.T.K. Stevenson, B.J. McCormick, R.C. Dorey, S. Wen e D. Meyers; *Synth. Met.*, 40 (1991) 137.
- 31 R.A. Zoppi, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (1991).
- 32 Edith A. Tri, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*; Ed. Academic Press, Inc., Nova Iorque (1981) pg 556-567.
- 33 idem referência 33 - pg.372.
- 34 W. Hofmann, *Rubber Technology Handbook*; Hanser Publishers, Munique, 1989, pg 69.
- 35 R.N. Haward; *The Physics of Glassy Polymers*, Applied Science Publishers Ltd., Londres (1973) 162.
- 36 D. Mohilner, R.N. Adams e W.J. Argensinger; *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3618.
- 37 E.M. Genies, A.A. Syed e C. Tsintavis; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 181.
- 38 M.A. Rodrigues, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 1991.
- 39 S. Li, Y. Cao e Z. Xue; *Synth. Met.*, 20 (1987) 141.
- 40 R. Jiang e S. Dong; *Synth. Met.*, 24 (1988) 255.
- 41 O. Niwa, M. Kakuchi e T. Tamamura; *Macromolecules*, 20 (1987) 749.
- 42 H. Zhang e C. Li; *Synth. Met.*, 44 (1991) 143.
- 43 R.B. Seymour e C.E. Carraher, Jr.; *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, Inc.; Nova Iorque (1981) cap. 5, pg 122.
- 44 E.M. Genies e C. Tsintavis; *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1985) 109.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

3.1) INTRODUÇÃO

A eletroquímica é uma das áreas mais promissoras na pesquisa de polímeros condutores. O fato do principal processo de dopagem, nos PICs, ser essencialmente uma reação redox tem levado a um grande interesse por parte dos eletroquímicos. Além disso, um dos métodos mais utilizados para a preparação de polímeros condutores é a oxidação anódica de monômeros como o pirrol, tiofeno, anilina, etc.

A área de atuação dos eletroquímicos no estudo destes materiais não envolve somente a síntese. Outros aspectos são de grande importância, como por exemplo o conhecimento das etapas de nucleação e crescimento na superfície do eletrodo, as quais fazem parte do processo de deposição destes polímeros. Existe, então, uma necessidade de se conhecer o mecanismo de eletropolimerização para analisar tais etapas. Um outro ponto de grande interesse é o conhecimento do mecanismo redox e do mecanismo de condução através do estudo e da otimização das propriedades elétricas, ópticas e mecânicas, por meio de técnicas eletroquímicas especiais. Do ponto de vista das aplicações destes materiais, são importantes as informações sobre a faixa de potencial de carga, o nível máximo de oxidação antes do material degradar, etc.

3.1.1) TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES

Diversos métodos eletroquímicos são adequados ao estudo dos PICs (figura 1).

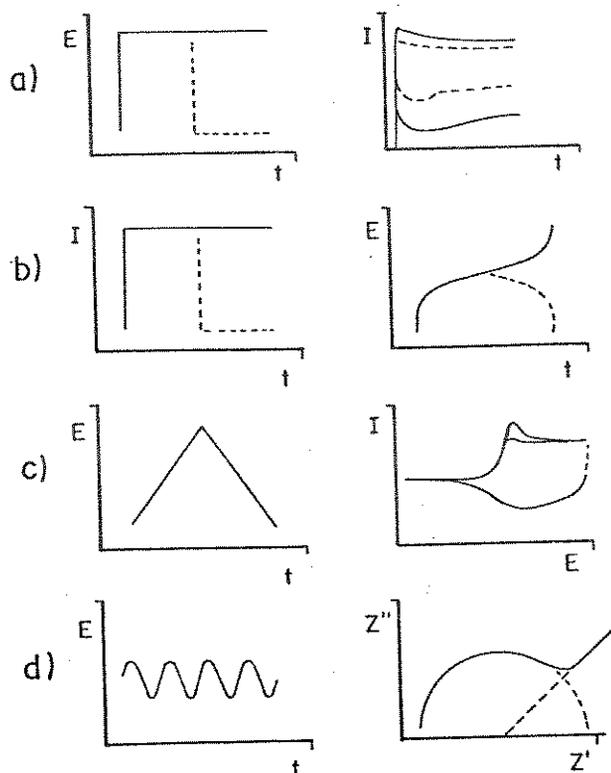


FIG.1 Métodos eletroquímicos aplicados aos PICs: a) cronoamperometria; b) cronopotenciometria; c) voltametria cíclica; d) espectroscopia de impedância a. c. ¹

Técnicas de pulso de potencial (cronoamperometria) ou de corrente (cronopotenciometria) (figura 1a e 1b, respectivamente) são excelentes ferramentas para avaliação da cinética do processo de deposição, o qual envolve etapas de adsorção, nucleação e crescimento.

A resposta a um pulso de potencial, em um sistema difusional puro, dada como a variação da corrente em função do tempo, é descrita pela equação de Cottrell (1):²

$$i = n F A D^{1/2} C^* (\pi t)^{-1/2} \tag{1}$$

onde: n = número de elétrons trocados no processo redox
 F = constante de Faraday (C)

- A = área do eletrodo de trabalho (cm^2)
 D = coef. de difusão das espécies eletroativas ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 C^* = concentração das espécies eletroativas ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Curvas de corrente versus tempo, resultantes de experimentos de cronoamperometria dão importantes informações sobre a cinética de nucleação.³ Integrando-se estas curvas obtém-se valores de quantidade de carga (cronocoulometria), cuja expressão é dada pela equação (2):^{2,4}

$$Q = \int i \, dt \quad \longrightarrow \quad Q = 2 n F A D^{1/2} C^* t^{1/2} \pi^{-1/2} \quad (2)$$

A voltametria cíclica (figura 1c) é um método potenciodinâmico que varre uma zona específica de potencial a uma velocidade controlada. Na zona de potencial explorada cada reação redox é responsável por um pico de corrente, identificado na curva de corrente versus potencial (voltamograma). No voltamograma a corrente de pico (i_p), o potencial de pico (E_p) e o potencial padrão (E^0) são característicos da reação redox.

O interesse no uso da técnica de voltametria cíclica, muitas vezes qualitativa, reside sobretudo nas informações que ela permite obter. Estas informações são responsáveis por estudos de mecanismos de reações, podendo-se estimar o número de elétrons envolvidos. Dados sobre coeficientes de difusão das espécies eletroativas também são obtidos. A técnica permite ainda avaliar o potencial padrão dos pares redox e o grau de reversibilidade da reação.^{4,5,6}

O processo eletroquímico envolve etapas que consistem no transporte de massa (espécie eletroativa) e transferência de elétrons (reação redox). Considera-se que a velocidade da reação redox é muito maior que a velocidade de transporte de massa, para um sistema reversível.⁷ Se a difusão for o principal meio de transporte, o fluxo difusional é descrito pelas leis de Fick, onde o fluxo das espécies é proporcional ao gradiente de concentração e à mudança de

concentração com o tempo.

Na técnica de voltametria cíclica, onde a cinética de reação é limitada pela difusão das espécies do interior da solução até a superfície do eletrodo, e cujo modo de transporte também é chamado de difusão semi-infinita, a corrente de pico é expressa pela equação (3):⁴

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

No caso de difusão semi-infinita o produto $i_p \cdot \nu^{-1/2}$ é uma constante.

Porém, quando o transporte de matéria é desprezível este é caracterizado por uma reação superficial com difusão apenas na superfície do eletrodo e o modo de transporte é chamado de difusão em camada fina. Neste caso, o produto $i_p \cdot \nu^{-1}$ é uma constante e a corrente de pico torna-se uma expressão do tipo:⁴

$$i_p = (n.F)^2 C^* l A (4 R T)^{-1} \nu \quad (4)$$

onde: ν = velocidade de varredura ($V \cdot s^{-1}$)

l = espessura do filme eletroativo aderido à superfície do eletrodo de trabalho (cm)

A = área do eletrodo de trabalho (cm^2)

R = constante dos gases

T = temperatura ($^{\circ}C$)

Em filmes poliméricos aderidos ao eletrodo de trabalho pode existir uma situação intermediária entre o transporte com difusão semi-infinita e com difusão em camada fina, de tal forma que a observação da velocidade de varredura em gráficos de $i_p \cdot \nu^{-1/2}$ versus $\nu^{1/2}$ mostra duas regiões (figura 2).⁸ A região (I) desta curva teórica mostra a dependência linear da corrente de pico com a velocidade de varredura, que ocorre a baixas velocidades. A etapa limitante da velocidade da reação redox é a transferência eletrônica, também chamado de

processo redox com controle cinético. A região (II), mostra quando o processo, em altas velocidades, alcança o transporte por difusão semi-infinita. Neste caso, a difusão é a etapa limitante da velocidade da reação e o processo tem um controle difusional. Neste gráfico estima-se um valor de velocidade de transição (v_T) entre os dois modos de transporte que é proporcional a $[R T D (n F)^{-1} l^{-2}]$. Desta forma, pode-se estimar o coeficiente de difusão das espécies eletroativas em solução.

Quando as etapas limitantes da velocidade da reação são a difusão e a transferência eletrônica tem-se um sistema quase-reversível, em que a corrente de pico é proporcional a $v^{1/2}$.

Um caso extremo ocorre quando a cinética da reação é controlada pela transferência de elétrons em um sistema irreversível e a corrente de pico varia linearmente com a velocidade de varredura. Neste caso ocorre uma grande separação entre os picos anódico e catódico.⁴

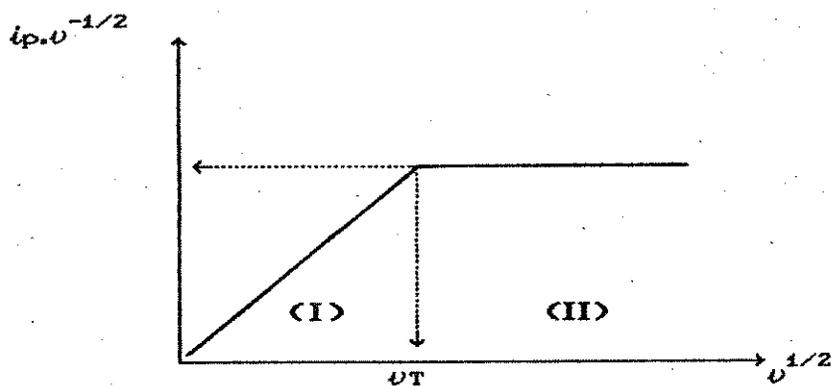


FIG.2 Curva teórica representando dois modos de transporte difusional em eletrodos poliméricos: (I) difusão em camada fina; (II) difusão semi-infinita.

Muitos fatores como temperatura, pureza dos reagentes, pH, concentração do eletrólito, concentração do monômero, etc, influenciam na forma das curvas voltamétricas. Existem diversas citações na literatura química sobre a dificuldade de reproduzir curvas idênticas em materiais

sintetizados nas mesmas condições. Estes fatores, e também a ocorrência de uma dupla camada devido a carga do material, podem influenciar na alteração da linha de base do voltamograma deslocando os picos em diferentes velocidades de varredura. Existe também uma corrente capacitiva, adicional à farádica, observada em quase todos os voltamogramas dos PICs.

A queda ôhmica, ou seja, a resistência à passagem de corrente elétrica originária da baixa condutividade da solução, do eletrólito ou do filme polimérico, ocasiona uma mudança nos potenciais de pico. Esta mudança é proporcional à velocidade de varredura e isto pode mascarar o comportamento reversível do sistema. Desta forma, a inclinação do gráfico de E_p versus i_p é uma estimativa desta resistência.

Muitas informações eletroquímicas em PICs têm sido obtidas de experimentos c.c. como a voltametria cíclica. Entretanto, esta não permite obter informações a respeito do que ocorre nos diferentes processos eletroquímicos de cada polímero.

A técnica de impedância a.c. (figura 1d) oferece informações a respeito das diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos do eletrodo, sendo possível relacioná-los aos componentes resistivos e capacitivos de um circuito elétrico.

O princípio desta técnica consiste em introduzir ao sistema uma perturbação senoidal de tensão, de pequena amplitude e de frequência ω , de modo a estudar a reação do sistema no estado estacionário. Da aplicação de uma pequena perturbação num ponto de equilíbrio, teoricamente, é possível explorar a resposta por meio de equações linearizadas. A impedância do sistema é representada por um vetor caracterizado por uma parte real $[Re(\omega)]$ e por uma parte imaginária $[JIm(\omega)]$ onde $J = (-1)^{1/2}$. Essa grandeza vetorial representa o defasamento entre o sinal senoidal de potencial imposto ao sistema (E) e o sinal senoidal de corrente medido (I). O módulo da impedância é representado pela razão $|\Delta E/\Delta I(\omega)|$. Desta

forma, a impedância complexa é representada pela equação (5):⁹

$$Z(\omega) = \text{Re}(\omega) + j \text{Im}(\omega) \quad (5)$$

Em eletroquímica a representação da impedância de um sistema geralmente é feita pelo plano de Nyquist inverso $[\text{Re}(\omega), -j\text{Im}(\omega)]$.⁹

A figura 3 representa o diagrama de impedância ideal de um filme redox fino, cujos elementos elétricos são aqueles representados no circuito equivalente da figura 4 (Circuito de Randies Modificado).^{10,11} Este circuito equivalente somente é válido se considerarmos a difusão dirigida por um gradiente de composição e não por um campo elétrico.

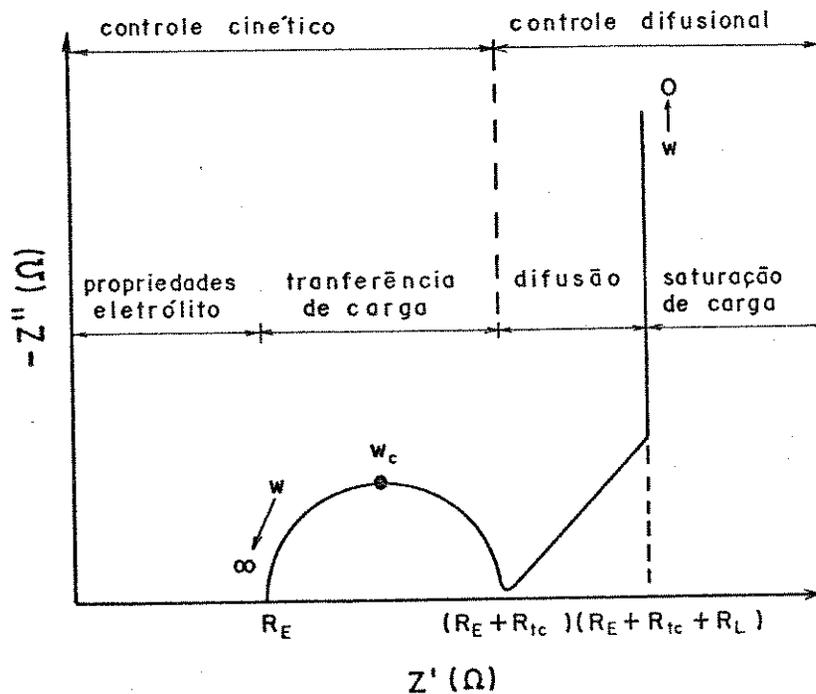


FIG.3 Diagrama de impedância idealizado para um filme redox fino.¹¹

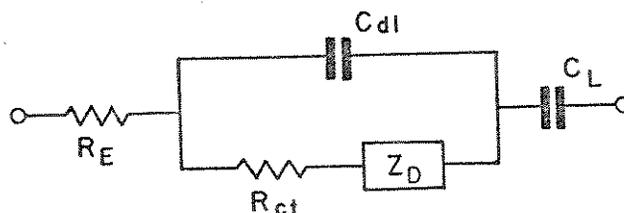


FIG.4 Circuito elétrico equivalente (Circuito de Randles Modificado).¹¹

Diferentes processos físicos como transferência de carga, difusão e carregamento da interface eletrodo/solução, podem ser separados através de suas diferentes constantes de tempo se as medidas de impedância forem feitas numa ampla faixa de frequências (figura 3).

No circuito equivalente (figura 4) a corrente total é a soma das contribuições da corrente resultante de um processo farádico (i_f) e da corrente capacitiva (i_c), proveniente da acumulação de cargas de uma parte e outra na interface eletrodo/solução. O processo farádico é representado por uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) em série com uma impedância de transporte de matéria (Z_D - impedância de difusão). O processo capacitivo é representado por um condensador elétrico que corresponde à capacitância de dupla camada (C_{dl}) e uma capacitância limite (C_L), resultante do acúmulo de carga e observado em frequências muito baixas. R_E é a resistência da solução ou do eletrólito. Este é o circuito mais simples, mas é a base na simulação de processos mais complexos, como por exemplo a transferência de carga em múltiplas etapas, as reações químicas acopladas às eletroquímicas ou a adsorção de espécies eletroativas.

A partir do diagrama da figura 3 distinguem-se dois processos diferentes em função da frequência. Em altas frequências vê-se um processo controlado pela cinética redox (processo de difusão em camada fina), e em baixas frequências um processo controlado pelo transporte de matéria (processo de

difusão semi-infinita).

Pode-se definir as várias regiões do espectro de impedância (figura 3) com base nas faixas de frequências:

i) região de altas frequências (kHz), que identifica as propriedades dentro da solução. A intersecção com o eixo real dá o valor da resistência da solução eletrolítica (R_E);

ii) região de altas-médias frequências (kHz), onde a resposta está associada ao processo na interface eletrodo/solução. Somente a transferência de carga e a capacitância de dupla camada são visíveis. O efeito de relaxação de transferência de carga é mostrado no diagrama como um semi-círculo de raio ($R_{tc}/2$) posicionado sobre o eixo real. O valor da densidade de corrente de troca (I_o) pode ser calculado, através da equação (6), conhecendo-se o número de elétrons transferidos (n):

$$I_o = R T (n F A R_{tc})^{-1} \quad (6)$$

O máximo do semi-círculo ocorre numa frequência de relaxação característica (ω_c) definida como o inverso da constante de tempo. A constante de tempo é o produto de R_{tc} e C_{dl} . Portanto, a capacitância de dupla camada pode ser estimada neste máximo pela equação (7):

$$C_{dl} = (R_{tc} \cdot \omega_c)^{-1} \quad (7)$$

iii) região de baixas frequências (Hz), onde a impedância é controlada pela difusão linear semi-infinita. A resposta assume um comportamento linear no plano complexo de Nyquist, com uma reta inclinada de 45° em relação ao eixo real, e pode ser representada pelo elemento de impedância de difusão (Z_D);

vi) região de mHz, onde o transporte de matéria (difusão) é progressivamente limitado em favor de um acúmulo de cargas. A

impedância se aproxima de uma resposta puramente capacitiva (linha vertical no plano de Nyquist). Esta capacitância, chamada de capacitância limite (CL) ou capacitância redox, está relacionada com o coeficiente de difusão (D), com a resistência limite (RL) e com a espessura do material (l) através da "condição de comprimento finito", ou seja, a espessura deve ser suficientemente pequena de modo que $\omega \ll D/l^2$. Desta forma, a capacitância limite tem uma relação com a espessura do filme polimérico que limita a extensão do comportamento difusional em baixas frequências. A capacitância limite pode ser obtida no diagrama de Nyquist pela relação (8):

$$-\text{Im}(\omega) = (\omega \text{ CL})^{-1} \quad \text{ou} \quad -\text{Im}(\omega) = (2\pi f \text{ CL})^{-1} \quad (8)$$

onde f é a frequência em Hz. A resistência limite (RL) é obtida no eixo real e o coeficiente de difusão é calculado pela equação (9):

$$D = l^2 [3 \text{ CL} (\text{RL} + \text{Rtc} + \text{RE})]^{-1} \quad (9)$$

Rubinstein e cols.¹² em estudos espectroscópicos de impedância em um filme de PANI, propuzeram um circuito equivalente representado na figura 5. Os componentes C1 e ZD são respectivamente a capacidade de dupla camada e a impedância do processo farádico com difusão. Do ponto de vista elétrico, ZD representa uma linha de transmissão finita com uma pseudo capacitância, associada a uma rápida transferência de elétrons e uma impedância de dupla camada devida à porosidade do eletrodo. Estes autores supõem que a capacitância C1 representa um processo rápido, relacionado com a fase condutora e que ZD representa um processo lento, relacionado com a fase isolante.

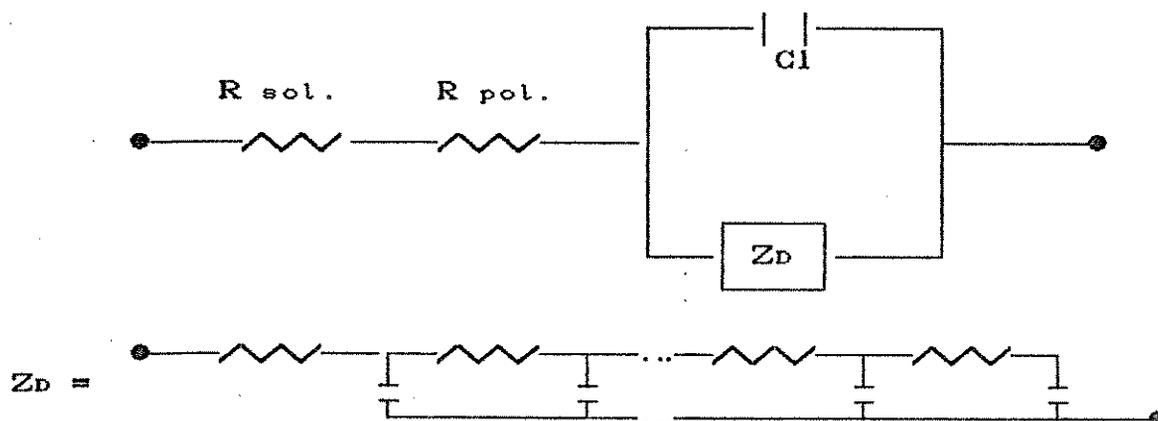


FIG.5 Circuito equivalente em um filme de PANI, proposto por Rubinstein e cols.¹²

Os diferentes circuitos equivalentes para a PANI apresentados na literatura, resultantes de programas de "fitting" dos dados de impedância, são uma consequência da complexidade de interpretação das reações que ocorrem neste polímero durante os processos redox.

3.1.2) MECANISMO REDOX DA POLIANILINA

Existem muitas controvérsias a respeito do mecanismo redox da PANI, entretanto, a literatura mais atual leva em consideração efeitos de protonação e de inserção do contra-íon. Desta forma, este polímero se diferencia dos outros PICs, pois suas propriedades dependem do pH e do grau de oxidação do material.

A estrutura básica da PANI está representada no capítulo 1 (seção 1.1.1 - figura 3 - reações de polimerização 1, 3, 5), e consiste de unidades oxidadas (quinônicas) e reduzidas (benzênicas) que se repetem numa proporção que depende do grau de oxidação do polímero.

O comportamento eletroquímico da PANI, em curvas de voltametria cíclica, geralmente mostra dois ou três pares de

picos de corrente em meio ácido aquoso ou orgânico. Se o meio orgânico é aprótico, primeiro é necessário protoná-la em solução ácida do próprio ânion para que apresente eletroatividade reversível em meio orgânico.¹³

O mecanismo redox tenta relacionar estes picos com as reações redox que ocorrem no polímero. A grande maioria dos pesquisadores concorda que as várias formas de PANI podem existir ou coexistir nas cadeias do polímero.

Bredas e cols.,^{14,15} baseados no comportamento eletroquímico de oligômeros de anilina e cálculos teóricos (VEH), propõem que o primeiro par de picos redox corresponde a oxidação da poli(leucoemeraldina) a um poli(cátion-radical) (figura 6a) e o segundo par de picos redox corresponde à perda de mais dois elétrons e quatro prótons (figura 6b).

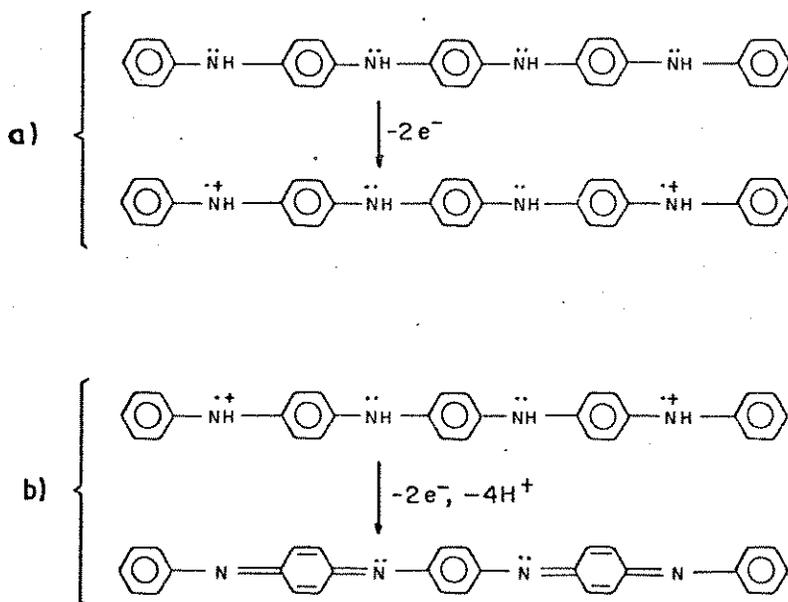


FIG.6 Mecanismo redox da PANI relacionado com: (a) 1º par redox, (b) 2º par redox, da voltametria cíclica.^{14,15}

Genies e Lapkowski¹⁶ propõem um mecanismo (figura 7), semelhante ao de MacDiarmid e cols.¹⁷, com quatro transferências monoelétrônicas e dois sistemas

polaron-bipolaron, ou seja, poli(cátion-radical)-poli(dication), respectivamente. No primeiro processo redox o polímero passa de um estado totalmente reduzido, onde todos os nitrogênios estão na forma amina protonada, a um estado oxidado (poliemeraldina). Este processo redox leva a um estado *bipolarônico via estado polarônico*. O segundo processo redox envolve transferência protoeletrônica produzindo a poli(vernigranilina) originando um novo estado *bipolaron* através de outro estado *polaron*.

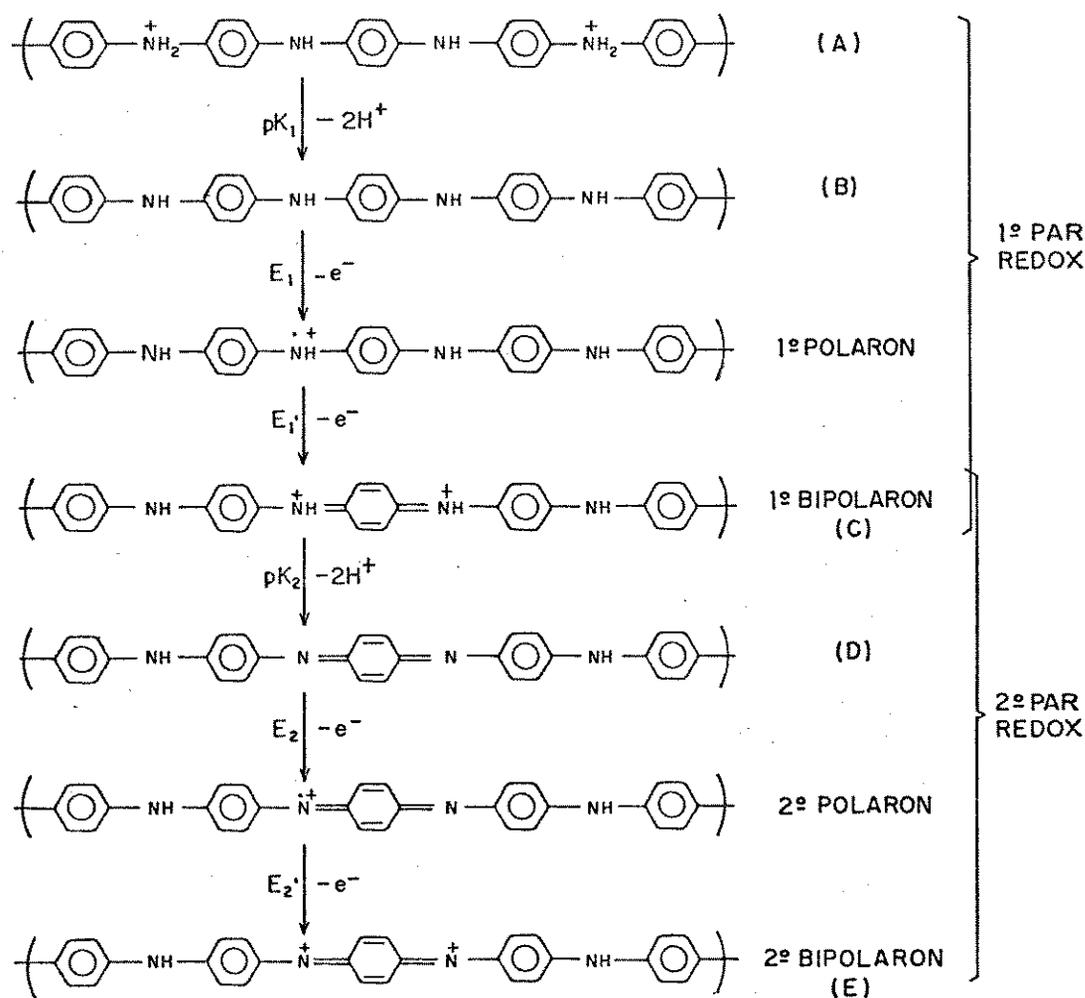


FIG.7 Mecanismo redox da PANI, proposto por Genies.¹⁶

Glarum e Marshal¹⁸ e Genies e Lapkowski¹⁹, em estudos espectroscópicos de ressonância paramagnética (EPR) in

situ, observaram que a densidade de spins não pareados é muito maior no primeiro par redox, quando comparado com o segundo. Desde que o número de elétrons, correspondente à segunda reação redox, é a metade do número associado à primeira reação redox, é muito provável que o potencial E_1 seja um pouco menor que E_1' , ao passo que E_2 é um pouco maior que E_2' . Em outras palavras, o primeiro *polaron* é favorecido enquanto que o segundo não é. Este mecanismo em meio ácido, com as espécies intermediárias mais importantes, é representado na figura 7:

Experimentos cronocoulométricos²⁰ mostraram que o número de elétrons envolvidos no processo redox total é de 0,60 a 0,75 por anel de anilina, sendo que no primeiro sistema redox estão envolvidos 0,4 elétrons por anel de anilina e 0,2 elétrons no segundo sistema redox. Portanto, acredita-se que 60% dos nitrogênios participam do processo redox total, sendo que 40% participam no primeiro e 20% no segundo processo redox.

Kitani²¹ mostrou, por análise química, que o número de ânions inseridos durante a segunda transferência redox é aproximadamente duas vezes menor que aqueles inseridos na primeira transferência de elétrons, consistente com os dados cronocoulométricos.

Medidas de condutividade *in situ* efetuadas por Glarum e Marshal²² revelaram uma dependência da condutividade, em solução aquosa sulfúrica, com o potencial aplicado. Foi observado um mínimo na resistência em potenciais entre 0,30 e 0,50 V (potenciais entre os dois picos da voltametria cíclica) e duas transições isolante-condutor em potenciais próximos de 0,0 - 0,15 V (antes do primeiro pico redox) e 0,65 - 0,80 V (após o segundo pico redox).

Entretanto, o mecanismo da figura 7 ainda é bastante simples, pois não leva em consideração a pequena diferença de resultados obtidos devido a defeitos estruturais ou devido a interações eletrostáticas e fenômenos de solvatação.

3.1.3) MECANISMO DE CONDUÇÃO NOS PICs:

O modelo de bandas é o modelo teórico mais usado para explicar a condutividade elétrica.

O termo "banda", utilizado na química do estado sólido, é uma faixa contínua de energias permitidas resultante da interação de 10^{20} átomos ou mais de um sólido. A banda de mais alto nível energético ocupada por elétrons (Banda de Valência - BV) é separada da banda desocupada, de mais baixo nível energético (Banda de Condução - BC), por uma região de energias proibidas, chamada de *gap*. A energia do *gap* (ξ_g) determina as propriedades elétricas intrínsecas do material. Um isolante típico tem ξ_g muito maior que a energia térmica (ξ_r) dos elétrons à temperatura ambiente, e um semiconductor tem seu ξ_g aproximadamente igual a ξ_r . Nos metais existe uma única banda semipreenchida, ou seja, $\xi_g = 0$ (figura 8).²³

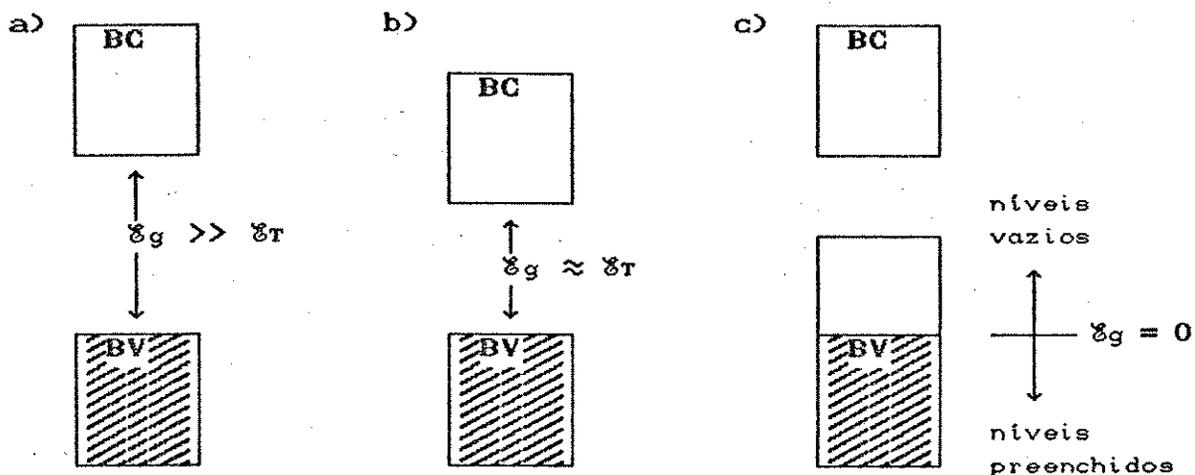


FIG.8 Representação esquemática da Teoria de Bandas para:
(a) um isolante; (b) um semiconductor; (c) um metal.²³

Para os materiais poliméricos foram desenvolvidas diversas teorias tratando do mecanismo de condução.

Inicialmente, a alta condutividade observada nos PICs, ou seja, no PAC sob dopagem, foi explicada como o resultado da formação de bandas eletrônicas não preenchidas.

Assumiu-se simplesmente que na dopagem do tipo *p* (oxidação) ou do tipo *n* (redução) os elétrons são respectivamente removidos do topo da BV ou adicionados no final da BC, em analogia ao mecanismo de geração de cargas em semicondutores inorgânicos dopados.²⁴

Porém, o modelo de bandas unidimensional falha com a descoberta de que o PAc, PPP (poliparafenileno) e o PPy possuem condutividade que não está associada aos elétrons não pareados e sim à portadores de carga com spin zero.

Su, Schriffer e Heeger,²⁵ em 1979, propuseram um modelo para o PAc, o qual partia do princípio da existência de cadeias finitas passíveis de defeitos estruturais no processo de polimerização, com formação de radicais, no estado não dopado.

O defeito deslocalizado, no "trans" PAc recebe o nome de *sóliton*, ou *sóliton* neutro, por analogia com a terminologia física. A presença de um *sóliton* leva ao aparecimento de um nível eletrônico semipreenchido ($1e^-$) no meio do *gap* (figura 9a).

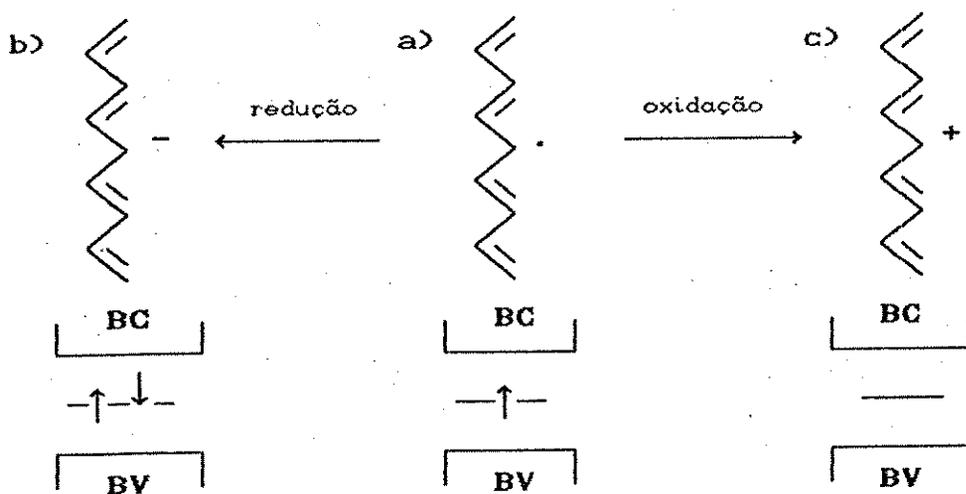


FIG.9 Representação esquemática de sóltons em PAc: (a) sóliton; (b) sóliton negativo (c) sóliton positivo.

Por oxidação (figura 9c) ou por redução (figura 9b) é possível remover ou adicionar um outro elétron, formando *sóltons*

carregados com spin zero e constatar que a condução de elétrons envolve somente bandas totalmente preenchidas no estado fundamental. Este modelo, portanto, explica a alta condutividade em PAc dopado e com spin zero e os sinais de EPR em PAc não dopado.^{24,25}

O surgimento de outros polímeros intrinsecamente condutores como o polipirrol, o politiofeno, o poliparafenileno e a polianilina não comportavam defeitos tipo *sólitons* em sua estrutura porque a forma ressonante benzênica \longleftrightarrow quinônica tem energias bastante diferentes (figura 10). No caso da polianilina, a estrutura quinônica não é uma simples forma de ressonância, mas requer uma reação de oxidação com perda de prótons do nitrogênio, para sua formação.

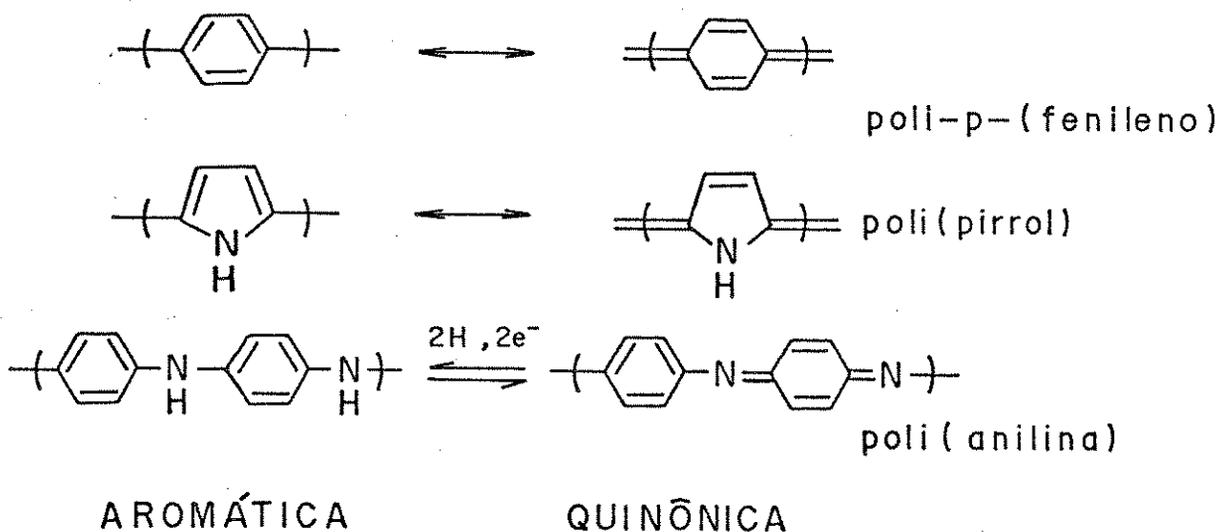


FIG.10 Formas de ressonância em PICs. A forma quinônica tem maior energia que a forma benzênica.

Cálculos teóricos, *ab initio*, mostraram que a estrutura quinônica tem energia de ionização menor e maior afinidade eletrônica que a estrutura benzênica. Então, pode ser energeticamente favorável localizar a carga da cadeia em um polímero orgânico sob um processo de oxidação, com uma distorção (relaxação) da rede. Isto criaria estados eletrônicos

localizados no *gap* devido ao deslocamento energético ($\Delta\epsilon$) para cima da banda de valência e para baixo da banda de condução. Quando ocorre a remoção de um elétron, a localização desta carga será favorecida se o ganho de energia ($\Delta\epsilon$) for maior que a energia de distorção do retículo ao redor da carga, formando-se o *pólaron* (figura 11 b, c). O *pólaron* é, então, definido como um íon radical (spin 1/2) associado a uma distorção da rede e a presença de estados eletrônicos localizados no meio do *gap*.²⁴

A remoção de um segundo elétron ocasiona a formação de um *bipólaron*, definido como um par de cargas associadas a uma forte distorção da rede. Novamente cálculos teóricos mostraram que o *bipólaron* é termodinamicamente mais estável que dois *pólarons* separados, devido a repulsão coulômbica de duas cargas confinadas num mesmo sítio. A relaxação da rede é maior com níveis *bipólarons*, tendo um $\Delta\epsilon$ maior dentro do *gap* quando comparado com dois *pólarons* (figura 11 c, d).²⁴

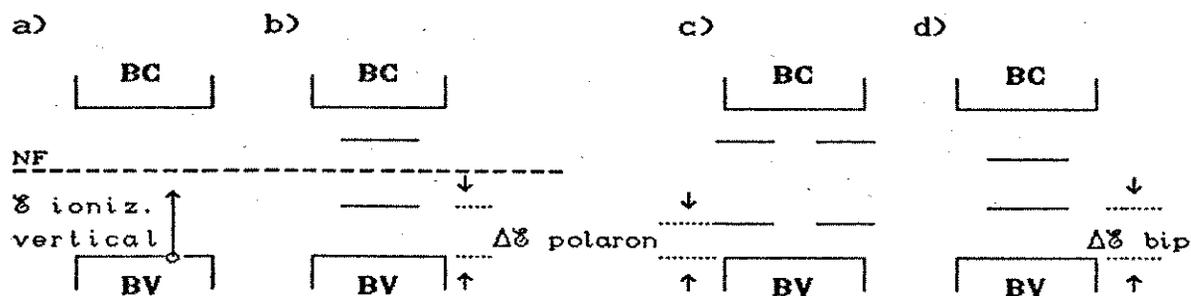


FIG.11 Estrutura eletrônica de uma cadeia polimérica em: a) processo de ionização vertical; b) um pólaron; c) dois pólarons; d) um bipólaron. (NF= Nível de Fermi).²⁴

No caso do PPy a existência de *pólarons* foi provada por dados experimentais, com medidas de EPR²⁶ e de absorção óptica²⁷. Porém a existência de *bipólarons* tem sido deduzida indiretamente da ausência de sinal EPR e do desaparecimento de uma absorção óptica.

Assume-se que a poli(anilina) tem cadeias cuja estrutura (emeraldina) é resultado da ligação cabeça-cauda de unidades anilina.¹⁹ Quando estuda-se a poli(anilina), um fato novo deve ser considerado. A remoção inicial de elétrons é proveniente do par isolado do nitrogênio não ligante. Como já citado, a forma quinônica é resultado da oxidação e desprotonação da forma benzênica, tendo estruturas diferentes também na composição química. Deve-se considerar, portanto, uma forte dependência do pH e do nível de oxidação na condutividade da PANI.

Diversos modelos e teorias foram descritos para justificar o comportamento da PANI em um mecanismo de condução.

Uma das propostas iniciais, por MacDiarmid²⁸, relata que a condutividade na poli(anilina) (sal emeraldina) é consequência da extensa deslocalização do sistema π na cadeia polimérica, ou seja, o estado metálico deriva de um defeito *bipólaron* deslocalizado.

Entretanto, Epstein e cols.²⁹, demonstraram com dados experimentais de suscetibilidade magnética, de refletância e de dependência da condutividade com a temperatura, que o estado metálico é consequência de uma transição de *bipolarons* localizados para uma rede polarônica ordenada. Estas conclusões são suportadas na instabilidade de uma diamina e uma diimina diprotonada e consequente desproporcionamento, com formação de dois íons semiquinônicos positivos (cation-radical). A figura 12 mostra a evolução do conceito do estado metálico na PANI.

Medidas *in situ* de espectros UV-Visível³⁰, em eletrólito não aquoso (LiBF_4), confirmaram a existência de dois estados *polarônicos* para a PANI dopada. A figura 13 mostra um esquema da energia de bandas, obtido a partir dos espectros de absorção. Considera-se o nível de Fermi localizado no meio do *gap* ($E_g = 3,54$ eV). Com o aumento do nível de dopagem o nível de Fermi diminui enquanto que o nível *pólaron* se desloca e a separação a partir da banda de valência aumenta. Quando o nível *pólaron* excede a energia de Fermi origina-se o estado *bipólaron*.

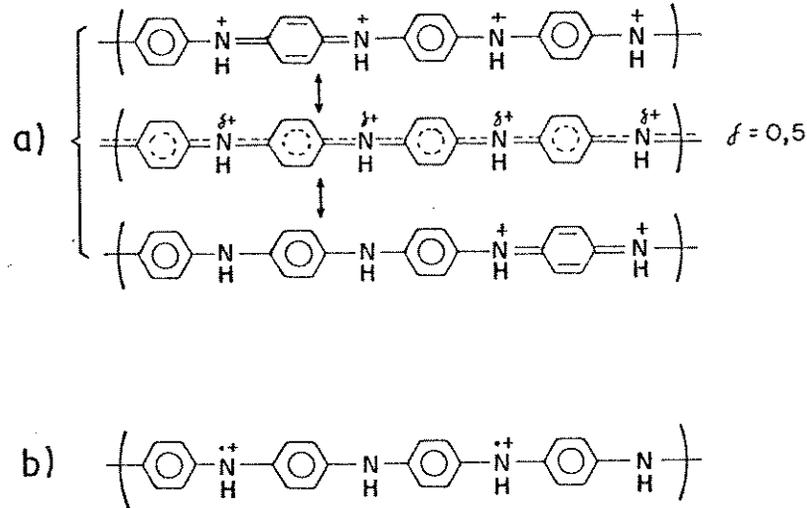


FIG.12 Evolução do conceito de estado metálico na PANI: a) o bipolaron seria devido à protonação dos N iminicos na emeraldina; b) o polaron é baseado num ordenamento de bipolarons isolados.

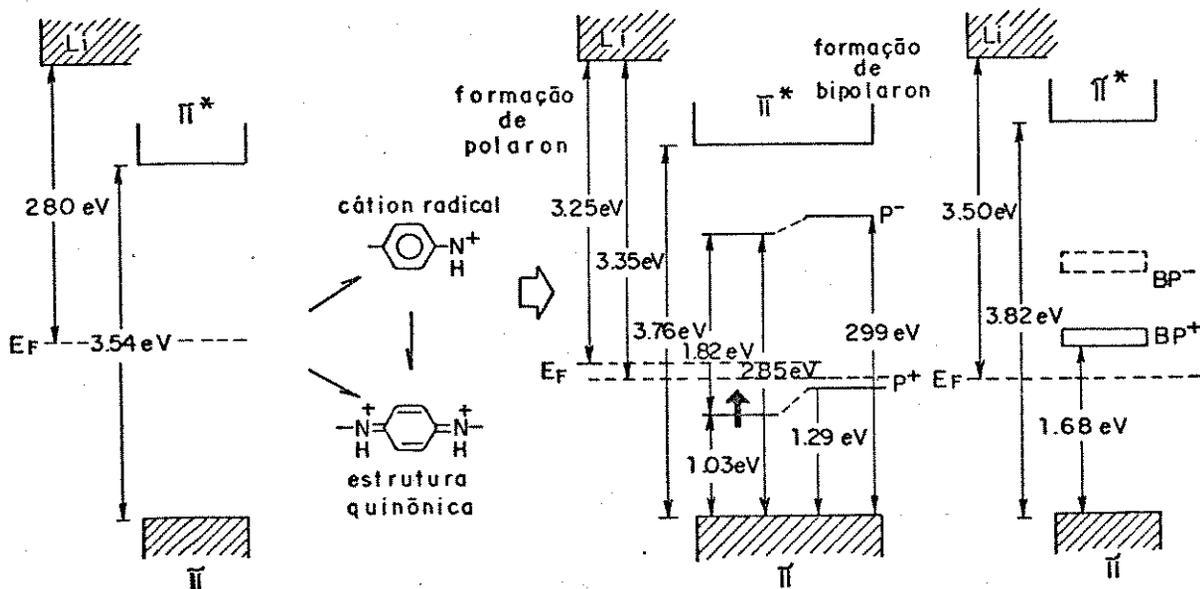


FIG.13 Modelo de bandas para a PANI obtido a partir de espectros de UV-Visível em eletrólito não aquoso. 30

O mecanismo de condução na PANI é ainda um campo sujeito a mudanças devendo ser aperfeiçoado para um perfeito entendimento da influência de defeitos como reticulações e dobras nas cadeias poliméricas, a exata função do contra-íon dopante, a uniformidade na dopagem, etc.²⁶

Cálculos teóricos, nas várias formas da PANI, dopada ou não, têm fornecido dados sobre a estrutura de bandas e sobre a estrutura geométrica com elucidação de diferentes ângulos intra e inter anéis.^{15,31}

Langer³¹ conclui que a PANI não pode ter uma estrutura planar devido ao impedimento estérico causado por fortes interações nas vizinhanças dos anéis de seis membros. Em seus estudos estruturais teóricos o autor apresentou conformações para o estado fundamental (I) e uma configuração poliradical (II), cujos ângulos diedro entre os anéis é de cerca 65 e 120°, para as formas (I) e (II), respectivamente.

3.2) PARTE EXPERIMENTAL

Após a identificação do sistema a ser estudado, ou seja, a síntese eletroquímica da PANI em uma matriz de borracha nitrílica em solução ácida não aquosa, efetuou-se a caracterização eletroquímica do material, comparando com sínteses de PANI pura nas mesmas condições.

Neste capítulo foram utilizadas placas de Pt como eletrodos de trabalho e auxiliar e todos os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Com a finalidade de avaliar o comportamento eletroquímico de filmes de PANI-NBR sintetizados com diferentes eletrólitos e de verificar a influência da espessura de NBR, foram sintetizados, galvanostaticamente a $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $0,5 \text{ C.cm}^{-2}$, dois grupos de filmes cujos eletrodos foram preparados com diferentes volumes de solução de NBR. No primeiro grupo as

sínteses foram efetuadas em acetonitrila contendo $(C_4H_9)_4NBF_4$ 0,1M e CF_3COOH 1,0M em eletrodos preparados com 0; 10; 20; 40 e $50 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ de solução de NBR. No segundo grupo as sínteses foram efetuadas em acetonitrila contendo $(C_4H_9)_4NClO_4$ 0,1M e $HClO_4$ 1,0M em eletrodos preparados com 0; 20 e $40 \mu\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}$ de solução de NBR.

O volume de solução de NBR depositado sobre a Pt foi controlado usando-se uma micropipeta Pipetman 5000.

A medida da espessura da PANI pura ($0,2 \mu\text{m}$) foi obtida diretamente sobre a platina, através de um rugosímetro (Alpha Step 200). A espessura dos filmes de PANI-NBR (6, 12, 24 e $30 \mu\text{m}$) foi avaliada por observação da secção transversal de corte em microscópio eletrônico de varredura (Estereoscan 100 - Cambridge Instruments).

Após as sínteses os eletrodos poliméricos foram lavados exaustivamente em acetonitrila purificada e secos à temperatura ambiente.

O estudo eletroquímico destes dois grupos de eletrodos poliméricos foi efetuado em CH_3CN contendo o eletrólito utilizado na síntese e o ácido CF_3COOH . Este estudo envolveu voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura e espectros de impedância dos eletrodos polarizados nos mesmos potenciais dos picos de oxidação e redução das respectivas voltametrias cíclicas.

Nos experimentos iniciais de voltametria cíclica foi utilizado o potenciostato/galvanostato (FAC 200), acoplado a um microcomputador da linha PC/XT, através de uma interface analógico digital, desenvolvida em nosso laboratório, juntamente com os *softwares* para arquivo e tratamento de dados.³² Também foi utilizado um potenciostato/galvanostato (Amel modelo 551) acoplado a um gerador de função (Amel modelo 567) e a um registrador X-Y (Yew modelo 3022). A carga envolvida nos processos redox foi avaliada por um integrador (Amel modelo 731).

Para os espectros de impedância, a cela com três

eletrodos foi acoplada a um potenciostato/galvanostato (Electrochemical Interface Solartron Schlumberger modelo 1286) conectado a um analisador de resposta em frequência (Solartron Schlumberger modelo 1250). Foi utilizada uma faixa de frequências de 65 kHz a 1 MHz com uma perturbação senoidal (amplitude) de 10 mV aplicada à cela. Os dados foram automaticamente acumulados em um microcomputador (HP Vectra) e registrados por um *plotter* HP modelo 7470.

3.3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1) VOLTAMETRIA CÍCLICA EM DIFERENTES VELOCIDADES DE VARREDURA

Os filmes de PANI-NBR sintetizados a 0,7 V e a $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ com $0,5 \text{ C.cm}^{-2}$, com $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito, foram submetidos a repetidos ciclos voltamétricos em diferentes velocidades de varredura. As figuras 14 e 15, respectivamente, mostram tais voltamogramas com velocidades de 5, 10, 20, 50 e 100 mV.s^{-1} . Observa-se, com o aumento da velocidade de varredura, um deslocamento do primeiro pico anódico para potenciais mais positivos, e após o potencial do pico a corrente não retorna à mesma linha base, prejudicando a resolução do segundo pico, principalmente no filme sintetizado galvanostaticamente.

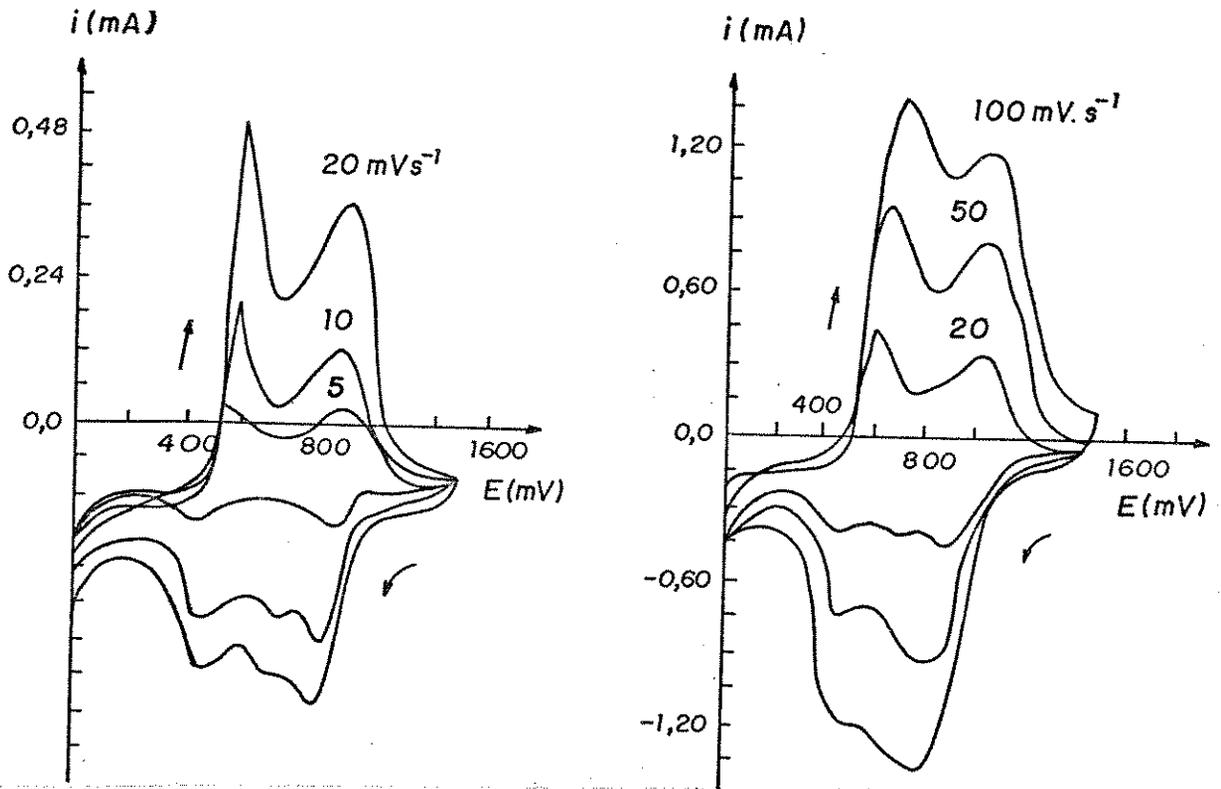


FIG.14 Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para o filme de PANI-NBR sintetizado a 0,7 V

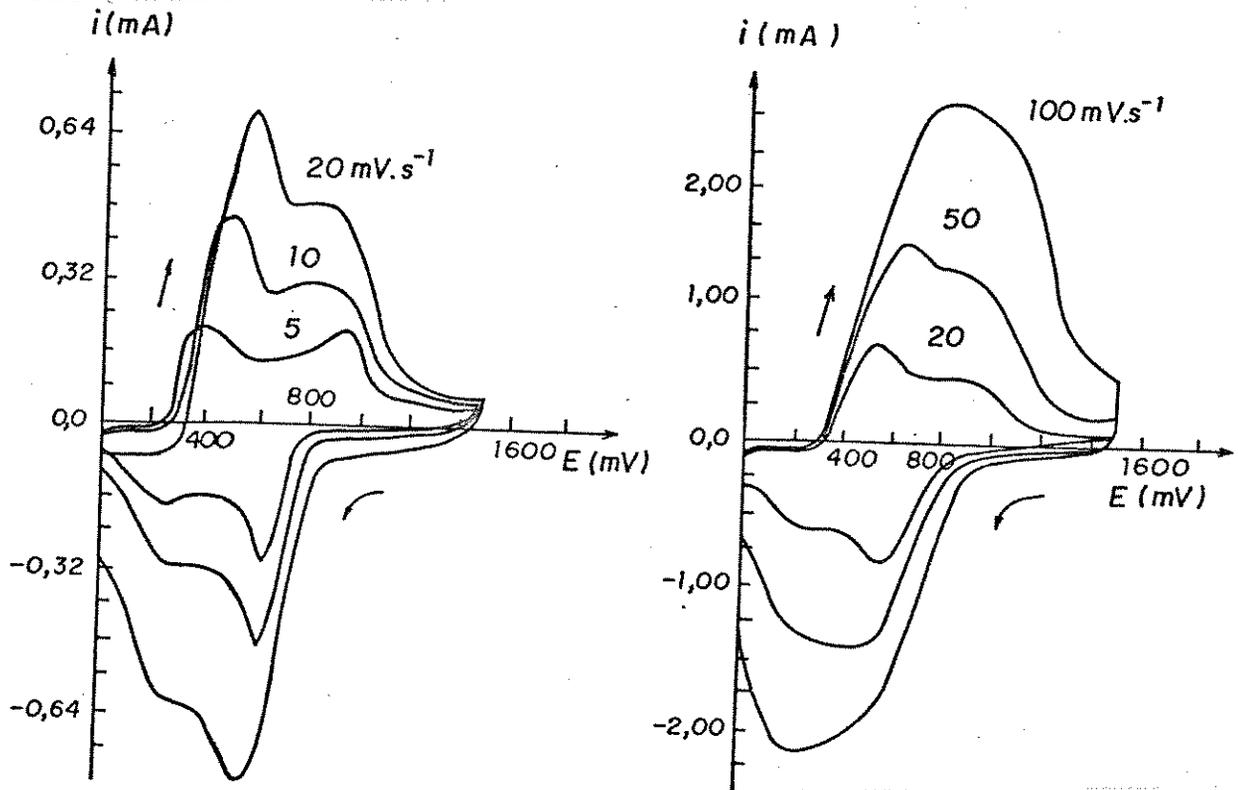


FIG.15 Voltametria cíclica em diferentes veloc. de varredura

... para um sintetizado a 0,7 V em -2 a 0,5 V cm⁻²

O deslocamento do pico anódico durante o aumento da velocidade dá uma idéia qualitativa da resistência devida à queda ôhmica (resistência do material, da solução eletrolítica, etc). A inclinação dos gráficos de E_p versus i_p (figura 16), referente ao primeiro pico anódico da figura 14, representa esta resistência. A inclinação da reta é influenciada pela corrente capacitiva, uma vez que a corrente de pico é composta das duas componentes (capacitiva e farádica). O aumento da velocidade de varredura implica em dizer que o eletrodo de trabalho está submetido aos potenciais crescentes e decrescentes em tempos mais curtos. Nestas condições, a técnica é mais sensível às perturbações elétricas (efeito capacitivo), o que dificulta também a visualização dos picos redox. Este efeito torna-se mais evidente ao compararmos o valor da inclinação da reta (96Ω) com o valor obtido nos espectros de impedância em frequências bastante elevadas ($R_E \approx 10 - 30 \Omega$, seção 3.3.3.2a)

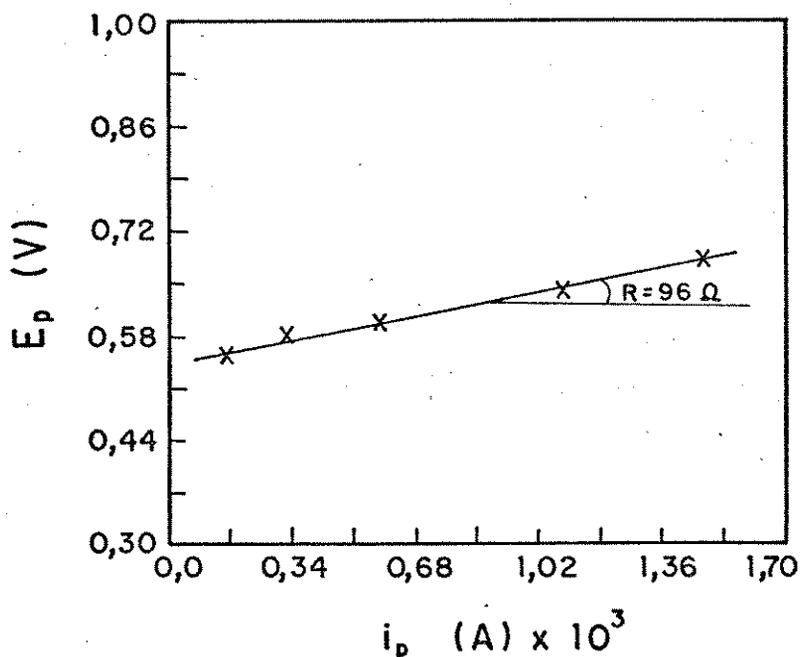


FIG.16 Gráfico de E_p versus i_p , em velocidades de varredura crescentes, para o filme PANI-NBR sintetizado a 0,7 V.

Gráficos de $i_p \cdot \nu^{-1/2}$ versus $\nu^{1/2}$ permitem observar os modos de transporte difusionais das espécies eletroativas. As figuras 17 e 18 mostram, respectivamente, os gráficos referentes aos filmes sintetizados potenciostatica e galvanostaticamente. Nos dois casos observa-se duas regiões distintas:

- na primeira região, até $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, a corrente de pico varia linearmente com a velocidade de varredura (processo de difusão em camada fina).
- na segunda região, acima de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, ocorre uma variação linear de i_p com $\nu^{1/2}$ (processo de difusão semi-infinita).

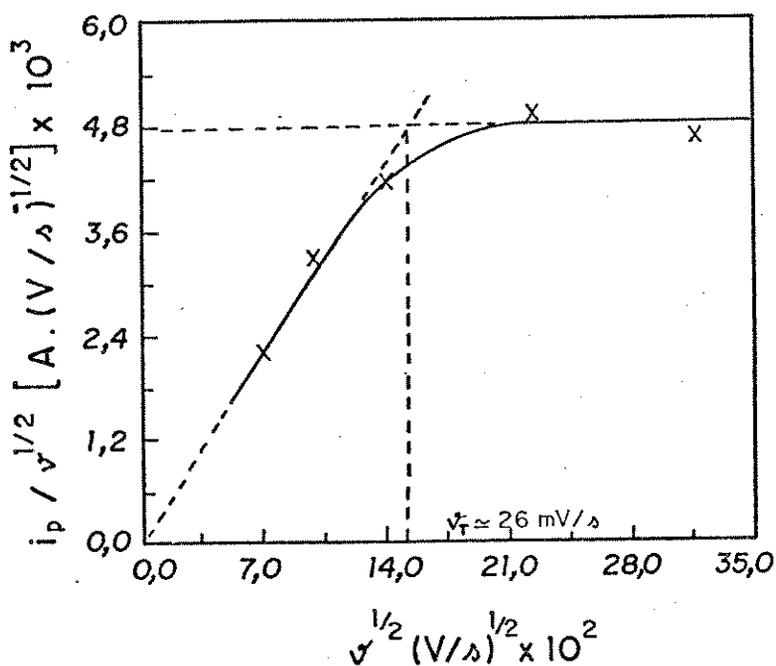


FIG.17 Gráfico de $i_p \cdot \nu^{-1/2}$ versus $\nu^{1/2}$ para o filme de PANI-NBR sintetizado a $0,7 \text{ V}$

Na velocidade de transição (ν_t) entre os dois processos difusionais, é possível estimar teoricamente a ordem de grandeza do coeficiente de difusão das espécies eletroativas. Porém, o cálculo desta grandeza pela técnica de voltametria cíclica é pouco utilizado devido a um grande acúmulo de erros

relacionados com parâmetros experimentais, o que dificulta sua reprodutibilidade. Fatores elétricos como a capacitância, resistência do material, etc., também podem influenciar o comportamento voltamétrico. A técnica mais utilizada para tais cálculos é a espectroscopia de impedância a.c., a qual possibilita a separação entre o processo controlado cineticamente (difusão em camada fina) e o processo controlado pelo transporte de massa (difusão semi-infinita) através de constantes de tempo em uma ampla varredura de frequências (seção 3.3.3.2e).

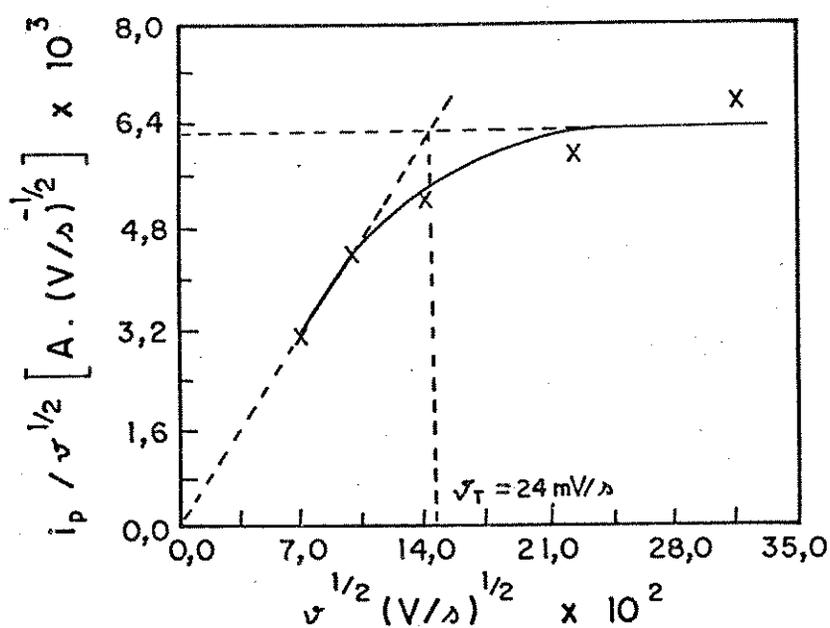


FIG.18 Gráfico de $i_p \cdot \nu^{-1/2}$ versus $\nu^{1/2}$ para o filme de PANI-NBR sintetizado a $0,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ e $0,5 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$.

O comportamento da corrente de pico em diferentes velocidades de varredura varia segundo as condições de síntese, o meio eletrolítico e o tipo de ácido ou eletrólito envolvidos. Por este motivo encontra-se na literatura trabalhos que relatam uma relação linear de i_p com ν principalmente em meio aquoso^{33,34,35}, e uma relação linear de i_p com $\nu^{1/2}$ em meio

orgânico.³⁵ A presença de uma matriz geralmente não influencia neste comportamento^{36,37,38}. O fato da matriz estar sempre encharcada pela solução eletrolítica, atuando como uma rede aberta e porosa, é uma razão pela qual a matriz não influencia no comportamento eletroquímico do polímero condutor. A dependência cinética ou difusional do processo eletroquímico será principalmente devido às propriedades do material condutor inserido na matriz.

3.3.2) INFLUÊNCIA DA ESPESSURA DE NBR NA CINÉTICA DO PROCESSO ELETROQUÍMICO

Para avaliar o comportamento cinético de filmes de PANI-NBR (BF_4^-) e PANI-NBR (ClO_4^-), sintetizados a $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $0,5 \text{ C.cm}^{-2}$ e com diferentes espessuras de NBR, os dois grupos de eletrodos foram ciclados em velocidades de varredura crescente.

As equações (3) e (4), apresentadas na seção 3.1.1 relacionam a corrente de pico com a velocidade de varredura em processos de difusão semi-infinita e de difusão em camada fina, respectivamente. Estas equações podem representar genericamente o comportamento cinético do eletrodo através da equação (11):

$$i_p = A \nu^x \quad (11)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade e o expoente x é uma medida do processo que ocorre no eletrodo. Desta forma, x varia de 0,5 a 1,0 dependendo da cinética da reação.

A forma logarítmica da equação (11) fornece uma reta cuja inclinação é o expoente x (equação 12):

$$\log i_p = \log A + x \log \nu \quad (12)$$

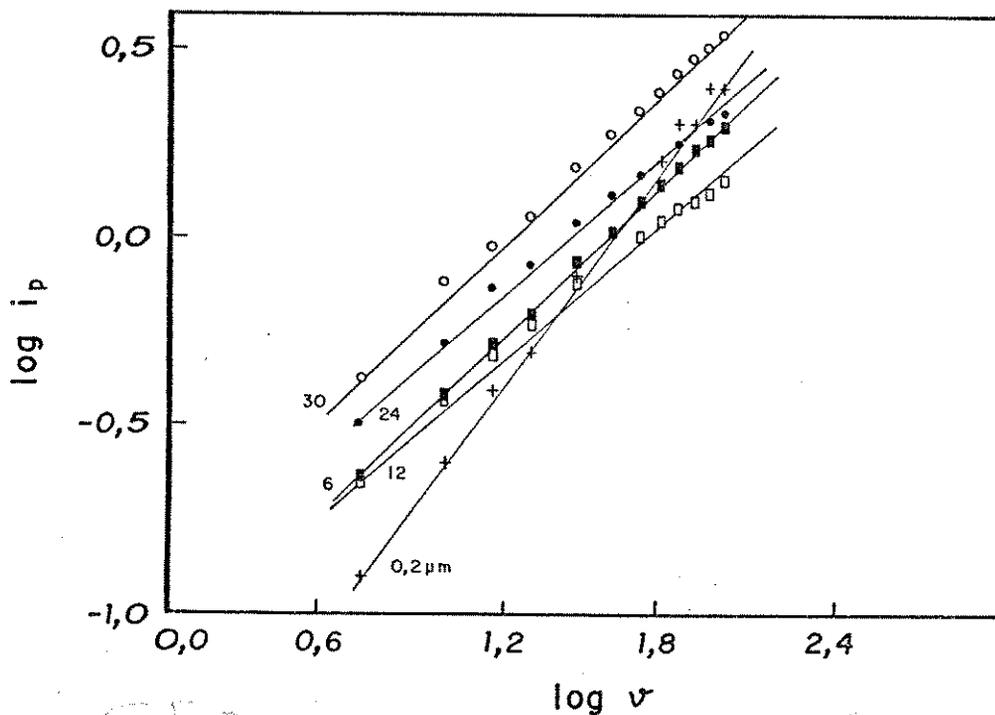


FIG.19 Gráfico de $\log i_p$ versus $\log \nu$ para filmes de PANI pura e PANI-NBR (BF_4^-) com espessuras de 0,2; 6; 12; 24 e 30 μm .

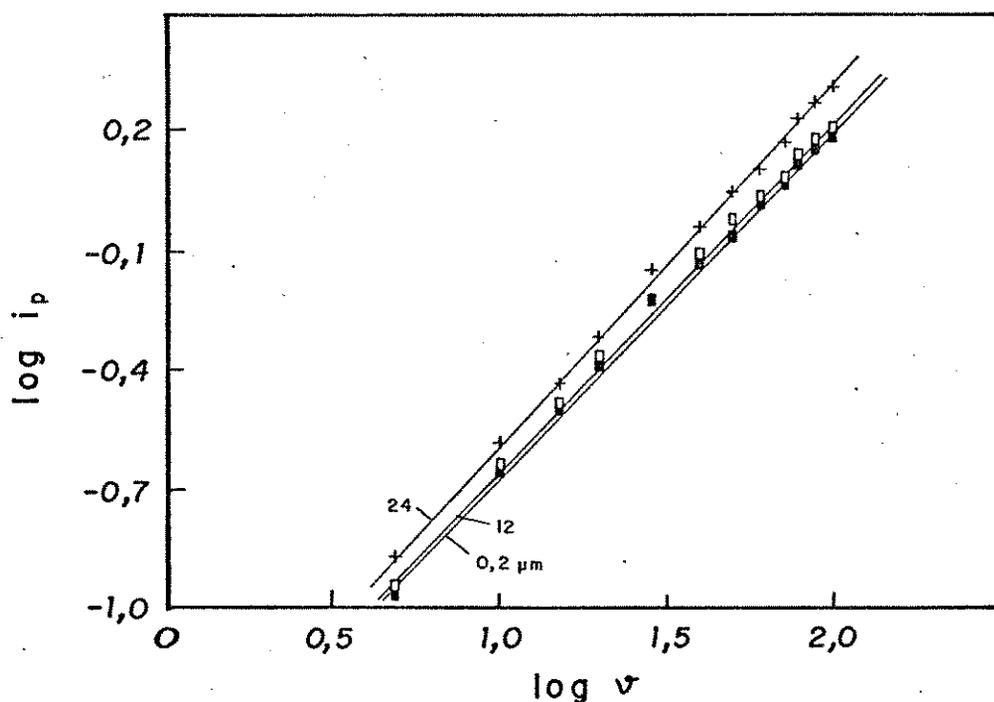


FIG.20 Gráfico de $\log i_p$ versus $\log \nu$ para filmes de PANI pura e PANI-NBR (ClO_4^-) com 0,2; 12 e 24 μm .

As figuras 19 e 20 mostram as retas obtidas das voltametrias cíclicas para os processos anódicos dos filmes de diferentes espessuras contendo (BF_4^-) e (ClO_4^-) como dopantes, respectivamente.

O comportamento cinético dos eletrodos pode ser observado na figura 21 onde plotou-se o expoente x (das figuras 19 e 20) versus a espessura dos filmes.

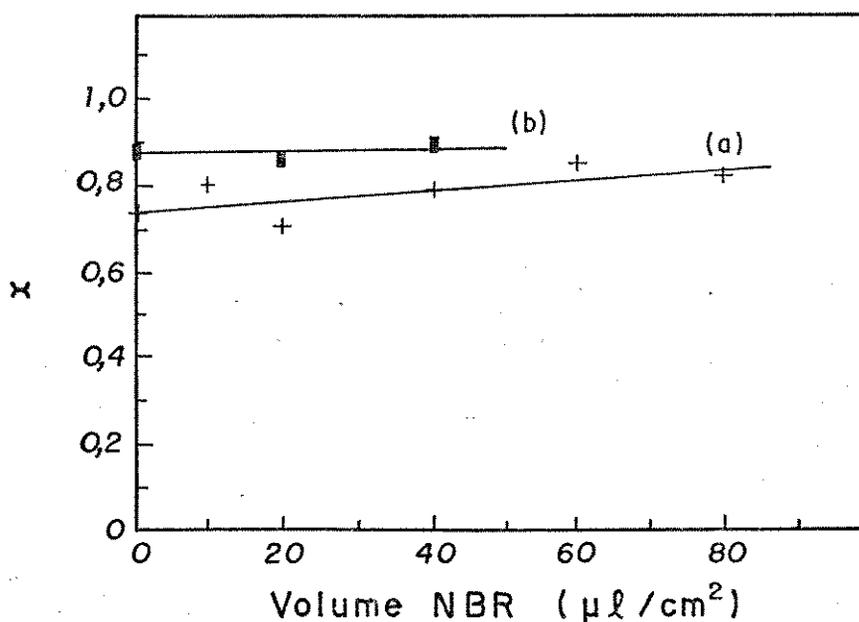


FIG.21 Gráfico do expoente x versus espessura em filmes de PANI pura e PANI-NBR: (a) (BF_4^-) ; (b) (ClO_4^-) .

Observa-se que o valor de x não varia com o aumento da espessura de NBR. Se considerarmos que a borracha nitrílica, quando encharcada pela acetonitrila, atua como uma rede aberta, e que os canais entre as cadeias de NBR sejam suficientemente grandes para permitir o livre acesso dos ânions, a cinética do eletrodo não deveria ser influenciada pela presença da matriz.

Os filmes preparados com (BF_4^-) têm um valor médio de $x = 0,75$; enquanto que os preparados com (ClO_4^-) têm $x = 0,9$. É evidente que não existe um processo puramente

difusivo ou puramente controlado pela reação redox. Entretanto, a influência difusional é mais acentuada em filmes contendo (BF_4^-) como dopante. Este fato não é surpreendente, pois, uma simples análise dos voltamogramas (capítulo 1, figura 14, seção 1.3.2.3c) mostra que os filmes de PANI pura ou de PANI-NBR (BF_4^-) têm reações redox mais lentas, com picos mais largos e menos definidos. Os filmes contendo (ClO_4^-) mostram um valor de x mais próximo de 1,0; porém, também apresentam uma influência da difusão iônica na cinética da reação.

O modelo de Naoi e cols.³⁹, utilizado para justificar o comportamento do compósito PPy/NBR, não se aplica ao caso da PANI-NBR pois, em todas as espessuras utilizadas nas sínteses da PANI-NBR observou-se o mesmo comportamento cinético (figura 21). Acredita-se que também a PANI cresça através de canais deixados pelo eletrólito durante a eletropolimerização, entretanto, sua distribuição pelo substrato deve ocorrer de maneira mais uniforme, existindo cadeias de PANI enxertadas nas cadeias na matriz (seção 2.3).

3.3.3) IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

3.3.3.1) ESTUDO QUALITATIVO

O comportamento elétrico de filmes de PANI pura ($0,2 \mu m$) e de PANI-NBR ($12 \mu m$), dopados com (BF_4^-) e (ClO_4^-) , foi verificado com medidas sucessivas de impedância em potenciais que acompanham a varredura anódica e catódica da voltametria cíclica (figura 22 a 25).

O rebaixamento do semi-círculo em PICs é um fato bastante citado na literatura e muitas vezes atribuído à porosidade do eletrodo polimérico.^{40,41,42}

A figura 22a mostra o diagrama de impedância do filme de PANI-NBR (ClO_4^-) no estado reduzido ($0,25 V$). O diagrama de Nyquist inverso mostra um semi-círculo rebaixado em

relação ao eixo real. Este comportamento representa um circuito elétrico equivalente constituído por uma resistência em série com um circuito RC em paralelo.⁹

O mesmo comportamento é observado no espectro de impedância da PANI pura polarizada a 0,25 V (figura 23a).

Quando o polímero é oxidado, o semi-círculo diminui e, no potencial do primeiro pico anódico da PANI-NBR (ClO_4^-) (0,50 V), figura 22b, ele desaparece totalmente ficando somente uma reta que tende a ser paralela ao eixo vertical. Neste potencial o material torna-se condutor (transição da leucoemeraldina para emeraldina) e os diagramas de impedância equivalem a uma resistência em série com um capacitor elétrico, onde a impedância de difusão (reta a 45° com o eixo real) quase desaparece. Este comportamento é o mesmo observado quando o filme, após a síntese, é deixado em circuito aberto (0,80 V - não polarizado), figura 22c.

Comparando com os espectros da PANI pura, um comportamento semelhante é observado para o polímero em circuito aberto (0,77 V), figura 23c. Entretanto, no potencial do primeiro pico anódico (0,50 V), figura 23b, o semi-círculo ainda é percebido, embora seu raio seja pequeno. Neste espectro pode ser notada uma pequena reta inclinada de 45° em relação ao eixo real e, a baixas frequências, ela tende a ter uma inclinação de 90° . Estas retas (45° e 90°) podem corresponder, respectivamente, a uma impedância de difusão e uma impedância de transporte temporal, equivalente a um capacitor elétrico.

A resposta elétrica dos filmes de PANI pura e PANI-NBR, no potencial do segundo pico anódico (1,15 V), figuras 22d e 23d, concorda com dados de literatura que descreve a aumento da resistência de transferência de carga e diminuição da condutividade no segundo processo redox.⁴³ Os diagramas de impedância mostram o aparecimento de um grande semi-círculo, com a região de difusão pouco definida. Nos filmes totalmente oxidados (1,50 V), figuras 22e e 23e, o comportamento é semelhante.

Quando estes filmes são polarizados no segundo pico catódico (0,90 V), figuras 22f e 23f, novamente o semi-círculo diminui, reaparecendo a reta de difusão (45°) e a reta quase vertical. Acredita-se que neste processo redox ocorra a transição da pernigranilina para emeraldina.

No primeiro pico catódico (0,35 V), figuras 22g e 23g, o raio do semi-círculo aumenta e o material, por redução, torna-se novamente isolante.

No caso dos filmes de PANI pura (0,2 μm) e PANI-NBR (12 μm) dopados com (BF_4^-) foi observado o mesmo comportamento com um semi-círculo centrado abaixo do eixo real e, em direção a frequências menores, a resposta se aproxima de um comportamento puramente capacitivo, conforme o potencial aplicado ao filme. A diminuição da resistência de transferência de carga, em níveis de oxidação intermediária, e seu aumento, no material reduzido e altamente oxidado, também foi constatado (figuras 24 e 25).

A histerese presente em todas as voltametrias cíclicas aparece também nos diagramas de impedância. Muitas vezes o fenômeno é atribuído à relaxação das cadeias durante a dopagem e a desdopagem.

A evolução dos diagramas nos processos de oxidação e redução da PANI pura e da PANI-NBR é comparável à de eletrodos de inserção iônica em óxidos metálicos como WO_3 .⁴⁴ Existem vários grupos de pesquisa na área de polímeros condutores que concordam com o argumento de que estes polímeros têm difusão das espécies iônicas dentro da matriz do composto, baseando-se nos modelos de interpretação aceitos para os eletrodos de intercalação iônica.^{11,42,45}

Entretanto, a discordância parcial destes modelos com os dados experimentais é devida à utilização de modelos relacionados a sistemas puramente físicos, que não levam em consideração transportes de carga inter e intramolecular e etapas químicas associadas com a transferência de carga.

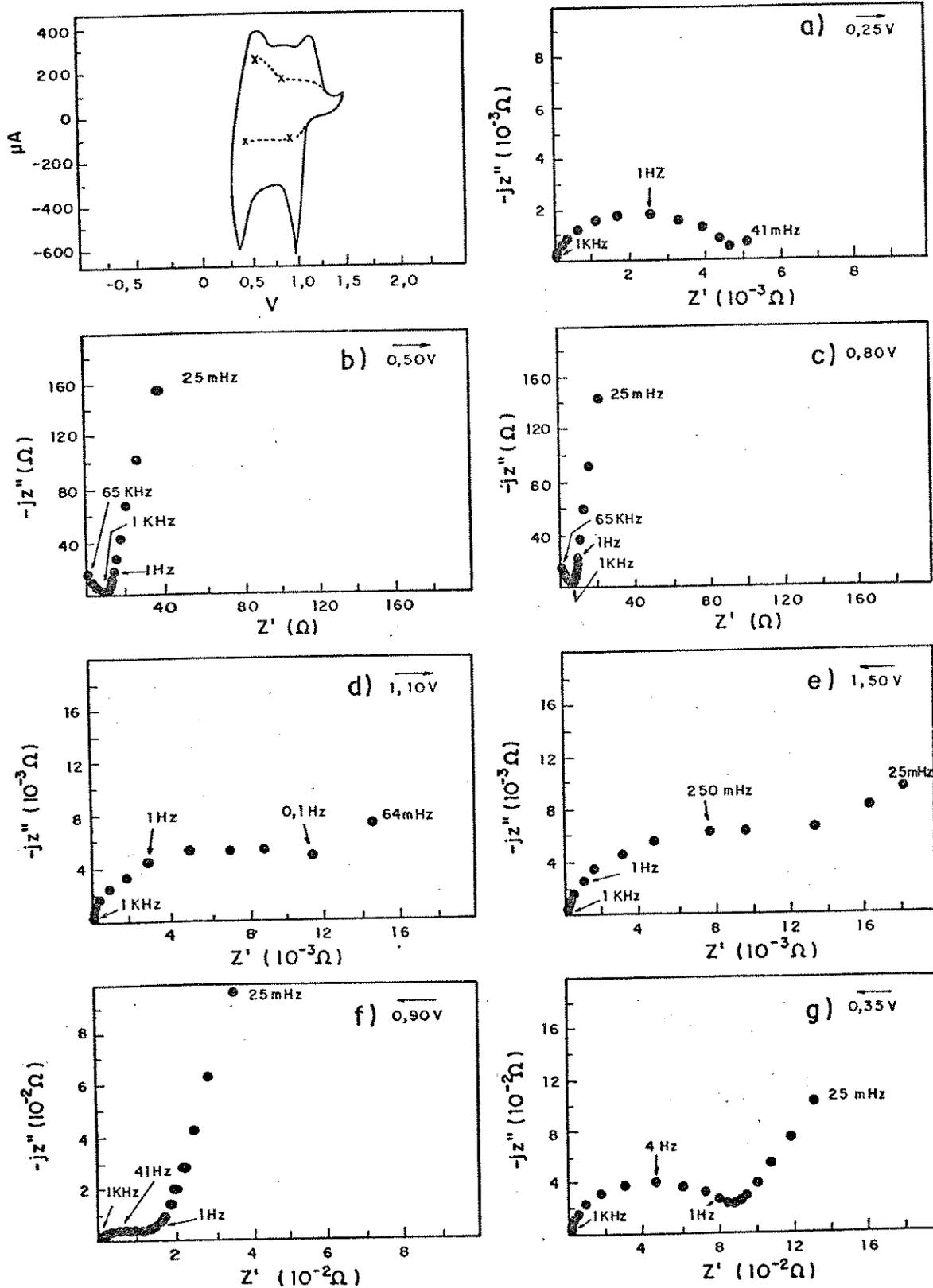


FIG.22

Diagramas de impedância na PANI-NBR (ClO_4^-) ($12 \mu\text{m}$) polarizada em: a) 0,25; b) 0,50; c) 0,80; d) 1,10; e) 1,50; f) 0,90; g) 0,35 V. Setas: \rightarrow sentido anódico de variação do potencial; \leftarrow sentido catódico; sem seta, potencial em circuito aberto.

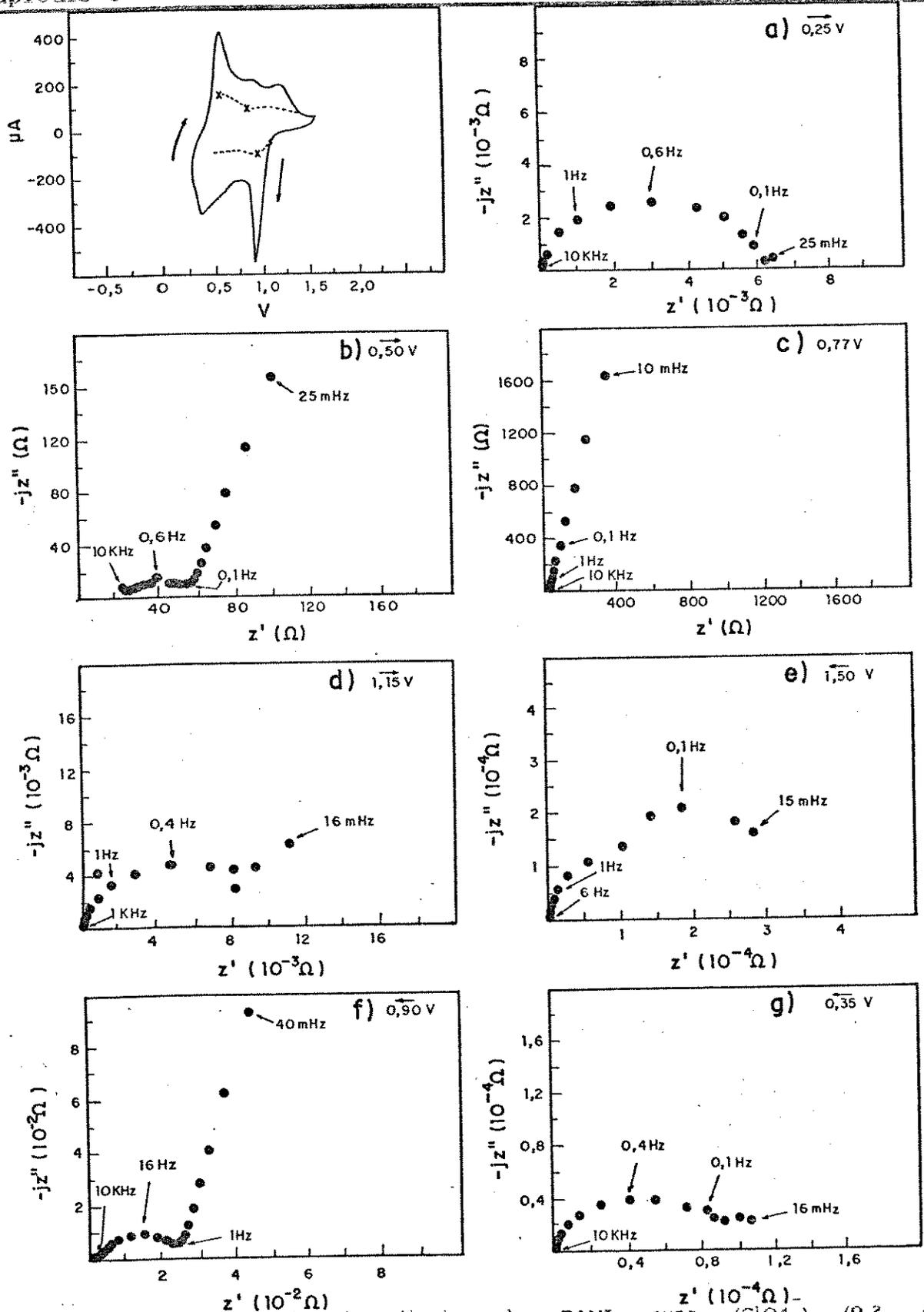


FIG.23

Diagramas de impedância da PANI pura (ClO_4^-) ($0,2 \mu\text{m}$) polarizada em: a) $0,25$; b) $0,50$; c) $0,77$; d) $1,15$; e) $1,50$; f) $0,90$; g) $0,35$ V. Setas: \rightarrow sentido anódico de variação do potencial; \leftarrow sentido catódico; sem seta, potencial em circuito aberto.

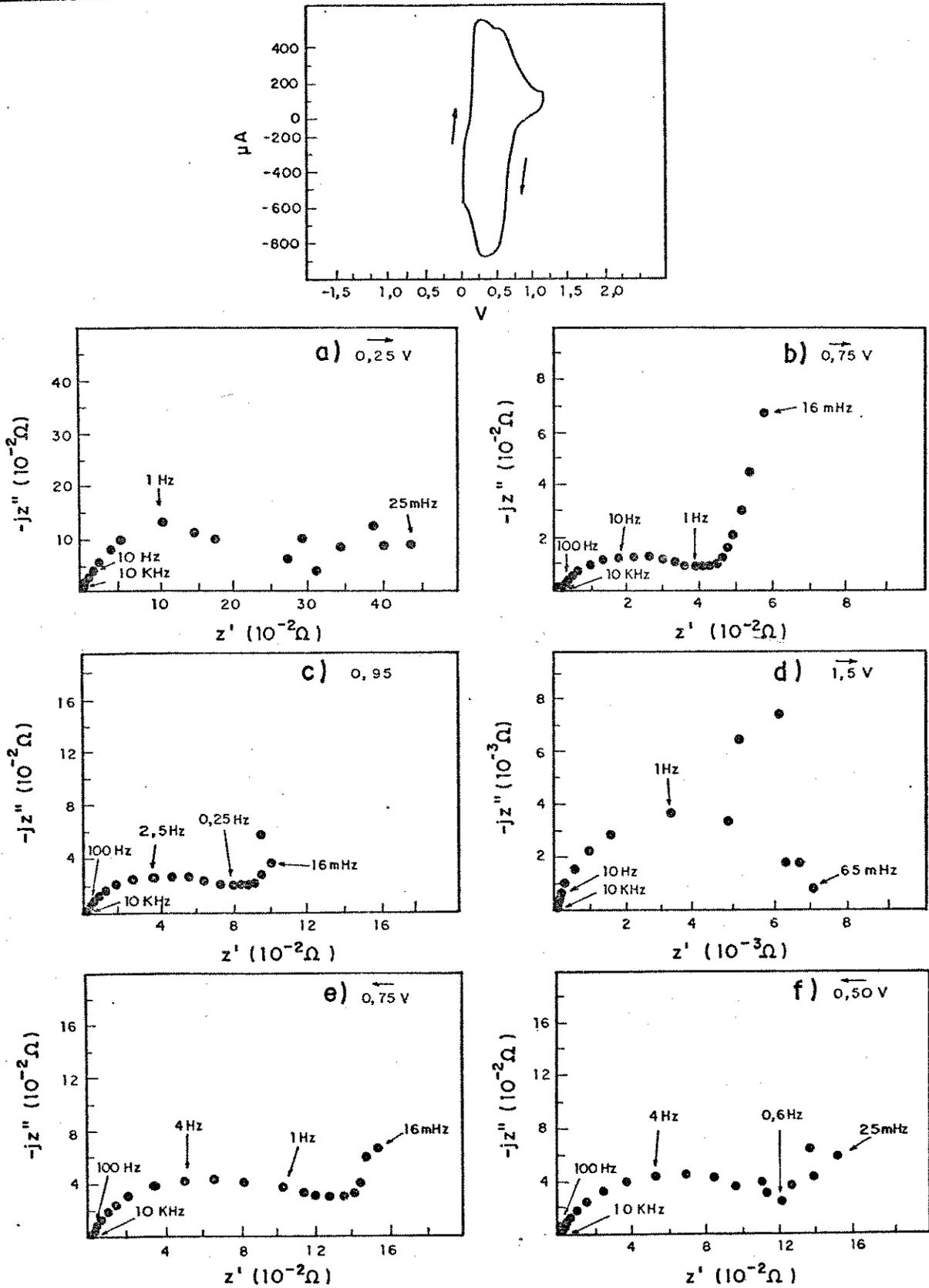


FIG.24

Diagramas de impedância na PANI-NBR (BF₄) (12 μm) polarizada em: a) 0,25; b) 0,75; c) 0,95; d) 1,50; e) 0,75; f) 0,50 V. Setas: → sentido anódico de variação de potencial; ← sentido catódico; sem seta, potencial em circuito aberto.

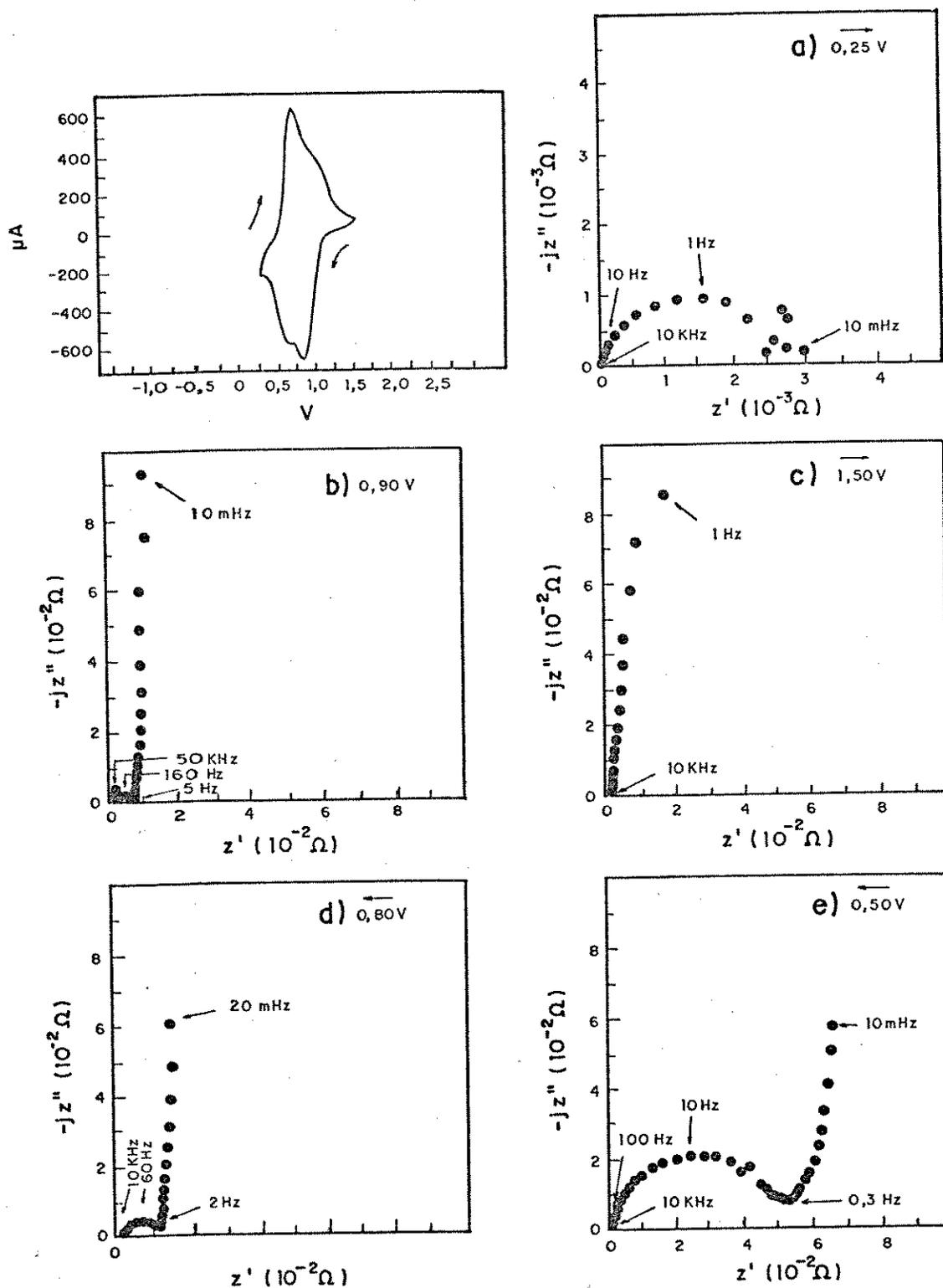


FIG.25

Diagramas de impedância na PANI pura (BF_4^-) ($0,2 \mu m$)
 pol.: a) 0,25; b) 0,90; c) 1,50; d) 0,80; e) 0,50 V.
 Setas: \longrightarrow sentido anódico de variação do potencial;
 \longleftarrow sentido catódico; sem seta, pot. em circ. aberto.

3.3.3.2) ESTUDO QUANTITATIVO

Os dados obtidos, conforme as equações da seção 3.1.1, relativos aos diagramas de impedância das figuras 22 a 25, estão mostrados nas tabelas 1 a 4.

TABELA 1 Dados de impedância para a PANI-NBR (ClO_4^-) (fig. 22) em $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4/\text{CF}_3\text{COOH}$ - 12 μm de espessura.

Potencial V vs Ag/AgCl	RE Ω	Rtc Ω	Cdl $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	CL $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$	RL Ω
0,25	7,5	4000	57	---	---
0,50	8,0	---	---	11,8	90
0,80	7,0	---	---	7,9	15
1,10	6,0	11000	33	---	---
1,50	7,0	12000	78	---	---
0,90	6,0	110	54	6,6	190
0,35	5,0	850	43	6,2	335

TABELA 2 Dados de impedância para a PANI(ClO_4^-) pura (fig. 23) em $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4/\text{CF}_3\text{COOH}$ - 0,2 μm de espessura.

Potencial V vs Ag/AgCl	RE Ω	Rtc Ω	Cdl $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	CL $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$	RL Ω
0,25	26	5000	40	---	---
0,50	26	60	21	10	180
0,77	29	---	---	3,4	54
1,15	27	9000	40	---	---
1,50	25	18400	17	---	---
0,90	26	210	38	5,9	296
0,35	25	8000	40	---	---

TABELA 3 Dados de impedância para a PANI-NBR(BF₄⁻) (fig. 24) em
 $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4\text{CF}_3\text{COOH}$ - 12 μm de espessura.

Potencial V vs Ag/AgCl	RE Ω	Rtc Ω	Cdl $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	CL $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$	RL Ω
0,25	18	2300	84	---	---
0,75	18	338	73	15	242
0,95	19	600	51	---	---
1,50	19	6500	30	---	---
0,75	18	850	36	15	150
0,50	19	1000	49	---	---

TABELA 4 Dados de impedância para a PANI(BF₄⁻) pura (fig. 25)
em $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4\text{CF}_3\text{COOH}$ - 0,2 μm de espessura.

Potencial V vs Ag/AgCl	RE Ω	Rtc Ω	Cdl $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	CL $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$	RL Ω
0,25	17	2660	70	---	---
0,90	16	62	14	17	56
1,50	16	---	---	---	---
0,80	16	107	21	15	70
0,50	16	516	32	23	146

3.3.3.2a) Resistência da solução (RE)

O primeiro ponto onde o diagrama de impedância encontra com o eixo real, em altas frequências, corresponde em princípio à resistência da solução eletrolítica.

Analisando estes valores (tabelas 1 - 4) observa-se que durante a oxidação ou redução do material esta resistência não se altera, de acordo com a suposição feita anteriormente. Valores médios entre 10 e 30 Ω mostram uma resistência relativa às soluções orgânicas. A diferença deste valor observado entre um filme polimérico e outro pode ser atribuída à geometria e distância entre os eletrodos, que pode variar em cada cela eletroquímica, apesar do cuidado em mantê-los sempre dispostos conforme a descrição da cela na seção 1.2.

3.3.3.2b) Capacitância de dupla camada (Cdl)

A capacitância de dupla camada obtida no semi-círculo, em altas frequências, é considerada o resultado do acúmulo de cargas de uma interface. Seu valor foi obtido na frequência de relaxação (máximo do semi-círculo) e variou entre 20 e 80 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (tabelas 1 - 4), dependendo do estado de oxidação do material.

Glarum e Marshall²², em estudos de impedância na poli(anilina), relataram valores de Cdl, no estado reduzido, de 46 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, independente da espessura do filme. Foi observado um aumento desta capacitância com o aumento do potencial (46 - 70 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$). Baseados neste comportamento e na magnitude envolvida, os autores atribuem esta capacitância a um carregamento na interface Pt/PANI, argumentando que mudanças semelhantes ocorrem nesta faixa de potencial para a oxidação da superfície da Pt em soluções ácidas.

Matencio⁴⁵ encontrou valores que variaram de 60 a 90 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, e concorda com a atribuição de Cdl afirmando que, devido à grande porosidade dos polímeros condutores, estes são impregnados pelo eletrólito e a capacitância de dupla camada existe essencialmente entre a Pt e a solução.

No caso do PPy, existem interpretações diferente sem que a capacitância de dupla camada estaria

relacionada com a interface polímero/solução.^{46,47}

3.3.3.2c) Resistência de transferência de carga (R_{tc})

Este parâmetro foi determinado no eixo real (diâmetro do semi-círculo). Sua evolução, em função do potencial aplicado em filmes de PANI pura e PANI-NBR dopados com (ClO_4^-) ou (BF_4^-) com diferentes espessuras de NBR, é mostrada nas figuras 27 a 30.

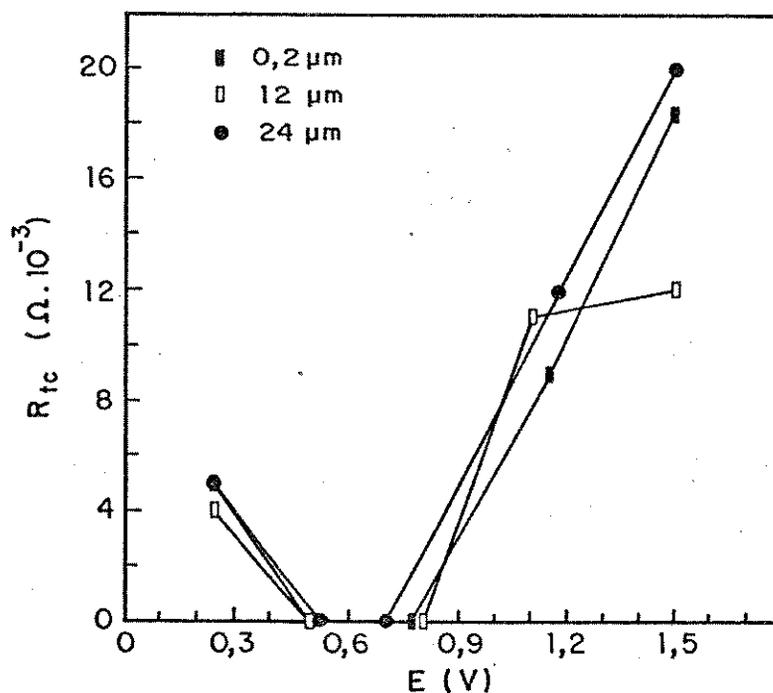


FIG.27 Evolução da R_{tc} em filmes de PANI dopados com (ClO_4^-) em função do potencial aplicado durante a oxidação: ■) PANI pura 0,2 μm ; □) PANI-NBR 12 μm ; ●) PANI-NBR 24 μm .

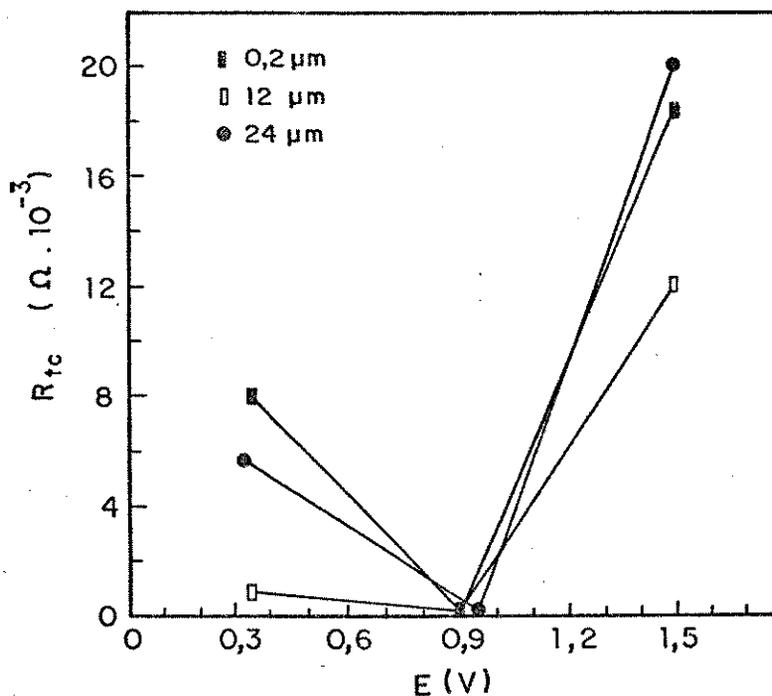


FIG.28 Evolução da R_{tc} em filmes de PANI dopados com (ClO_4^-) em função do potencial aplicado durante a redução: ■) PANI pura 0,2μm; □) PANI-NBR 12μm; ●) PANI-NBR 24μm.

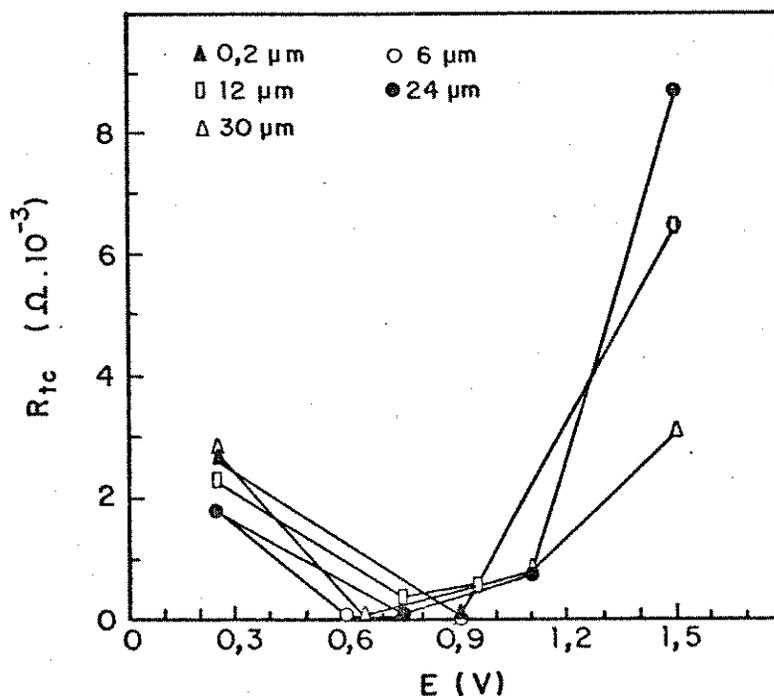


FIG.29 Evolução de R_{tc} em filmes de PANI dopados com (BF_4^-) , em função do potencial aplicado durante a oxidação: ▲) PANI pura 0,2μm; ○) PANI-NBR 6μm; □) PANI-NBR 12μm; ●) PANI-NBR 24μm; △) PANI-NBR 30μm.

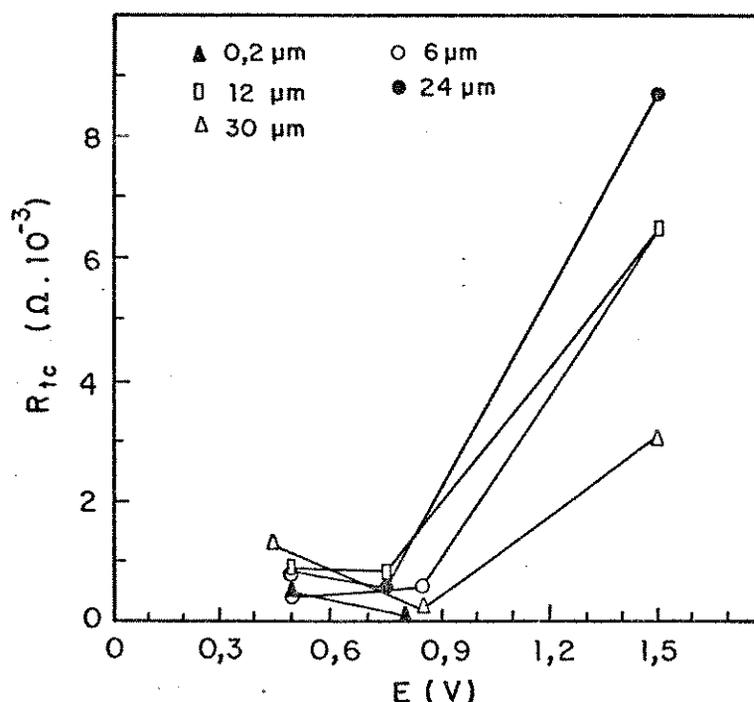


FIG.30 Evolução da R_{tc} em filmes de PANI dopados com $(BF_4)^-$ em função do potencial aplicado durante a redução: ▲) PANI pura 0,2 μm; ○) PANI-NBR 6 μm; □) PANI-NBR 12 μm; ●) PANI-NBR 24 μm; △) PANI-NBR 30 μm.

Observa-se que a R_{tc} , em todos os casos, diminui no potencial do primeiro pico anódico (0,5 - 0,6 V) e aumenta a partir do potencial do segundo pico anódico ($\approx 0,8$ V) até o potencial limite (1,5 V). Na redução, os valores de R_{tc} diminuem a partir do potencial limite até o segundo pico catódico ($\approx 0,8 - 0,9$ V) e aumentam no primeiro pico catódico (0,4 - 0,5 V). Estes dados indicam que a reação redox se efetua mais rapidamente nos estados de oxidação intermediária e coincidem com a mudança de condutividade durante os processos redox, passando de um estado isolante a um estado condutor e novamente isolante no curso de uma oxidação.

Em uma comparação entre os filmes dopados com o mesmo eletrólito, mas com diferentes espessuras da matriz isolante (figuras 27 e 28 ou 29 e 30), observa-se que o valor da

R_{tc} não altera significativamente com o aumento da espessura de borracha nitrílica. Isto leva a conclusão de que a presença da NBR não influencia nos processos de transferência de carga. Este resultado é concordante com o obtido na seção 3.3.2 (figura 21), onde a cinética do processo eletroquímico não é influenciada pela espessura de NBR.

3.3.3.2d) Capacitância elétrica

Em baixas frequências, a capacitância tende a um valor independente da frequência, com uma carga de saturação limite (capacitância limite - C_L). Os valores de C_L calculados variam de 10 a 30 mF.cm^{-2} (tabelas 1 - 4).

A partir destes dados é possível calcular a corrente capacitiva (i_c) usando a relação (13):

$$i_c = C_L \cdot \nu \quad (13)$$

onde ν é a velocidade de varredura de uma voltametria cíclica.

Nos voltamogramas das figuras 22 e 23 são mostrados os pontos de corrente capacitiva calculada a partir da capacitância limite (tabela 5). As curvas pontilhadas (nas figuras 22 e 23) representam hipoteticamente o comportamento da corrente capacitiva nos ciclos voltamétricos. Nos potenciais que correspondem ao platô de corrente da voltametria cíclica, os valores de corrente capacitiva mostram que este platô de corrente não é de natureza totalmente capacitiva, existindo ainda uma contribuição da corrente farádica.

Rubinstein e cols.¹², apresentaram um valor de capacitância limite de 10 mF.cm^{-2} que representa 80% da corrente total observada na "região capacitiva" do voltamograma. Entretanto, Matencio⁴⁵ não observa tal diferença na região entre os picos redox, mostrando valores de capacitância de aproximadamente 90 mF.cm^{-2} no potencial de pico da voltametria, e valores de aproximadamente 60 mF.cm^{-2} na "região capacitiva".

Igual valor de capacitância foi obtido a partir da voltametria cíclica na "região capacitiva".

TABELA 5 Corrente capacitiva (i_C) calculada a partir da capacitância limite para filmes de PANI pura e PANI/NBR (ClO_4^-) e comparada com a corrente total (i_T) da voltametria cíclica a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

	E/V	CL/mF.cm ⁻²	$i_C/\mu\text{A}$	$i_T/\mu\text{A}$
PANI pura	0,50	10,0	160	400
0,2 μm	0,77	3,4	68	200
	0,90	5,9	-95	-500
PANI/NBR	0,50	11,8	222	400
12 μm	0,80	7,9	150	300
	0,90	6,6	125	-600
	0,35	6,2	117	-600

3.4) CONCLUSÕES

As análises por voltametria cíclica e por espectroscopia de impedância a.c. em filmes de PANI-NBR com diferentes espessuras indicaram que a presença da borracha não influencia no comportamento cinético do processo eletroquímico.

Os filmes dopados com (BF_4^-) mostraram maior influência do regime de difusão semi-infinita na etapa lenta do processo redox, fato observado na forma do voltamograma, apresentando picos mais largos e menos definidos que os filmes dopados com (ClO_4^-) .

Em experimentos de impedância a.c. foi observado que o comportamento elétrico da PANI pura e da PANI-NBR dopadas tanto com (BF_4^-) quanto com (ClO_4^-) é independente da presença ou não de NBR. Estes materiais mostraram que a reação redox é facilitada nos níveis de oxidação intermediários, com diminuição da resistência de transferência de carga, coincidindo com o comportamento condutor em níveis de oxidação intermediária e isolante nos estados reduzido e altamente oxidado.

3.5) BIBLIOGRAFIA

- ¹ J. Heinze; *Synth. Met.*, 41-43 (1991) 2805.
- ² A.J. Bard e L.R. Faulkner; *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1980, cap. 5.
- ³ A.R. Hillman e E.F. Mallen; *J. Electroanal. Chem.*, 220 (1987) 351.
- ⁴ A.S. Hinman; S. Pons e J. Cassidy; *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 89.
- ⁵ idem referência 2 - cap. 6.
- ⁶ P.T. Kissinger e W.R. Heineman; *J. Chem. Ed.*, 60 (1983) 702.
- ⁷ J.M. Pernnaut; *Tese de Doutorado*; Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble - França, 1984.
- ⁸ E. Viel, Comunicação pessoal.
- ⁹ idem referência 2 - cap. 9.
- ¹⁰ J.E.B. Randles e K.W. Somerton; *Trans. Faraday Soc.*, 48 (1952) 93.
- ¹¹ S. Panero, P. Prosperì, S. Passerini, D.D. Perlmutter e B. Scrosati; *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 3729.
- ¹² I. Rubinstein, E. Sabatani e J. Rishpon; *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 3078.
- ¹³ E.M. Genies e C. Tsintavis; *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1985) 109.
- ¹⁴ R.R. Chance, D.S. Boudreaux, J.F. Wolf, L.W. Shacklette, R. Silbey, B. Thema, J.M. Andre e J.L. Bredas; *Synth. Met.*, 15 (1986) 105.
- ¹⁵ F. Stafstrom e J.L. Bredas; *Synth. Met.*, 14 (1986) 297.

- 16 E.M. Genies e M. Lapkowski; *Synth. Met.*, 24 (1988) 61.
- 17 W.-S. Huang, B.D. Humphrey e A.G. MacDiarmid; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 82 (1986) 2385.
- 18 S.H. Glarum e J.H. Marshal; *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 6076.
- 19 E.M. Genies e M. Lapkowski; *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987) 197.
- 20 E.M. Genies e C. Tsintavis; *J. Electroanal. Chem.*, 200 (1986) 127.
- 21 A. Kitani, J. Izumi, J. Yano, Y. Hiromoto e K. Sasaki; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 2254.
- 22 S.H. Glarum e J.H. Marshal; *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 142.
- 23 J.E. Huheey; *Química Inorganica - Principios de Estructura y Reactividad*; Harla S.A., 2ª ed., Mexico (1981) cap. 3
- 24 J.L. Bredas e G.B. Street; *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 309.
- 25 W.P. Su, J.R. Schrieffer e A. Heeger; *Phys. Rev. Lett.*, 42 (1979) 1698.
- 26 J.C. Scott, P. Pfluger, M.T. Krounbi e G.B. Street; *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 28 (1983) 2140.
- 27 J.L. Bredas, J.C. Scott K. Yakushi e G.B. Street; *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, 30 (1984) 1023.
- 28 J.C. Chiang e A.G. MacDiarmid; *Synth. Met.*, 13 (1986) 193.
- 29 A.G. Epstein, J.M. Jinder, F. Zuo, R.W. Bigelow, H.-S. Woo, D.B. Tanner, A.F. Richter, W.-S. Wang e A.G. MacDiarmid; *Synth. Met.*, 18 (1987) 303.
- 30 T. Ohsawa, T. Kabata, O. Kimura e K. Yoshino; *Synth. Met.*, 29 (1989) E203.
- 31 J.J. Langer; *Synth. Met.*, 20 (1987) 35.

- 32 V.F. Juliano; *Tese de Mestrado*; Universidade Estadual de Campinas; Campinas (1991).
- 33 L. Yang, Z.-Q. Shan e W Zang; *Recent Advances en Fast Ion Conducting Materials and Devices*, (1990) 289.
- 34 J.-C. La Croix e A.F. Diaz; *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 1457.
- 35 R. Jiang e S. Dong, *Synth. Met.*, 24 (1988) 255.
- 36 F.-R.F. Fan e A.J. Bard; *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 301
- 37 J.-C. La Croix e A.F. Diaz; *Research Report - IBM*, (1986).
- 38 P. Aldebert, P. Audebert, M. Armand, G. Bidan e M. Pineri; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1636.
- 39 K. Naoi e T. Osaka; *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2479.
- 40 M.M. Musiani; *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1665.
- 41 C. Gabrielli, H. Takenouti, O. Haas e A. Tsukada; *J. Electroanal. Chem.*, 302 (1991) 59.
- 42 P. Fiordiponti e G. Pistoia; *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 215.
- 43 E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski e C. Tsintavis; *Synth. Met.*, 36 (1990) 139.
- 44 C. Ho, I.D. Raistrick e R.A. Huggins; *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 343.
- 45 T. Matencio; *Tese de Doutorado*, Université Joseph Fourier Grenoble - França (1991).
- 46 T.R. Jow e W. Shacklette; *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 87.
- 47 J. Tanguy, N. Mermilliod e M. Hoclet; *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 795.
- 48 J. Tanguy e M. Hoclet; *Synth. Met.*, 41-43 (1991) 2995.

CAPÍTULO 4

ESTUDO ELETROCRÔMICO

4.1) INTRODUÇÃO

O fenômeno do eletrocromismo envolve a mudança na intensidade da luz absorvida ou da luz espalhada de um material, como resultado da aplicação de um potencial externo.¹

Os polímeros intrinsecamente condutores podem ser reversivelmente oxidados e reduzidos. A dopagem (oxidação) destes materiais altera sua estrutura eletrônica criando estados de energia no *intergap* (*sólitons*, *pólarons* e *bipólarons*) que permitem transições eletrônicas entre os novos níveis de energia criados. Estas transições induzem marcantes mudanças de coloração. Estes fenômenos crômicos são de relevante interesse tecnológico, ocorrendo em poli(tiofeno)², poli(isotioftaleno)³ e poli(pirrol)⁴.

A poli(anilina) é de especial interesse para estas aplicações tecnológicas pois seu estado colorido ou condutor é quimicamente estável ao ar, em soluções aquosas ou orgânicas. Desta forma, a PANI é potencialmente útil para aplicação em dispositivos eletrocromicos.^{5,6,7}

As propriedades eletrocromicas da PANI já são conhecidas desde 1876,⁸ porém foi a partir da última década que elas começaram a ser reinvestigadas. Com a aplicação de potenciais sucessivamente anódicos, múltiplas cores podem ser desenvolvidas variando de um filme amarelo transparente ao verde, azul ou púrpura muito escuro.^{5,7,9}

A estrutura eletrônica da poli(anilina) preparada a 0,85V (*versus* ECS) como um filme verde ou um filme azul foi estudada por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X. As análises revelaram que o produto verde tem uma estrutura polimérica bem definida com as cargas perfeitamente deslocalizadas enquanto que o produto azul tem os átomos de nitrogênio quimicamente diferentes, sugerindo que as cargas positivas não são tão bem deslocalizadas. Foi constatado que o nível de protonação no filme verde é muito maior que no filme

azul. Portanto, a mudança de coloração do verde para o azul está relacionada com a oxidação da emeraldina resultando na pernigranilina com a perda de prótons. Por outro lado, quando o polímero é obtido a 1,2 V (*versus* ECS) observa-se uma significativa modificação na estrutura química do filme azul com a formação de quinonas/hidroquinonas como produtos de degradação.¹⁰

Genies e Lapkowski¹¹ apresentaram um estudo espectroeletróquímico em solução aquosa e orgânica para a poli(anilina) como uma função do potencial aplicado. Os estudos ópticos realizados em ambos os meios revelaram a existência de dois sistemas *pólaron-bipólaron* (cátion radical deslocalizado - dicátion quinônico) quando o potencial aumenta. O primeiro estado *pólaron-bipólaron* aparece entre 0 e 0,5 V (*versus* Cu/CuF₂) correspondendo à absorção na região de 400 nm (\approx 3,10 eV). O segundo estado *pólaron-bipólaron* aparece entre 0,5 e 0,9 V (*versus* Cu/CuF₂) e corresponde a absorção na região de 800 nm (\approx 1,55 eV). A partir destes dados foi estimada a energia de algumas transições eletrônicas nos diferentes estados redox. Resultados semelhantes são apresentados por Cao e cols.¹² para a energia das transições eletrônicas. A transição eletrônica dos cromóforos correspondendo à amina aromática, ao cátion radical e à diimina quinônica está relacionada com a forma reduzida (isolante), oxidada (condutora) e altamente oxidada (isolante) da poli(anilina).

A mudança de coloração da PANI também foi observada pela variação do pH, onde a protonação dos átomos de nitrogênio produz rearranjos na sua estrutura eletrônica.^{13,14,15} Quando a PANI é mantida em um potencial de 0,4 V em uma solução aquosa de pH 9 sua cor é púrpura. Entretanto, a titulação da solução com ácido altera a cor de púrpura para azul e depois para verde, com correspondentes mudanças no espectro de absorção. A PANI azul mostra uma absorção em aproximadamente 600 nm que diminui com a titulação, aparecendo uma outra absorção em aproximadamente 800 nm quando ela torna-se verde.

Esta mudança de cor induzida pelo pH é análoga àquela do indicador ácido/base metil orange.¹⁵

A figura 1 representa as estruturas referentes às interconversões entre os diferentes estados de protonação e oxidação da PANI. O canto esquerdo superior (I) representa a estrutura de maior protonação e menor estado de oxidação, enquanto que a região triangular superior (II) mostra as estruturas cátion radical. Pode-se observar que o cromóforo de absorção eletrônica na região I é a amina aromática, cuja banda de absorção está na região ultravioleta e o filme é incolor. Os cromóforos de absorção das regiões III e IV são as diíminas quinônicas que podem ter bandas de absorção na região de 620 a 530 nm.¹¹

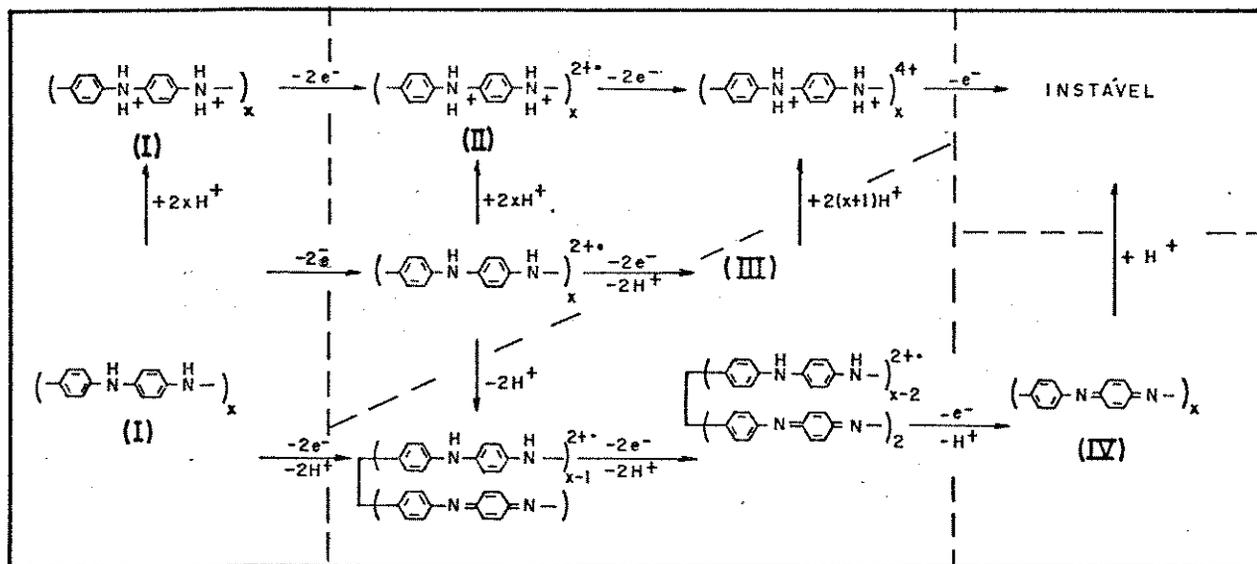


FIG. 1 Representação esquemática das estruturas que se interconvertem em diferentes níveis de dopagem e protonação.¹⁵

4.2) PARTE EXPERIMENTAL

Para os experimentos eletrocromáticos a anilina foi polimerizada sobre um eletrodo opticamente transparente, ou seja, o eletrodo de trabalho consistiu de um vidro recoberto com uma fina camada condutora de óxido de estanho dopado com índio (ITO). Sobre o ITO foi depositado $10 \mu\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}$ da solução de NBR em tolueno ($40 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$)

A síntese de filmes de PANI-NBR(BF_4^-), PANI-NBR(ClO_4^-) e PANI(ClO_4^-) pura foi efetuada na mesma cela, eletrodos e soluções já descritas (seção 1.2) utilizando a técnica galvanostática com $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $0,5 \text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Os experimentos espectroeletroquímicos foram efetuados em uma cela de um compartimento contendo duas janelas ópticas e solução de $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4/\text{CF}_3\text{COOH}$ ou $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4/\text{CF}_3\text{COOH}$.

Primeiramente foram efetuados os espectros na região do visível-infravermelho próximo (de 400 a 900 nm), polarizando a cela em diferentes potenciais de 0,0 a 0,9 V (*versus* Ag/AgCl).

Com base nestes espectros foi selecionado o comprimento de onda que apresentou maior contraste cromático (maior ΔT) entre os estados claro (reduzido) e escuro (oxidado).

Em experimentos de voltametria cíclica de 0,25 a 0,90 V a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ foi acompanhada a variação óptica no comprimento de onda selecionado, para amostras de PANI-NBR(BF_4^-), PANI-NBR(ClO_4^-) e PANI(ClO_4^-) pura.

Foram efetuados experimentos de cronoamperometria, com saltos de potencial de 0,25 a 0,90 V em tempos de 5s, com monitoramento da resposta em corrente e da variação de transmitância no comprimento de onda previamente selecionado, para amostras de PANI-NBR(ClO_4^-) e PANI(ClO_4^-) pura.

A estabilidade da cor amarela (estado claro) e da

cor verde (estado escuro) foi estudada mantendo a cela em circuito aberto, após polarizá-la no potencial adequado, acompanhando a variação do espectro óptico e do potencial da cela em função do tempo.

O sistema óptico utilizado nestes experimentos consistiu de uma fonte de luz policromática, uma lente colimadora, um monocromador (Applied Physics), a cela eletroquímica, condicionada dentro de um compartimento para a amostra, e o detector. O detector foi acoplado a um amplificador de sinais e a um multímetro, que leva a resposta em sinal elétrico a um microcomputador (IBM XT) para a aquisição e tratamento dos dados. A cela eletroquímica foi acoplada ao sistema de voltametria cíclica ou ao de cronoamperometria.

No sistema óptico o zero de transmitância foi avaliado na ausência de luz e o 100% com a cela contendo a solução eletrolítica e os eletrodos sem amostra.

O sistema para a voltametria cíclica consistiu de um potenciostato/galvanostato (Amel modelo 551) acoplado a um gerador de rampa (Amel modelo 567) e a um registrador X/Y (YEW modelo 3022). A carga anódica e catódica durante a voltametria cíclica foi avaliada por meio de um integrador (Amel modelo 731). Para os experimentos cronoamperométricos foi utilizado um gerador de onda quadrada (Amel modelo 565) e um registrador X/t (Yokogawa 3021).

4.3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1) Evolução espectral no Visível-IV próximo:

A eletrodeposição de anilina sobre um eletrodo de ITO recoberto com um filme transparente de NBR resulta na formação de copolímero de enxerto (ver capítulo 2) com uma distribuição uniforme e sem um aparente gradiente de

concentração da PANI dentro da matriz, considerando as condições de síntese utilizadas. Desta forma, obtem-se filmes de coloração verde (capítulo 2 - figura 2) bastante homogêneos e uniformes que mudam de cor conforme o nível de dopagem ou seu estado de oxidação.

Os espectros de absorção para filmes de $\text{PANI}(\text{ClO}_4^-)$ (figura 2), $\text{PANI-NBR}(\text{ClO}_4^-)$ (figura 3) e $\text{PANI-NBR}(\text{BF}_4^-)$ (figura 4) são obtidos com os filmes polarizados em diferentes potenciais variando do estado reduzido (filmes amarelos) ao estado oxidado (filmes verdes ou azuis). As três amostras apresentaram um comportamento espectroeletródico semelhante. Os picos que aparecem nos três materiais, na região de 730 nm, são decorrentes do sistema óptico e não das amostras, sendo que estes são mais pronunciados no espectro com menor intensidade de absorção e mais ruídos (figura 2).

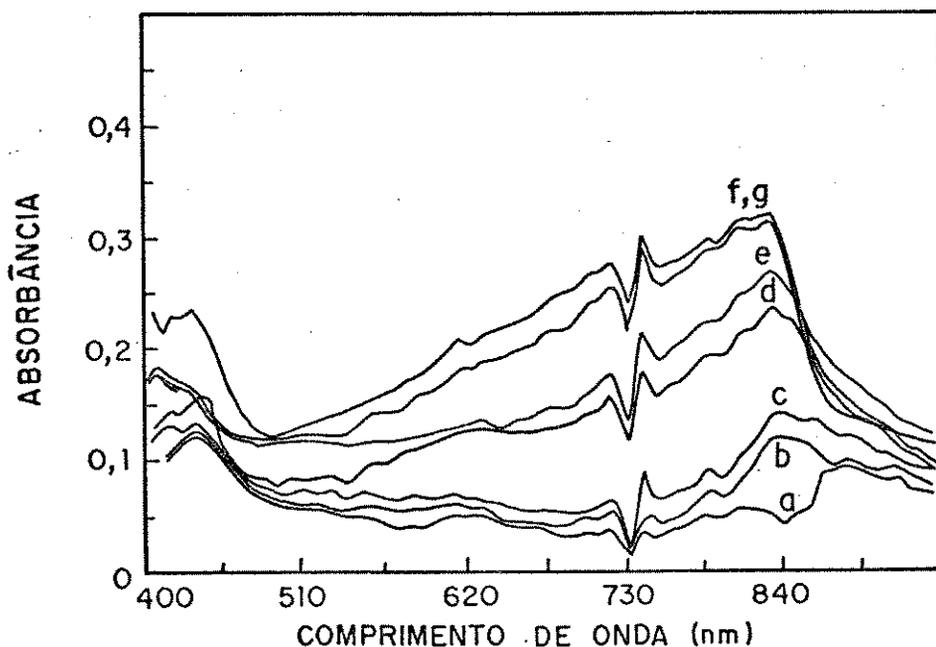


FIG. 2 Espectros de absorção no Vis.-IV prox. para a $\text{PANI}(\text{ClO}_4^-)$ polarizada em: (a) 0,0; (b) 0,4; (c) 0,5; (d) 0,6; (e) 0,7; (f) 0,8; (g) 0,9 V.

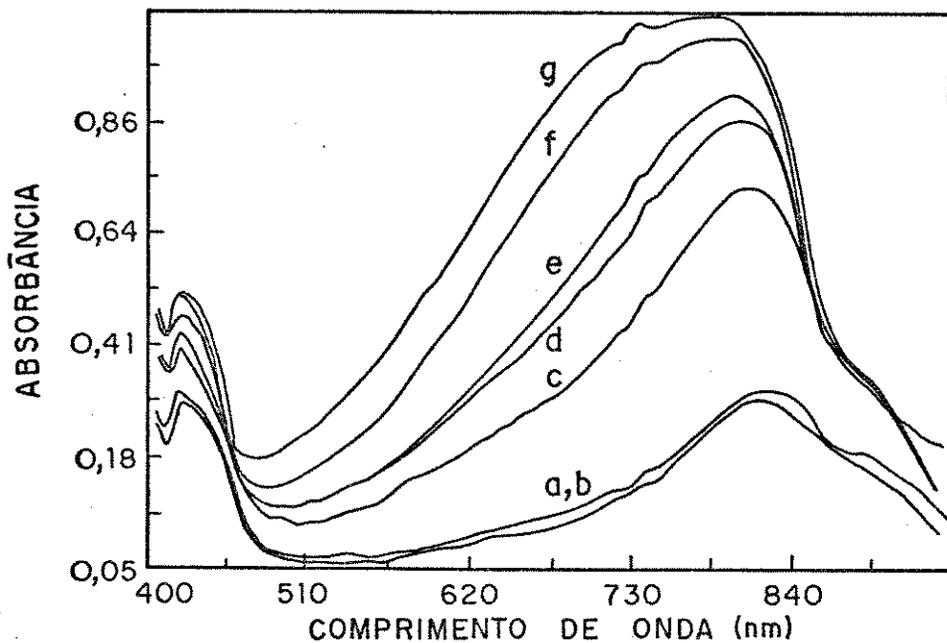


FIG. 3 Espectros de absorção no Vis.-IV prox. para a PANI-NBR(ClO₄⁻) polarizada em: (a) 0,0; (b) 0,4; (c) 0,5; (d) 0,6; (e) 0,7; (f) 0,8; (g) 0,9 V.

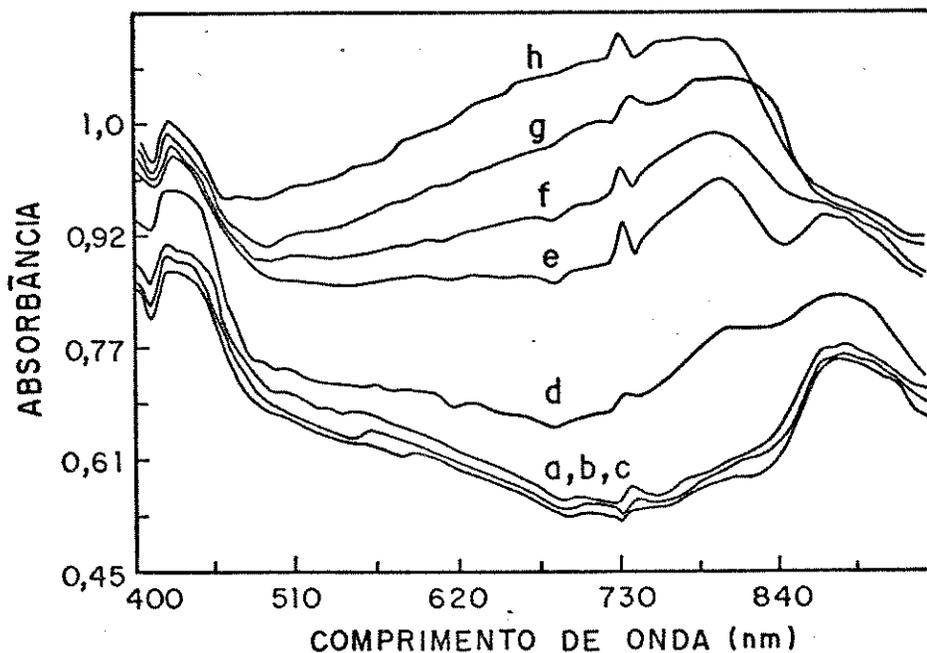


FIG. 4 Espectros de absorção no Vis.-IV prox. para a PANI-NBR(BF₄⁻) polarizada em: (a) 0,0; (b) 0,25; (c) 0,4; (d) 0,5; (e) 0,6; (f) 0,7; (g) 0,8; (h) 0,9 V.

Nas figuras 2 a 4 a energia do *gap* ou a transição entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) não aparece pois sua absorção está situada em valores de energia de aproximadamente 3,80 a 3,60 eV (320 a 340 nm).^{12,16,17,18}

No estado reduzido, zero V (figuras 2a, 3a e 4a) os três materiais apresentam absorções de baixa intensidade em 440 nm ($\approx 2,82$ eV) e 850 nm ($\approx 1,46$ eV). Este comportamento não se altera quando o polímero é oxidado até 0,4 V (figuras 2b, 3b e 4b,c).

A absorção em 440 nm é atribuída á presença de uma pequena quantidade de cátions radicais ou *pólarons*.^{11,16,18} A absorção em 850 nm é atribuída, segundo Inoue¹⁶, a uma banda de transferência de carga originada de íons iminium quinona ou, segundo Stiwell¹⁸, a uma banda de carregadores de elétrons livres (cátions radicais deslocalizados). Stafstrom e cols.¹⁹ analisaram o espectro obtido na poli(ε meraldina) protonada, utilizando cálculos de estrutura de bandas para as redes *pólaron* e *bipólaron*. Os autores atribuem as bandas de absorção em 440 e 825 nm como sendo de uma rede *pólaron*.

As absorções no estado reduzido indicam que o potencial de zero V não é suficientemente catódico para reduzir todos os sítos ativos ou tais sítos podem estar oxidados irreversivelmente pelo O₂. Por esta razão os materiais apresentam uma cor amarela e não são totalmente transparentes.

A partir de 0,5 V a banda de absorção inicialmente em 850 nm aumenta sua intensidade e desloca-se para comprimentos de onda menores, tendo seu máximo em 780 nm ($\approx 1,59$ eV) quando o polímero está oxidado a 0,9 V. Também a absorção em 440 nm aumenta mas em menor proporção e diminui a 0,9 V.

A absorção em 780 nm é atribuída a espécies quinônicas, responsáveis pela formação de *bipólarons* que são resultantes da oxidação da forma radicalar no polímero. Entretanto, o aumento da absorção em 440 nm a 0,5 V sugere que os níveis *pólarons* continuam sendo gerados.

Os potenciais em torno de 0,5 - 0,6 V coincidem

com o potencial do primeiro pico da voltametria cíclica e correspondem à maior absorção de *pólarons* (cátions radicais em 440 nm). Neste estado de oxidação observa-se a mudança de coloração dos filmes de amarelo para verde. Em 0,9 V os materiais estão verde-azulados e correspondem a formação da banda *pólaron-bipólaron* (espécies quinônicas).

Considerando que no polímero oxidado criam-se níveis de energia entre a BV e a BC, atribui-se a absorção em 440 nm (de maior energia) a uma transição entre o nível ligante *pólaron* e a BC, enquanto que a absorção em 780 nm é atribuída à promoção de um elétron da BV ao nível ligante da banda *pólaron-bipólaron*.

Quando os materiais são polarizados em potenciais maiores que o relativo ao segundo pico da voltametria cíclica (1,2 V), os filmes tornam-se totalmente azuis. Observa-se que a intensidade da absorção em 780 nm diminui e desloca-se para aproximadamente 670 nm (figura 5).

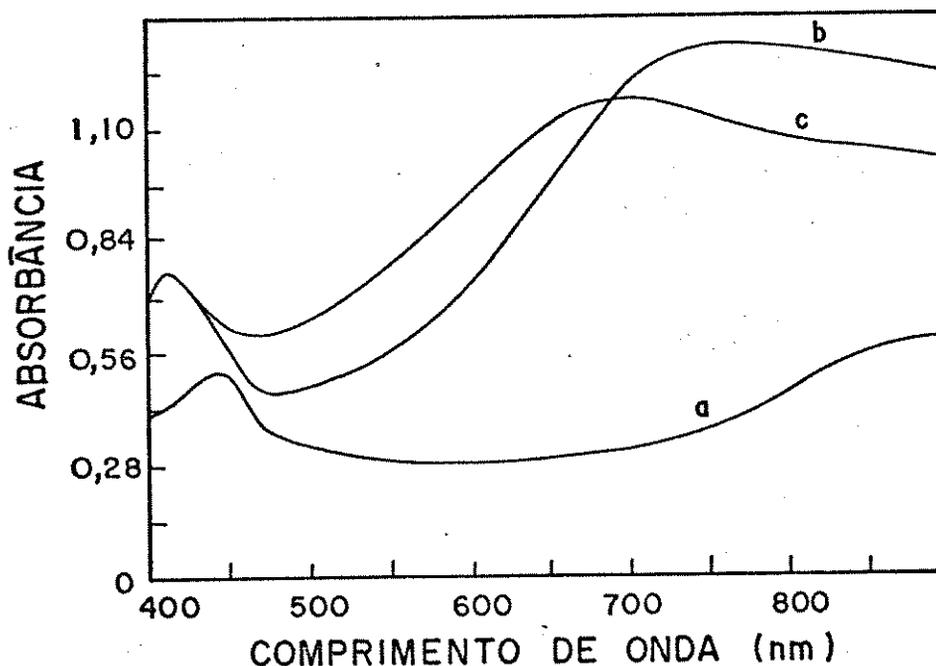


FIG.5 Espectros de absorção no Vis. -IV prox. para a PANI-NBR(ClO₄) polarizada em: (a) -0,2; (b) 0,9; (c) 1,2 V.

A absorção em 670 nm é atribuída a forma quinônica e isolante do polímero. Estes resultados são uma indicação de uma degradação do material decorrente do alto grau de oxidação.

Stiwell e Park¹⁸, em estudos espectroscópicos da degradação da poli(anilina) em soluções sulfúricas observaram uma instabilidade do filme quando este é mantido a 0,8 V em comparação com o filme mantido a 0,7 V. Os autores atribuem este comportamento a reações de fragmentação e reticulação que ocorrem durante o processo de degradação, resultando em filmes com diferentes composições em função do tempo.

Apesar do comportamento semelhante nas três amostras algumas diferenças devem ser mencionadas. Entre a PANI(ClO₄⁻) e a PANI-NBR(ClO₄⁻) (figuras 2 e 3) observa-se que a única diferença está na intensidade das absorções, indicando uma maior quantidade de poli(anilina) depositada dentro da matriz. Portanto, a borracha nitrílica não interfere nas propriedades eletrocromicas e funciona como suporte para o polímero eletrodepositado.

O filme de NBR absorve somente na região de 230 nm, podendo apresentar uma absorção em 275 nm atribuída a impurezas decorrentes de resíduo de processo do material.²⁰

Quando se compara o comportamento dos espectros da PANI-NBR dopada como os diferentes eletrólitos (figuras 3 e 4) observa-se que a banda de absorção em 780 nm é bem mais larga no filme sintetizado e dopado com (BF₄⁻).

No capítulo 3 foi relatada a menor estabilidade e eletroatividade dos filmes preparados com o dopante tetrafluorborato. Tais filmes apresentaram processos redox mais lentos (seção 3.3.1.3c), sendo que o caráter difusional é mais acentuado que a transferência eletrônica na cinética do processo redox (seção 3.3.3). A diferença eletroquímica encontrada nos filmes dopados com (BF₄⁻) e (ClO₄⁻) pôde ser justificada por uma maior associação dos íons (BF₄⁻) aos sítios N-H da poli(anilina). O fato dos espectros mostrarem bandas mais largas para o filme de PANI-NBR dopado com este ânion deve ser uma

consequência de tal associação, influenciando as propriedades electrocrômicas, que serão avaliadas na próxima seção (4.3.2).

4.3.2) Variação da cor durante a voltametria cíclica:

Este experimento permitiu comparar a variação de transmitância em função do tempo, em um comprimento de onda fixo durante vários ciclos voltamétricos realizados no filme polimérico.

O comprimento de onda selecionado nos espectros de absorção foi aquele que resulta em uma maior variação de transmitância entre os estados reduzido e oxidado. De uma maneira geral este comprimento de onda varia de 670 a 730 nm.

A figura 6 mostra a variação de transmitância em função do tempo a 730 nm (fig. 6a), obtida simultaneamente aos ciclos voltamétricos realizados de 0,0 a 0,9 V a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (fig. 6b) em um filme de $\text{PANI}(\text{ClO}_4^-)$. Observa-se um contraste cromático (ΔT) de 50% (variação de 70 a 20% T).

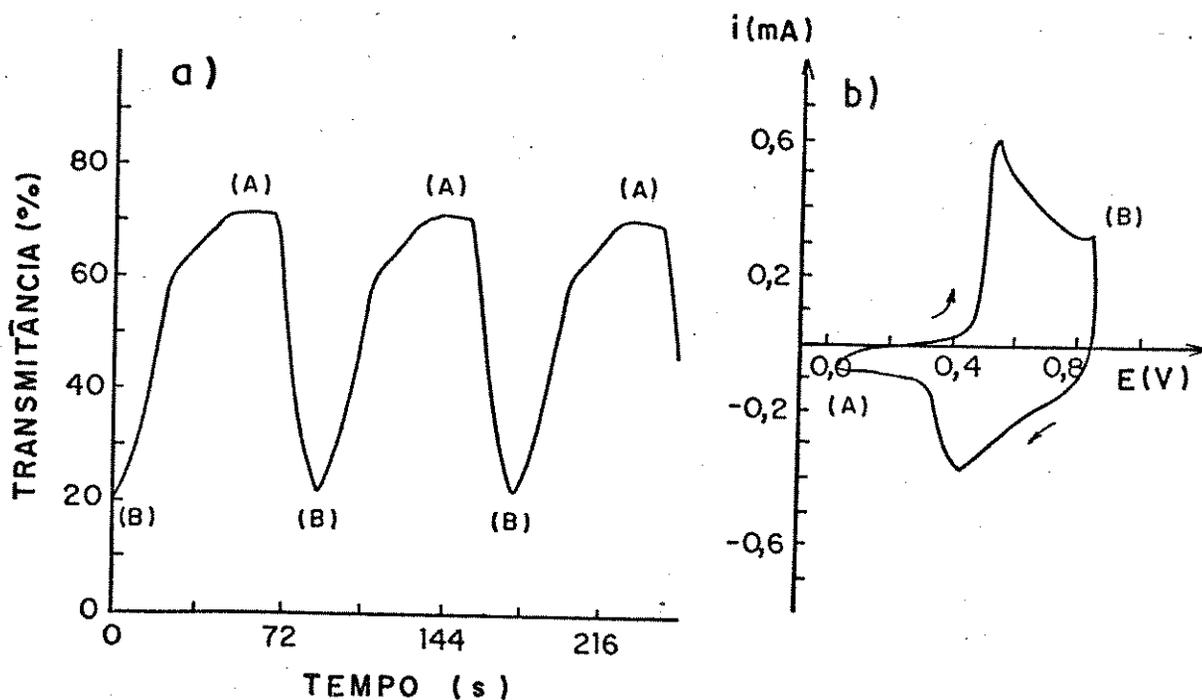


FIG. 6 Variação de transmitância a 730 nm vs tempo (a), durante 3 ciclos voltamétricos de 0,0 (A) a 0,9 V (B) a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (b), em um filme de $\text{PANI}(\text{ClO}_4^-)$.

Na PANI-NBR(ClO_4^-) (figura 7) observa-se um contraste cromático de 45% a 670 nm (variação de 59 a 12% T) (fig.7a) durante os ciclos voltamétricos (fig. 7b) realizados nas mesmas condições da PANI pura.

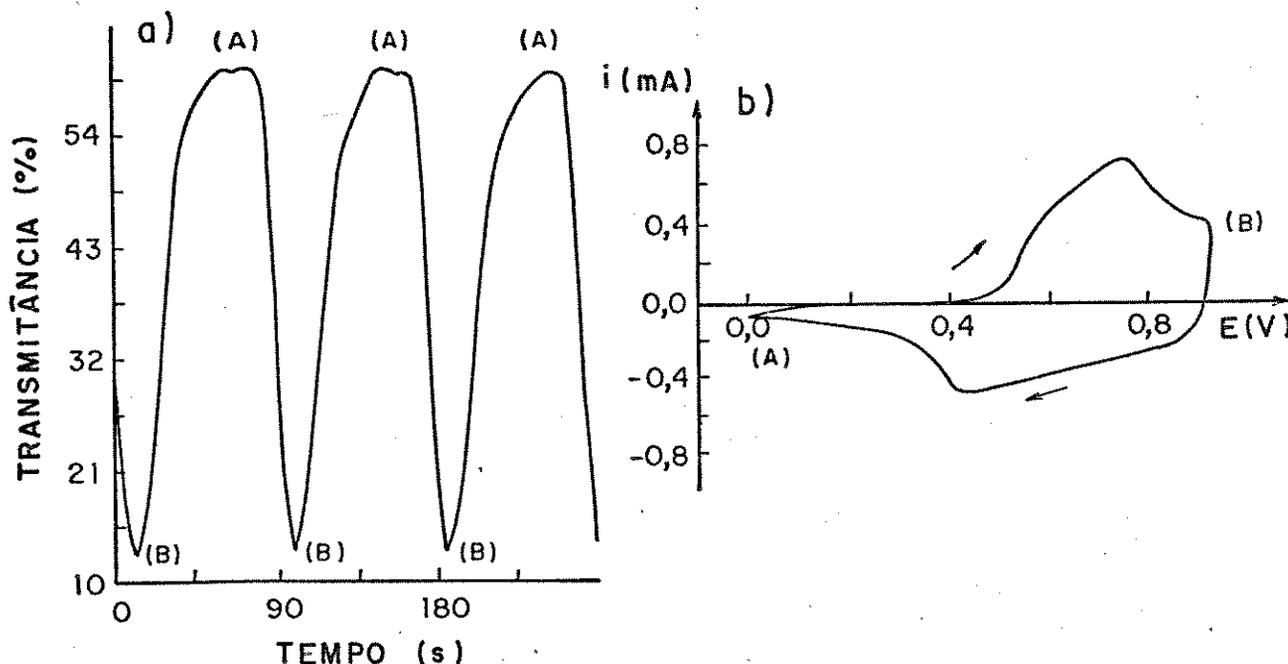


FIG. 7 Variação de transmitância a 670 nm vs tempo (a), durante 3 ciclos voltamétricos de 0,0 (A) a 0,9 V (B) a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (b), em um filme de PANI-NBR(ClO_4^-).

Comparando as figuras 6 e 7 observa-se um contraste menor na presença de NBR. A PANI-NBR mostra uma transmitância menor (mais escura) que a PANI pura, no estado reduzido. Isto pode ser justificado pela presença da borracha que funciona como um fator adicional de transmitância, já que o filme de NBR não é 100% transparente. Com o tempo esta diferença tende a aumentar pelo envelhecimento da NBR, que torna-se amarelada.

Na evolução dos gráficos %T versus t observa-se, para os dois materiais, que o estado claro tem uma variação de

cor mais lenta, sendo possível verificar pequenos picos de absorção correspondendo à espécies de coloração intermediária (por exemplo, verde amarelado).

Quando a varredura do potencial vai até 1,2 V, a variação de transmitância no estado escuro também torna-se mais lenta apresentando uma forma oval no gráfico de %T versus t. Em 1,2 V já ocorreu a oxidação correspondente ao segundo pico anódico e o polímero passa a apresentar colorações intermediárias entre o verde e o azul. Entretanto, tais espécies não são bem detectadas neste comprimento de onda. O aumento do potencial na varredura anódica não traz vantagens em termos de ΔT e ainda submete o material a altos níveis de oxidação, levando a degradação.

O mesmo experimento realizado na PANI-NBR(BF_4^-) (fig.8) mostra um ΔT sensivelmente menor: um contraste de 25% a 670 nm (variação de 37 a 12% T) em limites voltamétricos semelhantes aos da poli(anilina) dopada com (ClO_4^-).

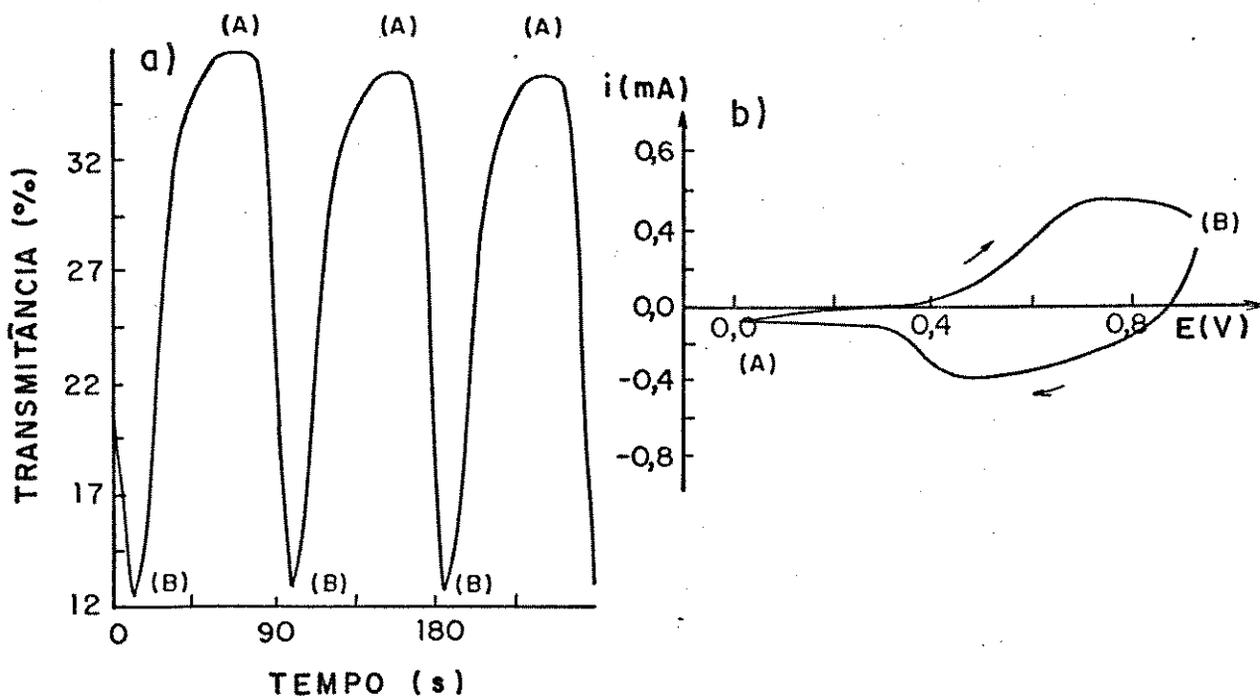


FIG. 8 Variação de transmitância a 670 nm vs tempo (a), durante 3 ciclos voltamétricos de 0,0 (A) a 0,9 V (B) a 20 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (b), em um filme de PANI-NBR(BF_4^-).

Comparando as figuras 7 e 8 nota-se que o ânion dopante tem grande influência nas propriedades electrocrômicas. Considerando a justificativa apresentada na seção 1.3.2.3c (capítulo 1), onde os íons (BF_4^-) parecem ter uma interação mais forte com os sítios eletroativos, pode-se dizer que a menor transmitância na PANI-NBR(BF_4^-) seja resultado de uma desdopagem pouco efetiva, influenciando os processos de relaxação da cadeia durante a redução.

Por esta razão os estudos posteriores procederam somente com amostras sintetizadas e dopadas com (ClO_4^-).

4.3.3) Variação da cor durante a cronoamperometria:

Esta técnica submete o eletrodo de trabalho a pulsos de potencial, mantidos por um tempo pré-estabelecido. A resposta elétrica (corrente *versus* tempo) durante estes pulsos é registrada simultaneamente com a resposta óptica (variação de transmitância *versus* tempo) no comprimento de onda de maior contraste cromático.

A figura 9 mostra o resultado de pulsos de potencial de 0,25 a 0,90 V em intervalos de 5 s em um filme de PANI-NBR(ClO_4^-) a 670 nm.

A resposta em corrente (fig. 9a) após a aplicação do pulso tem um decaimento exponencial tanto no processo anódico como no processo catódico, indicando que os processos são bastante rápidos. Observa-se um decaimento da carga anódica e catódica (integral da área sob a curva *i versus t*) em função do número de ciclos, o que indica uma perda de eletroatividade causada pela não reversibilidade total do processo redox. Nota-se desde os primeiros ciclos que a corrente não alcança, durante os 5 s, um patamar. Este tempo de resposta deve ser insuficiente para que o processo no eletrodo seja completo. Com o aumento do número de ciclos este problema torna-se mais acentuado, principalmente no processo anódico.

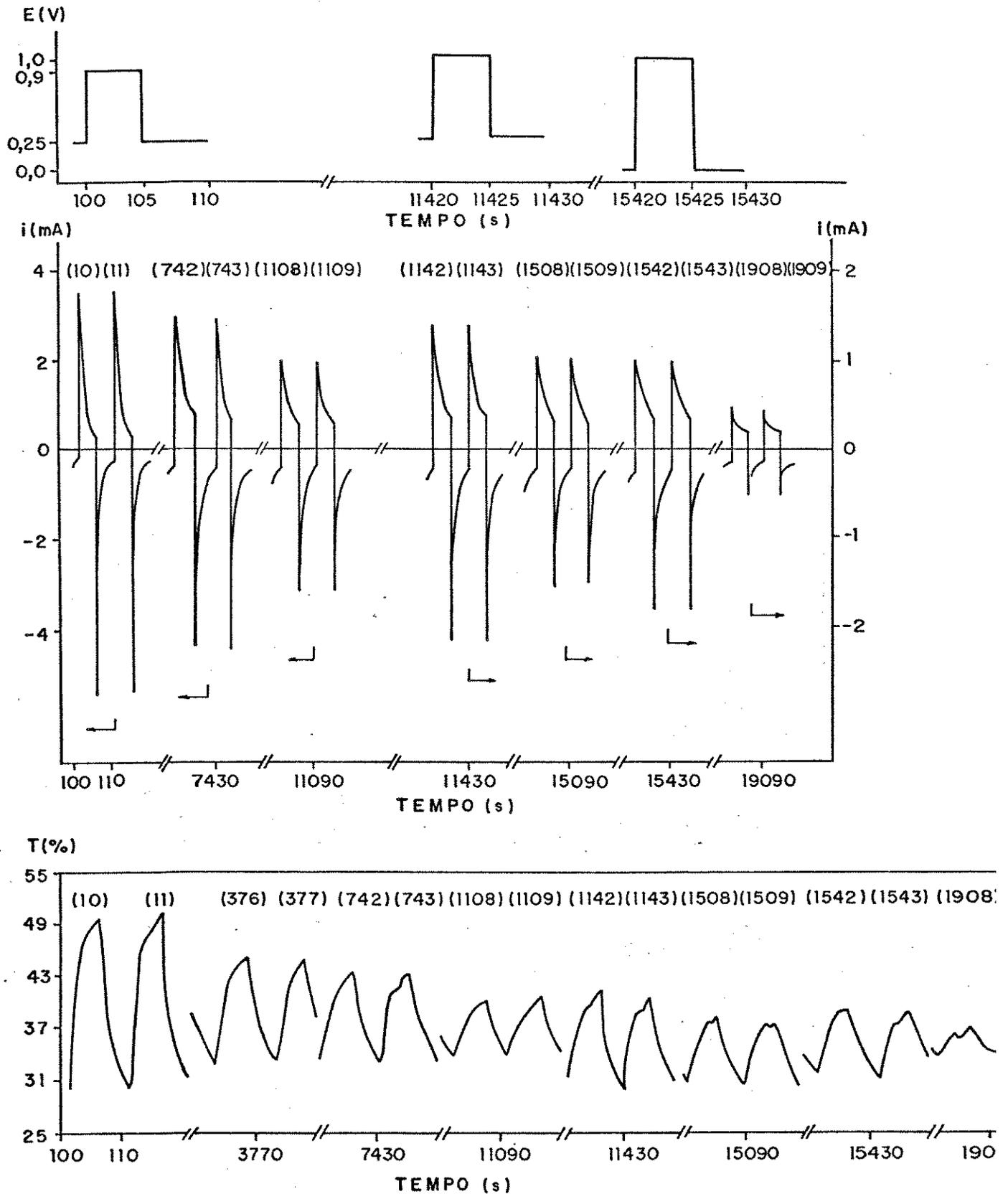


FIG. 9 Gráficos de corrente vs tempo (a), e de variação da transmitância a 670 nm vs tempo (b), durante pulsos de potencial em um filme de PANI-NBR(ClO₄). O n° entre parentesis representa o n° de saltos de potencial.

A PANI-NBR(ClO₄⁻) apresenta um ΔT de 20% nos primeiros ciclos (variação de 50 a 30% T) e após aproximadamente 1100 ciclos o ΔT é de 8% (variação de 41 a 33% T) (fig.9b). Quando o limite anódico do pulso aumenta para 1,0 V ou quando o limite catódico aumenta para 0,0 V observa-se uma pequena recuperação do contraste cromático. Porém, a transmitância do estado escuro se mantém em torno de 30% e a do estado claro mostra um escurecimento gradual do filme polimérico. Em quase 2.10^3 ciclos o material perde 24% da transmitância do estado claro e 13% da transmitância do estado escuro. Isto indica um desequilíbrio das cargas dos processos anódico e catódico com perda das propriedades eletrocromáticas.

Um parâmetro denominado eficiência eletrocromática (η_{EC}) é muito utilizado para se determinar a aplicabilidade de um material em um dispositivo eletrocromático. Este parâmetro é definido como a razão entre a variação de densidade óptica em um determinado comprimento de onda, entre os estados claro e escuro (ΔA_λ) e a carga (Q) envolvida no processo de oxidação ou de redução durante o pulso.

$$\text{Portanto, } \eta_{EC} = \Delta A_\lambda / Q_{ox} \text{ em } (\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}).$$

A tabela 1 mostra os valores de eficiência eletrocromática nos processos anódico e catódico nos primeiros e últimos ciclos. O valor inicial de $35 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ é muito próximo ao obtido por Asaoka e cols.²¹ para a PANI sintetizada eletroquimicamente. A perda de contraste cromático é prevista pela redução de cerca de 50% da eficiência cromática.

TABELA 1: Eficiência cromática na PANI-NBR(ClO₄⁻) a 670nm.

Nº ciclo	ΔA	Q_{ox} (C.cm ⁻²)	Q_{red} (C.cm ⁻²)	η_{EC}^{ox} (cm ² .C ⁻¹)	η_{EC}^{red} (cm ² .C ⁻¹)
10 ²	0,23	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	35	34
1908 ²	0,05	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	17	16

A figura 10 mostra o resultado da imposição de pulsos de potencial entre os estados reduzido e oxidado na PANI(ClO₄⁻). A fig. 10a mostra a resposta em corrente para os diferentes limites de potencial aplicados, enquanto que a fig. 10b mostra a variação de transmitância nestes limites de potencial a 720 nm.

Comparando as figuras 9 e 10 observa-se que na PANI pura o contraste cromático nos primeiros pulsos é maior (ΔT de 30%) e o estado reduzido é mais claro ($T \approx 80\%$), fatos igualmente observados na seção 4.3.2. Nas duas figuras (9 e 10) a resposta em corrente após 750 ciclos tem um decaimento diferente. Na PANI pura (fig. 10a) este decaimento é mais rápido que na PANI-NBR (fig. 9a). Isto indica que o processo redox na figura 9a é mais lento, e tal efeito pode ser explicado como uma influência das porções reticuladas entre a PANI e a NBR, dificultando os processos de relaxação da cadeia.

Quando os limites de potencial na PANI pura são aumentados tanto no sentido anódico (1,0 V) como no sentido catódico (0,0 V), nota-se a recuperação da corrente e do contraste cromático. Após 1550 ciclos o material apresenta um ΔT de 22% e a recuperação da cor se dá principalmente pelo aumento do limite catódico.

A degradação oxidativa pode levar a formação de produtos solúveis²², diminuindo a quantidade de PANI ativa sobre o eletrodo ou levar a uma menor aderência do filme ao substrato. Em aproximadamente 1500 ciclos a PANI pura perde 27% de seu contraste cromático, enquanto que a PANI-NBR perde 50%. Porém, maior ciclabilidade poderia ter sido encontrada se os saltos de potencial fossem aplicados em tempos mais longos (por exemplo 10s) de forma que a cinética dos processos redox fosse completa. Se por um lado a presença de NBR limita o estado claro da PANI, por outro lado a presença de reticulações pode prevenir uma possível solubilização e diminuição da aderência por degradação do polímero.

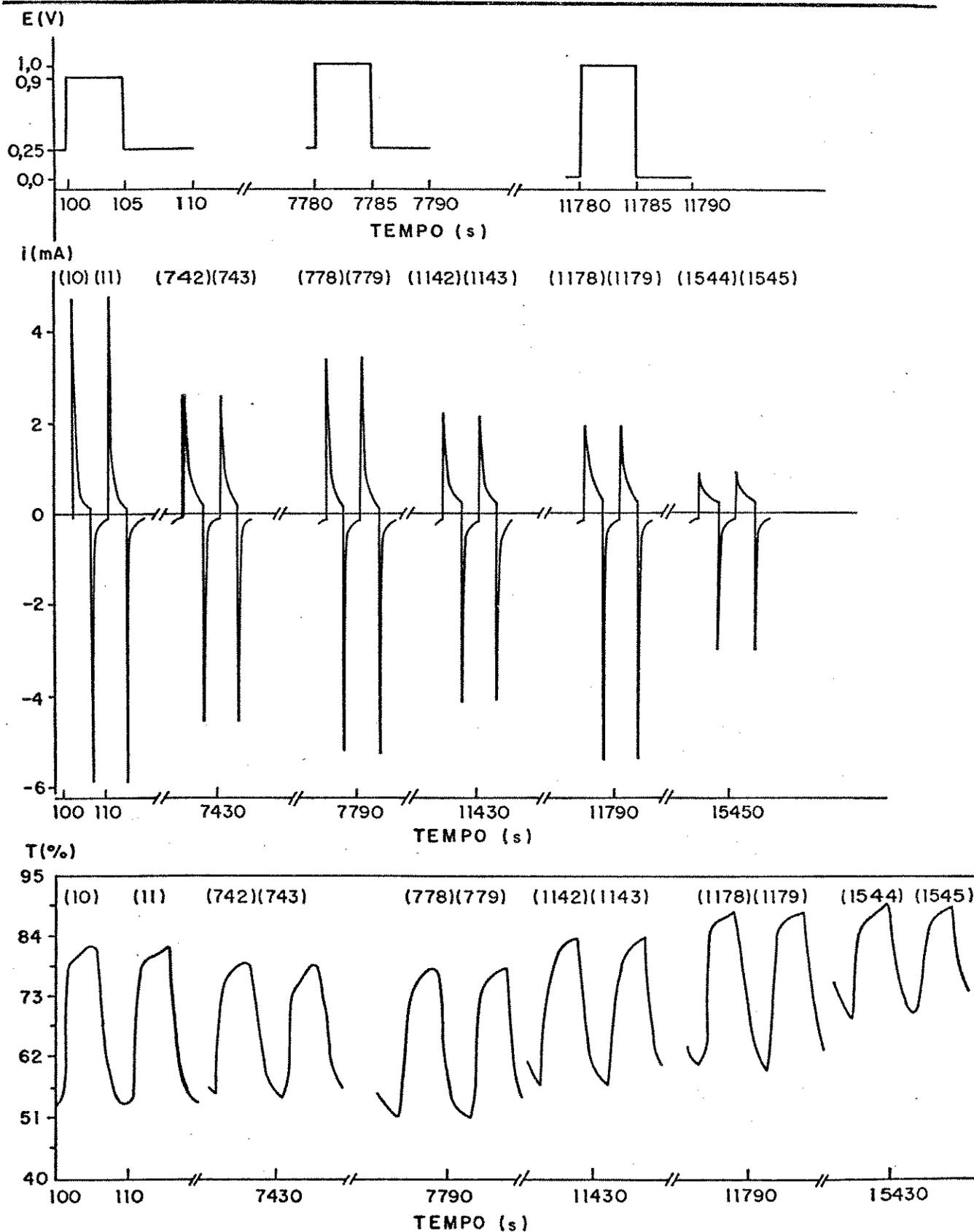


FIG.10

Gráficos de corrente vs tempo (a), e de variação da transmitância a 720 nm vs tempo (b), durante pulsos de potencial em um filme de PANI(ClO₄). O n° entre parentesis representa o n° de saltos de potencial.

Habib e Maheswari²³ relatam a síntese eletroquímica da poli(anilina) sobre um eletrodo opticamente transparente recoberto com uma camada de um silano, obtendo uma poli(anilina) silanizada sobre o eletrodo. Em experimentos de saltos de potencial de -0,2 a 0,8 V (*versus* ECS) na poli(anilina) silanizada observaram uma diminuição de 10% da variação de absorbância e um aumento do tempo de troca após poucas centenas de ciclos. Entretanto, com a poli(anilina) não silanizada os autores notaram que a diferença de variação de absorbância e do tempo de troca entre o polímero envelhecido e o polímero nos primeiros ciclos é maior, justificando como uma prevenção da solubilização da PANI envelhecida devido ao processo de silanização, promovendo também uma maior adesão ao eletrodo.

Genies e cols.⁵ mostram uma aplicação para a PANI como um dispositivo eletrocromico utilizando um filme de aproximadamente 0,3 μm submetido a $2 \cdot 10^4$ ciclos cronoamperométricos de -0,5 a 1,0 V (*versus* Cu/CuF₂) em intervalos de 2 s e em solução de HF/NH₄F. A PANI apresentou uma perda de 60% da variação de absorbância, a 600 nm, após os $2 \cdot 10^4$ ciclos.

4.3.4) Memória óptica ou estabilidade da cor:

Tendo em vista a tendência do estado reduzido tornar-se cada vez mais escuro e do estado oxidado tornar-se mais claro durante os experimentos eletrocromicos, e sendo a memória óptica um importante parâmetro para a avaliação de um dispositivo eletrocromico, fêz-se um acompanhamento da variação do espectro Visível-IV próximo e do potencial de equilíbrio em circuito aberto.

A figura 11 mostra a variação do potencial *versus* o tempo para uma amostra de PANI pura quando esta é polarizada a 0,9 e a -0,2 V e deixada em circuito aberto. A cela polarizada a 0,9 V (cor verde) e deixada em circuito aberto mostra uma queda

acentuada do potencial, atingindo 0,62 V nos primeiros 90 minutos. Em tempos mais longos o potencial tende a se estabilizar atingindo 0,44 V em 990 minutos (16,5 hs) (fig.11a).

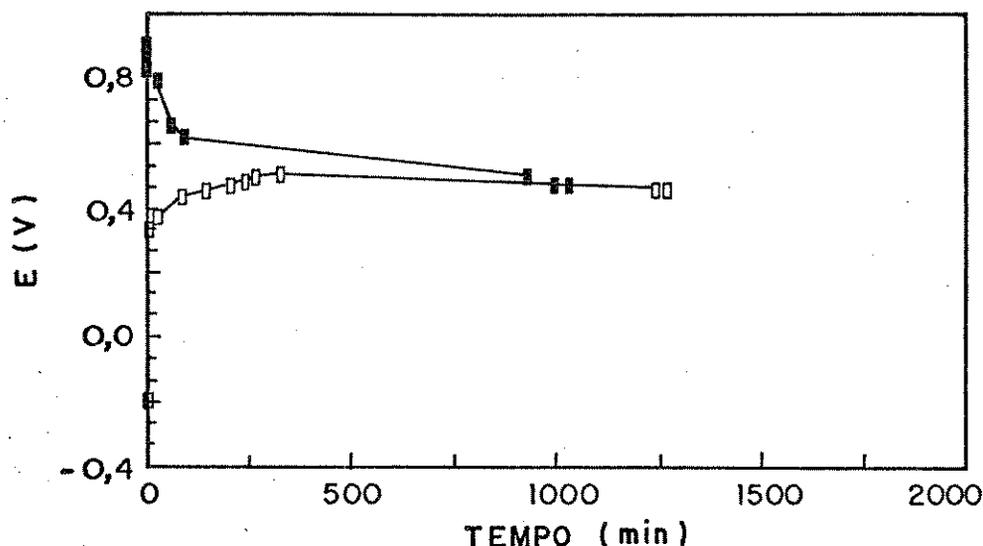


FIG.11 Variação do potencial vs tempo em um filme de PANI(ClO₄) polarizado em: (a) ■ 0,9; (b) □ -0,2 V, e deixado em circuito aberto.

A figura 12a mostra a variação espectral durante os 990 minutos para a PANI inicialmente de cor verde. Observa-se que a absorção a 750 nm diminui rapidamente nas primeiras medidas mas tende a estabilizar-se da mesma forma que ocorre na variação do potencial (fig.11a). Isto indica que o material tende a se desdopar lentamente. A absorção em 440 nm diminui pouco em relação a outra absorção, indicando que o cátion radical polimérico é mais estável que os *bipólarons*.

Um comportamento diferente é observado na PANI polarizada a -0,2 V (cor amarela clara). Na figura 11b nota-se um aumento muito rápido do potencial, alcançando em apenas 10 minutos 0,35 V. Após 270 minutos o potencial já se mostra estabilizado a 0,46 V e se mantém durante os 1290 minutos (22,5 hs) de monitoramento.

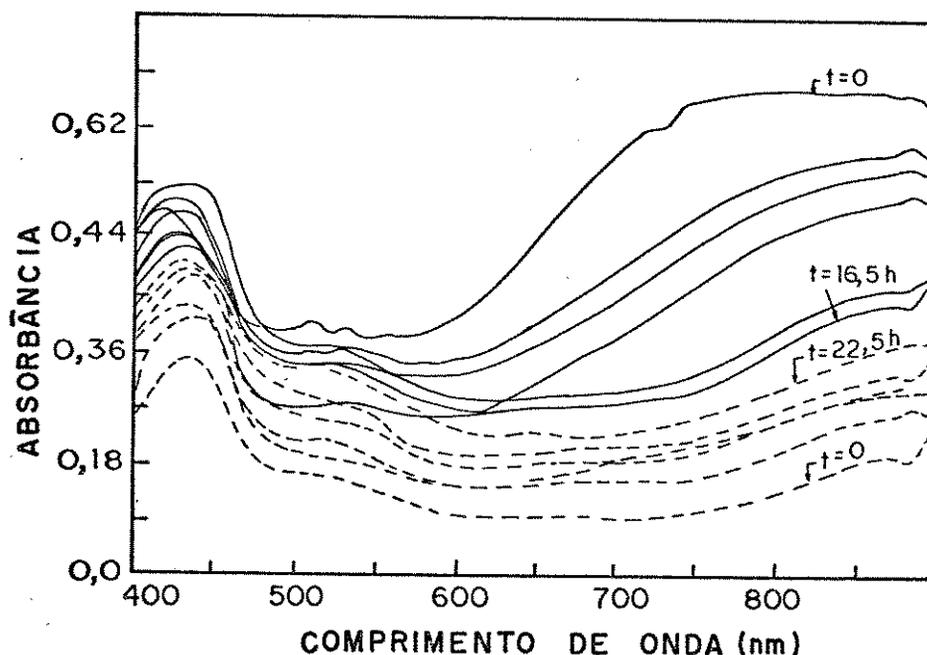


FIG.12 Variação dos espectros de absorção no Vis.-IV prox. vs tempo para a PANI(ClO₄⁻) polarizada em:(a) 0,9 (—); (b) -0,2 (- - -) V, e deixada em circuito aberto.

A variação espectral (fig. 12b) mostra um pequeno aumento da intensidade de absorção em 850 nm tendendo a se deslocar para comprimentos de onda menores. A absorção em 440 nm também aumenta um pouco, mas observa-se o aparecimento de uma absorção em aproximadamente 530 nm, indicando a formação de diferentes espécies oxidadas. Acredita-se que a oxidação ocorra devido a presença de O₂ dissolvido na solução eletrolítica.

Os resultados mostram uma menor estabilidade da forma reduzida quando comparada com a forma oxidada.

Antes do experimento a PANI pura apresentou uma variação de transmitância de 57% a 750 nm (fig. 13a) durante ciclos de voltametria de -0,2 a 1,2 V a 20 mV.s⁻¹. Após o experimento de estabilidade da cor a variação de transmitância foi de 33%, mostrando que o material recupera 58% do contraste cromático inicial. Pela voltametria cíclica (fig. 13b) pode-se observar que o material perde sua eletroatividade apresentando

os picos anódico e catódico mais afastados, indicando perda da reversibilidade do processo redox.

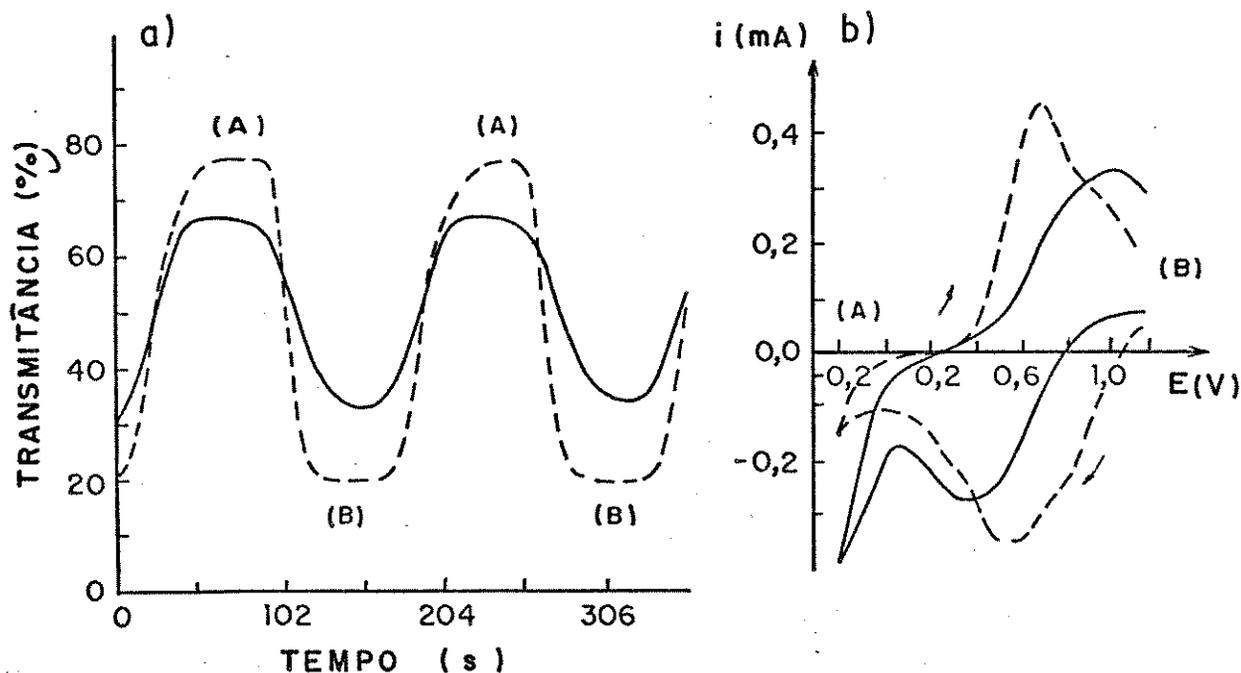


FIG.13 Variação de transmitância a 750 nm versus tempo (a), durante 2 ciclos voltamétricos de -0,2 (A) a 1,2 V (B) a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (b), em um filme de PANI(ClO₄⁻) antes (- - -) e depois (—) do experimento de memória óptica.

Quando um filme de PANI-NBR é polarizado a 0,9 V e deixado em circuito aberto, o comportamento do potencial de equilíbrio em função do tempo (figura 14a) apresenta diferenças em relação ao filme de PANI pura. Comparando as figuras 11a e 14a nota-se que a PANI-NBR tem uma queda de potencial mais lenta, sendo que em 1500 minutos o potencial atinge 0,75 V. A variação do espectro ou a diminuição da banda em 750 nm também é mais lenta (fig.15a).

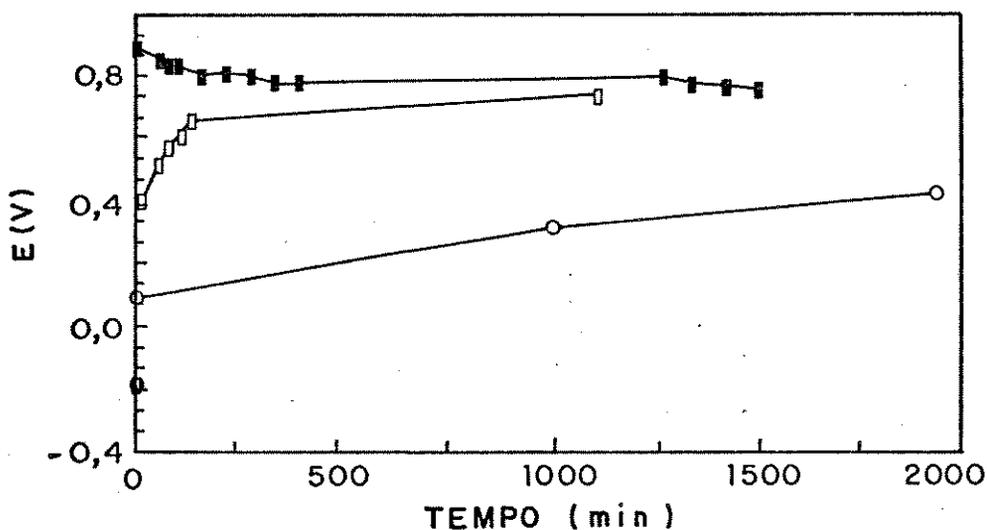


FIG.14 Variação do potencial vs tempo em um filme de PANI-NBR(ClO₄⁻) polarizado em: (a) 0,9 (■); -0,2 (□); (c) -0,2 V e solução degaseada com N₂ (○).

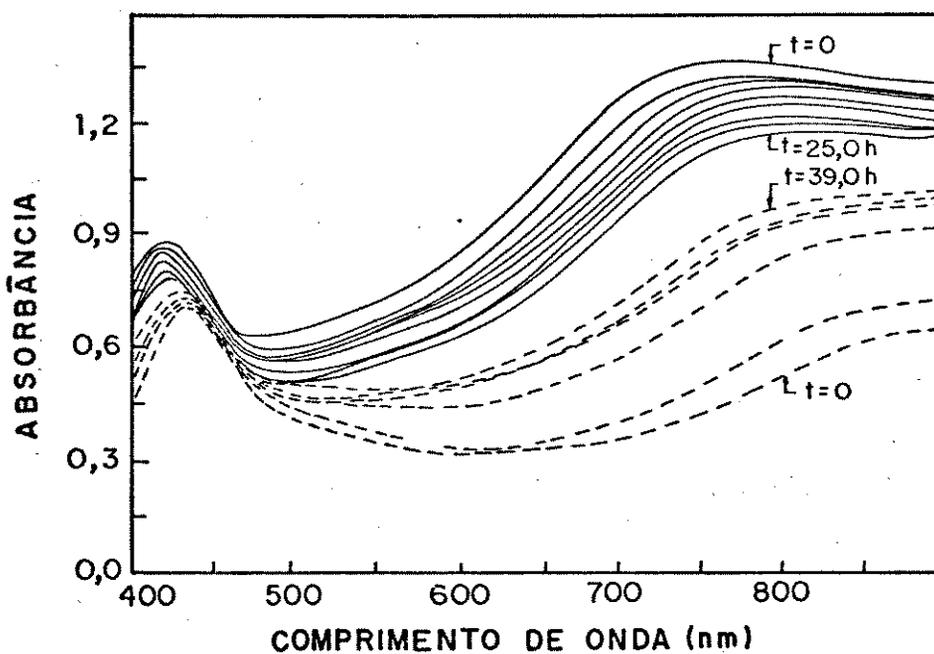


FIG.15 Variação do espectro de absorção no Vis.-IV prox. vs tempo para a PANI-NBR(ClO₄⁻) polarizada em: (a) 0,9 (—); (b) -0,2 V (- - -), e deixada em circuito aberto.

Na polarização do filme de PANI-NBR a $-0,2$ V, o monitoramento do potencial em circuito aberto mostra após 1440 minutos (24 hs) um valor de $0,75$ V. Nos primeiros minutos ocorre um aumento muito rápido do potencial (fig. 14b) juntamente com o aumento e o deslocamento rápido da absorção em 850 nm (fig. 15b).

O filme de PANI-NBR submetido a ciclos voltamétricos de $-0,2$ a $1,2$ V a 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, antes do experimento mostrou um ΔT de 49% , entretanto este valor caiu para 14% após o experimento de memória óptica. A figura 16a mostra que a recuperação da cor representa aproximadamente 30% do contraste de cor inicial, sendo que o material torna-se mais escuro. A voltametria cíclica (fig. 16b) claramente mostra a perda de eletroatividade do material com uma grande diminuição da corrente e aumento da separação entre os picos. Portanto, o processo redox tende a tornar-se irreversível, sendo mais difícil a desdopagem e clareamento do polímero.

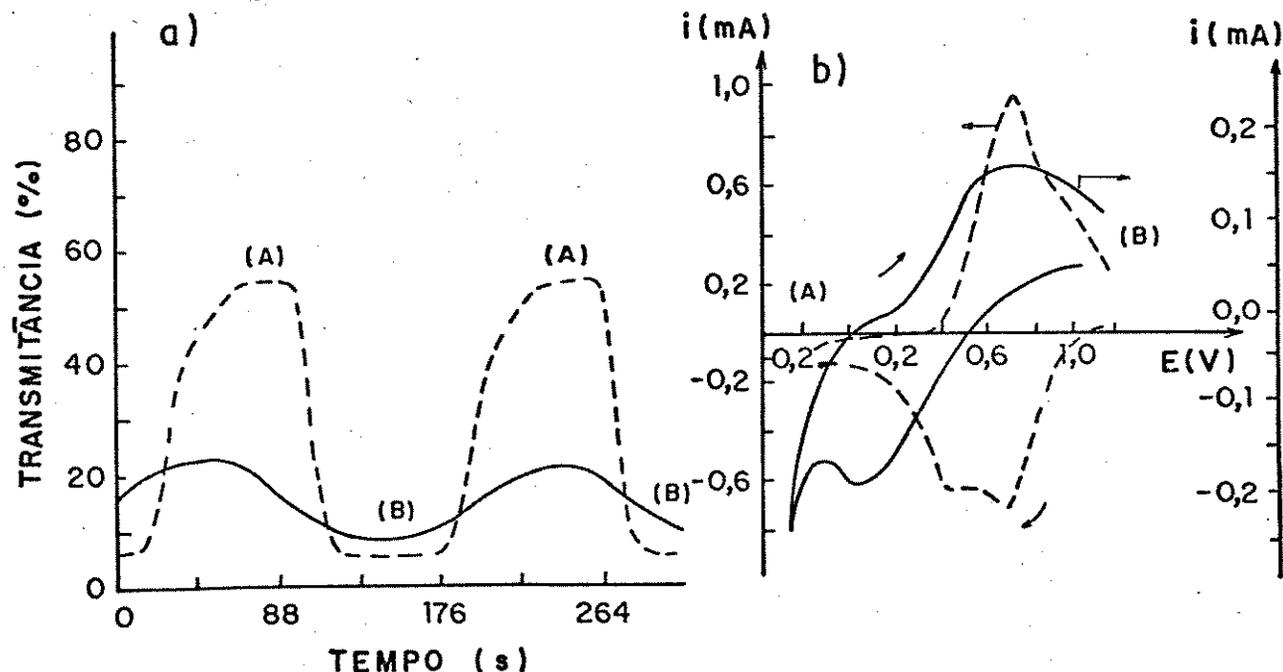


FIG.16 Variação de transmitância a 720 nm vs tempo (a), durante 2 ciclos voltamétricos de $-0,2$ (A) a $1,2$ V (B) a 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (b), em um filme de PANI-NBR(ClO_4) antes (---) e depois (—) do exp. de memória óptica

A estabilidade da cor amarela foi avaliada em outro filme de PANI-NBR sintetizado nas mesmas condições porém, sua solução eletrolítica foi degaseada com N_2 antes do experimento. Na figura 14c mostra-se a evolução do potencial de equilíbrio em circuito aberto quando o filme é polarizado a $-0,2$ V. A variação do potencial em comparação com o mesmo experimento realizado na solução não degaseada é menor (fig. 14b e 14c). Após 5 minutos o potencial atingiu $0,1$ V e em 1800 minutos (30 hs) alcançou $0,4$ V. A voltametria cíclica (fig. 17a) mostra a tendência de separação dos picos e o contraste cromático (fig. 17b) foi de 36% e 30% antes e depois do experimento, respectivamente. Deve-se levar em consideração que nesta amostra não foi avaliada a estabilidade da cor verde, podendo diminuir a última medida do ΔT . De qualquer forma, os experimentos indicam que a presença de O_2 dissolvido na solução contribui para a não recuperação da cor amarela devido a uma oxidação irreversível.

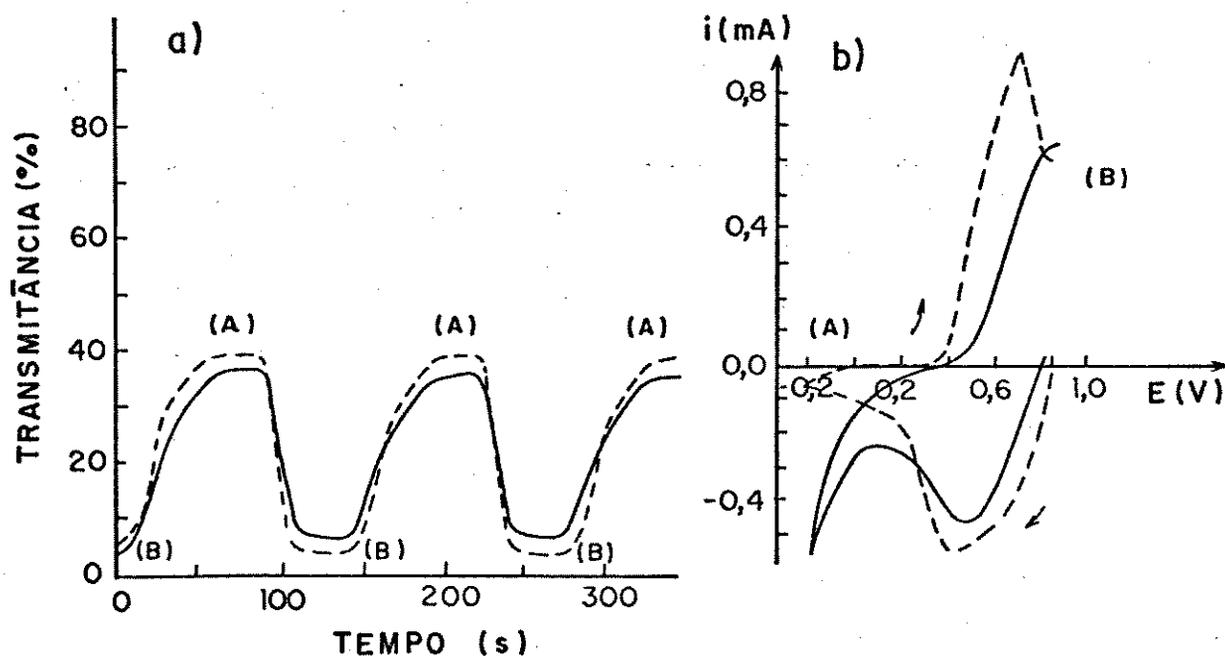


FIG.17

Variação de transmittância a 750 nm vs tempo (a) durante 3 ciclos voltamétricos de $-0,2$ (A) a $0,9$ V (B) a 20 $mV \cdot s^{-1}$ (b), em um filme de PANI-NBR(ClO_4^-) e solução degaseada com N_2 . As linhas (---) e (—) representam as medidas antes e depois do experimento de memória óptica, respectivamente.

A tendência de maior recuperação do estado oxidado durante a voltametria cíclica da poli(anilina) foi descrita por Yoneyama e cols.²⁴ com o mesmo tipo de experimento na presença e na ausência de O_2 .

Ohira e cols.²⁵ também relatam uma alteração no espectro IV de um filme de poli(anilina) eletroquimicamente reduzido quando exposto ao ar, convertendo as unidades reduzidas em unidades oxidadas.

4.4) CONCLUSÕES

Observou-se que as propriedades eletrocromáticas da poli(anilina) são semelhantes na presença ou na ausência de NBR. Ambos materiais apresentaram cores que variam do amarelo ao azul escuro, dependendo do nível de oxidação da poli(anilina).

A evolução dos espectros, quando os materiais são polarizados em potenciais crescentes, mostra o aparecimento de bandas relativas aos *pólarons* (440 e 850 nm) e relativas aos *bipólarons* (780 e 670 nm). Diferenças espectrais e eletrocromáticas observadas com os diferentes dopantes (BF_4^-) e (ClO_4^-) confirmam os resultados mostrados nos capítulos 1 e 3, indicando uma maior associação do íon (BF_4^-) aos sítios N-H da poli(anilina), tendo os processos redox mais influenciados pela difusão iônica que pela transferência eletrônica. De uma maneira geral a poli(anilina) dopada com (ClO_4^-) tem um contraste cromático duas vezes maior.

Os experimentos cronoamperométricos mostraram uma maior recuperação do contraste cromático de filmes de PANI pura, sendo que a cor amarela da PANI-NBR apresenta menor transmitância e menor contraste cromático. Entretanto, em ambos os materiais o estado reduzido torna-se cada vez mais escuro nos sucessivos ciclos.

Os experimentos de memória óptica demonstraram que o O_2 dissolvido na solução eletrolítica influencia na

estabilidade da cor amarela, sendo necessário um controle rigoroso para evitar uma oxidação irreversível e o escurecimento gradual do estado claro.

4.5) BIBLIOGRAFIA

- ¹ B.D. Malhotra, N. Kumar e S. Chandra; *Prog. Polym. Sci.*, 12 (1986) 179.
- ² M. Mastragostino, A.M. Marinangeli, A. Corradini e S. Giacobbe; *Synth. Met.*, 28 (1989) C501.
- ³ H. Yashima, M. Kobayashi, K.B. Lee, D. Chung, A.J. Heeger e F. Wudl; *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 46.
- ⁴ R.B. Bjorklund e I. Lundstrom; *J. Electr. Mater.*, 14 (1985) 39.
- ⁵ E.M. Genies, M. Lapkowski, C. Santier e E. Vieil; *Synth. Met.*, 18 (1987) 631.
- ⁶ J.C. Lacroix, K.K. Kanazawa e A. Diaz; *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 1308.
- ⁷ A. Kitani, J. Yano e K. Sasaki; *J. Electroanal. Chem.*, 209 (1986) 227.
- ⁸ F. Goppelsroeder; *Compt. Rend.*, 82 (1876) 228.
- ⁹ T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura; *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 281.
- ¹⁰ P. Snauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga e J.J. Verbist; *Synth. Met.*, 18 (1987) 335.
- ¹¹ E.M. Genies e M. Lapkowski; *J. Electroanal. Chem.*, 220 (1987) 67.
- ¹² Y. Cao, S. Li, Z. Xue e D. Guo; *Synth. Met.*, 16 (1986) 305.
- ¹³ R. Jiange S. Dong; *Synth. Met.*, 24 (1988) 255.

- 14 C.D. Batich, H.A. Laitinen e H.C. Zhou; *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 883.
- 15 S.C. Yang; *Large-Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control* - SPIE, Institute Series vol. 1S 4, pg 335.
- 16 M. Inoue, R.E. Navarro e M.B. Inoue; *Synth. Met.*, 30 (1989) 199.
- 17 S. Yang, S.A. Tirmizi, A. Burns, A.A. Barney e W.M. Risen Jr.; *Synth. Met.*, 32 (1989) 191.
- 18 D.E. Stiwell e S.-M. Park; *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 427.
- 19 S. Stafstrom, J.L. Brédas, A.J.Epstein, H.S. Woo D.B. Tanner, W.S. Huang a A.G. MacDiarmid; *Physical Review Letters*, 59 (1987) 1464.
- 20 M.A. Dias, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.
- 21 T. Asaoka, K Okabayashi, K. Abe e T. Yoshida; *Atti ISE - Kyoto*, 1989 (19-03-06-6).
- 22 T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura; *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 293.
- 23 M.A. Habib e S.P. Maheswari; *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1692.
- 24 T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura; *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 419.
- 25 M. Ohira, T. Sakai, M. Takeuchi, Y. Kobayashi e M. Tsuji; *Synth. Met.*, 18 (1987) 347.

CAPÍTULO 5

PROTÓTIPO DE UM DISPOSITIVO ELETROCRÔMICO

5.1) INTRODUÇÃO

O grande interesse na pesquisa básica e no desenvolvimento dos PICs está relacionado com suas possíveis aplicações tecnológicas. Desde o avanço na pesquisa destes polímeros as perspectivas de aplicações têm crescido consideravelmente, principalmente em baterias^{1,2,3} e dispositivos eletrocromicos^{4,5,6}. Entretanto, diversas aplicações têm sido citadas na literatura como por exemplo a utilização em proteção de fotoanodos semicondutores⁷, sensores^{8,9}, catálise¹⁰, material antiestático, proteção eletromagnética e usos medicinais^{11,12}.

Existe um grande interesse na tecnologia de dispositivos eletrocromicos no sentido de se utilizar os efeitos cromáticos dos PICs. Recordando que nestes polímeros a passagem do estado reduzido ao estado oxidado leva a processos de dopagem com marcantes variações de cor, este efeito tende a ser oportunamente utilizado para tal finalidade. Tem sido feito estudos no sentido da construção de dispositivos ópticos em grau de competir com os sistemas já existentes como os cristais líquidos. Os PICs teriam vantagens devido ao não limitado ângulo de visão, a capacidade de memória óptica após a remoção do potencial aplicado, a simplicidade e a possibilidade de serem construídos em grandes dimensões.

A idéia básica de um dispositivo é de utilizar dois materiais eletrocromicos que trabalhem simultaneamente, de modo que quando um deles se oxida o outro se reduz e seus estados coloridos ou descoloridos coincidam.

O óxido de tungstênio amorfo (WO_3), depositado como uma fina camada em eletrodos opticamente transparentes, tem sido um dos materiais inorgânicos mais estudados como uma janela eletrocromica. O WO_3 quando reduzido torna-se colorido (azul) mediante a inserção de cátions como Li^+ , K^+ , Na^+ , etc. Sob oxidação ele descolore-se totalmente tornando-se transparente com a desinserção do cátion.^{13,14,15}

a 0,9 V (versus Ag/AgCl) e de -1,0 a 0,5 V (versus Pt) (20 mV.s^{-1}) para os dois eletrodos. Primeiramente a PANI-NBR e o WO_3 foram submetidos separadamente aos ciclos voltamétricos como eletrodos de trabalho e depois foram utilizados juntos, na mesma cela eletroquímica, como eletrodos de trabalho e auxiliar, respectivamente.

O dispositivo em solução foi submetido a ciclos voltamétricos ininterruptos durante 23 horas, registrando 500 ciclos enquanto que para o dispositivo "sólido" foram registrados apenas alguns ciclos.

Foram obtidos espectros Visível-IV próximo (400 a 950 nm) para os eletrodos de PANI-NBR e de WO_3/NBR separadamente em seus estados oxidados (0,9V) e reduzidos (-0,2V). Também foi medida a variação de transmitância durante os ciclos voltamétricos para cada eletrodo separadamente e depois na mesma cela eletroquímica.

A instrumentação utilizada na síntese, na voltametria cíclica e nas medidas ópticas foi a mesma descrita no capítulo 4.

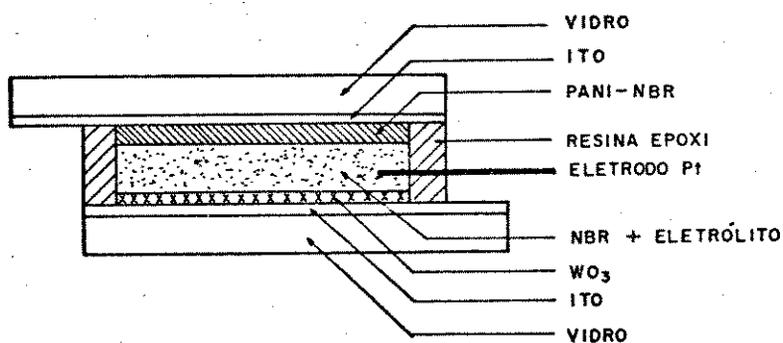
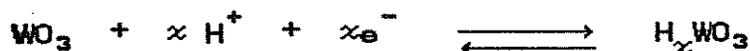


FIG. 1 Representação esquemática da constituição do dispositivo "sólido".

5.3) RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1) Estudo Eletroquímico:

Aproveitando a restrição de que a PANI-NBR deve funcionar em meio ácido, verificou-se a possibilidade de utilização do WO_3 como um contra eletrodo, com a inserção e desinserção dos prótons existentes na solução eletrolítica. A reação redox simplificada que ocorre com o óxido de tungstênio é esquematizada abaixo:



A figura 2a mostra a voltametria cíclica do WO_3 de -0,2 a 0,9 V (versus Ag/AgCl) e a figura 2b mostra a voltametria do WO_3 /NBR de -1,0 a 0,5 V (versus Pt). O fio de Pt foi utilizado como referência para avaliar a faixa de potencial da reação redox a ser utilizada no dispositivo "sólido". A figura 2b indica que a borracha nitrílica não interfere na eletroatividade do WO_3 , obtendo-se a mesma curva voltamétrica da figura 2a. A razão para o recobrimento com um material isolante que permita o livre acesso dos prótons através do filme de NBR encharcado é de evitar o contato direto do WO_3 com o eletrodo de referência (fio de Pt) no dispositivo "sólido".

Nos óxidos inorgânicos cristalinos, como por exemplo WO_3 e V_2O_5 , o comportamento voltamétrico exibe mais de um sistema de picos redox bem definidos, correspondendo às diferentes fases cristalográficas.¹⁴

Os voltamogramas da figura 2 indicam um comportamento típico de um eletrodo de WO_3 amorfo.^{14,16} O pico catódico corresponde a redução do WO_3 com a inserção dos prótons, tornando-se azul e o pico anódico corresponde a oxidação com desinserção de prótons e descoloração. O processo de coloração é ópticamente reversível, isto é, toda a cor desenvolvida no meio ciclo catódico é descolorida no meio ciclo anódico. A forma dos picos e os valores das cargas relativas a

estes processos indicam que a oxidação (desinserção catiônica) é mais lenta que a redução na velocidade de varredura utilizada (20 mV.s^{-1}).

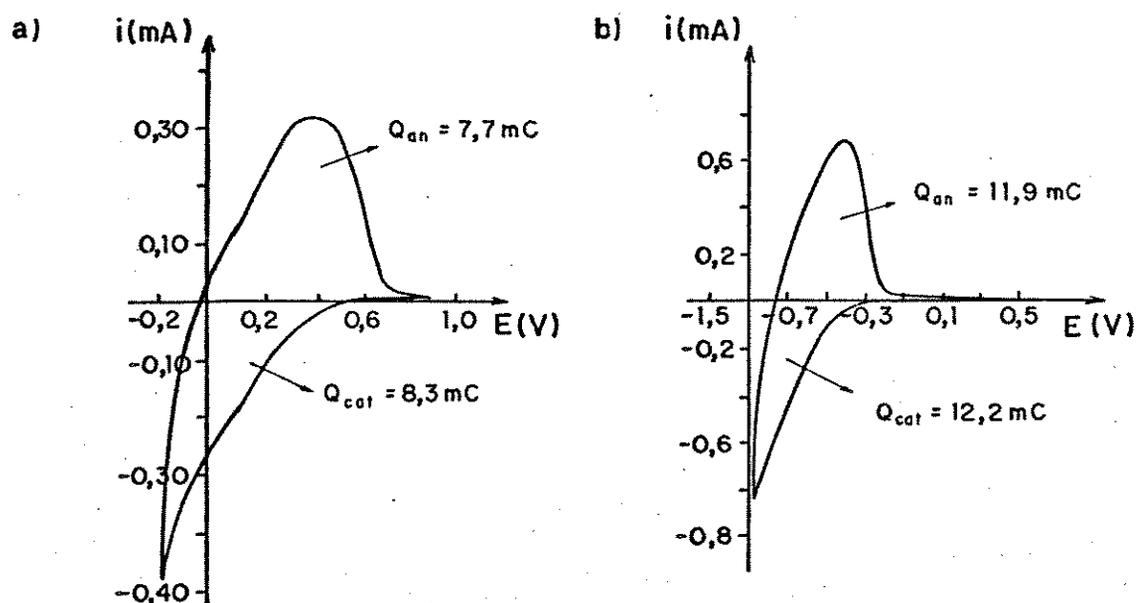


FIG. 2 Voltametria cíclica a 20 mV.s^{-1} para: (a) WO_3 de $-0,2$ a $0,9 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl); (b) WO_3/NBR de $-1,0$ a $0,5 \text{ V}$ (vs Pt).

A voltametria cíclica da PANI-NBR (figura 3) mostra uma eficiência coulômbica ($Q_{\text{red}}/Q_{\text{ox}}$) de 100%, da mesma forma que a voltametria cíclica do dispositivo em solução (figura 4). Pode-se observar que algumas condições para o funcionamento do dispositivo electrocrômico estão sendo satisfeitas como a mesma faixa de potenciais para a ocorrência das reações redox e o equilíbrio das cargas, ou seja, a carga necessária para oxidar a PANI-NBR é igual a necessária para a redução do WO_3 . Isto indica que é possível utilizar o WO_3/NBR como contra eletrodo.

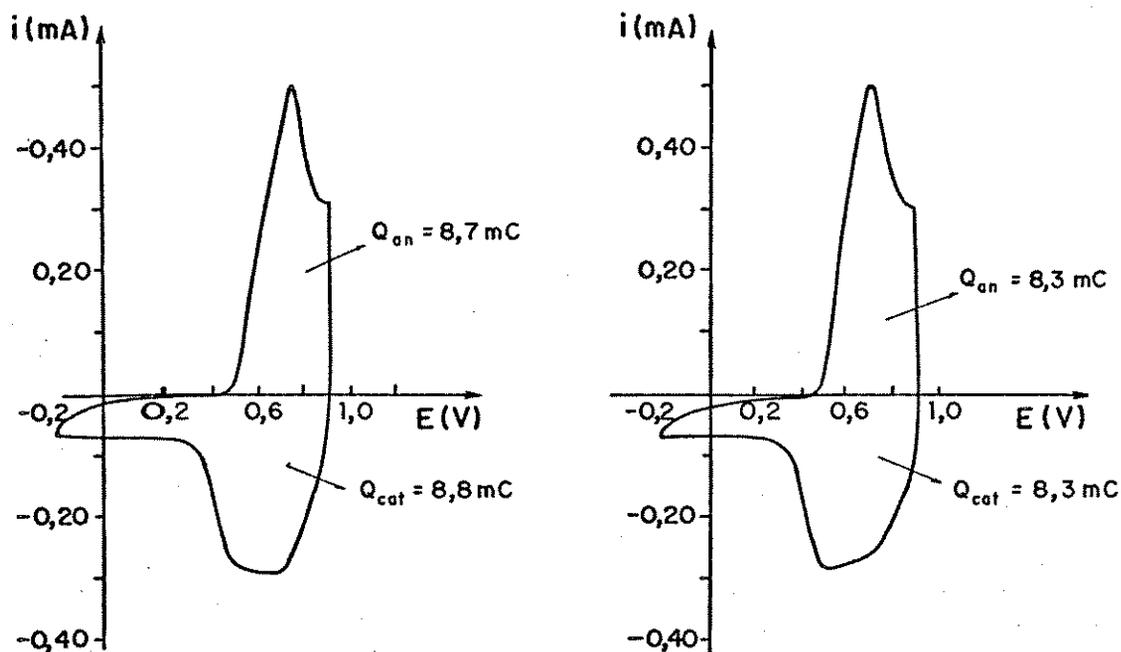


FIG. 3 Voltametria cíclica para a PANI-NBR de -0,2 a 0,9 V (vs Ag/AgCl).

FIG. 4 Voltametria cíclica para o dispositivo em solução de -0,2 a 0,9 V (vs Ag/AgCl).

Para avaliar a estabilidade do dispositivo em solução, a cela contendo os eletrodos foi ciclada ininterruptamente durante 23 horas. A figura 5 mostra a voltametria do ciclo nº 1 e nº 500. Ocorre uma perda gradual de eletroatividade, com diminuição da corrente de pico, sendo necessário aumentar os limites anódico e catódico e diminuir a velocidade de varredura, mas apesar disso, o sistema é promissor.

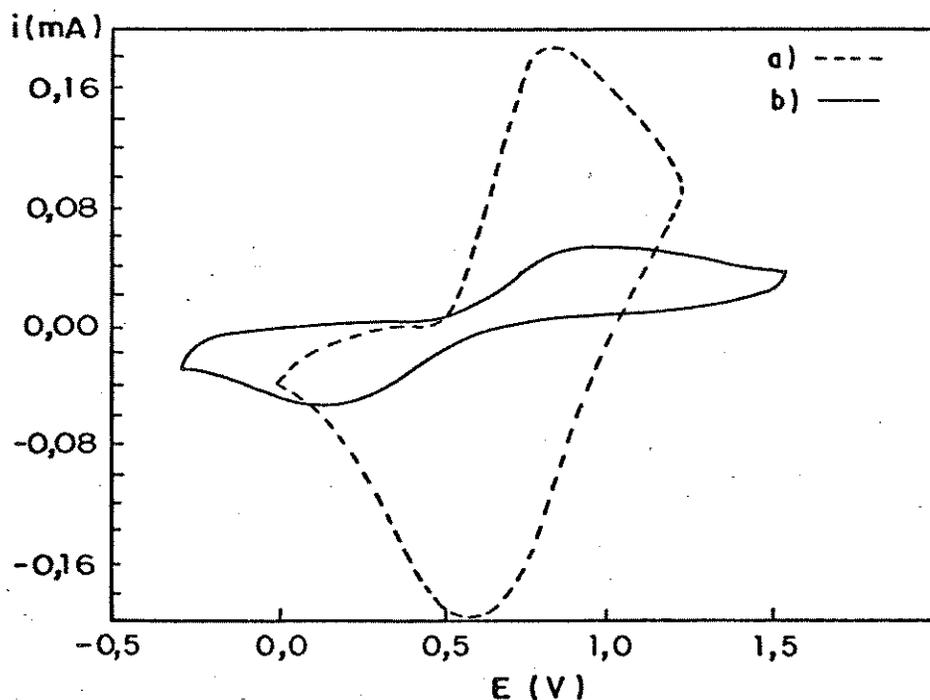
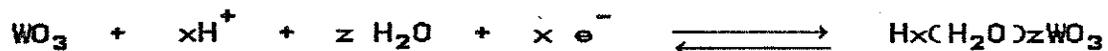


FIG. 5 Voltametria cíclica do dispositivo em solução submetido por 23 horas: (a) ciclo nº 1, de 0,0 a 1,2 V ($20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$); (b) ciclo nº 500, de -0,3 a 1,5 V ($10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), (vs Ag/AgCl).

Segundo Baudry e cols.¹⁴ as desvantagens na utilização de prótons para a inserção catiônica no WO_3 são devido a liberação de H_2 e a formação de uma camada de corrosão em meio ácido. Entretanto, Randin e Viennet¹⁷ mostram que o coeficiente de difusão do próton é maior que o do lítio no WO_3 .

Reichman e Bard¹⁶ observaram que a estabilidade do filme amorfo de WO_3 em relação à sua dissolução em solução aquosa é dependente da quantidade de água e da porosidade do filme. Maior porosidade e maior quantidade de água ocasionaram uma maior velocidade no processo eletrocromico, mas ao mesmo tempo a estabilidade do filme diminui por dissolução em solução aquosa ácida. O filme sob ciclagem contínua por longos períodos tende a incorporar grandes quantidades de água, causando uma expansão do retículo.¹⁸ Este comportamento pode ser ilustrado

pelo mecanismo mostrado abaixo:



Os pesquisadores sugerem que a dissolução pode ser devido a formação do óxido hidratado (ex: $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pois o WO_3 não hidratado é insolúvel em soluções ácidas. Entretanto, em soluções ácidas não aquosas (metanol, acetonitrila, etileno glicol e glicerol) observaram que o processo eletrocromico é mais lento quando comparado com as soluções ácidas aquosas. A estabilidade em solução de glicerol/ H_2SO_4 (10:1) de um eletrodo de WO_3 obtido por evaporação mostrou-se excelente com mais de $5 \cdot 10^6$ ciclos contínuos de coloração/descoloração. Foi sugerido que a estabilidade estaria relacionada com o fato do eletrodo não absorver água durante a ciclagem.

Baseado nos resultados acima descritos pode-se dizer que a estabilidade do WO_3 frente a corrosão (ou dissolução) estaria relacionada com a presença de água no meio ácido.

O ácido orgânico utilizado (CF_3COOH) tem uma quantidade mínima de água quando comparado com os ácidos minerais. O sistema eletrolítico utilizado poderia ter a quantidade de água minimizada pela secagem do eletrólito, de forma a reduzir o problema de corrosão do WO_3 . Foi demonstrado também que a presença de O_2 na solução interfere na estabilidade da PANI-NBR. Portanto, estes problemas poderiam ser resolvidos trabalhando-se em uma câmara seca. Deve-se considerar ainda a pequena diferença de cargas existente entre os dois eletrodos o que também levaria a uma gradual perda da eletroatividade do sistema.

O dispositivo "sólido" foi montado segundo o esquema da figura 1 (seção 5.2) utilizando um fio de Pt inserido entre os eletrodos mas sem contato direto com eles. Para evitar a evaporação da solução eletrolítica que encharca a NBR os dois eletrodos de vidro foram vedados com resina epoxi. A figura 6

mostra a voltametria do dispositivo. Observa-se um voltamograma semelhante ao do dispositivo em solução (fig.4) porém a eficiência coulômbica não é de 100% indicando que o processo anódico é mais lento (menor carga). Pode-se dizer que o processo é controlado pela oxidação do WO_3 (desinserção dos prótons).

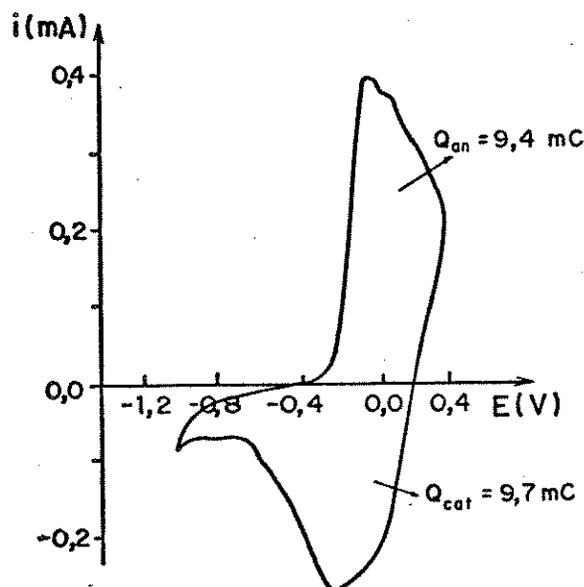


FIG. 6 Voltametria cíclica a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ para o dispositivo "sólido" de -1,1 a 0,4 V (vs Pt).

5.3.2) Estudo Eletrocromico:

As propriedades ópticas dos dois materiais foram verificadas em experimentos espectroeletroquímicos para os dois eletrodos isolados e depois como um dispositivo em solução.

A figura 7 mostra os espectros no Visível-IV próximo para a PANI-NBR oxidada (verde) (fig. 7a) e reduzida (amarela) (fig. 7b) e para o WO_3 reduzido (azul) (fig. 7c) e oxidado (transparente) (fig. 7d). Observa-se que a banda de absorção do WO_3 quando reduzido tem seu máximo na mesma faixa de comprimentos de onda da banda de absorção da PANI-NBR oxidada. Neste caso os dois materiais estão coloridos e o comprimento de

onda de maior contraste de cor entre os estados claro e escuro foi 700 nm.

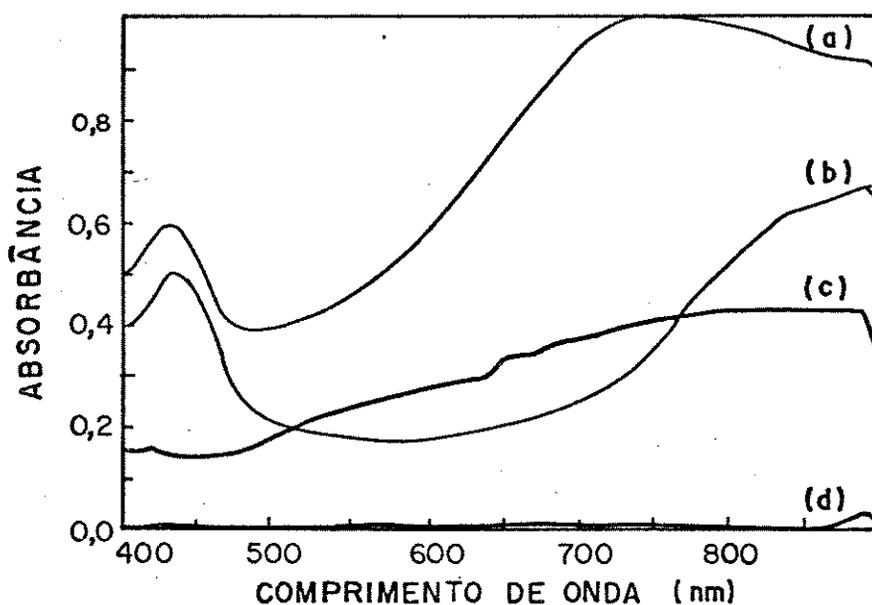


FIG. 7) Espectros de absorção no Vis.-IV prox. para: (a) PANI-NBR polarizada a 0,9 V; (b) PANI-NBR polarizada a -0,2 V; (c) WO_3 polarizado a -0,2 V; (d) WO_3 polarizado a 0,9 V.

Os filmes de WO_3 normalmente apresentam defeitos em sua estrutura do tipo WO_{3-y} , onde y são vazios decorrentes da ausência de oxigênio. Vários mecanismos foram propostos para justificar a absorção óptica que produz a cor azul no $MxWO_3$. Reichman e Bard¹⁴ relatam estas propostas sendo que uma delas defende que os elétrons capturados nos defeitos (ou nos vazios do oxigênio) do retículo do WO_3 seriam responsáveis pela absorção. Outra proposta mencionada apresenta a absorção como uma transição de valência do tungstênio ($W^{5+} \longrightarrow W^{6+}$). Porém, Wittwen e cols.¹⁹ sugerem que os elétrons capturados no WO_3 , os quais são responsáveis pela absorção óptica no filme amorfo colorido, estão localizados no íon tungstênio e pequenas

transições *polaron* são propostas como a razão para a coloração azul.

A figura 8 mostra a variação de transmitância a 700 nm durante os ciclos voltamétricos realizados na PANI-NBR e no WO_3 separadamente.

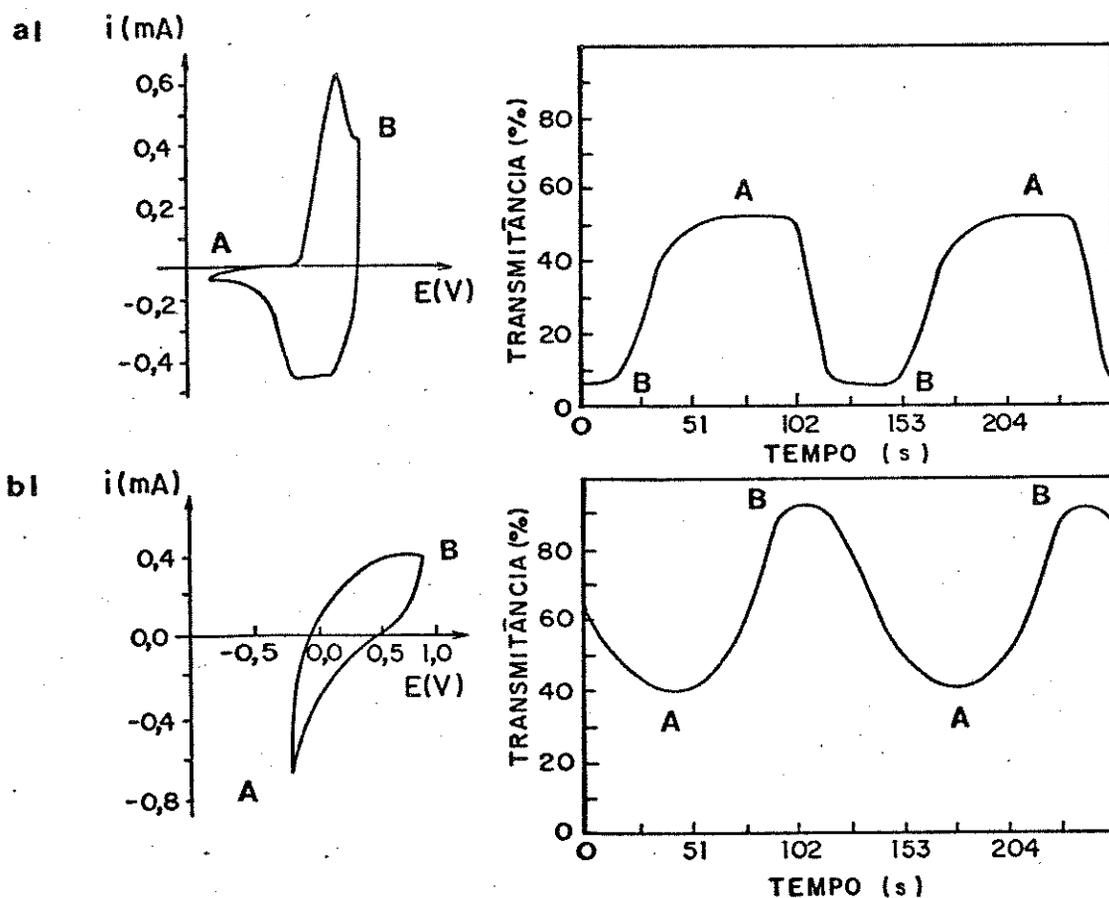


FIG. 8) Variação de transmitância a 700 nm versus tempo durante 2 ciclos voltamétricos de -0,2 (A) a 0,9 V (B) (versus Ag/AgCl) a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ para: (a) PANI-NBR; (b) WO_3 .

A PANI-NBR mostrou um ΔT de 46% e o WO_3 mostrou um ΔT de 50% em varreduras de -0,2 a 0,9 V (versus Ag/AgCl) a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Comparando-se as curvas de ΔT versus t observa-se que o tempo de 102 s equivale aos dois materiais no seu clareamento máximo

porém, quando a PANI-NBR está totalmente escura (tempo de 153 s) o WO_3 ainda não atingiu seu escurecimento máximo, que ocorre somente no tempo de 178 s. Isto mostra que o WO_3 é mais lento, apresentando tempos de troca maiores que a PANI-NBR, fato que também pode ser verificado na diferença de cargas anódica e catódica da voltametria cíclica do dispositivo "sólido" (fig.6).

A figura 9 mostra a variação de transmitância durante ciclos voltamétricos de -0,4 a 0,9 V (versus Ag/AgCl) no dispositivo em solução. Os primeiros ciclos mostram um contraste cromático de 55% (fig. 9a) e após aproximadamente 60 ciclos o dispositivo apresentou um ΔT de 45% (fig. 9b). Observa-se um escurecimento gradual do dispositivo com a diminuição da transmitância máxima. Acredita-se que os fatores como a presença de O_2 dissolvido na solução, o envelhecimento da borracha e da poli(anilina), a diferença dos tempos de troca e uma possível corrosão do WO_3 pela presença de água influenciem na diminuição do contraste cromático do dispositivo.

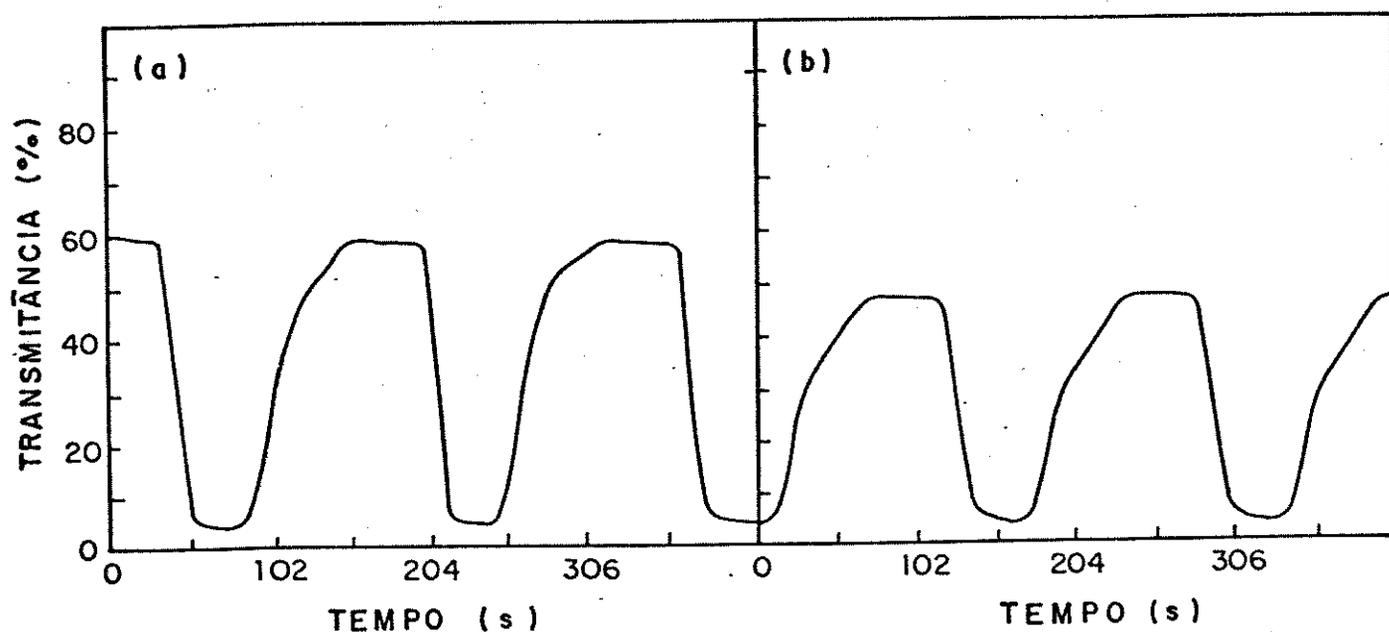


FIG. 9 Variação de transmitância a 700 nm versus tempo durante 3 ciclos voltamétricos de -0,4 a 0,9 V (versus Ag/AgCl) a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ para o dispositivo em solução nos: (a) primeiros ciclos; (b) após 60 ciclos.

5.4) CONCLUSÕES

A utilização de óxidos inorgânicos como materiais eletrocromicos tem sido intensamente estudada, mas sua utilização em combinação com as propriedades eletrocromicas da poli(anilina) ainda é uma área a ser investigada.

Este capítulo mostrou a possibilidade de utilização do WO_3 e da PANI-NBR como um dispositivo. Os dois materiais tem reações de coloração/descoloração simultâneas com reações de oxidação/redução inversas, e que ocorrem na mesma faixa de potenciais. Foi observado que é possível utilizar os prótons em solução eletrolítica necessários à poli(anilina) para a inserção catiônica no WO_3 desde que se minimize o problema de corrosão do óxido.

Apesar do sistema não ter sido otimizado, sendo necessário um eletrólito sólido de modo a minimizar a presença de O_2 e de H_2O e melhorar as condições de síntese para obter materiais com cargas idênticas, o dispositivo eletrocromico apresentou resultados satisfatórios, sendo viável uma pesquisa mais detalhada neste sentido.

5.5) BIBLIOGRAFIA

- ¹ M. Mermelliod, J. Tanguy e F. Petiot; *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 947.
- ² A. Kitani, M. Kaya e K. Sasaki; *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 1069.
- ³ P. Passiniemi e J.E. Osterholm; *Synth. Met.*, 18 (1987) 637.
- ⁴ M. Mastragostino, A.M. Marinangeli, A. Corradini e S. Giacobbe; *Synth. Met.*, 28 (1989) C501.
- ⁵ T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura; *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984) 419; idem 177 (1984) 281.

- 6 F. Garnier, G. Tourillon, M. Gazard e J.E. Dubois; *J. Electroanal. Chem.*, 148 (1983) 299.
- 7 P. Audebert e G. Bidan; *J. Electroanal. Chem.*, 190 (1985) 129.
- 8 J.J. Miasik, A. Hooper e B.C. Tofield; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 82 (1986) 1117.
- 9 B.D. Malhotra, N. Kumar e S. Chandra; *Prog. Polym. Sci.*, 12 (1986) 179.
- 10 R.A. Bull, F.R. Fan e A.J. Bard; *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 687.
- 11 B. Zinger e L. Miller; *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6861.
- 12 R.L. Blankespoor e L.A. Miller; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 90.
- 13 S. Passerini, B. Scrosati, A. Gorenstein, A.M. Anderson e G.G. Granqvist; *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 3394.
- 14 P. Baudry, M.A. Aegerter, D. Deroo e B. Valla; *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 460.
- 15 L. Chen, M. Dong, L. Ding, M. Zang e L. Zhao; *Recent Advances in Fast Ion Cond. Mat. and Devices* (1990) 525.
- 16 B. Reichman e A.J. Bard; *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 583.
- 17 J.P. Randin e R. Viennet, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 2349.
- 18 M.S. Whittingham; *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 315.
- 19 O.F. Schirren, V. Wittwen, G. Baur e G. Brandt; *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 749.

CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho obteve-se um novo material polimérico denominado PANI-NBR.

A síntese eletroquímica da poli(anilina) na presença de matrizes isolantes aderidas ao eletrodo de trabalho mostrou-se uma técnica promissora para a preparação de materiais poliméricos condutores com propriedades mecânicas semelhantes à matriz. Entretanto, alguns requisitos como o encharcamento da matriz pelo solvente e a miscibilidade entre os polímeros devem ser satisfeitos. Desta forma, foram obtidos filmes flexíveis de coloração verde utilizando como matriz a borracha nitrílica. Por microscopia eletrônica de varredura da fratura de filmes de PANI-NBR pode-se observar a ausência de diferentes domínios, sendo um indício de miscibilidade dos materiais poliméricos.

A presença da borracha não alterou a eletroatividade da poli(anilina). Em experimentos de voltametria cíclica a PANI-NBR apresentou dois pares de picos redox bem definidos, igualmente a PANI pura. A espectroscopia de impedância mostrou o mesmo comportamento elétrico para a PANI e PANI-NBR.

Entretanto, foi mostrado que diferentes condições de síntese alteram as propriedades eletroativas do material. Melhor eletroatividade e ciclabilidade foram obtidas quando a síntese da PANI-NBR se deu em potenciais entre 0,6 e 0,8 V (*versus* Ag/AgCl) ou em densidades de corrente entre 0,1 e 0,5 mA.cm⁻².

A caracterização da PANI-NBR por técnicas não eletroquímicas indicou a formação de um copolímero de enxertia entre a PANI e a NBR. Análises por IV mostraram que a borracha nitrílica sofre alteração da sua estrutura quando submetida a um tratamento oxidativo/ácido. Filmes de PANI-NBR somente encharcaram, mas não solubilizaram nos solventes que dissolvem totalmente a matriz (CHCl₃) ou parcialmente a PANI (DMF ou DMSO) quando isolados. A termogravimetria mostrou-se semelhante àquela

da NBR pura, porém, com um deslocamento para temperaturas maiores nas duas perdas de massa relacionadas com a decomposição da borracha. Também uma maior quantidade de resíduo foi observada no TGA da PANI-NBR, indicando a reticulação entre os polímeros. Do mesmo modo, a análise por DSC em baixas temperaturas mostrou duas Tgs atribuídas as unidades butadieno e acrilonitrila, porém com um deslocamento da primeira Tg para temperaturas maiores, indicando que a enxertia provavelmente ocorre nas unidades mais suscetíveis ao tratamento oxidativo (unidades butadieno). Os ensaios de tensão-elongação em filmes de NBR pura e de PANI-NBR mostraram que o último material é mais tenaz, com características de um elastômero vulcanizado, podendo-se considerar a poli(anilina) como um agente de reticulação.

A influência do dopante ou do eletrólito utilizado na síntese foi marcante, levando a obtenção de materiais com diferenças na morfologia (observada por SEM na PANI pura), na cinética do processo redox e no eletrocromismo. Os filmes sintetizados com (BF_4^-) mostraram, por voltametria cíclica, processos redox mais lentos e maior nível de dopagem. Porém, as melhores propriedades eletroativas foram observadas em filmes sintetizados com (ClO_4^-) . A diferença entre os materiais pode estar relacionada com as diferentes associações (solvatação) entre monômeros, oligômeros e dopante, durante a síntese. Estas diferentes associações influenciariam também os processos eletrocromáticos do polímero, levando a um contraste cromático duas vezes maior nos filmes sintetizados com perclorato.

O estudo eletroquímico, por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, mostrou que a PANI-NBR tem a cinética do processo eletroquímico controlada pela transferência de elétrons (difusão em camada fina), em baixas velocidades de varredura do potencial, e pelo transporte de massa (difusão semi-infinita), em velocidades de varredura maiores que 20 mV.s^{-1} .

Análises por voltametria cíclica e pela técnica de impedância, em filmes de PANI-NBR com diferentes espessuras de borracha nitrílica, indicaram que a presença de NBR não influencia o processo eletroquímico.

O comportamento eletrocromico da PANI-NBR também não foi influenciado pela presença da borracha, apresentando absorções atribuídas a *pólarons* e *bipólarons*, e cores que variaram do amarelo claro ao verde e azul escuro, dependendo do nível de oxidação da poli(anilina).

O material apresentou boa estabilidade em ciclos de coloração/descoloração porém, o O_2 dissolvido na solução eletrolítica leva o estado claro a valores de transmitância cada vez menores, diminuindo o contraste cromático. O material pode ser utilizado em um dispositivo eletrocromico, juntamente com o óxido de tungstênio, apresentando reações de coloração/descoloração simultâneas ou reações de oxidação/redução inversas na mesma região de potenciais.

Portanto, o material PANI-NBR tem boas qualidades eletrônicas tendo perspectivas de aplicações tecnológicas, desde que haja um controle da perda de eletroatividade que é decorrente das condições de síntese, da presença de O_2 , da super oxidação, etc. Além do uso em dispositivos eletrocromicos, a PANI-NBR pode ser estudada para utilização como protetor de radiação eletromagnética, material antiestático, etc.