

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

POLLYANNA MARA DA SILVA

**ESTUDOS DOS COMPORTAMENTOS ELETROQUÍMICOS DE POLIANILINA E
DE POLIANILINAS SUBSTITUÍDAS UTILIZANDO TÉCNICAS SIMULTÂNEAS E
IN SITU DE EFEITO MIRAGEM, MICROBALANÇA DE QUARTZO E
VOLTAMETRIA CÍCLICA**

Belo Horizonte
2015

UFMG / ICEx / DQ. 1.114

D. 613

POLLYANNA MARA DA SILVA

**ESTUDOS DOS COMPORTAMENTOS ELETROQUÍMICOS DE POLIANILINA E
DE POLINAILINAS SUBSTITUÍDAS UTILIZANDO TÉCNICAS SIMULTÂNEAS E
IN SITU DE EFEITO MIRAGEM, MICROBALANÇA DE QUARTZO E
VOLTAMETRIA CÍCLICA**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química - Físico-Química.

Belo Horizonte

2015

S586e Silva, Pollyanna Mara da
2015 Estudos dos comportamentos eletroquímicos de
D polianilina e de polianilinas substituídas utilizando
técnicas simultâneas e in situ de efeito miragem,
microbalança de quartzo e voltametria cíclica
[manuscrito] / Pollyanna Mara da Silva. 2015.
[xvii], 78 f. : il.

Orientador: Tulio Matencio.

Coorientadora: Hállen Daniel Rezende Calado.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Físico-Química - Teses 2. Polímeros condutores -
Teses 3. Eletroquímica - Teses 4. Eletroquímica
orgânica - Teses 5. Filmes finos - Propriedades óticas
- Teses 6. Espectroscopia de infravermelho - Teses 7.
Microscopia Eletrônica de Varredura - Teses I.
Matencio, Tulio, Orientador II. Calado, Hállen Daniel
Rezende, Coorientadora III. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br

UFMG

"Estudos dos Comportamentos Eletroquímicos de Polianilina e de Polianilinas Substituídas Utilizando Técnicas Simultâneas e *in situ* de Efeito Miragem, Microbalança de Quartzo e Voltametria Cíclica"

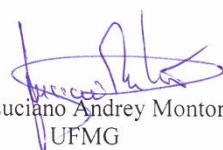
Pollyanna Mara da Silva

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Tulio Matencio - Orientador
UFMG


Prof. Hállen Daniel Rezende Calado - Coorientadora
UFMG


Prof. Ângela Leão Andrade
UFOP


Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG

Belo Horizonte, 30 de setembro de 2015.

**À minha linda família,
dedico todo este trabalho.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a presença da grandiosa luz de **Deus** em minha vida durante todos os dias deste trabalho... Iluminando-me... Orientando-me e fazendo maior a cada dia.

À minha mãe, **Nilza**, ao meu pai, **Wilson**, ao meu irmão **Alexandre** e à cunhada **Cristina** agradeço por todo carinho, dedicação e apoio nos momentos mais difíceis desta caminhada.

Especialmente, agradeço aos meus **pais** pela formação concedida a mim, a qual me possibilitou desenvolver este trabalho com ética e dedicação.

Aos meus avós, em especial, à minha avó **Geralda** por ser um exemplo de fonte inesgotável de amor e sabedoria.

À minha grande amiga **Hermínia** que sempre está comigo em tudo...para tudo... com o que vier ou com o que não vier...rsrsrs...Muito obrigada!!!

Aos meus amigos que sempre caminharam comigo; serei eternamente grata a vocês. Especialmente, a minha amiga **Paula**...pessoa linda, doce e muito querida.

Aos amigos da Universidade Federal de Ouro Preto, muito obrigada por terem contribuído com esta conquista.

A todos os professores da UFOP em especial ao meu amigo Dr **Rodrigo Fernando Bianchi** que é exemplo de pessoa, professor, pesquisador e grande cientista...agradeço por ter me despertado o interesse pela linda área de Polímeros Condutores e por ter me ajudado tanto nesta caminhada do saber...À minha amiga Dra **Priscila Schroeder Curti** que é um exemplo de pessoa doce, linda, amiga e extremamente competente em tudo o que faz; muito obrigada por ter feito parte dos meus anos de Ouro Preto. Ao meu amigo Dr **Marcone Jamilson Freitas** pelos belos exemplos de professor e pesquisador e por ter me especializado dentro de um universo tão grande...muito obrigada! Ao Dr **Antonio Claret Soares Sabioni** pela demonstração de amizade nos anos de Ouro Preto. Ao Dr **Anderson Dias** por ter me despertado o interesse e a paixão pela físico-química.

À minha co-orientadora Dra **Hálten Daniel Rezende Calado** agradeço pela amizade, por todos os ensinamentos prestados ao longo deste processo e pelos bons momentos de diversão. Ao meu orientador Dr **Tulio Matencio** pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pela confiança e por todo o apoio. Aos colegas do Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível (LAMPaC) e em especial ao doutorando **Antônio Fernandes** por todo auxílio prestado a mim nesta caminhada e por ter sido meu colaborador, muito obrigada.

Agradeço enormemente aos técnicos em eletrônica **Rúbio** e **Rogério** por terem me ajudado em todos os momentos em que mais precisei...sempre com boa vontade e disposição para ajudar. Ao colaborador **Guaracy** por ter me ajudado em tudo o que precisei no LEQA-JeMPE. Você foi fundamental para meu crescimento enquanto profissional da Química.

Agradeço ao técnico em mecânica **Anderson** por ter sido solícito em todos os momentos mais importantes deste trabalho...ah e pelas aulas de metrologia também...

Agradeço a generosidade do Dr **Luiz Alberto Cury** pelo empréstimo do laser, sem o qual os estudos de desvio de laser não poderiam ter sido desenvolvidos ao longo de todo o trabalho.

Ao Dr **Rodrigo Lassarote Lavall** pela colaboração e doação de equipamentos importantes ao LEQA-JeMPE. Sua ajuda foi imprescindível no desenvolvimento deste projeto.

Ao Dr **Valmir Fascio Juliano** pela disposição em sempre me ajudar com a Microbalança de Cristal de Quartzo.

Ao Dr **Cláudio Luis Donnici** pelas medidas de IV e por ter me permitido utilizar seu laboratório para realização de parte deste trabalho. Agradeço por ter tido a boa vontade em me ajudar em tudo o que precisei. Você é um exemplo de pessoa, professor, pesquisador e cientista que é.

À professora e amiga **Luiza de Marilac Pereira Dolabella** por ter estado disponível em todos os momentos que precisei de apoio e autoconfiança. Ah...e pelas aulas de Química Analítica também...

Ao Dr **Luciano Andrey Montoro** pela disponibilidade em sempre ajudar. Agradeço muito pelos livros, ensinamentos e pelas discussões científicas ao longo deste projeto.

À Dra **Rosana Zacarias Domingues** agradeço pelos ensinamentos de eletroquímica e pela disposição em ajudar.

Ao **Jean** pelos ensinamentos iniciais sobre a Técnica de Efeito Miragem e a todas as outras...e a todos os outros parceiros profissionais do LEQA-JeMPE.

Ao meu amigo-irmão **Marcus**...obrigada por fazer parte de todos os momentos desta conquista...em especial nos momentos de dificuldade. Agradeço por poder contar com você dentro e fora do ambiente profissional. À **Letieri**, muito obrigada por tudo!

Ao meu amigo Dr **Hélio Ribeiro** muito obrigada! Você tornou meus dias mais leves, doces e felizes com sua ternura, apoio e com sua demonstração de amizade.

À minha mais nova amiga **Isabel**...agradeço por tornar mais agradáveis os dias de trabalho...pelos momentos de divertimento...e por tudo o que fez por mim! Você é linda!

À minha amiga **Débora** muito obrigada flor...por tudo o que fez por mim! Você é muito especial.

Agradeço a **Bruna, Sumaia, Roberta, Taniris, Lucinéia, Fabi** (Ana Clara) e **Ariane** rrsr...pelos bons momentos vividos na UFMG. Vocês são nota 10! Muito obrigada meninas lindas!!! À **Glenda** e à **Mayara** pelos momentos de discussões calorosas sobre Química Quântica, pela ajuda e pela diversão.

Agradeço ao **Mozart** pela minha adaptação à nova casa UFMG e pelas discussões sobre físico-química.

Aos técnicos do Centro de Microscopia da UFMG, em especial **Miquita**, pelas imagens de MEV.

Às funcionárias da secretaria, **Lílian e Paulete** pelo apoio. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida.

Por fim e, essencialmente, mais importante agradeço ao Dr **Luiz Carlos de Oliveira**, meu amigo, por me fazer acreditar que seria possível. Você é exemplo para todos nós da sinergia entre uma pessoa grandiosa e um profissional competente. Você é brilhante, **Luiz Carlos**. Receba meus agradecimentos. Valeu!!!

**(...) O mais importante não é necessariamente
alcançar o objetivo final de um trabalho,
mas sim a caminhada que o conduziu.
O objetivo final representa uma conquista,
no entanto, o caminho
representa todas (...)
Pollyanna Mara da Silva**

RESUMO

Estudo, eletrossíntese e caracterização de polímeros intrinsecamente condutores (PIC's) com potencial aplicação em optoeletrônica orgânica são apresentados neste trabalho. Filmes finos de polianilina (PANI) e de derivados de polianilinas foram produzidos, tais como poli(*o*-toluidina) (POT), poli(*o*-metoxianilina) (POMA) e poli(2,5-dimetoxianilina) (PDMA).

A influência do tamanho do cátion durante a eletropolimerização de todos os monômeros comerciais e o comportamento eletroquímico de cada polímero correspondente foram estudados por Voltametria Cíclica (VC) nos eletrólitos: percloratos de lítio e céσιο. Este estudo nos permitiu avaliar a influência que o cátion promove nas propriedades eletroquímicas destes PIC's. A perda de carga de cada polímero também foi avaliada utilizando-se VC.

Medidas simultâneas e *in situ* de Efeito Miragem (EM), Microbalança de Cristal de Quartzo (MCQ) e Voltametria Cíclica (VC) foram utilizadas para a eletrossíntese e caracterização eletroquímica de PDMA. A cinética de eletropolimerização de PDMA na presença dos eletrólitos percloratos de lítio (LiClO_4), sódio (NaClO_4), potássio (KClO_4), rubídio (RbClO_4) e Césio (CsClO_4) foi caracterizada pelo acoplamento de MCQ e VC. A eletropolimerização e o estudo do comportamento eletroquímico de PDMA em solução contendo sais de LiClO_4 e CsClO_4 pelo acoplamento de EM, MCQ e VC permitiu identificar a influência do cátion no transporte de massa e nas suas propriedades eletroquímicas.

Para confirmar a obtenção de polianilina no estado dopado (sal esmeraldina), análise de Espectroscopia na região de Infravermelho por Reflexão Total Atenuada (IV-RTA) foi empregada.

Filmes de poli(*o*-toluidina) foram caracterizados quanto ao transporte de carga em sua matriz por cc condutividade elétrica. Foram avaliados a influência da temperatura na faixa de (323 - 493) K e do tipo de dopante nas propriedades condutivas deste polímero. Para tanto, utilizou-se de LiClO_4 , NaClO_4 e KClO_4 como agentes dopantes durante a eletropolimerização. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas com o intuito de caracterizar a influência do dopante na morfologia dos filmes de POT.

Observou-se que o tipo de agente dopante influencia na condutividade elétrica, no valor da energia de ativação, E_g , e na morfologia desses materiais.

Filmes de poli(*o*-toluidina) dopados com NaClO_4 e KClO_4 demonstraram comportamento térmico ativado na faixa de temperatura de (323 - 413) K, característico de

materiais semicondutores. No entanto, POT eletropolimerizada na presença de LiClO_4 apresentou comportamento metálico em toda faixa de temperatura.

Palavras-chave: Polímero Condutor, Efeito Miragem, Microbalança de Cristal de Quartzo, Voltametria Cíclica.

ABSTRACT

Study, electrosynthesis and characterization of intrinsically conductive polymers (ICP's) with potential application in organic optoelectronics are presented in this work. Thin films of polyaniline (PANI) and derivative polyanilines were produced, such as poly(*o*-toluidine) (POT), poly(*o*-methoxyaniline) (POMA) and poly(2,5-dimethoxyaniline) (PDMA).

The influence of the cation size during the electropolymerization of all commercial monomers and the electrochemical behavior of each corresponding polymer was studied by Cyclic Voltammetry (CV) in the electrolyte: lithium and cesium perchlorate. This study allowed us to evaluate the influence that the cation promotes the electrochemical properties these ICP's. The loss of charge of each polymer also was performed using CV.

Simultaneous Measures and *in situ* of Mirage Effect (ME), Quartz Crystal Microbalance (QCM) and Cyclic Voltammetry (CV) were used for the electrosynthesis and electrochemical characterization of PDMA. The PDMA electropolymerization kinetics in the presence of electrolytes of lithium perchlorate (LiClO_4), sodium (NaClO_4), potassium (KClO_4), rubidium (RbClO_4) and cesium (CsClO_4) was characterized coupling QCM and VC. The PDMA electropolymerization and electrochemical behavior in solution containing LiClO_4 salts and CsClO_4 showed the influence of the cation mass transport and its electrochemical properties.

To confirm the achievement of the polyaniline doped state (emeraldine salt) spectroscopy analysis in the region of Infrared Attenuated Total Reflection (IV-ATR) has been employed.

Poly(*o*-toluidine) films were characterized according to charge transfer transportation on their matrix by dc electrical conductivity. The temperature influence in the range (323 - 493) K and the kind of dopant in conductive properties of this polymer were studied. To this end, we used to LiClO_4 , NaClO_4 and KClO_4 as dopants during the electropolymerization. Scanning Electron Microscopy images (SEM) were obtained in order to characterize the influence of doping in the morphology of POT films.

It was observed that the kind of dopant influences the electrical conductivity in the amount of activation energy, *Eg*, and morphology of these materials.

Poly(*o*-toluidine) films doped with KClO_4 and NaClO_4 demonstrated thermal activated behavior in the temperature range (323 - 413) K characteristic of semiconductor materials.

However, POT synthesized in the presence of LiClO_4 showed metallic behavior in the whole temperature range.

Keywords: Conducting Polymer, Mirage Effect, Quartz Crystal Microbalance, Cyclic Voltammetry.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura química de um segmento do <i>t</i> -PA.....	1
Figura 2 - Crescimento no número de publicações sobre células solares poliméricas ⁶	1
Figura 3 - Fórmulas estruturais dos monômeros utilizados neste trabalho.	3
Figura 4 - Fórmulas estruturais e <i>gaps</i> de alguns PIC's ⁴⁸	5
Figura 5 - Diagrama do Modelo de Bandas de Energia para os materiais (I) condutores, (II) isolantes e (III) semicondutores.....	7
Figura 6 - Representação da hibridização sp^3 do átomo de carbono com quatro orbitais híbridos formando apenas ligações σ ⁵¹	8
Figura 7 - (A) Carbono hibridizado em sp^2 com destaque para o orbital p_z disponível para formar a ligação π e (B) formação da ligação dupla na molécula de eteno ⁵¹	9
Figura 8 - Representação de um anel benzênico mostrando a deslocalização eletrônica nos orbitais π e π^* ⁵²	9
Figura 9 - Aplicação de PIC's na construção de OLED's ⁵²	10
Figura 10 - (A) Representação esquemática da subunidade da cadeia do PPV e (B) estrutura química da unidade monomérica do PPV ⁵²	11
Figura 11 - Desenho de uma parte da cadeia polimérica com domínios cristalinos (destacados por círculos) e amorfos ⁵⁶	12
Figura 12 - (A) Representação de parte da cadeia desordenada de um polímero e (B) cadeia polimérica após processo de estiramento ⁵⁶	12
Figura 13 - Estrutura de bandas do <i>t</i> -PA, contendo as formas solitônicas: (A) carregada positivamente, (B) neutra e (C) carregada negativamente.	14
Figura 14 - Estados de oxidação do polipirrol e seus estados polarônicos.....	15

Figura 15 - Proposta mecanística de polimerização do monômero anilina para obtenção da PANI por via radicalar ⁸⁴	19
Figura 16 - Representação de uma “miragem” ⁸⁵	20
Figura 17 - Efeito de um gradiente de índice de refração sobre a trajetória de um feixe luminoso, no caso particular do decréscimo do valor do índice com a distância x ⁷⁶	21
Figura 18 - Representação geométrica do feixe laser após passar pela lente convergente ⁷⁶	22
Figura 19 - Símbolo representativo do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica ¹⁰⁰	27
Figura 20 - Representação do processo de purificação da anilina por destilação simples.	28
Figura 21 - (A) Sistema de medidas eletroquímicas e aquisição de dados e (B) filme polimérico de PANI dopada com KClO ₄ em ET de Pt.	31
Figura 22 - Mesa para aquisição dos dados das medidas simultâneas e <i>in situ</i>	33
Figura 23 - Porta amostra utilizado nas medidas simultâneas e <i>in situ</i>	34
Figura 24 - Cristais de quartzo com platina e ouro.	35
Figura 25 - Forno Norecs® utilizado nas medidas de cc condutividade elétrica ¹⁰⁵	37
Figura 26 - Estados redox das PANI's e suas cores correspondentes em que <i>R</i> corresponde ao grupo substituinte em <i>orto</i> (<i>R</i> = H, CH ₃ ou OCH ₃) ou em 2,5 (<i>R</i> = OCH ₃) e <i>A</i> ⁻ representa o ânion ¹¹¹	40
Figura 27 - Perfis voltamétricos das eletrossínteses de PANI, POT, POMA e PDMA depositados com 20 ciclos de crescimento a $v = 50 \text{ mV}^{-1}$	42
Figura 28 - Perfis eletroquímicos de PANI, POT, POMA e PDMA em diferentes velocidades de varredura.	45
Figura 29 - Curvas de <i>lnI_{pa} versus lnv</i> para PANI, POT, POMA e PDMA, respectivamente.	50

Figura 30 - Curvas de <i>Epa versus v</i> para PANI, POT, POMA e PDMA, respectivamente.	52
Figura 31 - Perfil de perda de carga total <i>versus</i> número de ciclos para PANI, POT, POMA e PDMA.....	53
Figura 32 - Espectro na região do infravermelho para PANI (sal esmeraldina).	55
Figura 33 - Dependência do desvio do ângulo com a variação de potencial – curva de calibração.	56
Figura 34 - Massograma da eletrodeposição de PDMA na presença de diferentes dopantes.....	57
Figura 35 - Deflexão do laser e da corrente de deposição em função do tempo para eletropolimerização da PDMA na presença de LiClO ₄ e CsClO ₄	59
Figura 36 - Medidas simultâneas (A) corrente, (B) desvio do laser e (C) variação de massa em função do tempo a 20 mVs ⁻¹ para LiClO ₄ (I) e CsClO ₄ (II).....	61
Figura 37 - Dependência da temperatura com a condutividade elétrica dos filmes de poli(<i>o</i> -toluidina) dopada com diferentes sais de perclorato.	62
Figura 38 - Curvas de <i>Arrhenius</i> : dependência 1000/T com ln σ dos filmes de POT.	64
Figura 39 - Imagens de MEV da POT (A) e (B) LiClO ₄ , (C) NaClO ₄ e (D) KClO ₄	66

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Reagentes usados nos procedimentos experimentais	29
Tabela 2 - Características dos eletrodos utilizados.	29
Tabela 3 - Índices de refração das soluções utilizadas	36
Tabela 4 - Resumo dos parâmetros eletroquímicos obtidos a 50 mVs^{-1} para os polímeros	47
Tabela 5 - Perda de carga total (%) após 20 ciclagens dos polímeros.....	54
Tabela 6 - Principais atribuições do espectro de IV-ATR para PANI.....	55
Tabela 7 - Parâmetros elétricos para POT na faixa de temperatura de (373 – 413) k	64

Lista de Abreviatura e Símbolos

ΔE_g	Energia do <i>gap</i>
ΔE_p	Separação entre potenciais de pico para um sistema reversível
Δf	Variação de frequência
Δm	Variação de massa
Au	Ouro
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CE	Contra eletrodo
CC	Corrente contínua
DMSO	Dimetilsulfóxido
E	Potencial
E°	Potencial formal
EC	Eficiência coulômbica
EM	Efeito Miragem
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
I	Corrente
I_{pa}	Corrente de pico anódico
I_{pc}	Corrente de pico catódico
ITO	<i>Indium-tin oxide</i>
IV	Infravermelho
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MCQ	Microbalança de Cristal de Quartzo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OLED	<i>Organic light-emitting diode</i>
PANI	Polianilina
PDMA	Poli(2,5-dimetoxianilina)
PIC	Polímero intrinsecamente condutor

POMA	Poli(<i>o</i> -metoxianilina)
POT	Poli(<i>o</i> -toluidina)
Pt	Platina
Q	Carga
Q_a	Carga anódica
Q_c	Carga catódica
t	Tempo
VC	Voltametria Cíclica
v	Velocidade de varredura
σ	Condutividade elétrica

ÍNDICE

RESUMO	VI
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE ABREVEATURA E SÍMBOLOS	XIV
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos	3
1.2. Apresentação do Trabalho	4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Polímeros Intrinsecamente Condutores.....	5
2.2. Propriedades Eletrônicas dos Polímeros Intrinsecamente Condutores.....	7
2.3. Dopagem.....	11
2.4. Dopagem tipo <i>p</i>	11
2.4.1. <i>Química</i>	11
2.4.2. <i>Eletroquímica</i>	13
2.5. Dopagem tipo <i>n</i>	13
2.5.1. <i>Química</i>	13
2.5.2. <i>Eletroquímica</i>	13
2.5.3. <i>Mecanismos de Condução em Polímeros Intrinsecamente Condutores</i>	14
2.6. Polianilinas: Generalidades	16
2.7. Síntese Química de PANI e derivados	17
2.8. Síntese Eletroquímica de PANI e derivados.....	18
2.9. Efeito Miragem - EM.....	20
2.9.1. <i>Tratamento Matemático dos dados</i>	22

2.10. Microbalança de Cristal de Quartzo - MCQ	24
2.11. Voltametria Cíclica – VC	24
2.11.1. Instrumentação	26
CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1. Reagentes e substratos	28
3.2. Preparação dos eletrodos	29
3.3. Determinação do potencial de pico anódico (E _{pa}) dos monômeros	30
3.4. Síntese eletroquímica dos polímeros	30
3.5. Estudo cinético das reações eletroquímicas dos filmes poliméricos	31
3.6. Caracterização da PANI por Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	31
3.7. Efeito Miragem, Microbalança de Cristal de Quartzo e Voltametria Cíclica	32
3.8. CC condutividade elétrica de filmes de poli(<i>o</i> -toluidina)	36
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1. Eletropolimerizações	39
4.2. Estudo da Cinética das Reações Eletroquímicas	43
4.3. Estudo da Estabilidade Eletroquímica de PANI, POT, POMA e PDMA	52
4.4. Análise por Espectroscopia na região do Infravermelho (IV) de PANI.....	54
4.5. Medidas Simultâneas e <i>in situ</i> de EM/MCQ/VC da Poli(2,5-dimetoxianilina)	56
4.6. CC Condutividade Elétrica dos filmes de POT	62
4.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	65
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
APÊNDICE	78

1. INTRODUÇÃO

Há quase quatro décadas, o mundo conhecia o trabalho desses três pesquisadores: *Alan J. Heeger, Alan G. McDiarmid e Hideki Shirakawa* pela publicação de um artigo científico sobre a condutividade elétrica do *trans*-poliacetileno (*t*-PA) dopado com iodo ¹. A repercussão e o reconhecimento acadêmicos sobre esta descoberta foram tão expressivos que em 2000 eles foram laureados com o Prêmio Nobel de Química ². A figura 1 ilustra a estrutura química de um segmento da cadeia do *trans*-poliacetileno – um polímero intrinsecamente condutor.

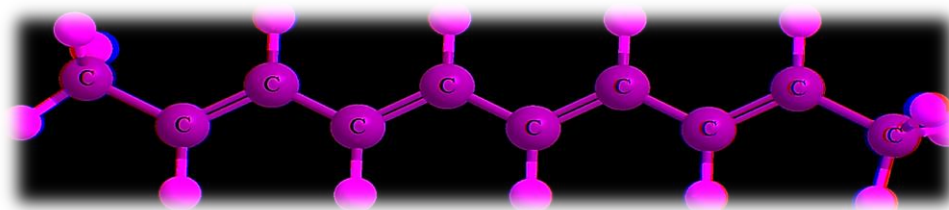


Figura 1 - Estrutura química de um segmento do *t*-PA.

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC's) despertaram grande interesse em muitos grupos de pesquisa no mundo e ainda são intensamente estudados na atualidade ³ em revistas de grande impacto na ciência, como a *Nature Materials* ⁴. A sinergia entre suas multi-propriedades físico-químicas e um leque enorme de aplicações tecnológicas resultaram no aumento crescente de publicações na última década, segundo pesquisa realizada pela *Web of Science* (Figura 2) ⁵.

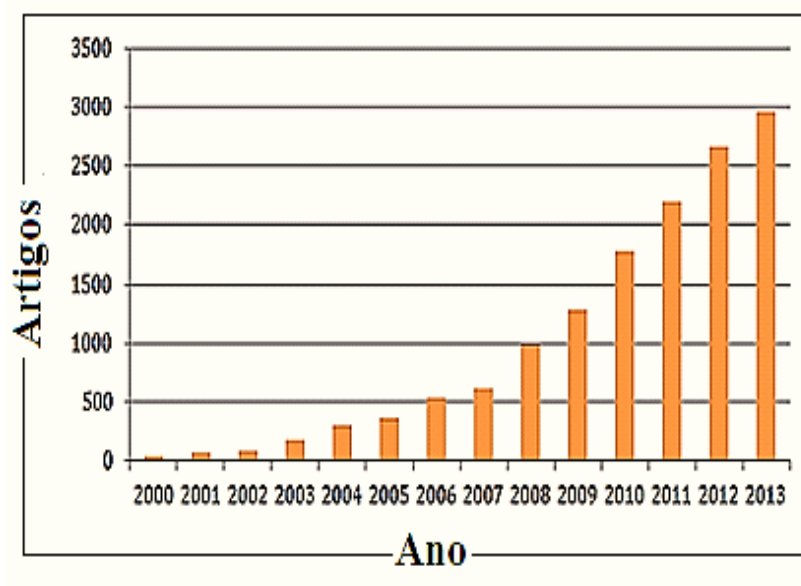


Figura 2 - Crescimento no número de publicações sobre células solares poliméricas ⁶.

Dentre os PIC's mais estudados, estão: (i) politiofeno (PT), (ii) polipirrol (PP) e (iii) poli[2-metóxi,5-(2'etil-hexiloxi)-*p*-fenilenovinileno] (MEH-PPV). Neste universo, destacam-se as polianilinas (PANI's), por apresentarem excelente processabilidade, fácil obtenção, boa estabilidade química, dentre inúmeras outras características⁷⁻¹⁰. Polianilina (PANI)¹¹⁻¹⁵, poli(*o*-toluidina) (POT)¹⁶⁻²³, poli(*o*-metoxianilina) (POMA)²⁴⁻²⁹ e poli(2,5-dimetoxianilina) (PDMA)³⁰⁻³⁵ são polímeros intrinsecamente condutores com potencial aplicação em dispositivos optoeletrônicos, como em células solares³⁶⁻³⁸, janelas inteligentes³⁹, biossensores⁴⁰ e baterias⁴¹⁻⁴⁶.

Para desenvolver as tecnologias utilizando como camada ativa os polímeros intrinsecamente condutores, torna-se necessário investigar suas propriedades ópticas e elétricas, bem como os mecanismos de transporte de carga e massa presentes nas interfaces eletrólito/polímero e polímero/eletrólito. Neste contexto, existem várias técnicas eletroquímicas convencionais, como por exemplo, a Voltametria Cíclica (VC), que permite caracterizar o sistema eletroquímico por meio de seus mecanismos redox. No entanto, a utilização da VC não fornece informações suficientes para compreender os fenômenos de transporte de massa e de transferência de carga que ocorrem nas interfaces de interesse, dessa forma, é relevante acoplar técnicas simultâneas e *in situ* à Voltametria Cíclica como a Microbalança de Cristal de Quartzo (MCQ) e o Efeito Miragem (EM) com o intuito de elucidar os mecanismos redox destes materiais e qualificar os transportes de massa/carga nas interfaces em estudo.

Recentemente, o acoplamento destas três técnicas foi empregado pelo nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Eletroquímica Avançada Prof. Dr. Jean Michel Pernaut – LEQA-JEMPE – localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais) para estudar o comportamento eletroquímico do poli(3-metoxitiofeno) (PMOT) na presença de percloratos de lítio (LiClO₄), sódio (NaClO₄), potássio (KClO₄), rubídio (RbClO₄) e céσιο (CsClO₄). Deste estudo, pôde-se caracterizar o comportamento anômalo para o PMOT depositado na presença de KClO₄⁴⁷.

Com base nestes princípios, nosso trabalho buscou desenvolver o acoplamento das técnicas simultâneas e *in situ* de Efeito Miragem, Microbalança de Cristal de Quartzo e Voltametria Cíclica para estudo e caracterização de polianilinas com potencial aplicação em optoeletrônica orgânica.

1.1. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho consistiu no estudo dos fenômenos de transferência de carga elétrica e de transporte de massa que ocorrem nas interfaces polímero/eletrólito e eletrólito/polímero durante a oxirredução de quatro tipos de polímeros condutores da família da polianilina, cujos monômeros podem ser vistos pela figura 3.

Dentre seus objetivos específicos, destacam-se:

1. Síntese eletroquímica de polianilina (PANI), poli(*o*-toluidina) (POT), poli(*o*-metoxianilina) (POMA) e poli(2,5-dimetoxianilina) (PDMA);
2. Caracterização físico-química por Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e estudo do comportamento eletroquímico das polianilinas por Voltametria Cíclica (VC);
3. Acoplamento das técnicas simultâneas e *in situ* de Efeito Miragem (EM), Microbalança de Cristal de Quartzo (MCQ) e Voltametria Cíclica (VC) para caracterização óptica, gravimétrica e eletroquímica, respectivamente, dos polímeros descritos.

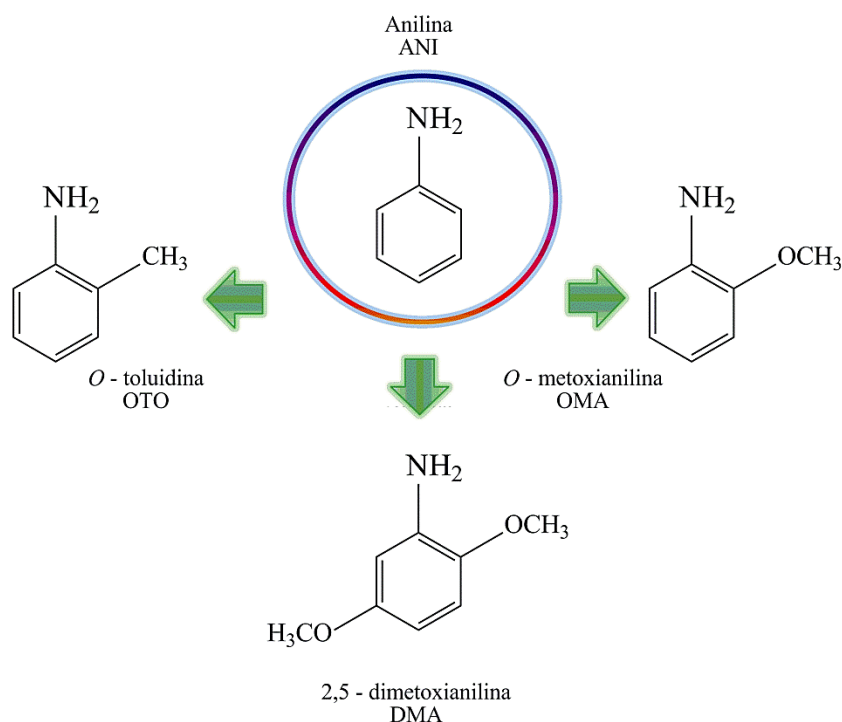


Figura 3 - Fórmulas estruturais dos monômeros utilizados neste trabalho.

1.2. Apresentação do Trabalho

No **Capítulo 2**, uma breve revisão bibliográfica sobre os polímeros intrinsecamente condutores e as origens de suas propriedades eletrônicas são apresentadas. Descrevem-se os tipos de dopagem destes materiais, bem como seus mecanismos de transporte de carga. Finalmente, são também discutidos os principais métodos de obtenção das polianilinas e o princípio das técnicas simultâneas e *in situ* de Efeito Miragem, Microbalança de Cristal de Quartzo e Voltametria Cíclica.

O **Capítulo 3** descreve a metodologia aplicada na eletrossíntese e nas caracterizações dos filmes das polianilinas estudadas, o acoplamento das técnicas simultâneas e *in situ* de EM, MCQ e VC para monitoramento da cinética de crescimento da PDMA e a técnica de cc condutividade elétrica no estudo da POT.

No **Capítulo 4**, são apresentados e discutidos a síntese e o estudo eletroquímico das quatro polianilinas, o acoplamento das técnicas simultâneas e *in situ* de EM, MCQ e VC para o estudo da PDMA e os resultados das medidas de cc condutividade elétrica dos filmes de POT. As conclusões e as perspectivas futuras encontram-se no **Capítulo 5**.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será mostrada uma revisão sobre as propriedades eletrônicas dos PIC's, precedida de sua breve apresentação. Dopagens química e eletroquímica também serão abordadas, por ser um dos principais métodos usados para aumento da condutividade dos PIC's. Também serão discutidos os mecanismos envolvidos no transporte de carga destes materiais. As metodologias de síntese de polianilina e derivados, destacando-se suas principais características e propriedades serão apresentadas logo em seguida. As técnicas simultâneas e *in situ* de Efeito Miragem, Microbalança de Cristal de Quartzo e Voltametria Cíclica serão abordadas mais adiante, bem como alguns exemplos de suas aplicações.

2.1. Polímeros Intrinsecamente Condutores

Plásticos que podem conduzir eletricidade são materiais muito interessantes (informação verbal)*. Polímeros intrinsecamente condutores pertencem à classe de materiais que conduzem corrente elétrica pela presença de sistemas π conjugados em sua estrutura ⁷. A figura 4 ilustra a estrutura química de alguns PIC's encontrados na literatura.

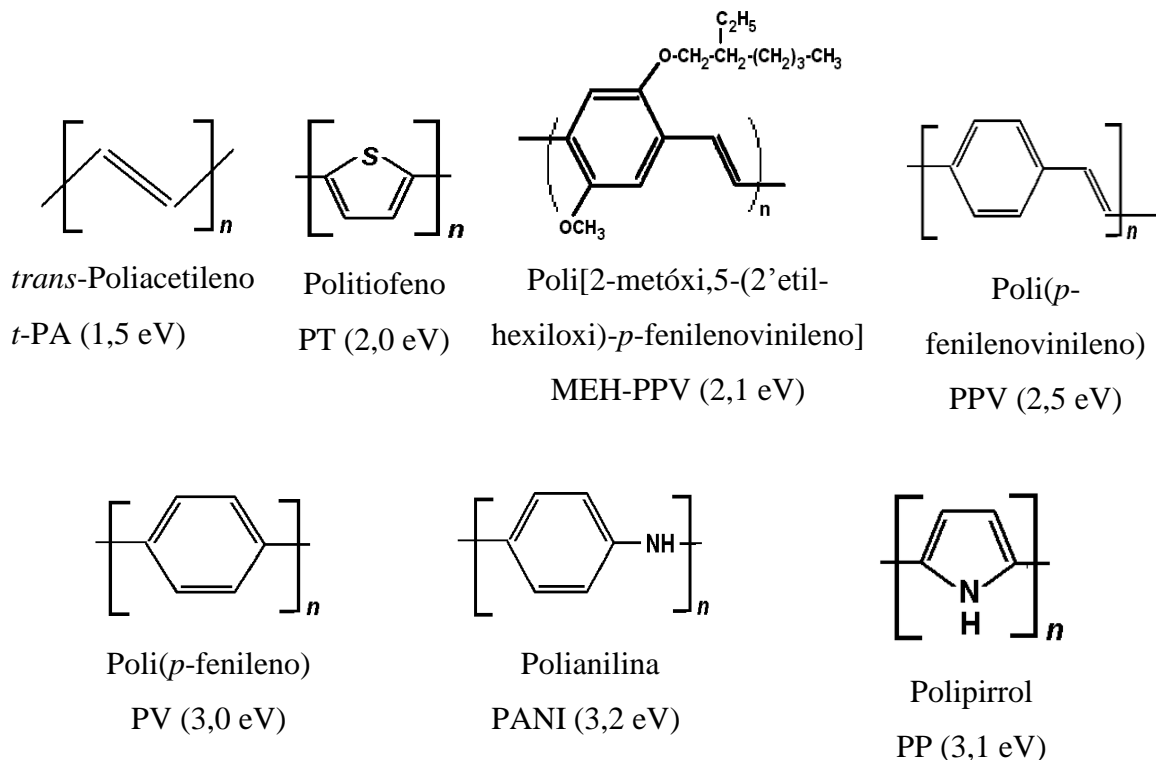


Figura 4 - Fórmulas estruturais e *gaps* de alguns PIC's ⁴⁸.

* Parecer fornecido por José Israel Vargas em visita ao LEQA-JemPE, no DQ/UFMG, em julho de 2015.

As propriedades elétricas dos PIC's começam a ser estudadas em 1977 com a descoberta da condutividade elétrica do *trans*-poliacetileno (*t*-PA), o qual apresentava um brilho metálico bastante diferente do que se conhecia até aquele momento.

O *t*-PA foi produzido acidentalmente no laboratório de *Hideki Shirakawa* do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976, no Japão. Este fato despertou tanto a atenção de *Alan G. McDiarmid* que junto com os pesquisadores *Alan J. Heeger* e *Hideki Shirakawa* deram início a uma nova vertente em pesquisa na área de materiais.

Shirakawa trabalhando em colaboração com *McDiarmid*, em 1977, na Universidade da Pensilvânia, EUA, pôde perceber que após a dopagem química de poliacetileno com iodo, o filme obtido prateado e flexível tornou-se uma folha metálica e dourada, cuja condutividade elétrica era bilhões de vezes maior que a obtida com o material não dopado^{1,7}.

Na década de 1980, os pesquisadores *Naarmann* e *Theophilou* da BASF AG Ludwingshafen, Alemanha, sintetizaram poliacetileno dopado com uma condutividade semelhante a do cobre metálico (10^6 Scm^{-1}), à temperatura ambiente usando um catalisador e orientando o filme por estiramento⁷.

Como resultado da intensificação nas pesquisas sobre os polímeros condutores, em 1990 o grupo de pesquisa do professor *R. H. Friend*, em Cambridge, UK, produziu um diodo emissor de luz orgânico, do inglês *Organic light emitting diode* (OLED), utilizando o poli(*p*-fenilenovinileno) como camada emissiva, ampliando e consolidando as aplicações de polímeros em *displays* luminosos e de baixo custo, flexíveis e com grandes áreas⁴⁹.

A edição especial de 2015, volume 2, Nº 1 da Revista Científica *Display and Imaging* (D&I) uma publicação da Old City, Philadelphia, PA, USA, foi dedicada à Eletrônica Orgânica, a qual um dos editores associados é o Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior, docente e pesquisador do Instituto de Física de São Carlos da Universidade do Estado de São Paulo IFSC/USP. Esta edição especial discute a utilização e aplicações de materiais orgânicos como camada ativa de dispositivos optoeletrônicos. Osvaldo Novais de Oliveira Junior explica que a área da Eletrônica Orgânica é bastante ampla e que não só abrange os dispositivos eletrônicos tradicionais, como diodos e transistores, mas também células solares, biossensores, dentre tantos outros.

Finalmente, cabe salientar que a decisão de publicar uma edição especial sobre a Eletrônica Orgânica foi fomentada pelo impacto que as aplicações apresentam, principalmente na tecnologia de *displays*⁵⁰. Dessa forma, um estudo sistemático das propriedades elétricas, de dopagem e de transporte de massa/carga dos polímeros torna-se necessário para compreender os fenômenos de condução e empregar suas tecnologias.

2.2. Propriedades Eletrônicas dos Polímeros Intrinsecamente Condutores

As propriedades elétricas dos materiais determinam seu comportamento eletrônico e a Teoria de Bandas de Energia modela este comportamento de acordo com o diagrama proposto (Figura 5).

Denomina-se *band gap*, ΔE_g ou simplesmente E_g a diferença em energia entre o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Os orbitais HOMO relacionam-se à banda de valência (BV) e os orbitais LUMO à banda de condução (BC).

À luz dessa Teoria, distribuem-se os materiais em três classes:

- Condutores: em que não há separação entre as bandas de valência e de condução;
- Isolantes: a separação entre as bandas (*gap*) é maior do que 3 eV;
- Semicondutores: em que o *gap* é de no máximo 3 eV.

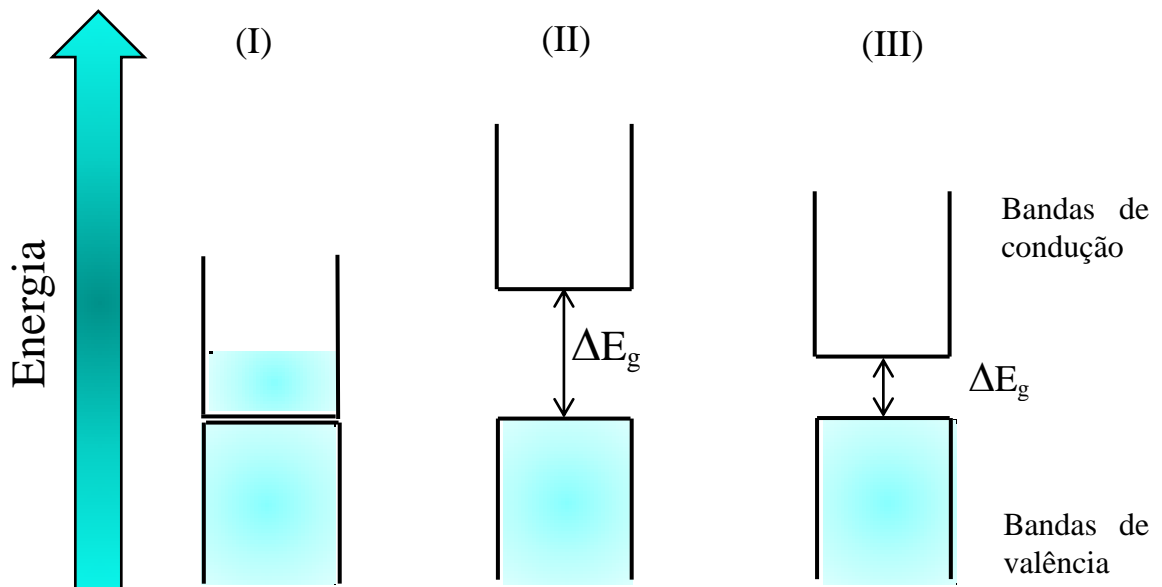


Figura 5 - Diagrama do Modelo de Bandas de Energia para os materiais (I) condutores, (II) isolantes e (III) semicondutores.

A compreensão dos fenômenos de condução que ocorrem nos polímeros condutores está embasada no estudo da combinação de orbitais do átomo de carbono. Nesses materiais, o carbono do tipo sp^3 se liga a outros átomos em uma ligação química, utilizando dos seus quatro elétrons de valência.

Dessa forma, ele estabelece ligações covalentes simples ou sigma, σ , formadas a partir da sobreposição dos orbitais sp^3 do carbono com outros orbitais sp^3 de outros átomos. A representação destas ligações pode ser visualizada pela figura 6, em que é mostrada uma molécula de metano fazendo quatro ligações σ entre o átomo de carbono e os quatro átomos de hidrogênio.

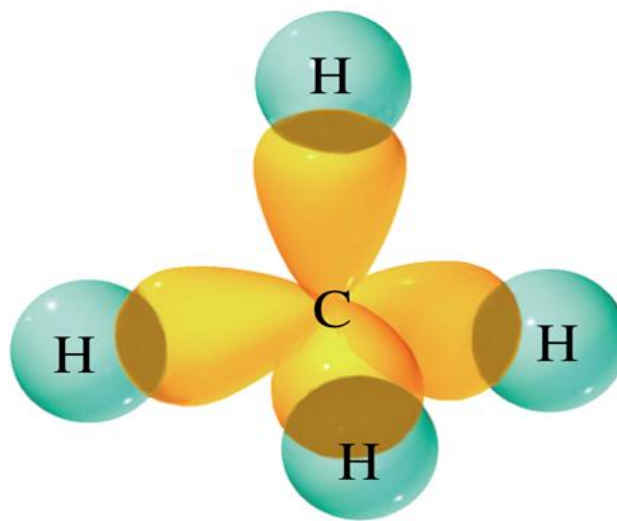


Figura 6 - Representação da hibridização sp^3 do átomo de carbono com quatro orbitais híbridos formando apenas ligações σ ⁵¹.

A hibridização sp^2 envolve a formação destes três orbitais híbridos, sendo que um dos orbitais p_z permanece sem hibridizar.

A sobreposição frontal e alinhada de orbitais sp^2 de carbonos formam a ligação σ e a sobreposição lateral entre orbitais p_z formam a ligação π . A presença de uma ligação σ e uma ligação π origina a ligação dupla nos polímeros. A figura 7 (A) mostra o carbono com hibridização de seus orbitais em sp^2 e a figura 7 (B) mostra a formação da ligação dupla.

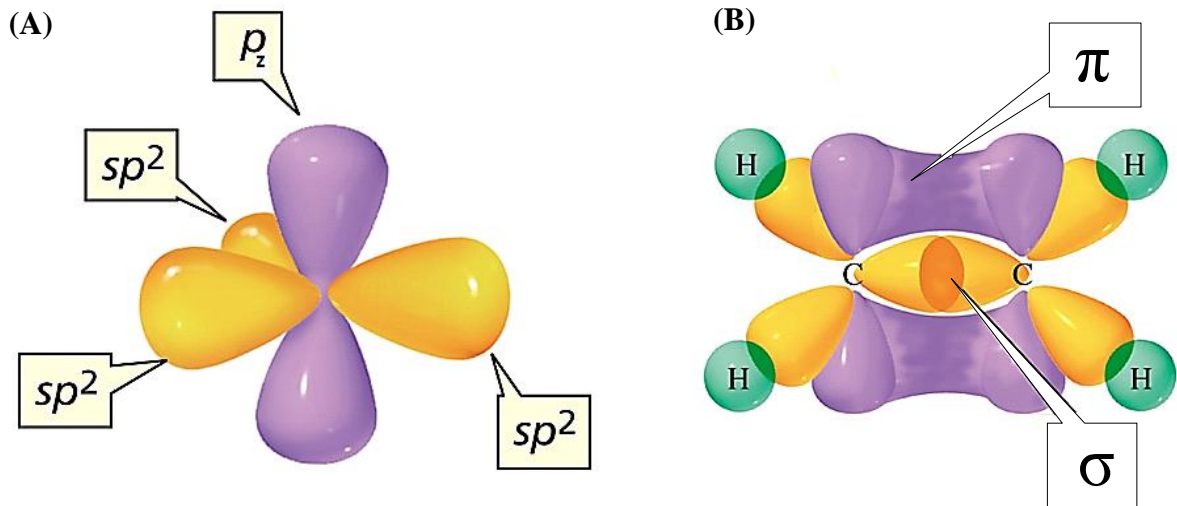


Figura 7 - (A) Carbono hibridizado em sp^2 com destaque para o orbital p_z disponível para formar a ligação π e (B) formação da ligação dupla na molécula de eteno ⁵¹.

Segundo a Teoria das Ligações Químicas, as interações simples, σ , são mais rígidas e mais fortes do que as ligações duplas (σ e π) devido à sobreposição frontal e alinhada entre os orbitais ligantes que ocorrem naquelas ligações. Os elétrons π estão deslocalizados na estrutura química do polímero. Elétrons deslocalizados são compartilhados por mais de dois átomos, uma substância com elétrons deslocalizados tem ressonância e este fenômeno explica a alternância das ligações σ e duplas (σ e π) o que caracteriza um polímero conjugado.

Para ilustrar o fenômeno, pode-se visualizar a figura 8 em que está representada a deslocalização de elétrons nos orbitais π (ligante) e π^* (antiligante) numa proposta para a molécula de benzeno.

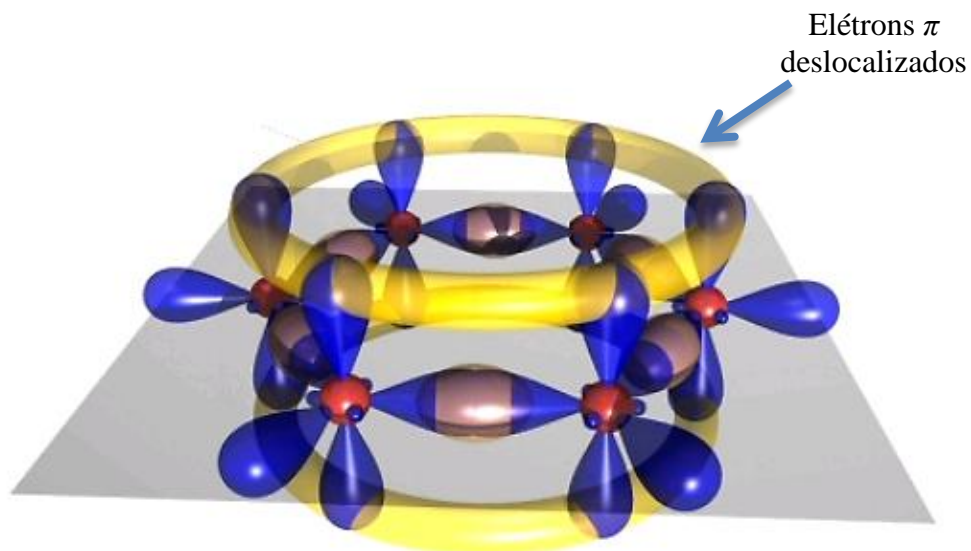


Figura 8 - Representação de um anel benzênico mostrando a deslocalização eletrônica nos orbitais π e π^* ⁵².

Quando uma longa cadeia de átomos de carbono se forma com ligações π deslocalizadas, forma-se um sistema eletrônico unidimensional (1D). Uma banda 1D resulta numa largura de banda considerável (na escala de elétrons-Volt), ou seja, tem-se um semiconductor em uma dimensão com uma banda de valência preenchida, proveniente dos orbitais HOMO e uma banda de condução vazia, advinda dos LUMO. O *band gap* ou $E\pi^* - E\pi$ para os polímeros semicondutores está próximo de (2 – 3) eV, que corresponde à região visível do espectro eletromagnético, o que justifica sua larga aplicação em dispositivos de óptica. Exemplos de aplicação desses polímeros em dispositivos da optoeletrônica orgânica são os que podem ser visualizados pela figura 9, em que se podem ver três OLED's, mostrando o sistema RGB (*red, green and blue*).

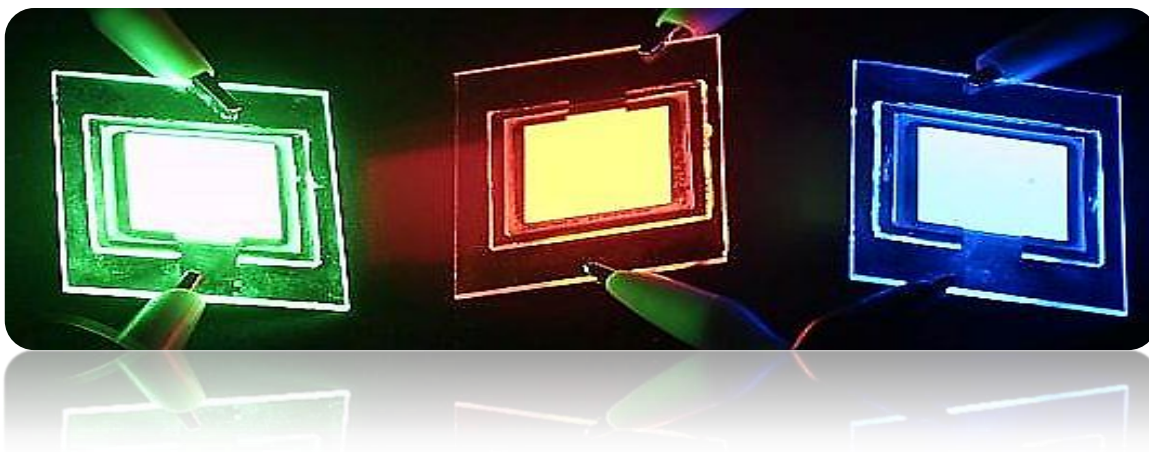
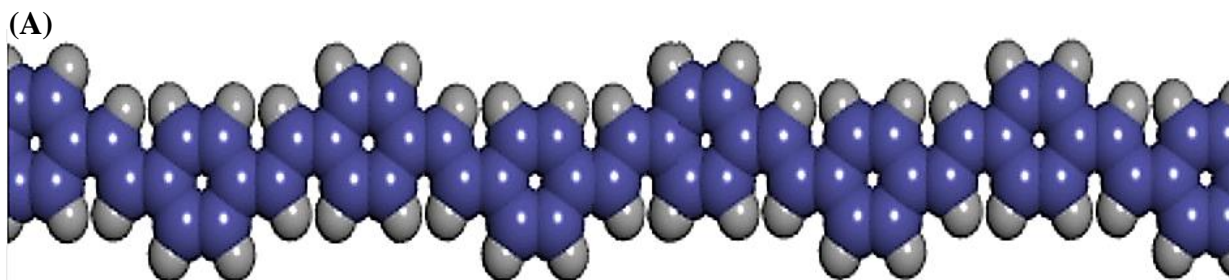


Figura 9 - Aplicação de PIC's na construção de OLED's ⁵².

As propriedades de transporte desses polímeros são geralmente determinadas por defeitos ao longo das cadeias 1D ou de saltos de cadeia para cadeia. Portanto, esses materiais não mostram transporte de bandas, mas transporte por saltos ativados termicamente. Como exemplo de cadeia polimérica 1D, podem-se visualizar a figura 10 (A) mostrando a subunidade da cadeia do poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) e na figura 10 (B) a estrutura química do seu monômero ⁵³.



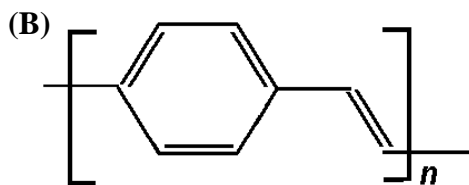


Figura 10 - (A) Representação esquemática da subunidade da cadeia do PPV e (B) estrutura química da unidade monomérica do PPV ⁵².

2.3. Dopagem

O conceito de dopagem é único, central e fundamental, distinguindo a classe de polímeros condutores de todas as outras classes de polímeros. Durante este processo, um polímero que é classificado como material isolante ou semicondutor, possuindo uma pequena condutividade, da ordem de $(10^{-10} - 10^{-5}) \text{ Scm}^{-1}$ pode ser convertido num material com comportamento “metálico”, com condutividade no intervalo de $(1 - 10^4) \text{ Scm}^{-1}$.

A adição controlada de espécies químicas ($\leq 10\%$) em quantidades não estequiométricas resulta em intensas alterações nas propriedades eletrônicas, elétricas, magnéticas, ópticas e estruturais dos materiais poliméricos. Uma das características mais importantes do processo de dopagem é que ele seja reversível para não degradar parte ou toda a cadeia do polímero. O nível de dopagem de um polímero pode ser controlado com intuito de se obter um material com características entre o estado não dopado (isolante ou semicondutor) ou totalmente dopado (altamente condutor). No estado dopado, a cadeia principal de um polímero condutor consiste em um sistema π deslocalizado e no estado não dopado o polímero pode ter uma cadeia principal conjugada tal como em *trans*-(CH)_x, que é retido numa forma modificada após a dopagem. Dopagem e desdopagem envolvem a inserção e/ou expulsão de contra íons dopantes para estabilizar as cargas geradas na estrutura do material polimérico, podendo ocorrer de dois tipos: química ou eletroquímica ^{1,2}.

2.4. Dopagem tipo *p*

2.4.1. Química

A oxidação parcial da cadeia principal de um polímero condutor é denominada *p*-dopagem. Esta metodologia foi descoberta pelo tratamento de *trans*-(CH)_x com um agente oxidante como o iodo. No entanto, existem muitos grupos de pesquisa que ainda se dedicam

a esta metodologia de dopagem para preparar seus materiais tendo sua condutividade elétrica intensificada ^{54,55}. Este processo aumentou a condutividade de $(10^{-5} - 10^3) \text{ Scm}^{-1}$ do *trans*-(CH)_x. Caso o polímero seja orientado por estiramento cinco ou seis vezes antes da dopagem, a condutividade paralela à direção do estiramento pode chegar a ordem de 10^5 Scm^{-1} . A figura 11 ilustra parte da cadeia de um polímero com domínios cristalinos e amorfos. Já a figura 12 (A) mostra parte da cadeia desordenada de um sistema polimérico e 12 (B) evidencia uma cadeia polimérica após processo de estiramento.

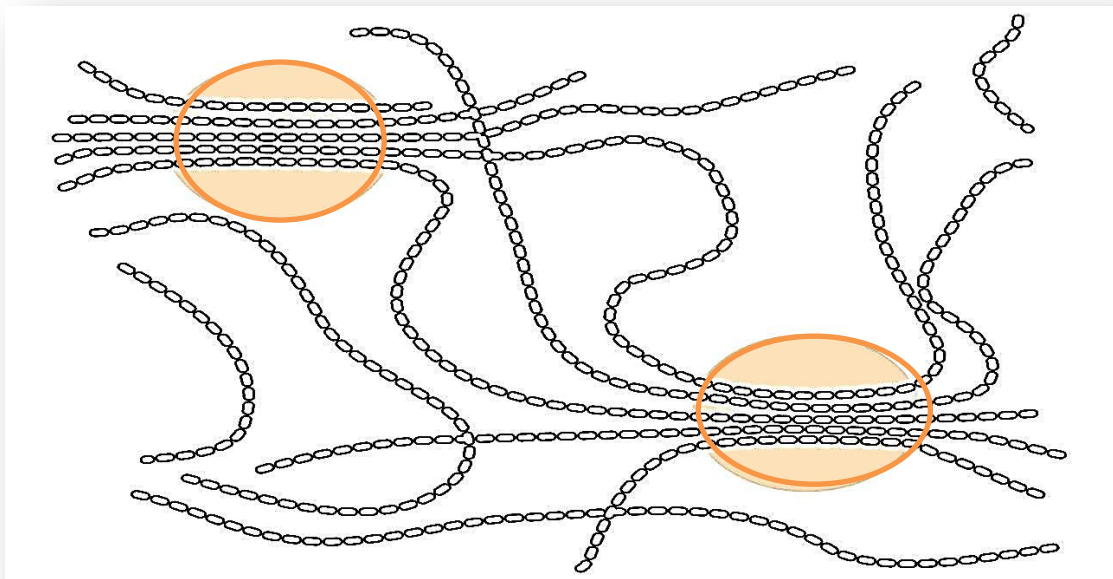


Figura 11 - Desenho de uma parte da cadeia polimérica com domínios cristalinos (destacados por círculos) e amorfos ⁵⁶.

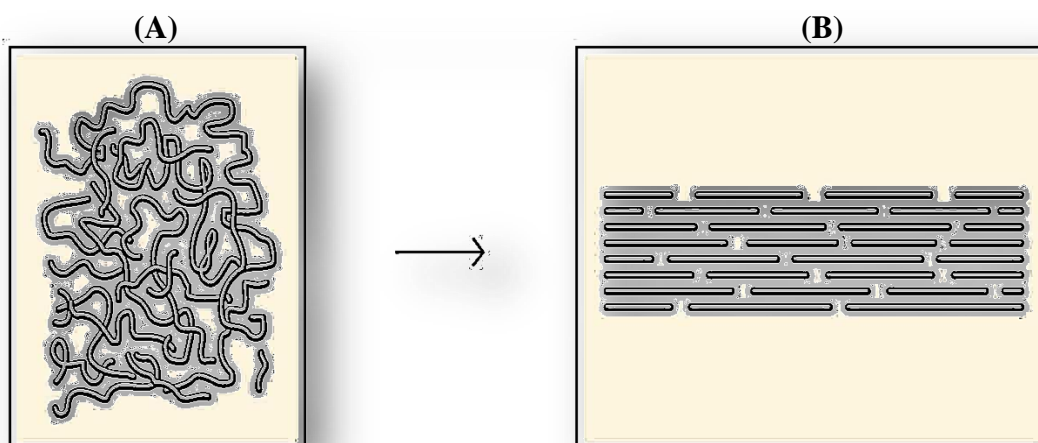


Figura 12 - (A) Representação de parte da cadeia desordenada de um polímero e (B) cadeia polimérica após processo de estiramento ⁵⁶.

2.4.2. Eletroquímica

A *p*-dopagem eletroquímica constitui-se de um processo bastante interessante para aumentar a condutividade e o transporte de cargas em polímeros conjugados, sendo amplamente empregado na atualidade ⁵⁷⁻⁶², inclusive aplicado a biossensores ⁶³. Técnicas eletroquímicas convencionais, como por exemplo, a Voltametria Cíclica oferece grande aplicabilidade desta modalidade de dopagem por seguir uma metodologia relativamente simples e eficiente.

Para realizá-la, emprega-se uma célula eletroquímica convencional de um compartimento e três eletrodos: um eletrodo de trabalho (ET) contendo o filme polimérico em que será aplicado um potencial anódico, um contra eletrodo de Pt e uma referência adequada, a depender do tipo de solvente utilizado. Aplica-se uma faixa de potencial anódico no ET, imerso em uma solução contendo um eletrólito de interesse, realizando várias ciclagens eletroquímicas. Com aplicação deste método, percebe-se no gráfico gerado (voltamograma) o carregamento do polímero na parte anódica do sistema (oxidação) e descarregamento deste material na parte catódica (redução) ².

2.5. Dopagem tipo *n*

2.5.1. Química

Dopagem tipo *n* representa o processo de redução parcial da cadeia principal do sistema polimérico. Primeiramente, foi descoberta a dopagem química utilizando-se *trans*-(CH)_x por meio de um tratamento com um agente redutor, por exemplo, naftaleno de sódio (Na⁺C₁₀H₈⁻). O sistema π antiligante é parcialmente preenchido por esse processo, o qual faz aumentar a condutividade em cerca de 10³ Scm⁻¹ ².

2.5.2. Eletroquímica

A dopagem do tipo *n* pode ser também realizada por redução eletroquímica. Esta metodologia é semelhante à descrita na *p*-dopagem eletroquímica, sendo que neste caso aplica-se um potencial catódico no ET contendo o filme polimérico, provocando a redução deste material. Este processo é acompanhado por um aumento da condutividade de cerca de 10³ Scm⁻¹ ^{2,7}.

2.5.3. Mecanismos de Condução em Polímeros Intrinsecamente Condutores

No processo de dopagem de polímeros conjugados, as espécies dopantes são consideradas impurezas, sendo que elas não são introduzidas na cadeia polimérica, mas sim nas suas “vizinhanças”. A interação química impureza-cadeia gera deformações e “defeitos carregados”, localizados, os quais propiciam o aumento da condutividade desses materiais ⁶⁴.

As cargas geradas neste processo são armazenadas em novos estados de energia denominados de pólarons, bipólarons ou sólitons, a depender da natureza do estado fundamental do sistema. Os polímeros intrinsecamente condutores podem exibir o estado fundamental com configuração eletrônica degenerada (sóliton - existente somente para o *trans*-poliacetileno) ou mostrarem uma não degenerescência ⁶⁵.

Os sólitons presentes na estrutura do *trans*-PA apresentam-se com três possíveis estados de energia (Figura 13). Para o sóliton neutro (Figura 13 B) (cadeia eletricamente neutra) existe um elétron desemparelhado no nível de energia dentro do *gap*, fazendo com que o mesmo apresente-se com carga nula e spin igual a $\frac{1}{2}$. No caso de ocorrer à remoção deste elétron (Figura 13 A), o nível de energia no interior do *gap* torna-se carregado positivamente e sem spin. A injeção de um elétron (Figura 13 C) faz com que o defeito se apresente com carga negativa e spin total igual a zero. ^{65,66}.

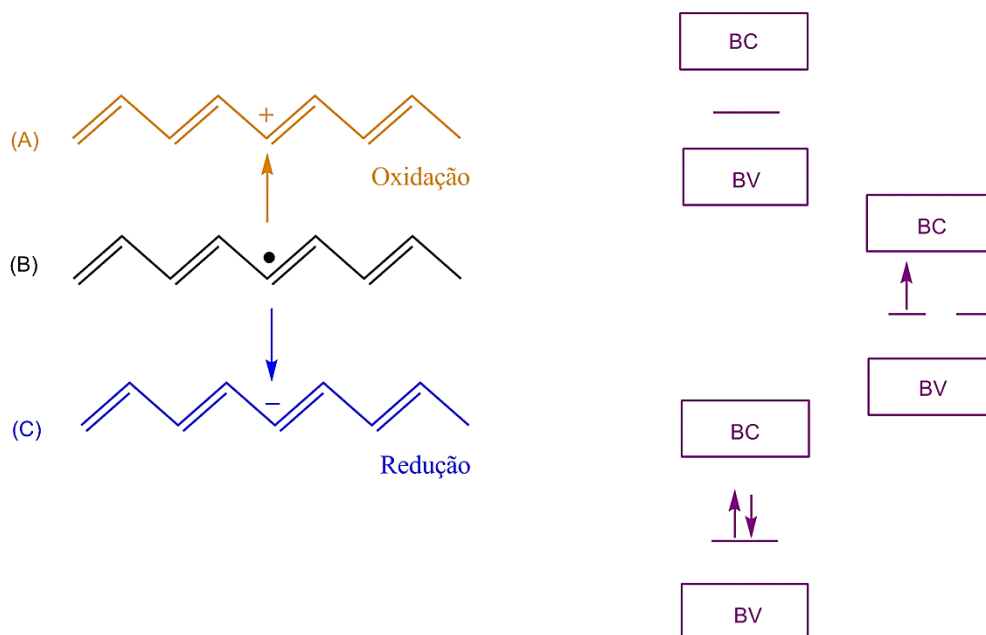


Figura 13 - Estrutura de bandas do *t*-PA, contendo as formas solitônicas: (A) carregada positivamente, (B) neutra e (C) carregada negativamente.

Para polímeros que apresentam estruturas não degeneradas, como o polipirrol (Figura 14), o modelo utilizado envolve a formação de pólarons e bipólarons, formando assim níveis de energia entre a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV). Neste modelo, os pólarons e bipólarons estão livres para se movimentarem ao longo da cadeia polimérica, resultando na condutividade eletrônica. Quando um elétron é removido do topo da banda de valência do polímero condutor, originando uma vaga, ocorre a formação de um cátion radical também chamado de pólaron.

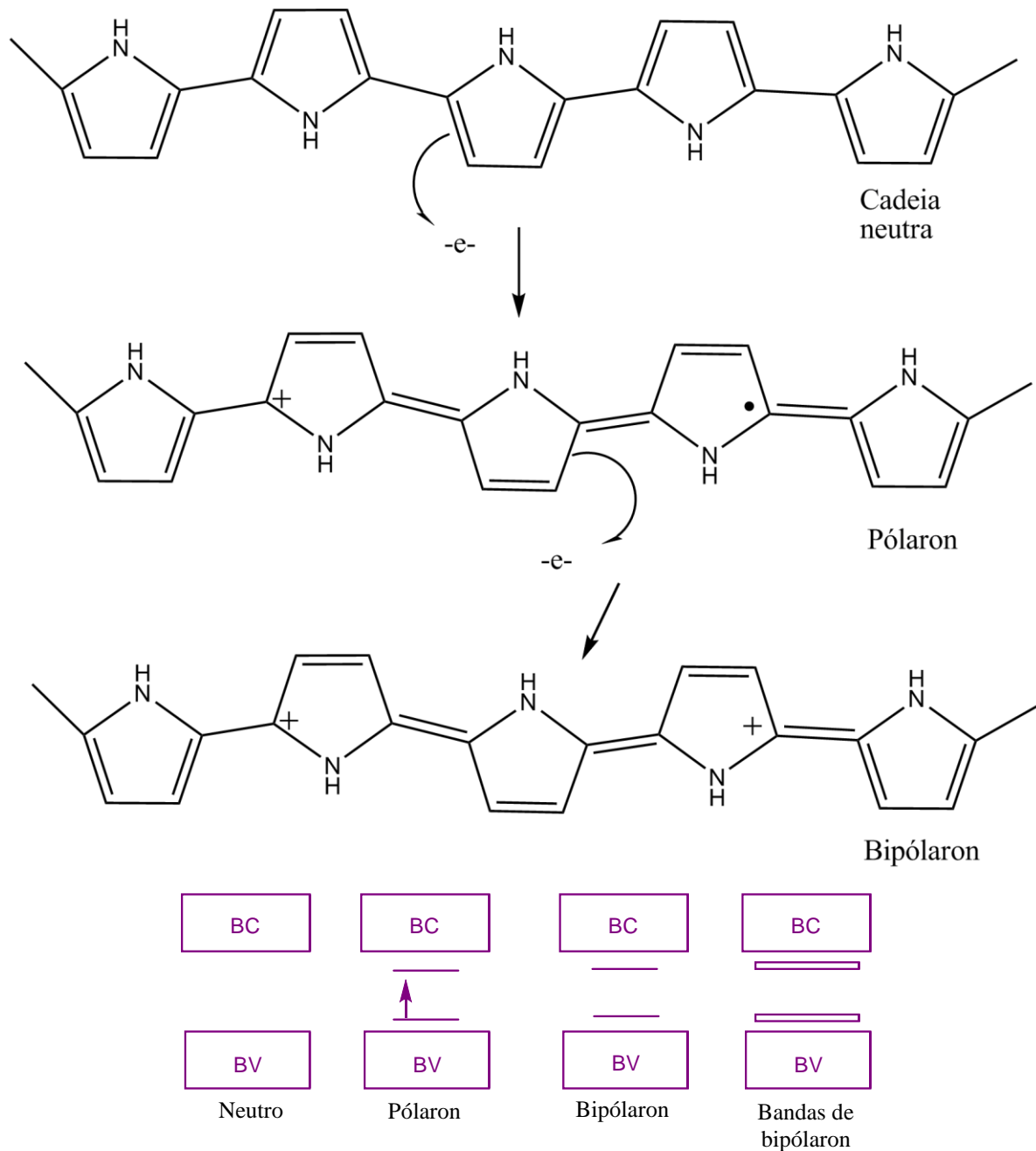


Figura 14 - Estados de oxidação do polipirrol e seus estados polarônicos.

Na formação do pólaron, a banda de valência permanece cheia e a de condução vazia não ocorrendo o aparecimento do caráter metálico, uma vez que o nível parcialmente ocupado se encontra no *gap*.

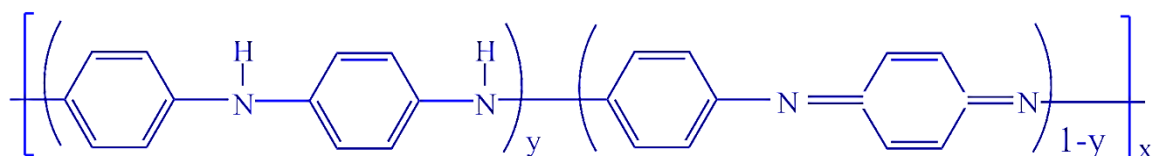
Pólaron pode ser definido como um íon radical que carrega tanto um elétron desemparelhado de spin $\frac{1}{2}$ quanto uma carga positiva sem spin e que está associado a uma distorção do retículo (da forma aromática para a forma quinóide) e à presença de estados localizados no *gap*.

Bipólaron representa uma estrutura em que ocorreu a remoção de um segundo elétron em uma cadeia que já apresenta um pólaron. O bipólaron é definido como um par de cargas iguais, dicátion com spin igual a zero, associado a uma forte distorção do retículo.

Termodinamicamente, a formação da estrutura bipolarônica é mais favorável de ocorrer comparada a de dois pólarons, pois a formação do bipólaron produz um grande decréscimo da energia de ionização, comparada com a formação de dois pólarons (para o caso do polipirrol). A ocorrência de mais uma oxidação é acompanhada pela eliminação dos pólarons e a formação de novos estados bipolarônicos. Com o processo de dopagem, novos estados de bipólaron irão se formar, criando uma banda bipolarônica. Para os PIC's com grandes concentrações de dopantes, os bipólarons criam bandas de energia simetricamente localizadas acima da banda de valência e abaixo da banda de condução (intragap) (Figura 14), as quais se encontram parcialmente preenchidas, condição necessária para haver condução do tipo metálica, segundo a Teoria de Bandas. Em resumo, os excessos de cargas criadas nas cadeias dos polímeros conjugados através dos processos de oxidação ou redução são acomodados em estados eletrônicos localizados no *gap*^{64,66-73}.

2.6. Polianilinas: Generalidades

As Polianilinas representam um tipo de polímero, cuja estrutura química na forma não dopada (base esmeraldina), pode ser apresentada pela fórmula geral abaixo:



Ela é composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina). Os diferentes níveis de

oxidação da PANI são denominados: leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando y for igual a 1: 0.75: 0.5: 0.25 e 0, respectivamente.

O composto polianilina forma um novo tipo de polímero condutor, pois pode ser dopada por protonação, sem que ocorra alterações no número de elétrons (mecanismo redox) associados à cadeia polimérica ⁶⁶. Os nitrogênios imina destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados para se obter o polímero na forma de sal (dopado). A dopagem química da PANI no estado esmeraldina é realizada por protonação em solução ácida aquosa, promovendo um aumento de sua condutividade de cerca de 10 ordens de grandeza em relação à forma não dopada. O nível de protonação depende do grau de oxidação que o polímero foi sintetizado e do pH da solução dopante ⁷⁴.

2.7. Síntese Química de PANI e derivados

Métodos sintéticos químicos da PANI podem ser aplicados empregando-se uma variedade de agentes oxidantes, como por exemplo: persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, dióxido de manganês (MnO_2) , peróxido de hidrogênio (H_2O_2) , dicromato de potássio $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ e meios ácidos inorgânicos: ácido clorídrico (HCl) , ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido perclórico (HClO_4) , dentre outros ⁷⁴. A concentração de monômeros utilizada varia de 0,01 a 2 molL⁻¹. A razão molar de agente oxidante por monômero na síntese varia entre 2 e 1. Porém, *Geniès* e colaboradores ⁷⁵ propuseram que pode ocorrer degradação da PANI se uma quantidade muito grande de oxidante for usada.

A sua síntese química convencional apresenta a grande vantagem de produzir um polímero de alto peso molecular e de elevada pureza, que pode ser sintetizado diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de um pó verde ^{8,76}.

Em tecnologia de polímeros, obter materiais com elevado e controlável peso molecular é muito interessante, pois inúmeras propriedades desses materiais podem ser aprimoradas ⁷⁷.

Para aperfeiçoar a processabilidade da PANI e produzir derivados dela com características melhoradas, recorre-se à síntese química de seus derivados, como a POT, POMA e PDMA. A introdução de grupos funcionais polares e de grupos alquila, ligados quimicamente à cadeia principal do polímero é uma estratégia sintética para se obter polímeros solúveis em uma variedade de solventes orgânicos, facilitando sua caracterização. A metodologia de síntese das polianilinas substituídas é semelhante a da PANI, destacando-se as *orto*-substituídas no anel por grupos alquila e alcoxila. A síntese química com isômeros *orto* de anilinas com grupos funcionais menos volumosos (*o*-metil) apresentam

maior rendimento na polimerização (70%) e levam a polímeros com encadeamento do tipo cabeça-cauda mais regulares do que os isômeros *para*⁷⁸.

2.8. Síntese Eletroquímica de PANI e derivados

A eletropolimerização da anilina e derivados ocorre por oxidação anódica do monômero sobre um eletrodo de metal inerte, como platina, ouro, carbono vítreo ou ITO (óxido de estanho e índio ou *indium-tin oxide*). As técnicas eletroquímicas mais empregadas são as galvanostáticas por aplicação de corrente fixa (Cronopotenciometria), potenciostáticas pela imposição de potencial controlado (Cronoamperometria) e potenciodinâmica pela varredura de potencial cíclico em uma faixa de interesse (Voltametria Cíclica)⁷⁴.

As características e propriedades dos depósitos obtidos são influenciadas pelas condições da síntese eletroquímica. O aumento da concentração do ácido proporciona um transporte de carga rápido, favorecendo o crescimento de polímeros mais espessos e condutores. Como o crescimento do filme é controlado pela velocidade de transporte do monômero na interface solução/polímero, tanto a corrente aplicada no eletrodo de trabalho quanto a concentração do monômero podem influenciar no rendimento da síntese.

A corrente apresenta uma relação inversa com rendimento da síntese porque para correntes elevadas, o fluxo de carga pode superar o fluxo do monômero na superfície do eletrodo. Quando ocorre esse fenômeno, parte da carga deixa de ser usada para a oxidação do monômero e, conseqüente crescimento do polímero, passando a degradar eletroquimicamente o material já formado. Cadeias poliméricas mais organizadas e longas são favorecidas por cinética de crescimento mais lenta. Em relação à concentração do monômero, à medida que esta é aumentada, proporciona-se um aumento da velocidade de transporte na interface solução/eletrodo com conseqüente diminuição do potencial na superfície do ET, levando a um aumento no rendimento da polimerização e tornando as condições de síntese menos degradantes^{79,80}.

Apesar de que as metodologias de síntese da PANI conduzem a produtos que diferem em sua natureza e propriedades físico-químicas, o seu mecanismo de polimerização por via eletroquímica é bastante semelhante ao da síntese química⁸⁰.

Dentre as várias propostas mecanísticas exploradas na literatura para a síntese de polianilinas⁸¹⁻⁸³, destaca-se o processo que se inicia a partir da perda de um elétron pela molécula de anilina e conseqüente formação do cátion radical, estabilizado por ressonância (Figura 15). É interessante observar que a primeira parte desta proposta mecanística não é

mostrada (equilíbrio químico entre a molécula de anilina protonada (íon anilínio) e a anilina).

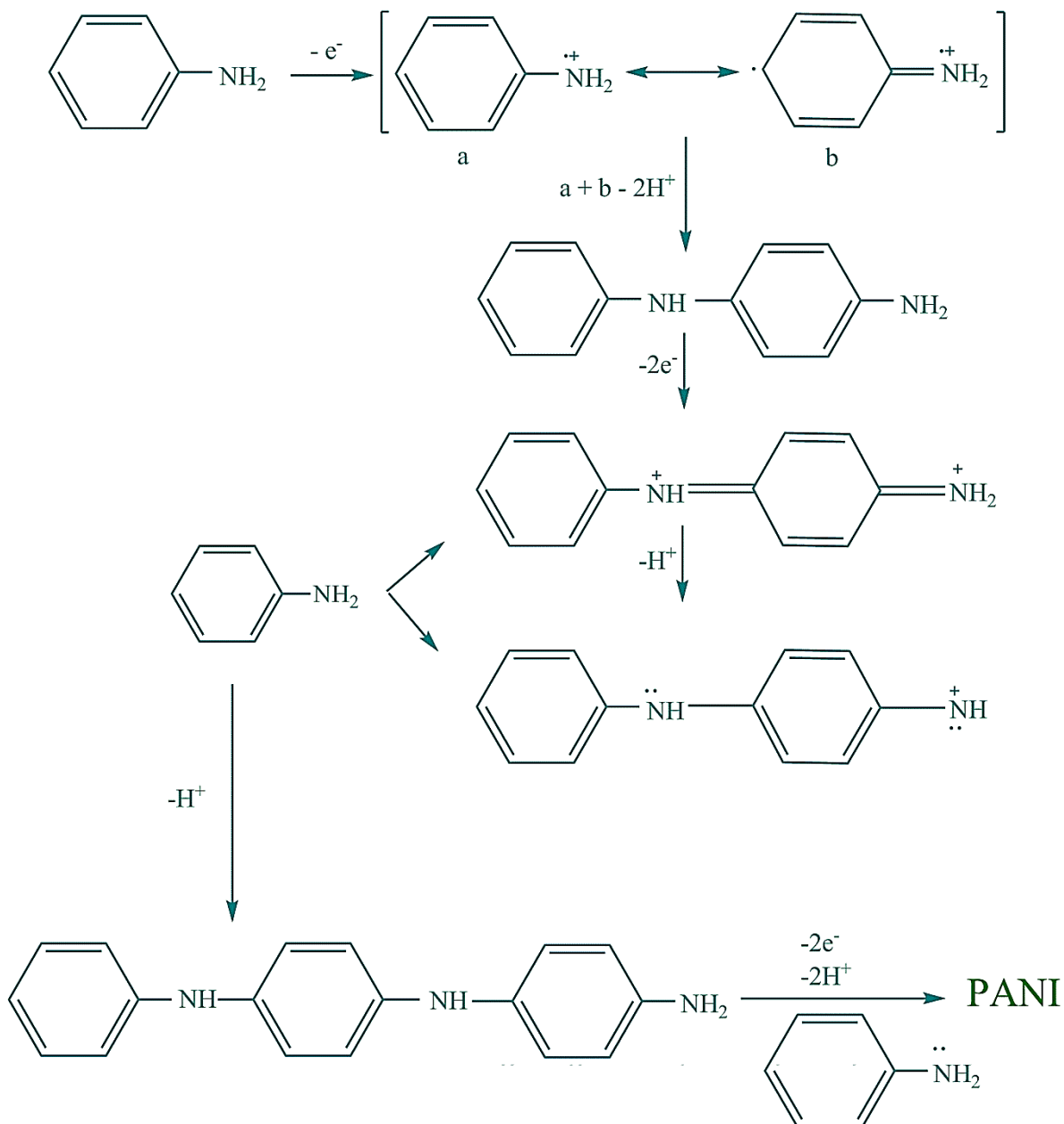


Figura 15 - Proposta mecanística de polimerização do monômero anilina para obtenção da PANI por via radicalar ⁸⁴.

O cátion radical da molécula da anilina apresenta algumas estruturas de ressonância, sendo que a mais reativa é formada com elétron na posição *para* devido à ausência de impedimento estérico e ativação do grupo substituinte.

O radical catiônico pode dimerizar-se ou desprotonar-se. A formação do dímero pela reação entre o radical e a estrutura ressonante com elétron na posição *para* é favorecida em meio ácido, assim como por densidades de correntes elevadas. Nestas condições, obtém-

se alta concentração do cátion radical e baixa concentração do produto de partida na superfície do eletrodo. O dímero formado oxida e forma um novo radical catiônico, em seguida, reage tanto com o monômero cátion radical quanto com outro dímero para formar, respectivamente, um trímero ou um tetrâmero (Figura 15) ^{80,84}.

2.9. Efeito Miragem - EM

O princípio da técnica fundamenta-se na propriedade da luz de se desviar de sua trajetória inicial ao atravessar um meio com índice de refração variável ⁷⁶. As “miragens” (Figura 16) fenômenos que ocorrem na natureza principalmente nos desertos são explicáveis pelo efeito do desvio da luz solar em meios de índices de refração variáveis, resultante da variação da temperatura do ar nas proximidades do solo.



Figura 16 - Representação de uma “miragem” ⁸⁵.

Estabelecendo-se uma analogia a este fenômeno, denominou-se por Efeito Miragem a técnica introduzida por *Boccaro* e colaboradores em 1980 no Laboratório de Física Óptica da Escola Superior de Física e Química Industrial de Paris. Originalmente, os primeiros estudos a cerca da técnica de EM foram realizados a partir de gradientes de temperatura pela *Photothermal Deflection Spectroscopy* (PDS). Esta técnica utiliza o feixe de luz para medir variações no índice de refração devido, exclusivamente, a variações de temperatura ⁸⁶⁻⁸⁸.

O gradiente de índice de refração pode ser induzido por muitos fatores, como variação de pressão, temperatura e concentração de espécies dissolvidas na solução^{89,90}.

A figura 17 mostra o efeito do gradiente de índice de refração sobre a trajetória de um feixe luminoso⁷⁶.

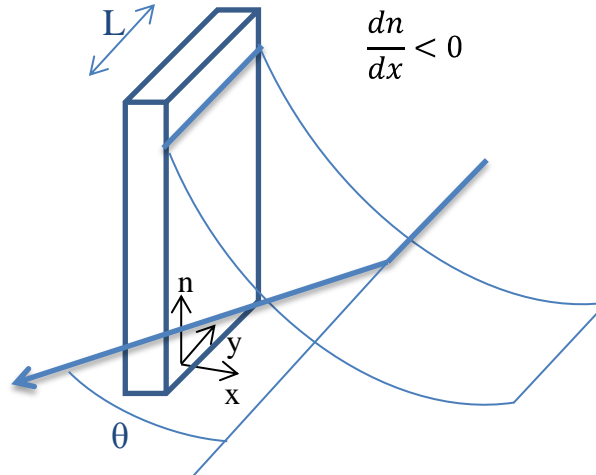


Figura 17 - Efeito de um gradiente de índice de refração sobre a trajetória de um feixe luminoso, no caso particular do decréscimo do valor do índice com a distância x ⁷⁶.

A dependência do ângulo de desvio da luz do laser com o gradiente de índice de refração é dada pela equação diferencial^{87,91}:

$$\theta = \frac{L}{n} \frac{dn}{dx} \quad (1)$$

Em que θ representa o desvio do feixe, L significa o comprimento do feixe de luz com a amostra estudada, n é o índice de refração da solução e x o eixo ao longo do qual ocorre a perturbação.

Quando o gradiente de índice de refração é induzido por variação de concentração nas proximidades do eletrodo de trabalho, ele pode ser expresso por:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{\partial n}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

O termo $\frac{\partial n}{\partial C}$ expressa a dependência do índice de refração n com a concentração C e o termo $\frac{\partial C}{\partial x}$ demonstra que a concentração varia através do eixo de deslocamento x .

Em uma eletropolimerização, espécies químicas podem migrar em direção ao eletrodo de trabalho, gerando-se uma variação da concentração delas próximo ao ET. Esta

variação provoca um gradiente de índice de refração. O feixe laser perfeitamente paralelo ao ET e normal a esse gradiente de índice de refração desvia-se na direção dos maiores valores desse gradiente. Espécies químicas também podem se afastar do eletrodo de trabalho, migrando em direção à solução. Este fluxo de espécies causa deflexão do feixe laser, gerando uma resposta na trajetória da luz inversa à primeira resposta. Todos esses resultados de deflexão angular são detectados pela fotocélula (diodo fotossensível), alinhada ao feixe laser. Esses dados gerados são adquiridos pelo *software* PG-39L que após um tratamento matemático simples são convertidos em valores de desvio de ângulo ⁷⁶.

2.9.1. Tratamento Matemático dos dados

O tratamento matemático dos dados gerados a partir da fotocélula detectora nos estudos do Efeito Miragem é de grande relevância para se obter qualidade, precisão e confiabilidade nos resultados. Na literatura, pouco se tem discutido sobre esta parte da aplicação da técnica, exceto, no artigo escrito por *Trigueiro* e colaboradores ⁷⁶ em que se realiza uma boa revisão a cerca deste tema fundamental no tratamento dos dados experimentais.

O sinal que a fotocélula detectora produz pela mudança da posição do feixe de luz sobre sua superfície é elétrico, em Volts (V), porém o que se quer obter é um sinal de desvio de ângulo, em radianos. Dessa forma, faz-se necessário um tratamento matemático que relaciona este sinal elétrico (V) produzido pelo circuito eletrônico conectado ao detector e a posição da superfície iluminada pelo laser (μm). A figura 18 mostra a representação geométrica do feixe laser após passar pela lente convergente na montagem experimental deste trabalho. Em que se pode destacar: Δd : distância entre o centro do feixe e o centro do detector, θ : ângulo de desvio do feixe, D : diâmetro do feixe laser, L : comprimento da superfície do ET, f : distância focal da lente e y : distância entre o detector e o centro do ET.

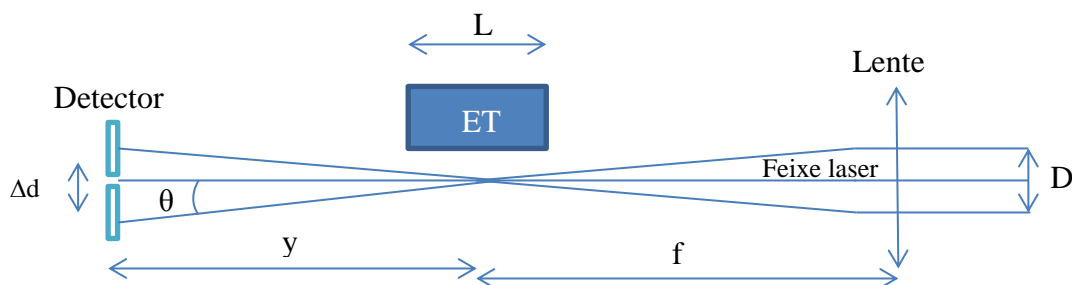


Figura 18 - Representação geométrica do feixe laser após passar pela lente convergente ⁷⁶.

A distância entre o detector e o centro do ET é escolhida para otimizar o sinal fornecido do diodo. Considerando $\theta \ll 1$, o ângulo pode ser aproximado por sua tangente.

Dessa forma, tem-se:

$$\theta \simeq \operatorname{tg} \theta = \frac{\Delta d}{y} \quad (3)$$

O sinal elétrico ΔE fornecido pelo circuito eletrônico conectado ao detector é registrado em função do deslocamento Δd do detector. Plota-se então a curva de ΔE versus Δd e faz-se um ajuste linear da mesma. A partir da relação (3) e da curva de calibração, a expressão matemática que relaciona ângulo de desvio e sinal elétrico pode ser escrita como:

$$\frac{\theta}{\Delta E} = z \quad (4)$$

Em que z cuja unidade é radV^{-1} será o valor do coeficiente angular da equação da curva de calibração. O valor deste ângulo precisa ser corrigido para considerar o desvio sofrido pelo laser ao passar pela célula eletroquímica. Aplica-se neste caso a Lei de *Snell-Descartes*, como pode ser visualizado pela equação 5.

$$n_{sol.} = \frac{\operatorname{sen}(\theta_{ext.})}{\operatorname{sen}(\theta_{int.})} \quad (5)$$

Como os ângulos $\theta_{ext.}$ e $\theta_{int.}$ são pequenos, os senos podem ser aproximados com seus ângulos:

$$\theta_{int.} = \frac{(\theta_{ext.})}{n_{sol.}} \quad (6)$$

Apesar da complexa instrumentação da técnica de Efeito Miragem, a sua aplicação é bastante simples, apresentando como uma das vantagens o fato de não ser destrutiva e poder ser empregada para diversas aplicações^{92,93}.

2.10. Microbalança de Cristal de Quartzo - MCQ

Técnica gravimétrica, *in situ* e muito importante na investigação do transporte de massa nas interfaces eletroquímicas, podendo ser explorada em diversos estudos ^{16,17,94-97}.

A aplicação desta técnica baseia-se na propriedade piezoelétrica do cristal de quartzo para produzir dados de variação de massa depositada e/ou adsorvida no eletrodo de trabalho em uma eletropolimerização, por exemplo ⁹⁷.

A tecnologia de produção do cristal de quartzo piezoelétrico permite fabricá-lo com uma fina película de Pt/Ti ou Au/Ti depositada sobre ele, representando a área ativa do eletrodo de trabalho. Quando ocorre a eletrodeposição de PDMA, por exemplo, sobre esta área ativa é exercida uma pressão sobre o cristal, diminuindo a sua frequência de vibração natural (5 MHz). A MCQ utiliza um freqüencímetro para medir esta variação de frequência e converter estes dados em variação de massa, utilizando-se para isso de uma equação, conhecida como fórmula de *Sauerbrey*. A equação de *Sauerbrey* pode ser escrita como:

$$\Delta f = -K \cdot \Delta m \quad (7)$$

Em que Δf representa a variação de frequência observada (Hz), Δm corresponde à variação de massa por unidade de área (μgcm^{-2}) e K é o fator de sensibilidade para o cristal de quartzo ($56,6 \text{ Hz}\mu\text{g}^{-1}\text{cm}^{-2}$).

Os dados gerados pelo equipamento QCM e tratados pela relação matemática demonstrada em (7) podem ser visualizados por um diagrama, denominado massograma, que representa massa depositada no eletrodo de trabalho ao longo do tempo do experimento.

2.11. Voltametria Cíclica – VC

A eletroquímica é uma área de estudo de interfaces, essencialmente. Dedicase à compreensão dos fenômenos físico-químicos que estão relacionados com a transferência de carga tanto em sistemas homogêneos (solução) quanto em sistemas heterogêneos (superfícies de eletrodos). Neste sentido, desenvolveram-se técnicas eletroanalíticas para mensurar as propriedades de corrente, potencial e carga de um analito quando ele é submetido a uma diferença de potencial entre dois eletrodos ⁹⁸.

Na análise por Voltametria Cíclica, mede-se a evolução de corrente I (s) em função da variação do potencial cíclico E (V), aplicado em forma de onda triangular. O gráfico gerado corresponde a um voltamograma cujos eixos são I versus E .

Os principais parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de VC são:

- E_{pa} : Potencial de pico anódico;
- E_{pc} : Potencial de pico catódico;
- I_{pa} : Corrente de pico anódica;
- I_{pc} : Corrente de pico catódica;
- I_l : Corrente de inversão;
- E_l : Potencial de inversão.

A técnica de Voltametria Cíclica pode ser empregada para realizar as eletropolimerizações e as caracterizações eletroquímicas na faixa eletroativa dos PIC's. A caracterização por VC envolve o estudo cinético das reações redox dos filmes poliméricos. Neste estudo, obtêm-se os parâmetros descritos acima e por meio deles podem-se extrair várias informações sobre os processos de eletroneutralização de cargas nos polímeros, transferência de carga nas interfaces de interesse, bem como estudar o grau de reversibilidade destes sistemas.

Quando a corrente de pico, I_p , (anódica ou catódica) for proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura, $v^{1/2}$, o sistema eletroquímico pode ser modelado pela equação de *Randles-Sevcik*⁹⁶, como pode ser visto pela equação (8):

$$I_p = \pm 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (8)$$

Em que n representa o número de elétrons envolvidos na reação redox, A é a área do eletrodo (cm^2), C significa a concentração (molcm^{-3}), D é o coeficiente de difusão (cm^2s^{-1}) e v é a velocidade de varredura (Vs^{-1}). É importante observar que o modelo de *Randles-Sevcik* indica que a difusão de espécies químicas que participam direta ou indiretamente do processo redox é o fator limitante da cinética da reação eletroquímica.

2.11.1. Instrumentação

Os equipamentos para uso e aplicação da VC constituem-se basicamente de um potenciostato/galvanostato, célula eletroquímica, eletrodo de trabalho (ET), contra eletrodo (CE) e um eletrodo de referência (ER).

A célula eletroquímica pode ser de um compartimento e três eletrodos que estão imersos na solução eletrolítica. O eletrólito suporte apresenta várias funções num sistema eletroquímico, sendo que um dos mais importantes é manter uma alta condutividade iônica deste sistema, permitindo uma rápida transferência de carga e massa nas interfaces.

A escolha dos eletrodos que vão compor a célula eletroquímica deve ser bastante criteriosa e fundamentada em alguns princípios eletroquímicos⁹⁹, pois eles desempenham a importante função de catalisadores das reações redox.

Nos estudos desenvolvidos ao longo deste trabalho, escolhemos eletrodos de trabalho metálicos (Pt ou Au), pois são bons catalisadores da reação de eletropolimerização das PANI's, possibilitando a formação de um material espesso e com alta massa molar. A aplicação do potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência faz com que a resistência desta aumente e do contra eletrodo diminua. Dessa forma, a corrente passa entre o ET e o CE. Com isto, o eletrodo de referência realiza o seu papel sem interferir no sistema eletroquímico, que é o de manter o seu potencial constante ao longo das medidas de VC.

Dentre os vários eletrodos de referência existentes, destacam-se:

- Calomelano (Hg/Hg₂Cl₂/Cl⁻);
- Fio de prata contido em solução saturada com cloreto de prata (Ag/AgCl/Cl⁻);
- Mercúrio (Hg/HgO/OH⁻);
- Fio de prata contido em solução saturada com nitrato de prata (Ag/AgNO₃/NO₃⁻).

Os eletrodos de calomelano e prata imersa em solução saturada com cloreto de prata são utilizados em soluções aquosas, já o eletrodo composto por fio de prata contido em solução saturada com AgNO₃ é preferencialmente usado para sistemas contendo substâncias orgânicas e o eletrodo de referência de mercúrio é empregado para soluções cujo pH seja com valores que correspondem aos sistemas alcalinos ($7 < \text{pH} \leq 14$). É importante observar que o fio de prata Ag/Ag⁺ pode compor uma célula eletroquímica na forma de uma pseudo-referência para sistemas contendo substâncias orgânicas.

O acoplamento das três técnicas de Efeito Miragem, Microbalança de Cristal de Quartzo e Voltametria Cíclica torna-se uma importante estratégia para se caracterizar o

processo de eletroneutralização de cargas geradas na estrutura do polímero, realizada pela inserção ou extração de contra íons que influenciam diretamente nas propriedades ópticas e eletroquímicas desses materiais.

O estudo e otimização de tais propriedades possibilitam empregar os materiais poliméricos condutores às novas tecnologias que se baseiam nos dispositivos flexíveis. Esses dispositivos, os denominados plásticos eletrônicos, possuem como camada ativa não mais um semicondutor inorgânico, mas um polímero intrinsecamente condutor, abrindo-se o horizonte para uma das áreas mais promissoras da atualidade - a Eletrônica Orgânica (Figura 19).



Figura 19 - Símbolo representativo do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica ¹⁰⁰.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e substratos

Neste trabalho, utilizaram-se derivados da anilina (ANI) de origem comercial (Sigma Aldrich®, 99%), foram eles: *o*-toluidina (OTO), *o*-metoxianilina (OMA) e a 2,5 – dimetoxianilina (DMA) e anilina (ANI) inclusive.

Utilizou-se água deionizada com condutividade ($< 5,0 \mu\text{Scm}^{-1}$) a 25 °C para garantir a mínima interferência iônica principalmente nos experimentos de Efeito Miragem.

O monômero (ANI) foi previamente purificado por destilação simples (Figura 20) à pressão reduzida. Os outros monômeros foram utilizados como recebidos. Para o procedimento padrão de limpeza dos eletrodos, empregou-se álcool isopropílico (Baker), acetona (Synth) e detergente neutro. Como solventes, utilizou-se ácidos perclórico (HClO_4 , Merck, 70,5%), sulfúrico (H_2SO_4 , Vetec, 98,0%) e dimetilsulfóxido (DMSO, $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$, Merck). Para o processo de dopagem dos polímeros, foram empregados os sais descritos na tabela 1.



Figura 20 - Representação do processo de purificação da anilina por destilação simples.

Tabela 1 - Reagentes usados nos procedimentos experimentais.

Sais/Dopantes	Marca
LiClO ₄	Sigma Aldrich®
NaClO ₄	
KClO ₄	
RbClO ₄	
CsClO ₄	

Utilizou-se de uma célula eletroquímica de um compartimento com uma configuração de três eletrodos, sendo eles: eletrodo de trabalho (ET), contra eletrodo (CE) ambos da *kurt J. Lesker Company* e como eletrodo de pseudo-referência um fio de prata Ag/Ag⁺. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e sob atmosfera de N₂. A tabela 2 relaciona a área dos eletrodos utilizados e o material do qual eles foram fabricados.

Tabela 2 - Características dos eletrodos utilizados.

Substratos	Áreas (cm ²)
Eletrodos de trabalho/contra eletrodo de platina	1,77 (Estudo de cc condutividade elétrica)
	1,43 (Medidas simultâneas e <i>in situ</i>)
	0,12 (Medidas de MEV)
	0,06 (Eletrossíntese e estudo de velocidade)
	4,2 (Contra eletrodo)

3.2. Preparação dos eletrodos

A natureza das interfaces substrato/polímero é de fundamental importância para o estudo das propriedades ópticas e elétricas dos polímeros conjugados e de seus dispositivos eletrônicos. Em virtude disso, a limpeza dos substratos deve ser realizada de modo rigoroso e criterioso antes da deposição dos filmes poliméricos¹⁰¹. Para limpeza dos eletrodos, foi utilizado o seguinte procedimento: (i) imersão por 20 minutos dos eletrodos em béquer

contendo acetona inseridos em banho de ultrassom, (ii) enxágue em álcool isopropílico, (iii) enxágue em água deionizada, (iv) secagem com jato de $N_2(g)$ e armazenamento.

3.3. Determinação do potencial de pico anódico (Epa) dos monômeros

Os estudos eletroquímicos iniciais envolveram a determinação do Epa (potencial de pico anódico) dos monômeros empregando Pt como ET. Para tanto, foram preparadas soluções aquosas contendo 2 mmolL^{-1} dos correspondentes monômeros em $HClO_4$ $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e $LiClO_4$ $12,5 \text{ mmolL}^{-1}$. Empregou-se a técnica de Voltametria Cíclica (VC) com velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} .

3.4. Síntese eletroquímica dos polímeros

Para a obtenção dos filmes poliméricos (Figura 21), preparou-se $25,00 \text{ mL}$ de soluções aquosas contendo $0,05 \text{ molL}^{-1}$ do monômero em ácido perclórico $0,5 \text{ molL}^{-1}$ e $LiClO_4$ ou $CsClO_4$ $12,5 \text{ mmolL}^{-1}$ como agente dopante. A polimerização foi realizada por VC na faixa de $(-0,2 \text{ a } +1,0) \text{ V}$ e/ou $(-0,3 \text{ a } +1,2) \text{ V}$, conforme o monômero utilizado, a 50 mVs^{-1} para as eletropolimerizações de todos os polímeros caracterizados por VC. Nestes experimentos, utilizou-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB mod.: PGSTAT 302 Eco Chemie (Figura 21 A).

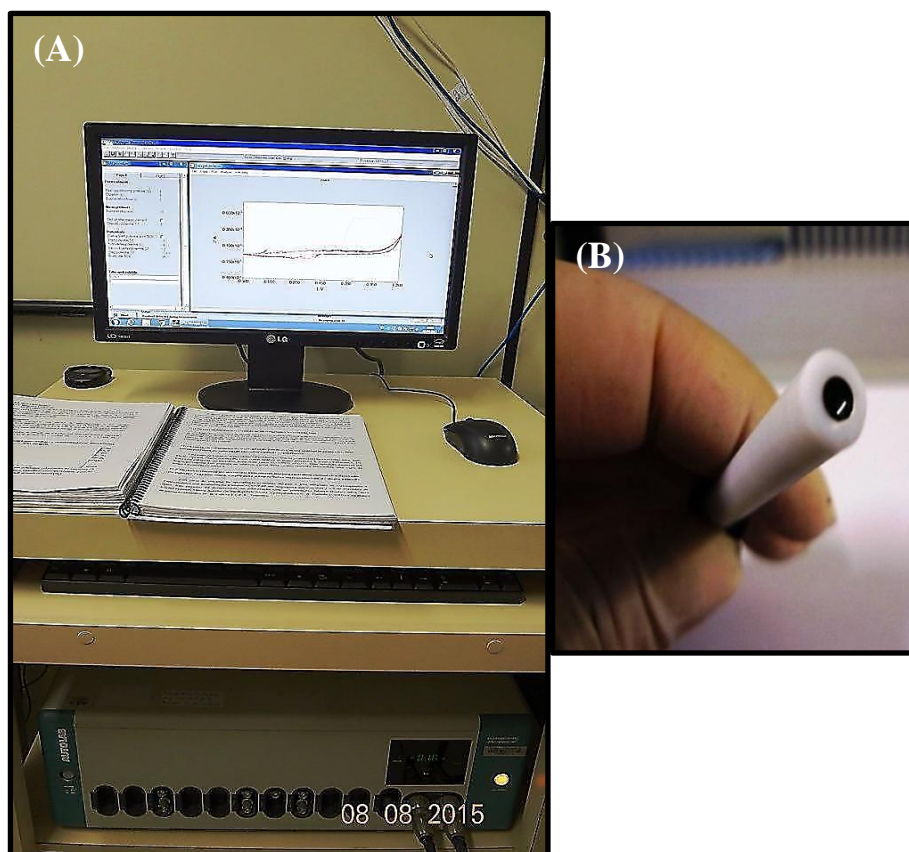


Figura 21 - (A) Sistema de medidas eletroquímicas e aquisição de dados e (B) filme polimérico de PANI dopada com KClO_4 em ET de Pt.

3.5. Estudo cinético das reações eletroquímicas dos filmes poliméricos

Após as polimerizações, o eletrodo contendo o filme polimérico foi lavado com água deionizada e inserido em uma célula eletroquímica livre de monômero, contendo $12,5 \text{ mmolL}^{-1}$ de um dos sais de percloratos de lítio ou céσιο. Nestes estudos, empregou-se VC na faixa de (-0,1 a +1,0) V com velocidade de varredura entre 10 e 150 mVs^{-1} .

3.6. Caracterização da PANI por Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Para realizar as medidas de IV, obteve-se aproximadamente 5,00 mg de PANI na forma de sal esmeraldina por eletropolimerização. O material obtido foi removido da superfície do eletrodo de trabalho com auxílio de uma espátula. Em seguida, foi colocado em placa de *Petri* recoberta com papel alumínio e armazenado em dessecador sob vácuo por

24 h antes da realização da medida. Os outros polímeros por não formarem material suficiente para se raspar do eletrodo de trabalho não puderam ser analisados por IV. O espectro na região do infravermelho (400 - 4000) cm^{-1} foi obtido em um espectrômetro Nicolet 380 por Refletância Total Atenuada (RTA) do grupo de pesquisa Núcleo Interdisciplinar de Estudos Ambientais Avançados (NIEAMBAV), do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (DQ/UFMG). Esta técnica foi utilizada para verificar a presença das bandas características da PANI no estado dopado.

3.7. Efeito Miragem, Microbalança de Cristal de Quartzo e Voltametria Cíclica

A configuração do sistema de aquisição de medidas simultâneas e *in situ* de EM, MCQ e VC foi realizada conforme descrito por *Trigueiro* e colaboradores ⁷⁶. Neste sistema, a síntese eletroquímica de PDMA foi conduzida segundo a metodologia descrita no item 3.4. Síntese eletroquímica dos polímeros em que se utilizou soluções contendo um dos sais de percloratos de lítio, sódio, potássio, rubídio ou cério $12,5 \text{ mmolL}^{-1}$ a 100 mVs^{-1} com 20 ciclos de crescimento. As medidas de Voltametria Cíclica e do sinal do fotodiodo foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato digital Omnimetra mod.: PG-39L. A microbalança usada foi a QCM 200 - *Stanford Research Systems*. Modificações experimentais da configuração inicial foram realizadas no grupo de pesquisa de Materiais ⁴⁷ com o intuito de otimizar este sistema. Neste sentido, pode-se destacar a confecção de uma caixa de acrílico com dimensões de (1,0 m x 1,0 m x 0,5 m) para diminuir a presença de partículas suspensas no ambiente que provocassem ruídos nas medições.

i. Banco Óptico

Equipamento destinado ao estudo de fenômenos ópticos, sendo adequado à realização de experimentos de difração, reflexão e refração. Empregou-se em nossos experimentos um banco óptico - *Newport Corporation RS 2000™* (U.S.A.) com o intuito de estabilizar e alinhar todos os componentes utilizados nos experimentos (Figura 22).

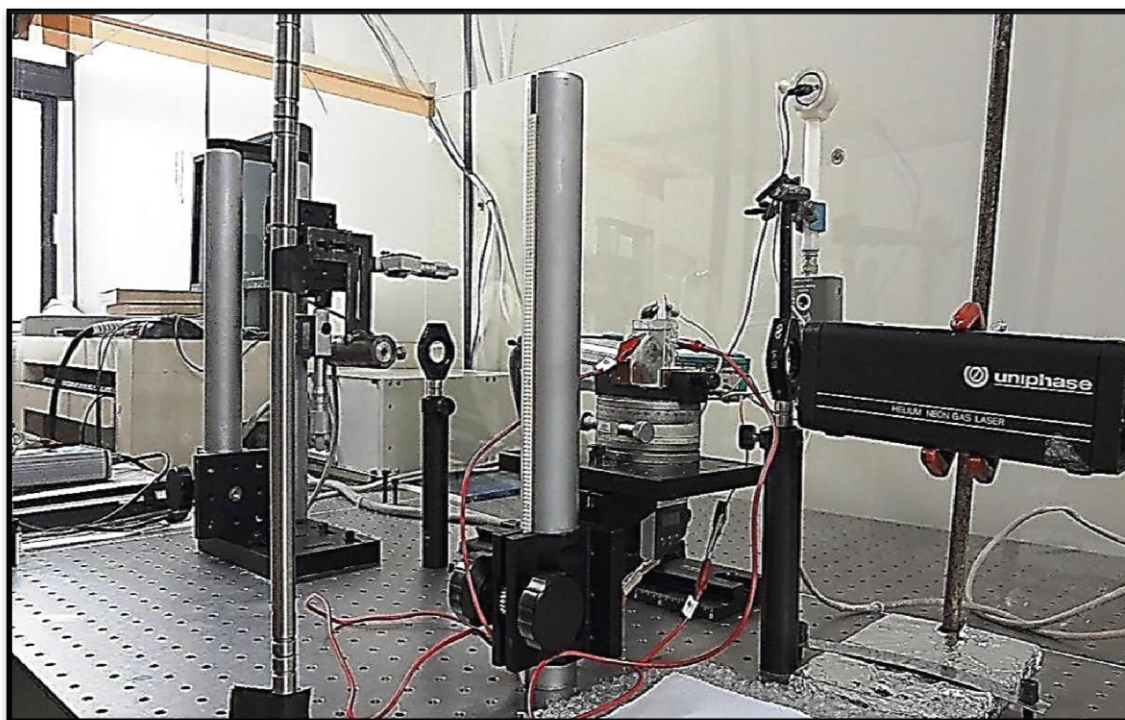


Figura 22 - Mesa para aquisição dos dados das medidas simultâneas e *in situ*.

O sistema de Efeito Miragem, Microbalança de Cristal de Quartzo e Voltametria Cíclica são extremamente sensíveis a quaisquer perturbações mecânica e elétrica. Dessa forma, com o intuito de impedir vibrações mecânicas, este sistema é montado sobre um banco óptico com amortecedores pneumáticos que são periodicamente calibrados com inserção de ar em seu interior até um limite de $(0,4 - 0,7) \text{ Kgcm}^{-2}$, segundo o manual *Vibration Control System – Newport Corporation (U.S.A.)*. Perturbações elétricas sob a forma de oscilação na tensão fornecida às tomadas contribuem muito para ruídos e interferências nas medidas. Para tanto, foi imprescindível adquirir e conectar todos os equipamentos da mesa Miragem a um estabilizador de tensão.

ii. Fonte de luz

O laser (*light amplification by stimulated emission of radiation*) é um dispositivo que produz radiação eletromagnética com características muito especiais. Lasers de hélio-neônio são largamente utilizados em instrumentação analítica na área da física óptica por serem monocromáticos, conservarem a coerência até uma distância relativamente grande e apresentarem uma distribuição gaussiana da intensidade de luz, o que garante sua localização principalmente no centro do feixe. Por amplificarem a luz, produzem feixes de radiação extremamente intensos e especialmente estreitos (da ordem de micrômetros).

Neste trabalho, foi utilizado um laser de hélio-neônio *Uniphase* JDSU mod.: 1507 – P, $\lambda = 632,8$ nm, com potência de 0,8 mW e diâmetro do feixe de 0,48 mm.

iii. *Cuba eletroquímica*

O porta amostra deve apresentar transmissão óptica entre (95 - 98) % na região de (400 - 800) nm. É importante destacar que a célula eletroquímica deve estar normal à direção do feixe laser, diminuindo, assim, perdas de luz por reflexão nas paredes. Deve-se aplicar um rigoroso método de limpeza das cubas eletroquímicas, uma vez que as impressões digitais deixadas pelo toque sensorial ao manuseá-la podem interferir na passagem da radiação eletromagnética. A célula eletroquímica empregada na realização das medidas simultâneas e *in situ* foi desenvolvida no grupo de pesquisa de Materiais⁴⁷. Ela constitui basicamente de uma cubeta retangular de vidro Biocell com 30 mm de caminho óptico, cuidadosamente adaptada especificamente para este sistema de medidas *in situ* (Figura 23).

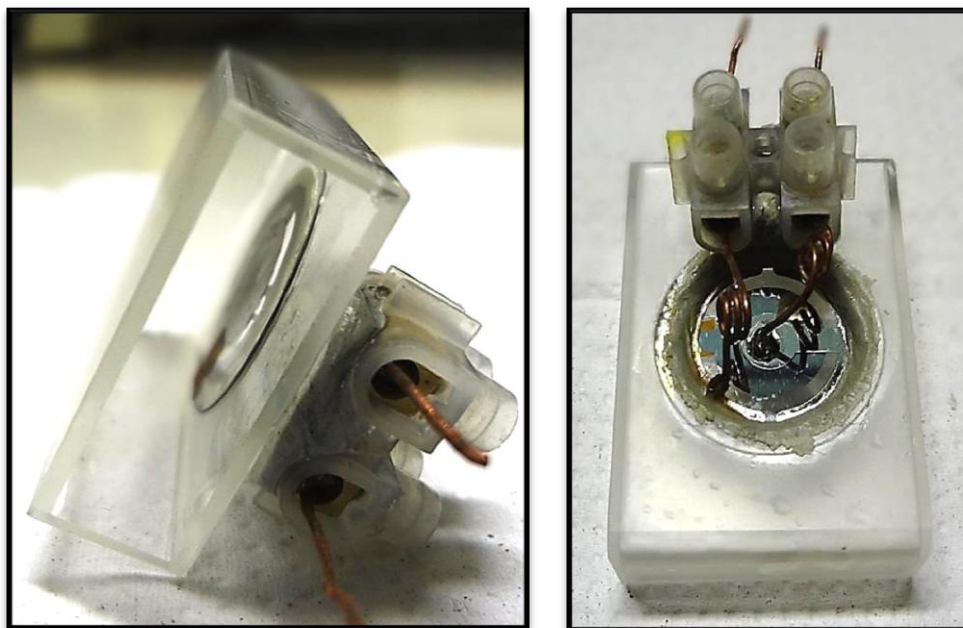


Figura 23 - Porta amostra utilizado nas medidas simultâneas e *in situ*.

A cubeta foi configurada para operar com o eletrodo de trabalho de cristal de quartzo com corte AT-cut com frequência de vibração natural do cristal de 5,0 MHz QCM - *Stanford Research Systems* com filme de platina/titânio (Pt/Ti) e/ou ouro/titânio (Au/Ti) (Figura 24), um fio de platina enovelado como contra eletrodo e um fio de prata como eletrodo de pseudo-referência Ag/Ag^+ .



Figura 24 - Cristais de quartzo com platina e ouro.

Os diferentes tipos de cristais de quartzo são obtidos baseados no ângulo de corte em relação ao eixo do monocristal. Os tipos mais comuns de corte são AT, BT e SC, definidos de acordo com o ângulo de corte em relação ao eixo z , como por exemplo, 35° e 45° para os cortes AT e BT, respectivamente. Os mais utilizados são os de corte AT devido ao coeficiente de dependência com a temperatura ser praticamente zero.⁹⁷

iv. Plataforma de rotação

Para garantir o paralelismo entre laser e porta amostra, a célula foi fixada em uma montagem composta por plataforma de rotação angular, de translação vertical e translação horizontal - *Newport Corporation* com deslocamento micrométrico digital *Mitutoyo*® (eixo horizontal) a fim de ajustar a melhor configuração geométrica do sistema - feixe laser/lente/porta amostra.

➤ **Alinhamento das lentes pelo método interferométrico**

Na técnica de Efeito Miragem, a lente plano-convexa e o alinhamento óptico do sistema são muito importantes para o aumento da sensibilidade da medida. Quanto mais próximo o feixe do laser estiver da superfície da amostra e quanto melhor o paralelismo entre o feixe e superfície, maior será a resposta do laser às mudanças do índice de refração.

Esta lente plano-convexa deve ser fixada entre o laser e a cubeta para que haja convergência do feixe laser no centro do eletrodo de trabalho.

A relação matemática que permite calcular o diâmetro mínimo do feixe laser focalizado por uma lente plano-convexa, considerando a distribuição gaussiana da intensidade, pode ser descrita pela equação¹⁰², como pode ser visto em (9):

$$\varphi = 1,27 \frac{f}{D} \lambda \quad (9)$$

Sendo f a distância focal da lente, D o diâmetro do feixe laser e λ o comprimento de onda do feixe. A montagem do sistema Miragem descrita anteriormente prevê um diâmetro do feixe laser no centro do eletrodo de trabalho de aproximadamente 130 μm .

Para o alinhamento das lentes, utilizou-se a metodologia descrita na literatura¹⁰³.

➤ Configuração experimental do sistema de medidas simultâneas e *in situ*

O sistema empregado nos estudos de eletrodeposição e nos estudos cinéticos foi configurado para que a deflexão angular positiva indicasse difusão iônica da solução para a superfície do eletrodo de trabalho e deflexão angular negativa evidenciasse a difusão iônica da superfície deste eletrodo para a solução. As medidas de índice de refração de todas as soluções contendo os diferentes cátions empregados foram realizadas em refratômetro analógico Biobrix mod.: 2WAJ. Os resultados podem ser visualizados pela tabela 3.

Tabela 3 - Índices de refração das soluções utilizadas.

Índices de refração para PDMA				
LiClO ₄	NaClO ₄	KClO ₄	RbClO ₄	CsClO ₄
1,3810	1,3800	1,3775	1,3785	1,3795

3.8. CC condutividade elétrica de filmes de poli(*o*-toluidina)

Os filmes de poli(*o*-toluidina) dopados com percloratos de lítio, sódio e potássio, POT-LiClO₄, POT-NaClO₄ e POT-KClO₄, respectivamente, foram eletrodepositados com soluções eletrolíticas contendo ácido perclórico a 1,00 molL⁻¹ para os estudos de condutividade e para as análises morfológicas por MEV, conforme metodologia adaptada da

literatura ¹⁰⁴. O aquecimento térmico foi realizado na faixa de (323 – 493) K à taxa de (10, 20) °C pelo forno Norecs® - *Norwegian Electro Ceramics AS* (Figura 25).

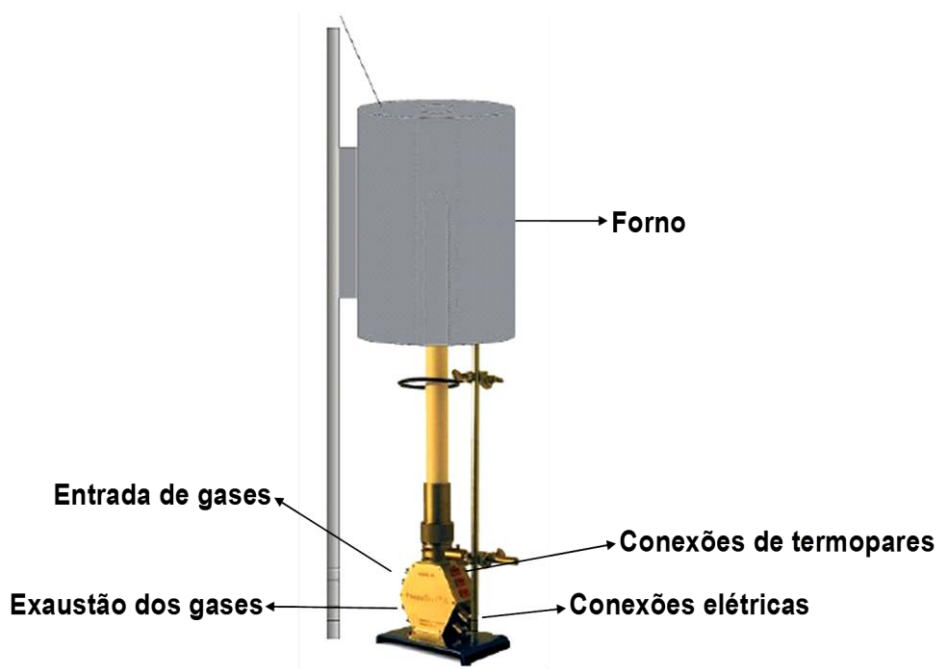


Figura 25 - Forno Norecs® utilizado nas medidas de cc condutividade elétrica ¹⁰⁵.

O controle da temperatura foi monitorado por controladores *Elite Thermal Systems Limited* mod.: TSV 12/45/300 e *Agilent Technologies* mod.: 34980 A. Para secagem das amostras de POT caracterizadas pelas medidas elétricas, foi empregado um forno *Nabertherm GmbH* com programa de controle térmico C42.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio JEOL mod.: JSM 6360LV JEOL/Noran e pelo microscópio QUANTA mod.: FEI 200 ambos oriundos do Centro de Microscopia da UFMG.

Para preparar as amostras analisadas por MEV, depositaram-se filmes de POT em substrato de Pt com 100 ciclos de crescimento. Em seguida, esses filmes foram lavados com água deionizada, armazenados e secos em dessecador por 24 horas ao abrigo da luz. Para metalização das amostras, foi utilizada a técnica de *sputtering* e o alvo de ouro (Au, *kurt J. Lesker Company*, 99,95%).

As amostras de filmes de POT depositadas com 100 ciclos de crescimento em substrato de Pt foram lavadas com água deionizada após as eletropolimerizações e secas em forno elétrico a 100 °C por 3 horas. Em seguida, a cc condutividade elétrica destes filmes foi medida.

As medidas de condutividade de POT foram realizadas pela imposição de uma diferença de potencial (ddp) na faixa de (-0,1 - +0,1) V por Voltametria de Varredura Linear

(VVL). A técnica escolhida para estas análises foi a de duas pontas, em que se empregou um ânodo e um cátodo de Pt. O suporte contendo o polímero eletrodepositado permaneceu entre estes dois eletrodos metálicos, em que foi possível medir a corrente que atravessava o polímero, mediante a perturbação elétrica aplicada. Todos os experimentos de condutividade foram realizados no forno Norecs® sob atmosfera inerte (N₂) pela passagem deste gás em uma cânula cerâmica acoplada ao corpo do forno (Figura 25). Nestes experimentos, utilizou-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB mod.: PGSTAT 302 Eco Chemie. As medidas de condutividade elétrica dos filmes de POT foram realizadas várias vezes e em todas elas encontramos reprodutibilidade dos resultados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A primeira parte deste item refere-se às eletropolimerizações da PANI, POT, POMA e PDMA e suas caracterizações eletroquímicas. Foram empregados metais alcalinos (Li^+ e Cs^+) com o intuito de avaliar a influência do tamanho do cátion em todos os estudos.

Na segunda parte, são mostrados os resultados do monitoramento do fluxo de espécies eletroativas/eletrólito na eletrossíntese da poli(2,5-dimetoxianilina) e do eletrólito durante o estudo eletroquímico da PDMA, empregando-se medidas simultâneas e *in situ* de EM, MQC e VC.

A terceira parte está relacionada às avaliações do comportamento eletrônico dos filmes de POT, utilizando-se a técnica de cc condutividade elétrica. Pretendeu-se avaliar a influência da natureza do dopante e da variação da temperatura na condutividade elétrica destes filmes.

4.1. Eletropolimerizações

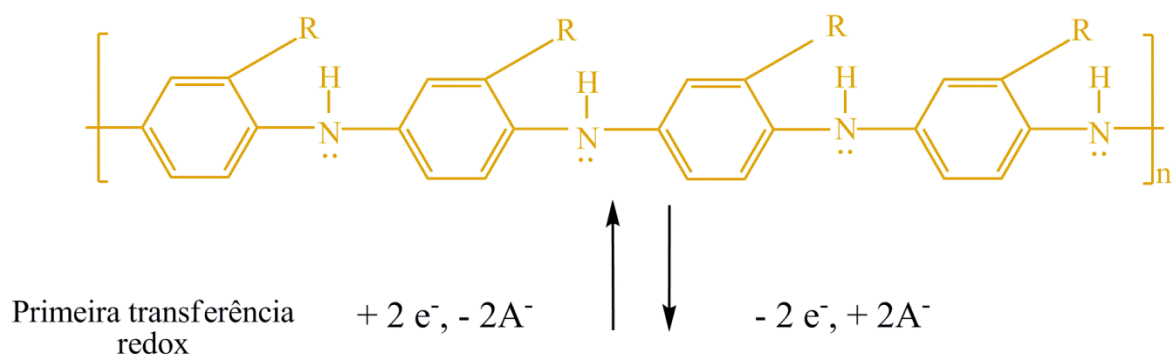
Os perfis da eletrossíntese e do comportamento eletroquímico (Figuras 27 e 28), respectivamente, de PANI⁸, POT¹⁰⁶, POMA¹⁰⁷ e PDMA¹⁰⁸ estão em conformidade com os voltamogramas encontrados na literatura.

A formação dos oligômeros no meio reacional pôde ser caracterizada visualmente pela formação de pequenos aglomerados que se precipitam com o ânion ClO_4^- e pela elevação da densidade de corrente anódica sobre o ET.

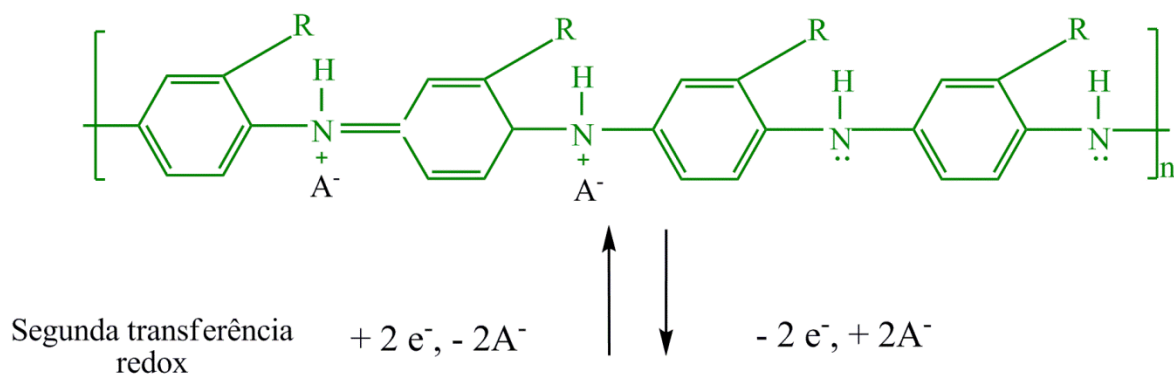
O eletrocromismo de todos os polímeros obtidos pôde ser observado pela mudança reversível de cor desses materiais conforme o potencial aplicado: anódico ou catódico¹⁰⁶.

A variação reversível de cor observada nas PANI's é o resultado da geração de diferentes bandas de absorção eletrônicas na região do visível devido às alterações nos seus principais estados redox [leucoesmeraldina (totalmente reduzida), sal esmeraldina (parcialmente oxidada) e pernigranilina (totalmente oxidada)], podendo ocorrer mudança entre um estado transparente e um colorido ou entre dois estados coloridos pelo mecanismo de inserção/extração de cargas na matriz polimérica^{109,110}. A figura 26 ilustra estes três estados redox das PANI's e suas duas transferências de cargas.

Polileucoesmeraldina em sua forma ácida



Poliesmeraldina em sua forma ácida



Polipernigranilina em sua forma ácida

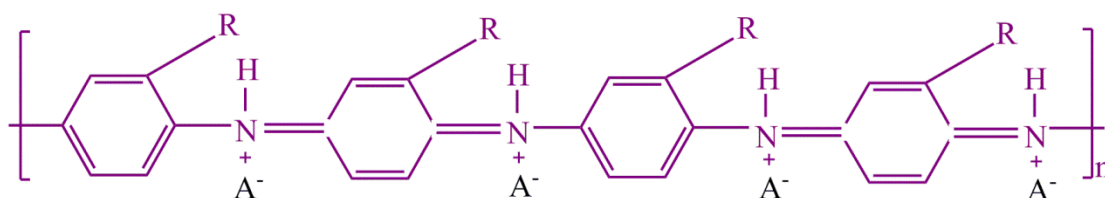


Figura 26 - Estados redox das PANI's e suas cores correspondentes em que R corresponde ao grupo substituinte em *orto* ($R = H, CH_3$ ou OCH_3) ou em 2,5 ($R = OCH_3$) e A^{-} representa o ânion ¹¹¹.

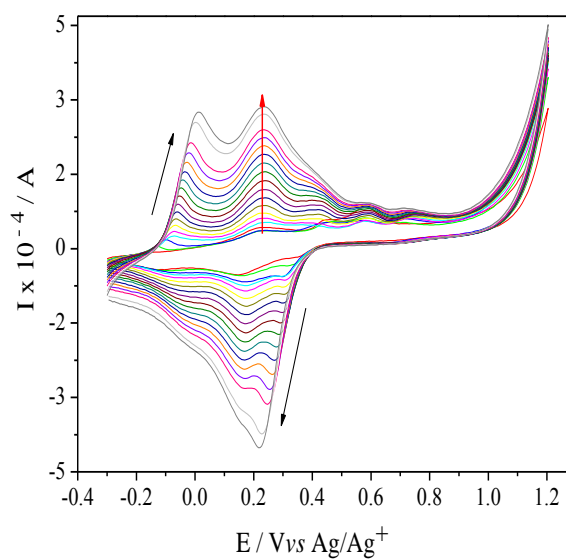
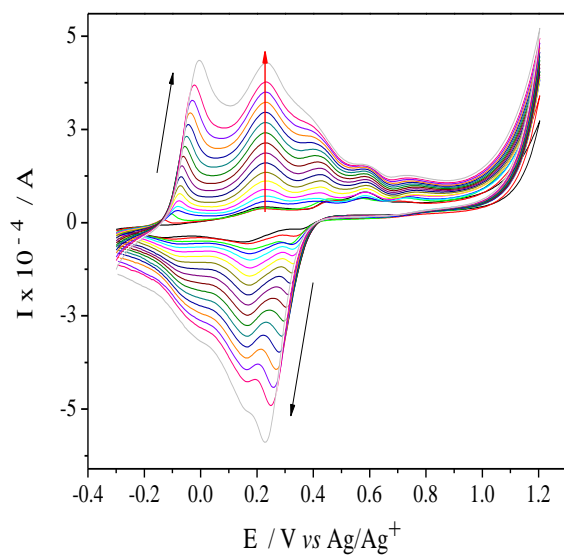
Os resultados das eletrossínteses de PANI, POT, POMA e PDMA depositados na presença de $LiClO_4$ e $CsClO_4$ podem ser visualizados pela figura 27 em que as setas (cor preta) contidas em cada voltamograma indicam a direção de varredura do potencial e as setas (cor vermelha) indicam o crescimento do polímero em cada ciclo.

Eletroneposições

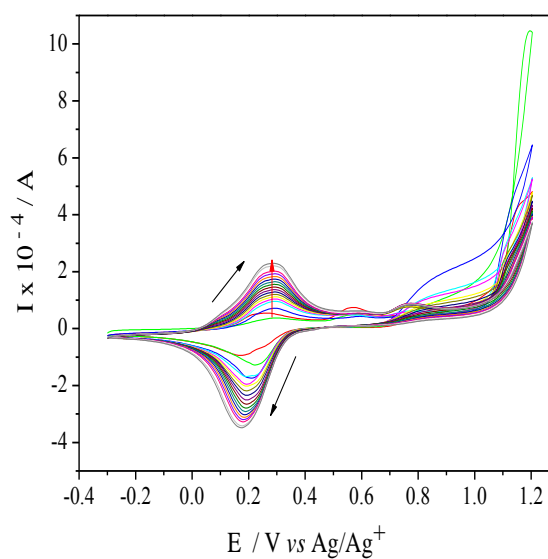
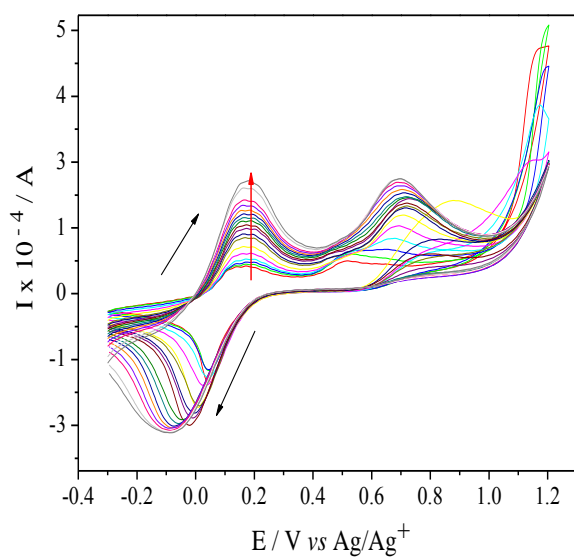
LiClO₄

CsClO₄

PANI



POT



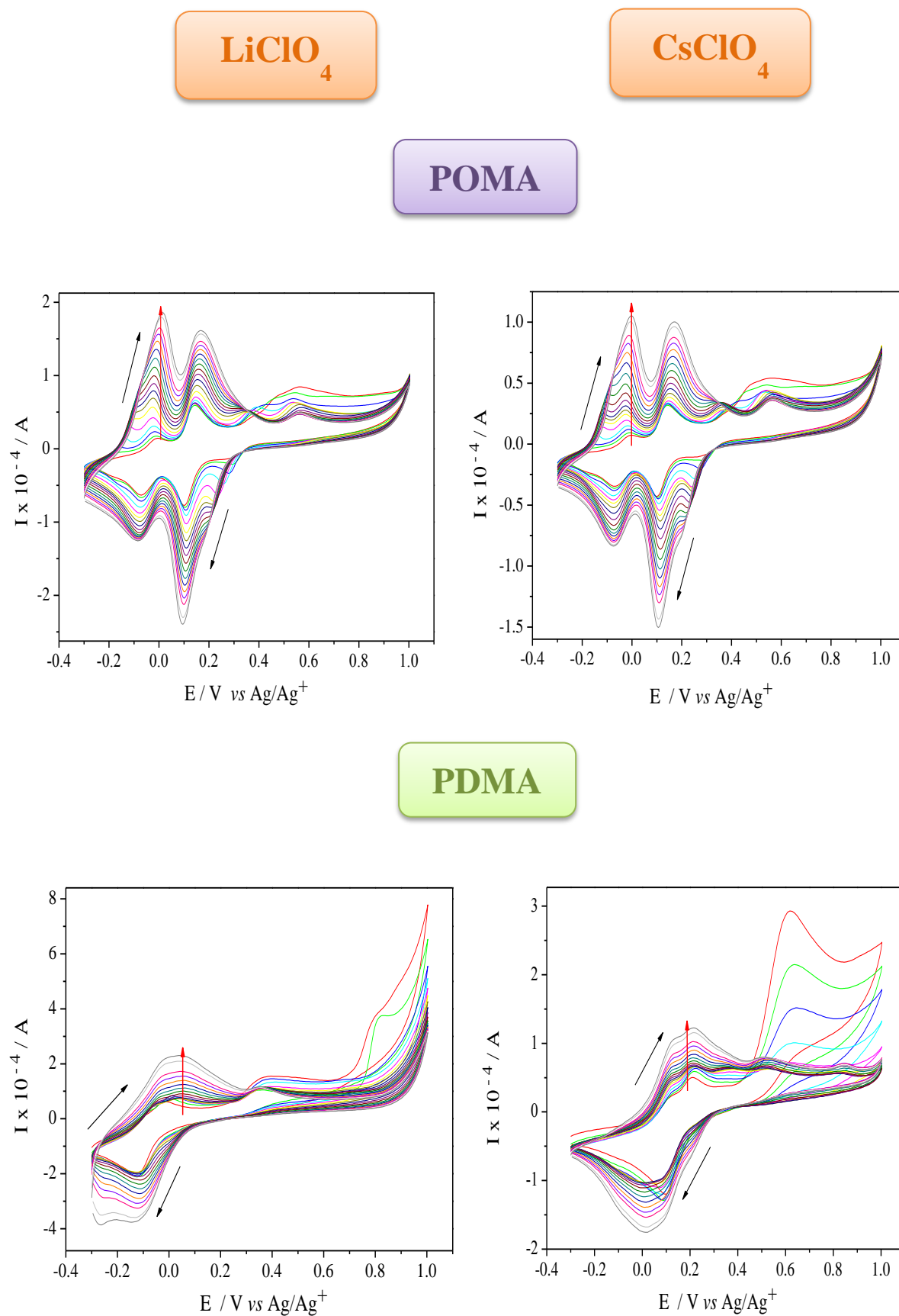


Figura 27 - Perfis voltamétricos das eletrossínteses de PANI, POT, POMA e PDMA depositados com 20 ciclos de crescimento a $v = 50 \text{ mV}^{-1}$.

4.2. Estudo da Cinética das Reações Eletroquímicas

Os perfis eletroquímicos de PANI, POT, POMA e PDMA foram determinados por VC, utilizando-se como eletrólitos LiClO_4 e CsClO_4 em que foi possível compreender as principais contribuições de cada dopante nos parâmetros eletroquímicos obtidos.

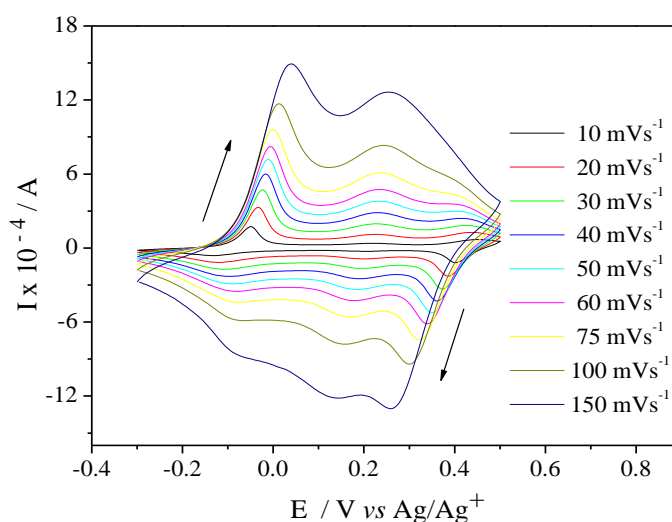
Foi possível verificar as diferenças na reversibilidade desses materiais e no processo difusional quando se alterou o emprego de LiClO_4 para CsClO_4 .

Os voltamogramas dos estudos eletroquímicos de polianilina, poli(*o*-toluidina), poli(*o*-metoxianilina) e poli(2,5-dimetoxianilina) podem ser vistos pela figura 28.

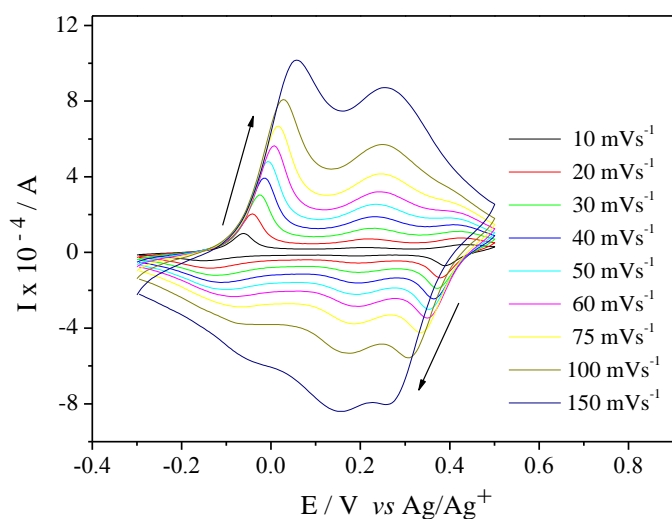
Perfis Eletroquímicos

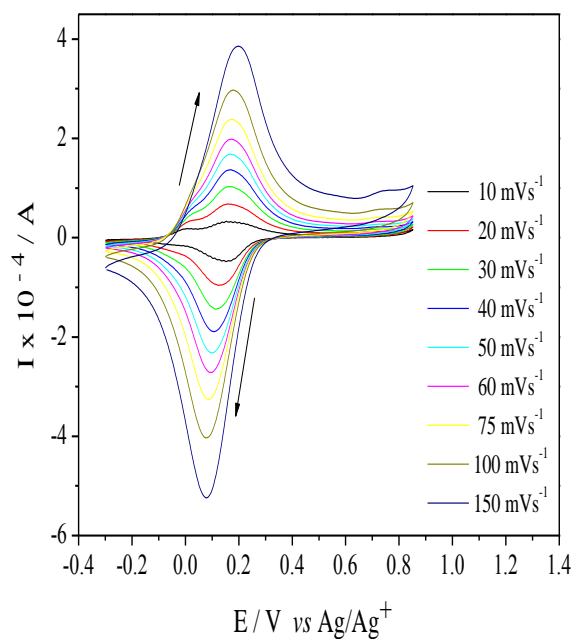
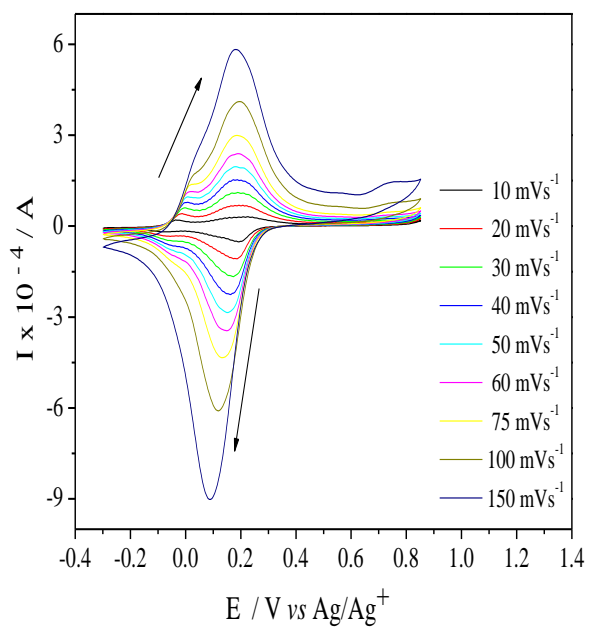
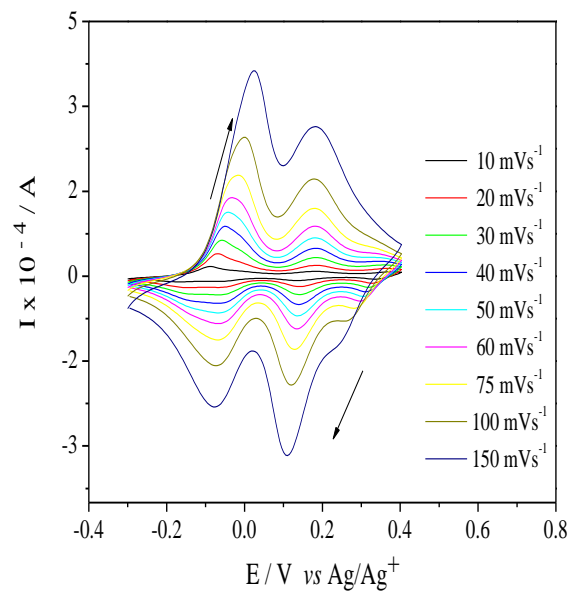
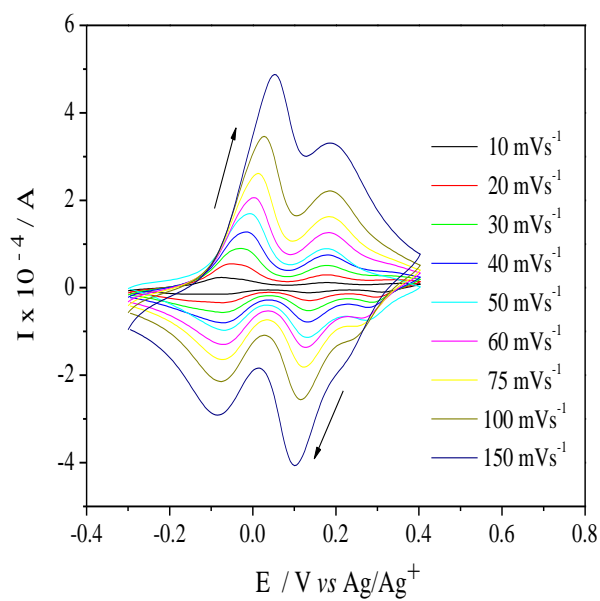
PANI

LiClO_4



CsClO_4



LiClO₄**CsClO₄****POT****POMA**

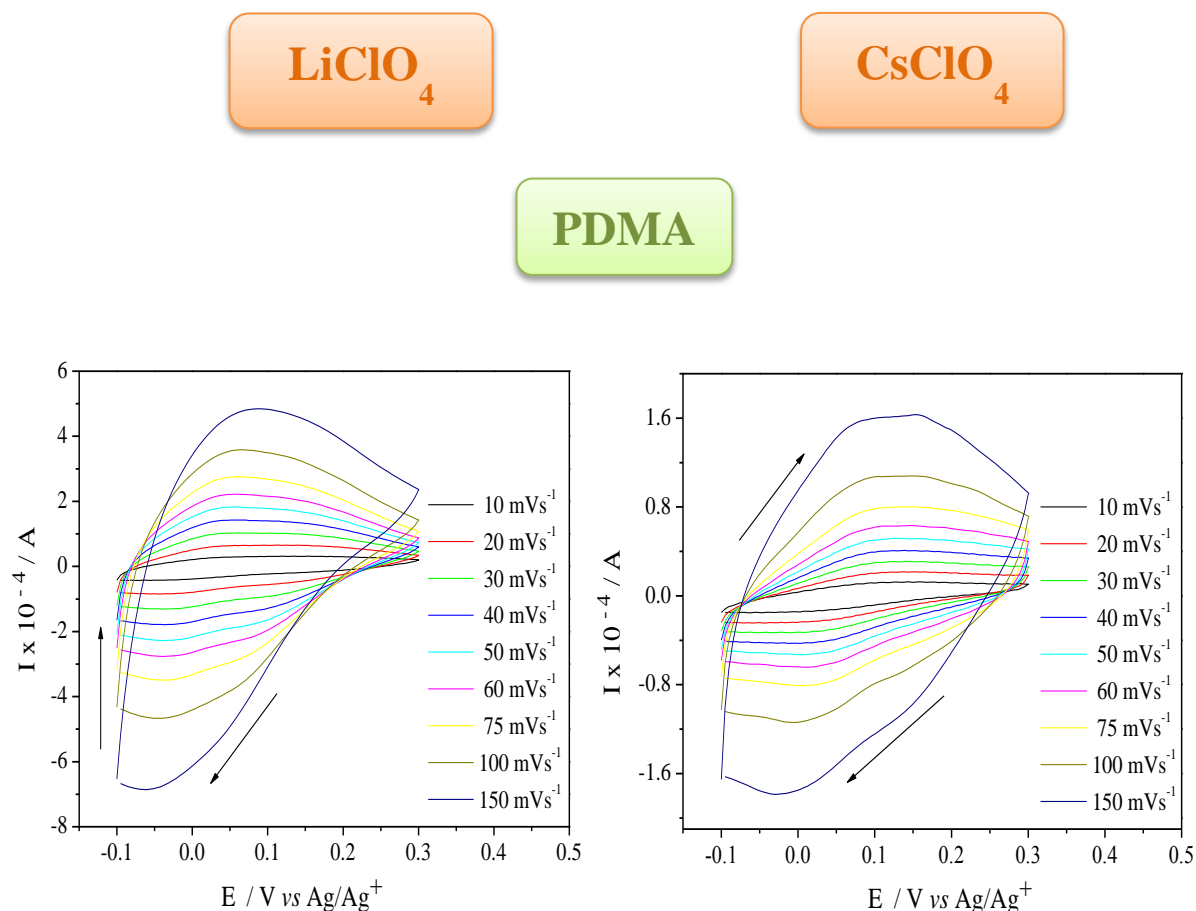


Figura 28 - Perfis eletroquímicos de PANI, POT, POMA e PDMA em diferentes velocidades de varredura.

Nos estudos de velocidade (Figura 28), observou-se como esperado (equação 8) que o aumento da velocidade de varredura promoveu um aumento da corrente. Nestes sistemas, em geral existe uma queda ôhmica relacionada principalmente à resistência elétrica entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. A equação matemática (10) descreve a influência desta queda ôhmica no potencial do eletrodo de trabalho:

$$E_{ideal} = E_{real} - IR \quad (10)$$

Em que E_{real} representa o potencial medido no ET pelo potenciostato, E_{ideal} é o potencial que seria medido pelo potenciostato sem a interferência da queda ôhmica no sistema, I é a corrente desenvolvida e R é a resistência iônica da solução eletrolítica entre ET e ER.

Com o crescimento da velocidade de varredura, houve um aumento da corrente I (A) e conseqüentemente intensificou-se a queda ôhmica, levando a um deslocamento dos

potenciais anódicos para maiores valores e um deslocamento dos potenciais catódicos para menores valores, explicando os deslocamentos observados nos potenciais E_{pa} e E_{pc} .

O comportamento eletroquímico de PANI, POT e POMA apresentou pelo menos um par de picos redox (oxidação/redução) bem definidos (Figura 28), no entanto, o polímero PDMA depositado na presença de LiClO_4 e CsClO_4 não apresentou nenhum pico definido (Figura 28), mas sim ombros de oxidação/redução.

A partir das VC's obtidas à velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} (Figura 28) determinaram-se os parâmetros eletroquímicos: correntes de pico anódico e catódico (I_{pa} e I_{pc}) e potenciais de pico anódico e catódico (E_{pa} e E_{pc}).

Pela integração matemática das áreas correspondentes à parte anódica e catódica das VC's, foi possível determinar a eficiência coulômbica (EC) dos polímeros.

É importante observar que os voltamogramas estão expressos em função do potencial e não do tempo, dessa forma a integração matemática das correntes (anódicas/catódicas) devem ser divididas pelo valor da velocidade de varredura para se obter:

$$idt = Q \quad (11)$$

Em que Q corresponde à carga em Coulomb (C), i é a corrente (A) e dt representa a diferencial do tempo (s). Desta forma, tem-se:

$$dE = vdt \quad (12)$$

Em que dE representa a diferencial do potencial (V) e v a velocidade de varredura (Vs^{-1}). Combinando-se 11 e 12, pode-se reescrever a equação 13 e escrever a equação 14, que fornece o valor da eficiência coulômbica dos polímeros:

$$\frac{idE}{v} = \frac{1}{v} idE = Q \quad (13)$$

$$EC = \frac{Q_a}{Q_c} \quad (14)$$

Em que se pode considerar $Q = Q_a$ (carga anódica) ou Q_c (carga catódica). Os cálculos para obtenção de Q foram corrigidos para corrente capacitiva pela correção de linha

de base das VC's pelo tratamento matemático dos dados pelo *software* Origin 8.0. Os potenciais redox formais (E°) foram determinados a partir da seguinte equação:

$$E^\circ = \frac{(E_{pa} + E_{pc})}{2} \quad (15)$$

O parâmetro ΔE representa a separação entre o potencial de pico anódico e catódico para um sistema reversível. Quando o valor de ΔE for igual a $0,059/n$, em que n é o número de elétrons envolvidos na reação, pode-se afirmar que o sistema apresenta reversibilidade eletroquímica para esta análise. A equação para o cálculo de ΔE pode ser escrita como:

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} \quad (16)$$

A tabela 4 reúne o conjunto de todos estes parâmetros eletroquímicos de interesse. Para determinação dos E_{pa} 's, E_{pc} 's, I_{pa} 's, I_{pc} 's e $|\Delta E|$ foi utilizado o *software* *General Purpose Electrochemical System* (GPES) versão 4.9 para tratamento das curvas de VC.

Tabela 4 - Resumo dos parâmetros eletroquímicos obtidos a 50 mVs^{-1} para os polímeros.

Polímeros	E_{pa1}/E_{pa2} (V)	E_{pc1}/E_{pc2} (V)	I_{pa1}/I_{pa2} (mA)	I_{pc1}/I_{pc2} (mA)	EC (%)	E° (V)*	$ \Delta E $ (V)*
PANI-LiClO ₄	-0,012/ 0,232	0,354/ -0,070	0,570/ 0,099	-0,420/ -0,0059	68	0,170	0,37
PANI-CsClO ₄	-0,007/ 0,232	0,359/ -0,085	0,380/ 0,077	-0,230/ -0,0097	51	0,350	0,37
POT-LiClO ₄	0,183	0,154	0,120	-0,280	67	0,170	0,03
POT-CsClO ₄	0,169	0,100	0,160	-0,220	67	0,140	0,07
POMA-LiClO ₄	-0,007/ 0,183	0,130/ -0,070	0,130/ 0,048	-0,061/ -0,068	93	0,058	0,14
POMA-CsClO ₄	-0,046/ 0,180	0,130/ -0,070	0,095/ 0,034	-0,044/ -0,042	81	0,042	0,18
PDMA-LiClO ₄	0,017	0,095	0,091	-0,073	70	0,056	0,08
PDMA-CsClO ₄	0,095	0,042	0,029	-0,014	34	0,069	0,05

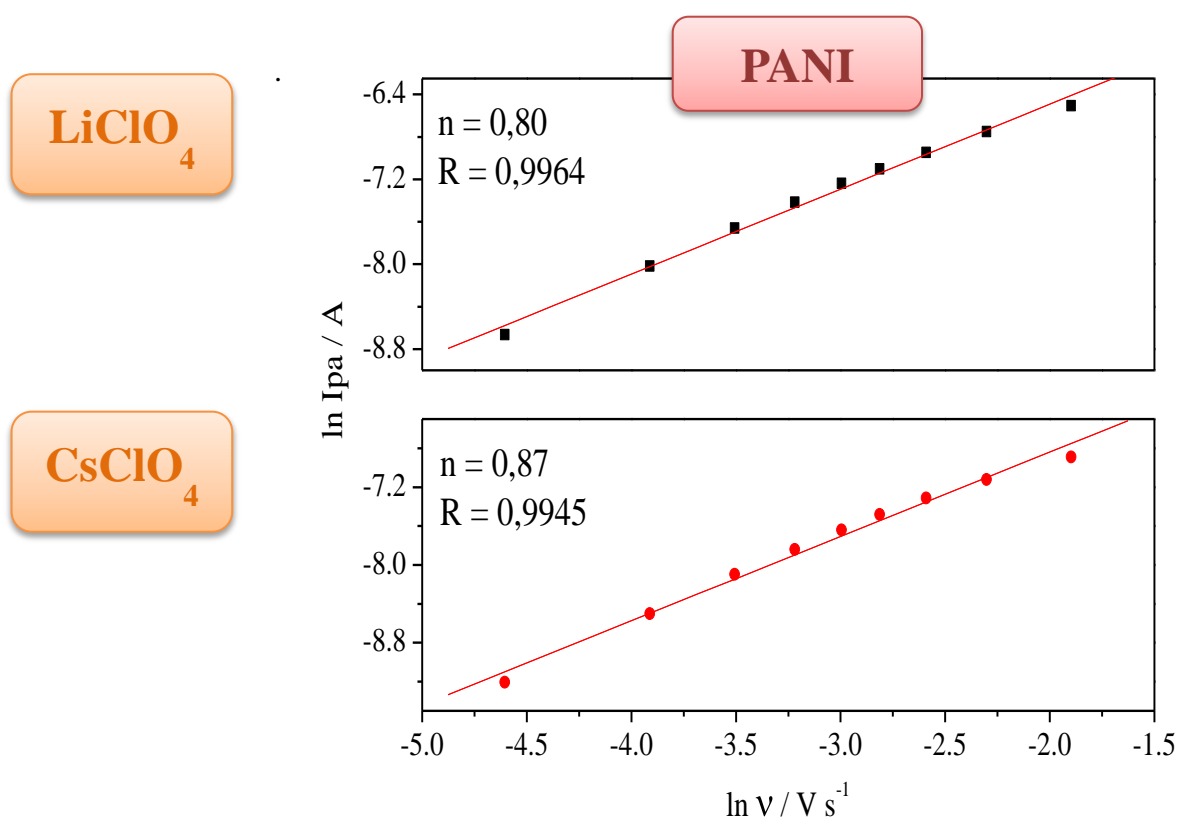
*Para o cálculo dos valores de E° e $|\Delta E|$, utilizaram-se os valores de E_{pa} 's/ E_{pc} 's e I_{pa} 's/ I_{pc} 's com subíndice 1.

Como pode ser evidenciado pela tabela 4 para os materiais depositados na presença de LiClO_4 , PDMA- Li^+ apresenta o menor potencial redox formal, E° , no entanto, o maior valor de E° calculado é para PANI- Li^+ .

O potencial redox formal indica a facilidade de se oxidar materiais eletroativos em solução eletrolítica, dessa forma, o polímero poli(2,5-dimetoxianilina) depositado com cátions Li^+ apresenta maior reatividade neste sistema. Segundo alguns autores¹¹², um baixo valor de E° normalmente está relacionado com filmes com alto grau de conjugação nas cadeias poliméricas.

Dentre todos os polímeros estudados por VC, pelos dados contidos na tabela 4, pôde-se observar que PDMA- Cs^+ foi o polímero que apresentou a menor eletroatividade na faixa de potencial analisada. Como resultados, obteve-se o menor valor de pico de corrente anódica, 29 μA e o menor valor de eficiência coulômbica, 34%.

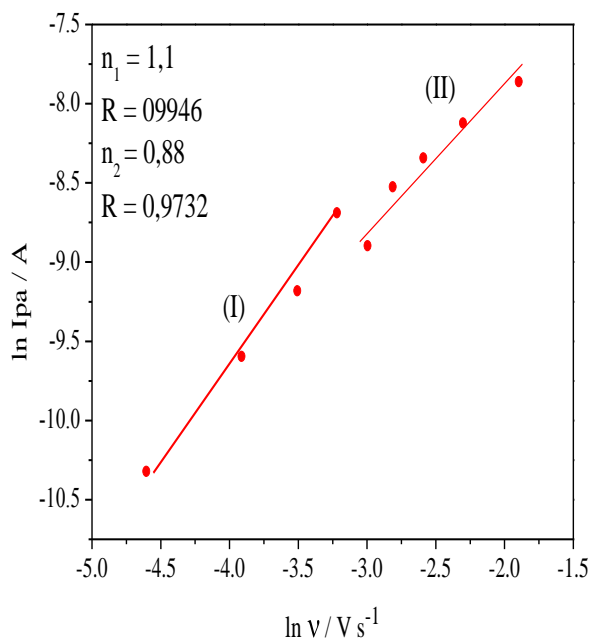
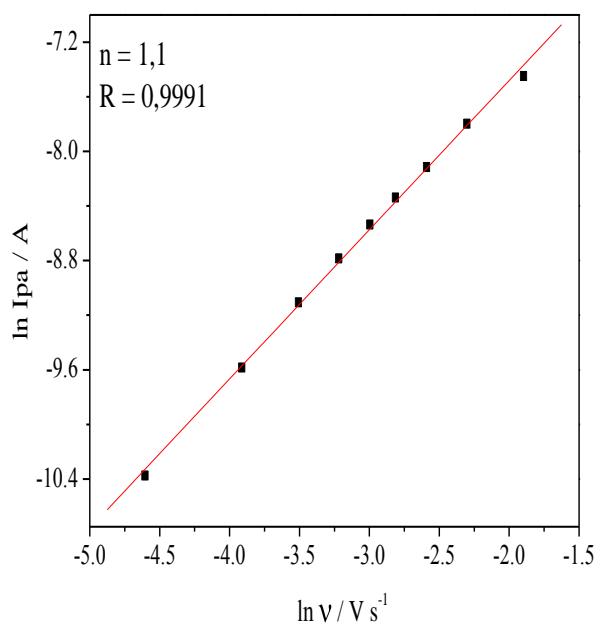
Quanto mais próximo de 100 % o valor de EC estiver e menor o valor de ΔE , maior será a reversibilidade deste sistema. Estes parâmetros eletroquímicos são de grande importância na caracterização de materiais com propriedades capacitivas, potencialmente aplicáveis em baterias. Baseando-se nestes princípios, POT- Li^+ apresentou boas propriedades redox e pelo fato de exibir o menor valor de ΔE possui excelente reversibilidade eletroquímica quando comparada aos outros polímeros para $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ (Tabela 4). Com os dados da tabela 4, foi possível construir curvas $\ln I_{pa}$ versus $\ln \nu$ para PANI POT, POMA e PDMA (Figura 29), respectivamente.



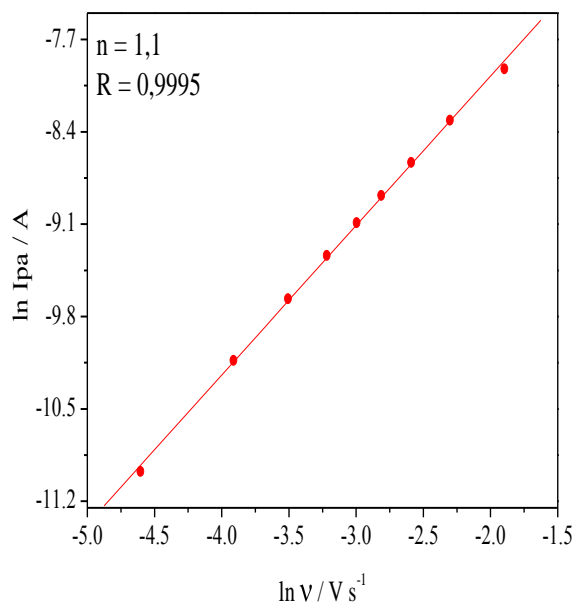
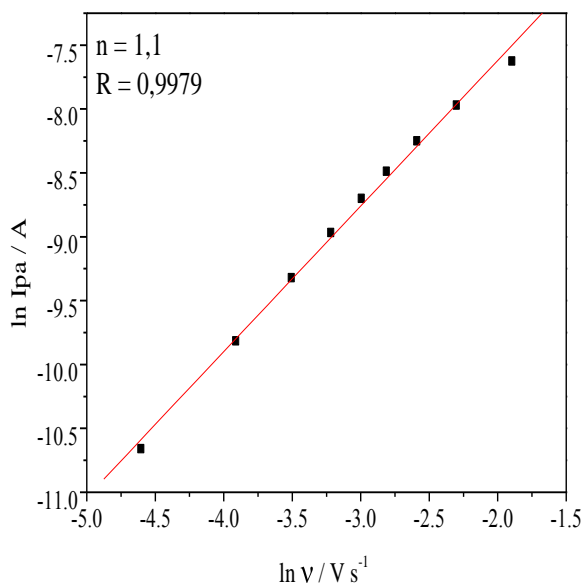
LiClO₄

CsClO₄

POT



POMA



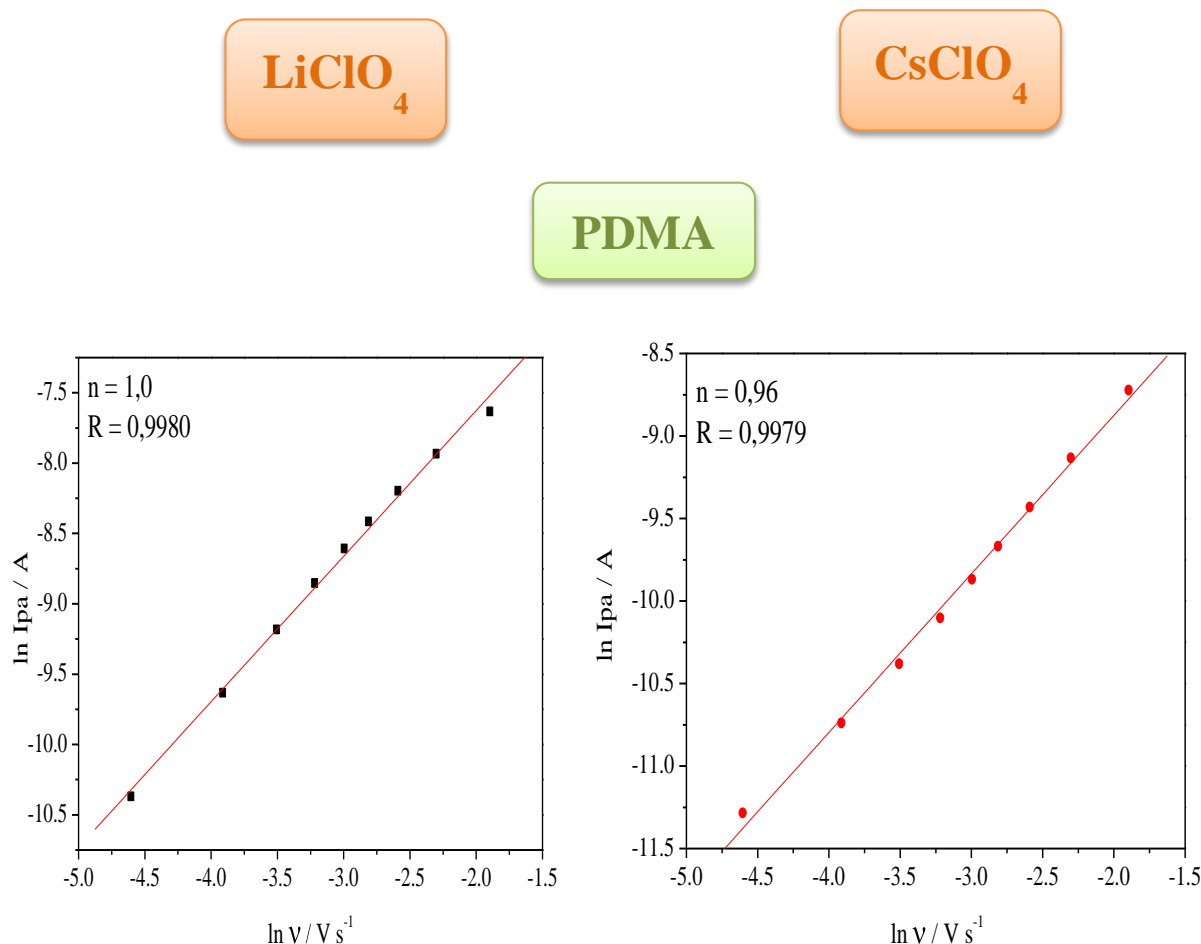


Figura 29 - Curvas de $\ln I_{pa}$ versus $\ln v$ para PANI, POT, POMA e PDMA, respectivamente.

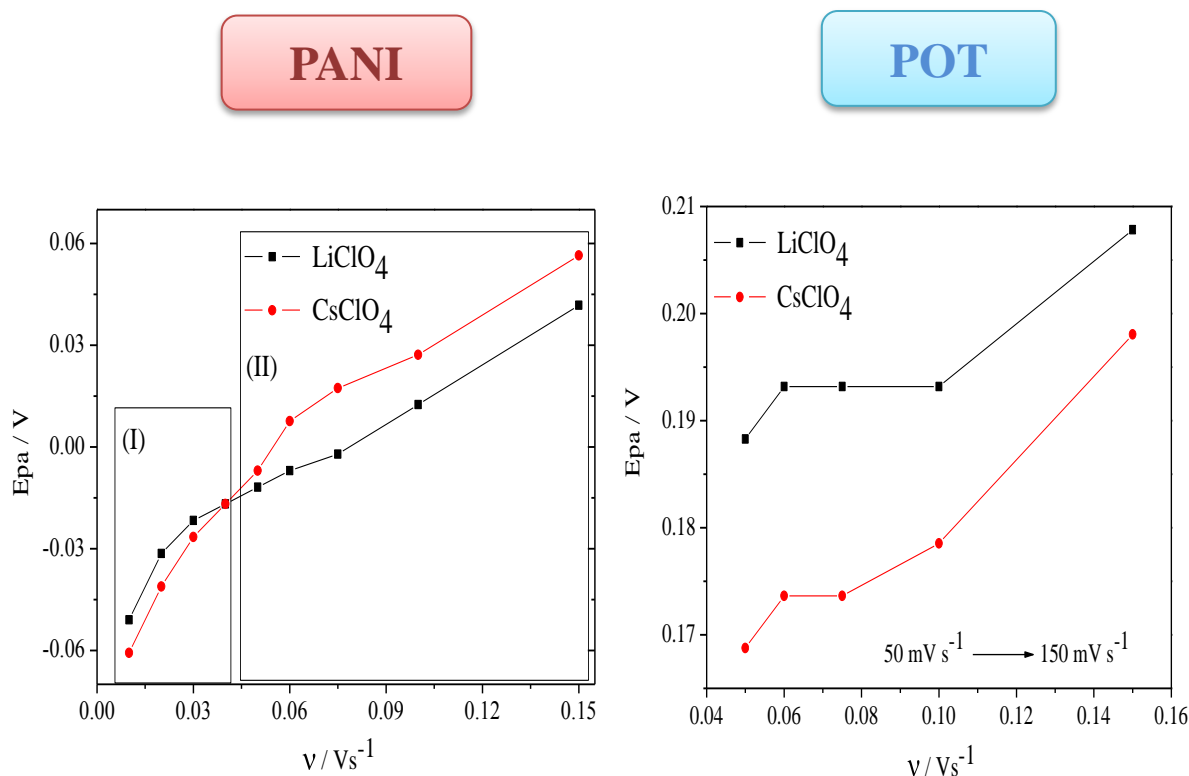
Considerando as curvas da figura 29 e n (inclinação da curva), o expoente de v (velocidade de varredura), contido próximo ao intervalo $0,1 \leq n \leq 1$, quando n estiver próximo de 1, o processo redox não é controlado por difusão e quando n estiver afastado de 1 o processo redox é limitado por difusão. No primeiro caso, o transporte de massa apresentou comportamento de camada fina, indicando que ocorreu difusão iônica apenas nas interfaces eletroquímicas e não houve processo difusional na matriz polimérica. Quando o valor de n estiver distante de 1, o processo de difusão iônica ocorre no interior da matriz do polímero. Curvas de $\ln I_{pa}$ versus $\ln v$ que são da forma $n = 0,5$ evidenciam comportamento de difusão iônica semi-infinita e podem ser matematicamente relacionadas pela equação (8) de *Randles-Sevcik*^{98,113}.

PANI-Li⁺ e PANI-Cs⁺ apresentaram os menores valores de n para esta série de materiais estudados (Figura 29). Dessa forma, polianilina depositada tanto na presença de perclorato de lítio quanto de céσιο possuiu controle difusional maior do que os outros

polímeros analisados. O controle por difusão indica que as espécies eletroativas não estão localizadas apenas na superfície de PANI-Li⁺ e PANI-Cs⁺, mas sim na matriz do polímero.

No entanto, POT-Cs⁺ foi o único polímero que apresentou dois comportamentos eletroquímicos distintos (Figura 29 I e II). O comportamento (I) está relacionado a um controle difusional menor do que em (II), visto que $n_1 = 1,1$, porém quando a velocidade de varredura atinge o valor de 50 mVs⁻¹ um segundo comportamento eletroquímico (II) é visualizado. Este comportamento denominado de (II) relaciona-se a uma reta com $n_2 = 0,88$, evidenciando que para velocidades de varredura mais elevadas, o transporte de massa se intensifica na matriz do polímero POT-Cs⁺, demonstrando ser o transporte de massa o fator limitante deste processo eletroquímico. Em contrapartida, POT-Li⁺ apresentou um único comportamento eletroquímico em toda faixa de ν analisada (Figura 29), tendo $n = 1,1$, como previsto pela Teoria para espécies adsorvidas de eletrodos de filme modificado com comportamento de camada fina. As curvas de $\ln I_{pa}$ versus $\ln \nu$ para POMA e PDMA (Figura 29) apresentaram valores de n muito próximos da unidade, indicando reações redox com transporte de massa negligenciável ¹¹³.

A dependência linear do potencial de pico anódico, E_{pa} , com a velocidade de varredura, ν , indica comportamento eletroquímico quase-reversível ⁹⁸. As curvas de E_{pa} versus ν para série de materiais estudados podem ser visualizadas pela figura 30.



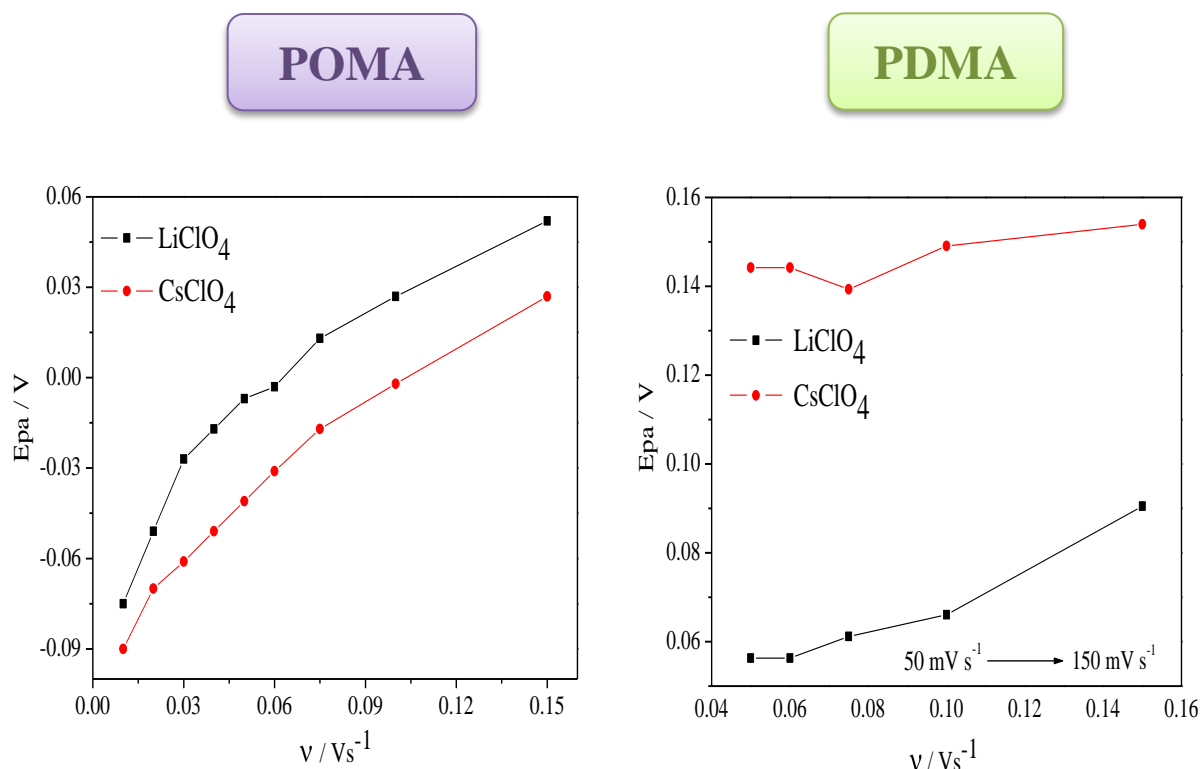


Figura 30 - Curvas de E_{pa} versus v para PANI, POT, POMA e PDMA, respectivamente.

As curvas de E_{pa} versus v não apresentaram tendência linear para PANI região (I) do gráfico (Figura 30 I). Em contrapartida, as curvas contidas na região (II) deste mesmo gráfico apresentaram uma dependência linear de E_{pa} versus v . A variação do potencial de oxidação com a velocidade de varredura para POT, POMA e PDMA (Figura 30), respectivamente, indica comportamento quase-reversível para estes materiais.

4.3. Estudo da Estabilidade Eletroquímica de PANI, POT, POMA e PDMA

O estudo da estabilidade eletroquímica é de grande importância na caracterização de polímeros intrinsecamente condutores, uma vez que ele permite estimar a capacidade de um material eletroativo resistir à degradabilidade da cadeia polimérica e a perda de íons na matriz. Os perfis de perda de carga para PANI, POT, POMA e PDMA foram obtidos pela exposição do eletrodo contendo filmes poliméricos a 20 ciclagens eletroquímicas pela técnica de VC na sua faixa eletroativa. Dessa forma, construíram-se curvas de perda de carga normalizada (%) como função do número de ciclos (Figura 31).

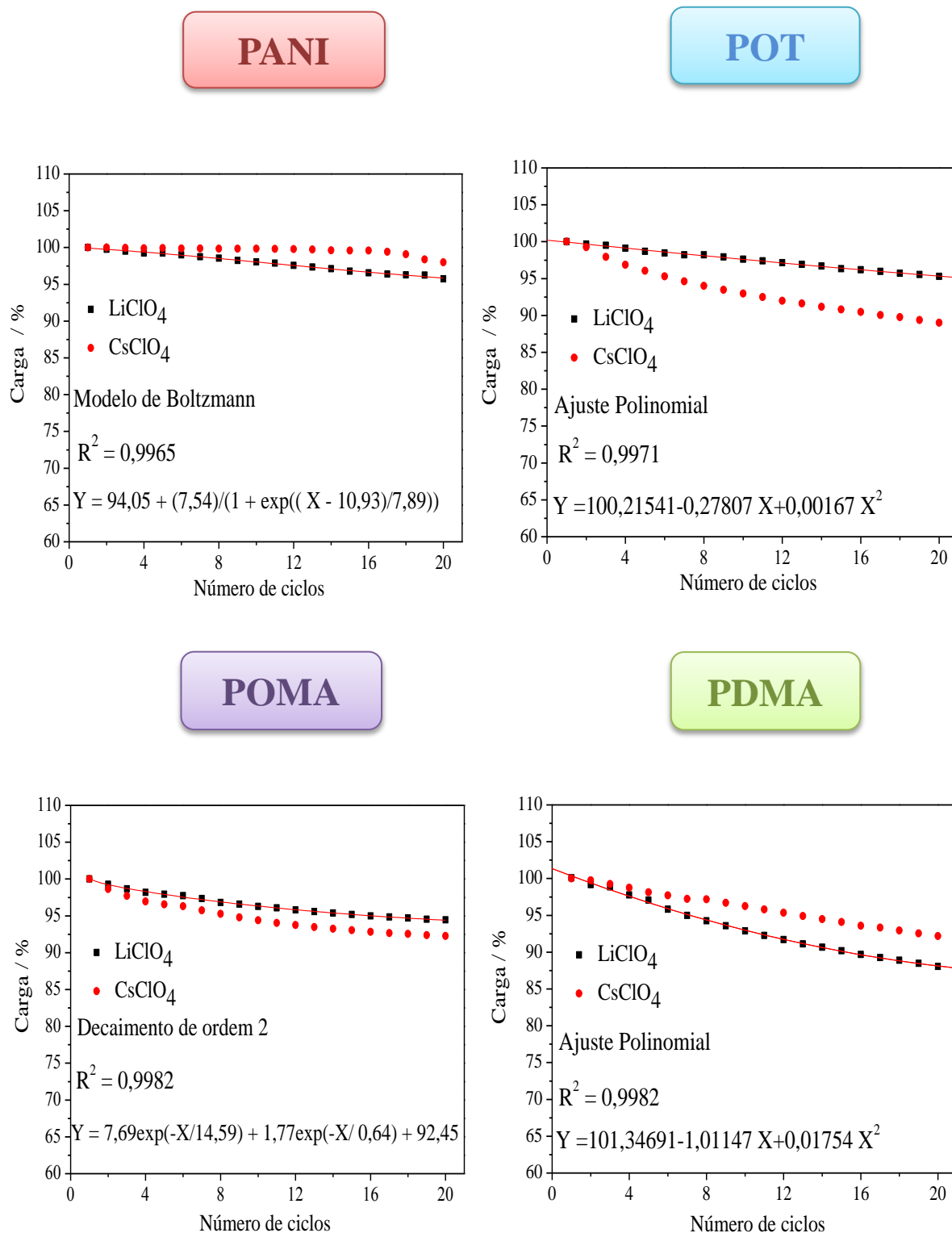


Figura 31 - Perfil de perda de carga total versus número de ciclos para PANI, POT, POMA e PDMA.

Com os dados obtidos a partir das curvas de perda de carga total como função do número de ciclos das PANI's (Figura 31), foi possível estimar a perda de carga total (%) dos polímeros em estudo ao final das 20 ciclagens. Estes dados podem ser visualizados na tabela 5.

Tabela 5 - Perda de carga total (%) após 20 ciclagens dos polímeros.

Polímeros	Perda de carga total (%)	
	LiClO ₄	CsClO ₄
PANI	4,3	2,0
POT	4,7	10,9
POMA	5,6	7,7
PDMA	11,9	7,8

Como pode ser visualizado pela figura 31 e pela tabela 5, PANI dopada com LiClO₄ e CsClO₄ após 20 ciclagens apresentou a maior estabilidade e, portanto, a menor perda de sua atividade eletroquímica. É interessante reportar que PANI depositada na presença do cátion césio constituiu-se de um polímero altamente estável, uma vez que das 20 ciclagens efetuadas, as primeiras 17 não apresentaram praticamente nenhuma perda de carga, demonstrando um elevado comportamento capacitivo, quando comparado com os demais polímeros, sendo potencialmente aplicável na construção de baterias. No entanto, POT-Cs⁺ não apresentou comportamento capacitivo, demonstrando que o processo de descarga é mais eficiente do que o processo de carga neste polímero.

Foi possível modelar o comportamento de perda de carga total como função do número de ciclos de todos os materiais dopados com LiClO₄ (Figura 31). Observou-se que a cinética de degradação dos polímeros apresentou modelos matemáticos distintos: Modelo de Boltzmann para PANI, Modelo de Decaimento Exponencial de ordem 2 para POMA e Modelo Polinomial de ordem 2 para POT e PDMA. Este resultado demonstrou que o processo de degradação destes materiais foi complexo e que o seu estudo pode se tornar muito relevante do ponto de vista tecnológico, uma vez que compreendendo a cinética de degradação deles é possível tentar otimizar os PIC's a fim de que possam aumentar seu tempo de vida na camada ativa de um dispositivo optoeletrônico.

4.4. Análise por Espectroscopia na região do Infravermelho (IV) de PANI

O espectro obtido para polianilina depositada em solução aquosa contendo ácido sulfúrico 0,5 molL⁻¹, bem como a sua estrutura na forma de sal esmeraldina (dopada), composta por anéis benzenóides e anel quinoide podem ser visualizados na figura 32.

As principais atribuições do espectro de IV para a amostra de PANI são apresentadas na tabela 6.

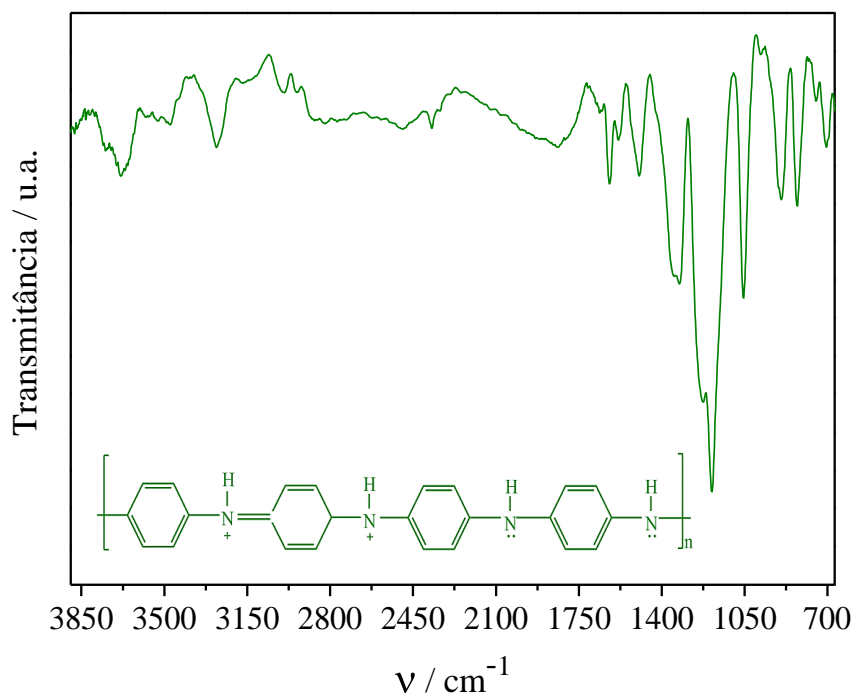


Figura 32 - Espectro na região do infravermelho para PANI (sal esmeraldina).

Tabela 6 - Principais atribuições do espectro de IV-ATR para PANI.

Principais atribuições	Número de onda ν (cm^{-1})
Deformações axiais de (N-H)	3280
Vibrações de núcleos aromáticos (C=C)	1627 - 1590
Deformações axiais de (C-N) de aminas aromáticas	1328 - 1186
Vibrações de (C-H) de aromático	1051
Deformações axiais de dois hidrogênios adjacentes (anel <i>para</i> -substituído)	906 - 829

Com base na Teoria de Espectroscopia na região do Infravermelho (IV) ¹¹⁴, pequenos picos de absorção na forma de estiramento em aproximadamente 700 cm^{-1} caracterizam polianilina dopada com ácido inorgânico. A banda de absorção em 3280 cm^{-1} é característica de estiramento N-H. Picos de absorção em $(1627 - 1590) \text{ cm}^{-1}$ estão relacionados ao estiramento C=C da unidade quinóide de aromáticos e em $(1328 - 1186) \text{ cm}^{-1}$ ao estiramento C=N. A grande intensidade da banda atribuída ao número de onda de 1051 cm^{-1} relaciona-se à vibração de aminas protonadas ¹¹⁵. Dessa forma, essas atribuições

confirmam a proposta de obtenção de polianilina por via eletroquímica na forma dopada (sal esmeraldina).

4.5. Medidas Simultâneas e *in situ* de EM/MCQ/VC da Poli(2,5-dimetoxianilina)

A curva de calibração que relaciona o sinal elétrico do fotodiodo com a posição do feixe laser sobre sua superfície foi determinada a partir de medidas de superfície iluminada, obtendo-se o sinal de resposta elétrica em função do deslocamento do fotodiodo da origem (centro do fotodiodo) para -150 μm a +200 μm com incrementos de 10 μm (Figura 33).

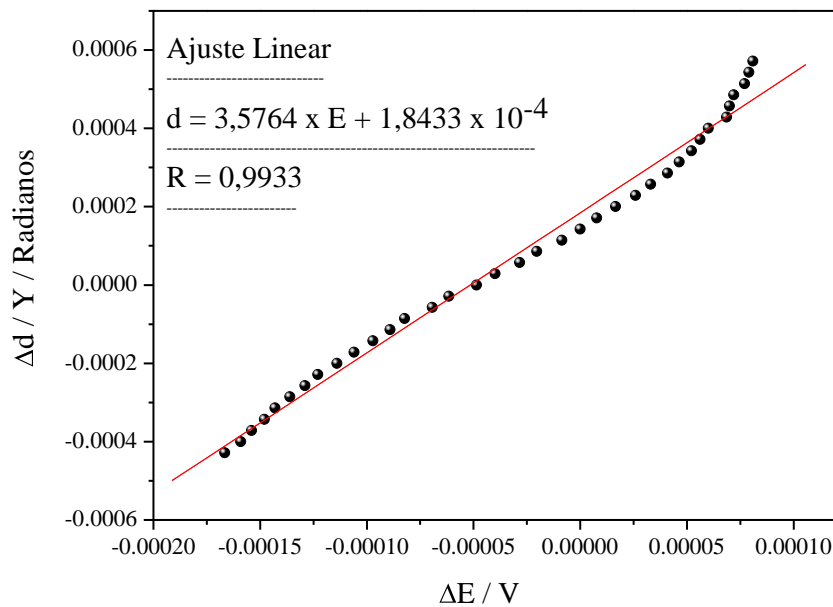


Figura 33 - Dependência do desvio do ângulo com a variação de potencial – curva de calibração.

Empregando-se as equações 3, 4 e 6, foi realizada a conversão dos dados obtidos em deflexão angular:

$$\theta \simeq \text{tg } \theta = \frac{\Delta d}{y} \quad (3)$$

$$\frac{\theta}{\Delta E} = Z \quad (4)$$

$$\theta_{int.} = \frac{(\theta_{ext.})}{n_{sol.}} \quad (6)$$

Com base na figura 33, nas equações 3, 4 e 6 e no item 2.9.1. Tratamento Matemático dos dados pôde-se determinar o valor de z , encontrando como resultado:

$$Z \approx 3,57$$

Este valor de z foi utilizado em todos os cálculos deste trabalho para conversão dos dados obtidos em desvio de ângulo, θ , em radianos.

A cinética de crescimento de cada filme de PDMA depositado com cada cátion (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+) e o monitoramento de fluxos das espécies eletroativas/eletrólito da PDMA- Li^+ e PDMA- Cs^+ foram acompanhados por medidas simultâneas e *in situ* de EM, MCQ e VC.

A variação de massa *versus* o tempo obtida durante cada estágio da síntese pode ser visualizada pela figura 34.

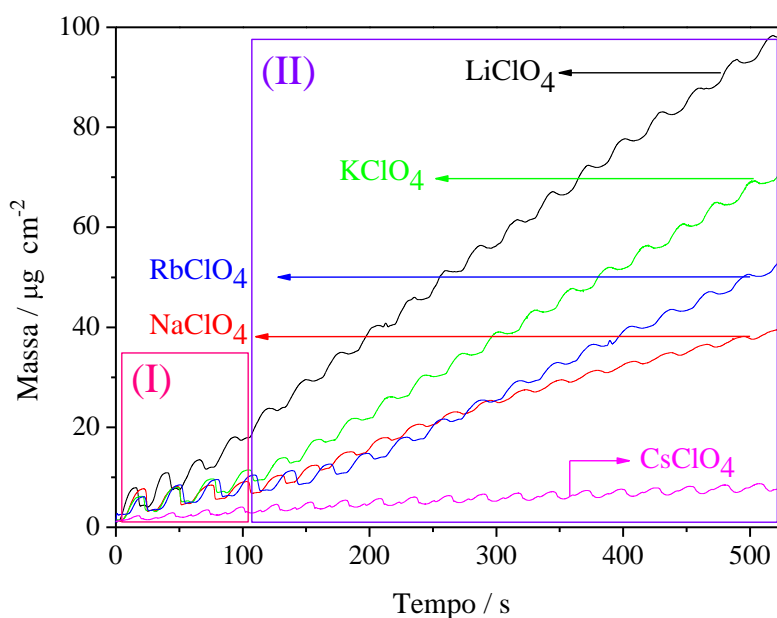


Figura 34 - Massograma da eletrodeposição de PDMA na presença de diferentes dopantes.

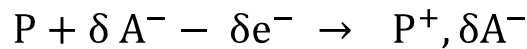
Como pode ser observado pela figura 34, o crescimento do filme de PDMA na presença de cátions Li^+ apresentou a melhor cinética de crescimento, resultando na maior massa depositada ao longo de 20 ciclos, no entanto, quando se alterou o emprego de LiClO_4 para CsClO_4 , PDMA demonstrou uma cinética de crescimento bastante desfavorável.

A análise do massograma permitiu identificar duas regiões importantes para o crescimento de PDMA (Figura 34 I e II). Na área (I) deste gráfico, observa-se uma região de cinética de crescimento com inclinação da curva massa *versus* tempo aparentemente constante para cada ciclo. No entanto, na área (II), após aproximadamente 100 segundos, a inclinação de cada curva já não se apresenta tão constante. Este resultado se mostrou bastante aparente para PDMA- Rb^+ e PDMA- Na^+ .

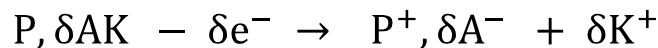
As oscilações das massas observadas durante o processo de deposição dos polímeros (Figura 34) estão associadas aos processos de oxirredução destes materiais que ocorrem com a ciclagem em potencial. Os ganhos de massa inicialmente são acompanhados pela oxidação do monômero e deposição do filme. Para ocorrer a eletroneutralização de cargas no polímero, íons provenientes da solução penetram na matriz polimérica, no entanto, este processo é mais acentuado no início da deposição (Figura 34 I). No processo de redução, parte destes íons inseridos na etapa anterior é difundida para a solução, fazendo com que a cada ciclo o polímero alcance picos de massa que correspondem à massa de PDMA e dos íons e vales de massa que correspondem à massa polimérica menos o excedente de íons ao final da redução (PDMA-íons) ⁹⁶. Uma possível explicação para o fenômeno da diminuição dos picos de massa após os 100 primeiros segundos de deposição da PDMA (Figura 34 II) pode estar relacionada com mudanças de rigidez dos filmes formados, alterando a vibração do cristal de quartzo da microbalança.

Quando um polímero P é oxidado e atingiu um nível de dopagem δ , a observância da eletroneutralidade conduz automaticamente a um movimento de portadores de carga, sendo que este processo de eletroneutralização pode ocorrer de três formas distintas ¹¹⁶:

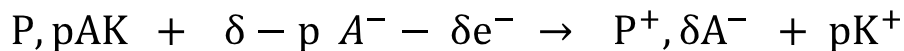
I) Ânion inserção:



II) Cátion exclusão:



III) Fluxos simultâneos de ânions e cátions:



A partir dos resultados das medidas simultâneas e *in situ* e com base no processo de eletroneutralização de cargas nos PIC's, foi possível observar deflexões do feixe laser provocados tanto pela difusão de íons (eletrólito) quanto da espécie eletroativa (monômero) em solução. Na figura 35, são visualizadas as curvas de desvio do laser e a evolução da corrente como função do tempo de deposição de PDMA.

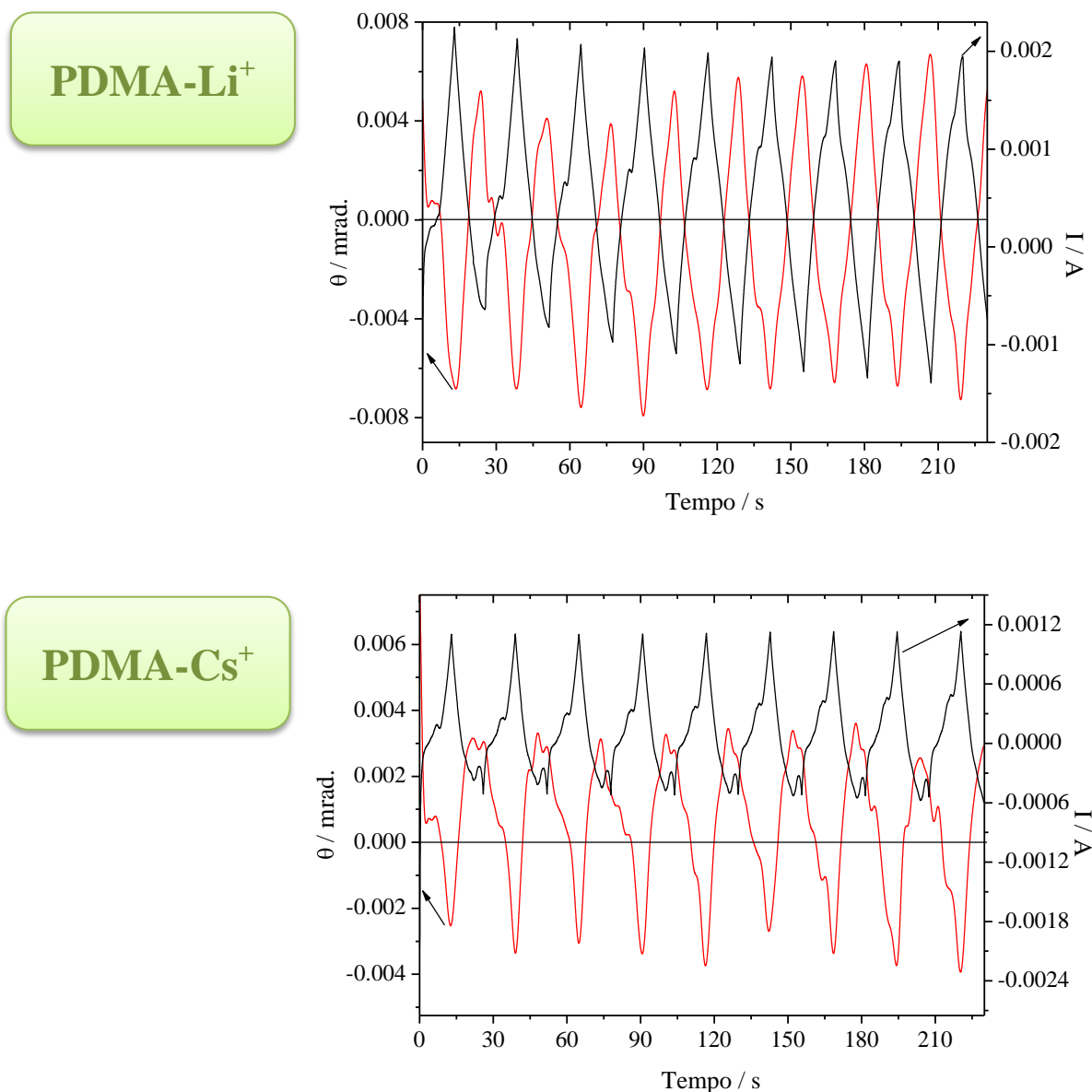


Figura 35 - Deflexão do laser e da corrente de deposição em função do tempo para eletropolimerização da PDMA na presença de LiClO₄ e CsClO₄.

Foi possível observar considerável diferença quando se alterou de LiClO₄ para CsClO₄. No início da eletrodeposição de PDMA com LiClO₄ (100 primeiros segundos), ocorre tanto aumento gradativo da corrente quanto do desvio do laser, sendo que após este período eles tornam-se praticamente constantes. Este comportamento da deflexão angular ocorre provavelmente porque inicialmente gera-se um maior fluxo de espécies eletroativas (monômero) e eletrólito em direção ao eletrodo de trabalho, devido à ocorrência de um gradiente de concentração, o resultado é o maior desvio do laser. Ao longo da deposição eletroquímica, o eletrodo de trabalho perde a sua função catalítica e dessa forma há uma estabilização do gradiente de concentração e como consequência há uma estabilização do desvio do laser.

Os desvios do laser e da corrente para a espécie eletroativa na eletrodeposição de PDMA com CsClO_4 podem ser visualizados de forma mais expressiva quando comparados com o comportamento apresentado por PDMA- LiClO_4 , no entanto eles apresentam valores menores para PDMA- CsClO_4 , confirmando a sua menor eletroatividade frente ao polímero PDMA- Li^+ .

A figura 36 apresenta as curvas de (A) corrente, (B) desvio do laser e (C) variação de massa em função do tempo para a PDMA obtidos à velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} na presença dos eletrólitos LiClO_4 (I) e CsClO_4 (II), livres do monômero.

É possível notar que a corrente do polímero obtido na presença do cátion césio é menor que a corrente do polímero depositado na presença de lítio (Figura 36 AII e AI), respectivamente. Este resultado está de acordo com a menor massa de PDMA depositada (Figura 34).

Pela análise das curvas contidas na figura 36, o mecanismo redox de eletroneutralização de cargas que ocorrem tanto na PDMA- Li^+ quanto na PDMA- Cs^+ é por fluxos simultâneos de ânions e cátions. Nas varreduras de oxidação e redução para PDMA- Li^+ , observam-se várias oscilações nas curvas de deflexão do feixe laser e no massograma (Figura 36 BI e CI), respectivamente, as quais estão relacionadas ao mecanismo de cátion expulsão e ânion inserção. Este mesmo resultado pode ser visto nas respectivas curvas para PDMA- Cs^+ , no entanto com maior número de oscilações provocadas pelos desvios do laser. A presença destas oscilações pode ser devida há existência de uma competição entre ânions e cátions no processo de eletroneutralização de cargas que ocorre na matriz da PDMA. Estes resultados estão de acordo com algumas análises encontradas na literatura¹¹⁷.

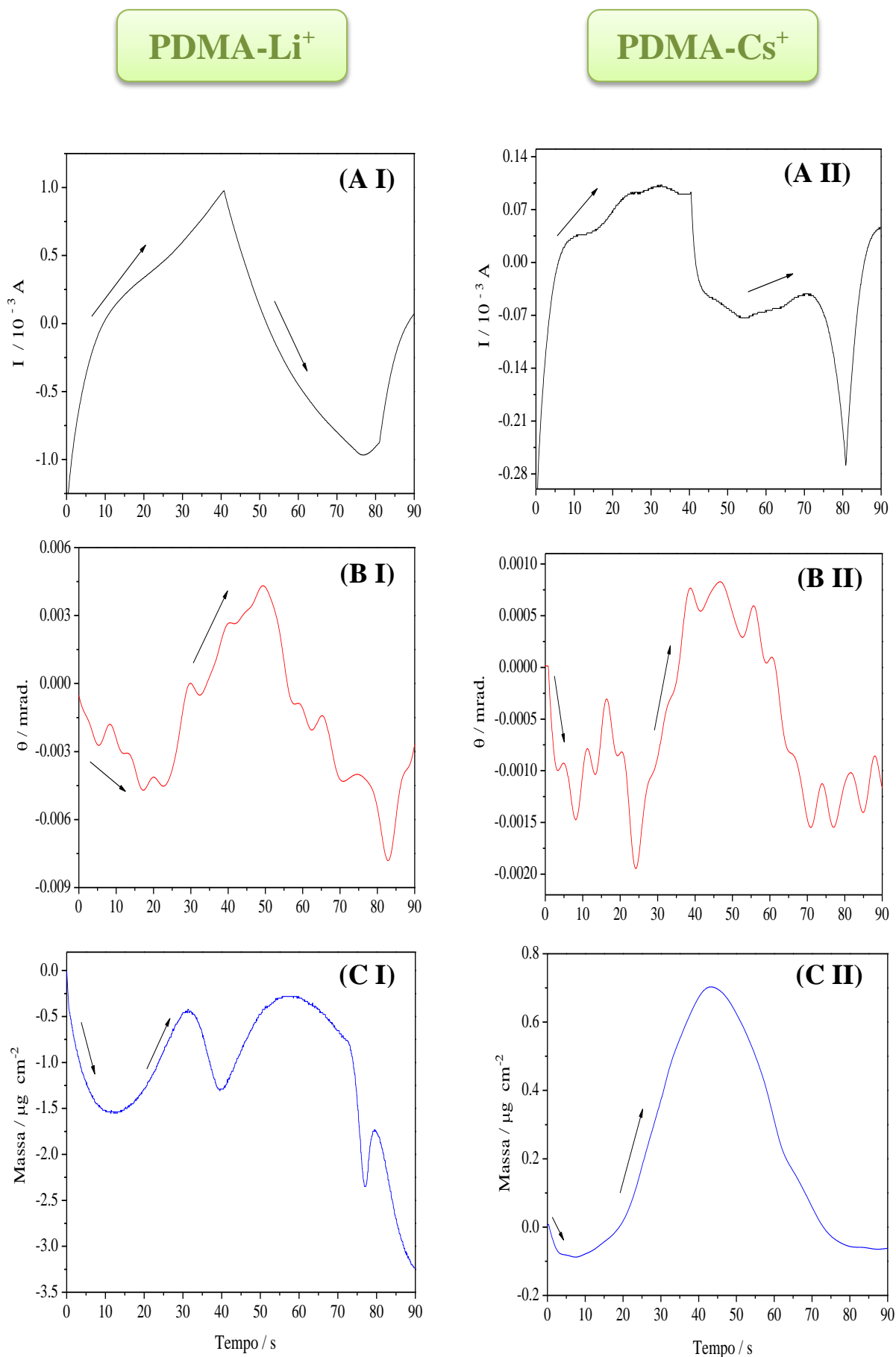


Figura 36 - Medidas simultâneas (A) corrente, (B) desvio do laser e (C) variação de massa em função do tempo a 20 mVs^{-1} para LiClO_4 (I) e CsClO_4 (II).

4.6. CC Condutividade Elétrica dos filmes de POT

Os resultados da caracterização eletroquímica de poli(*o*-toluidina) mostrados e discutidos neste trabalho fomentou o interesse no estudo do seu comportamento condutor, uma vez que este polímero apresenta excelente reversibilidade eletroquímica quando depositado na presença de LiClO_4 . Dentre os diferentes sais empregados para fins de dopagem: LiClO_4 , NaClO_4 e KClO_4 , poli(*o*-toluidina) eletropolimerizada com perclorato de potássio apresentou a maior condutividade elétrica. Para examinar os mecanismos de condução eletrônica nas amostras de POT e seu comportamento semiconductor, foi investigada a dependência da temperatura com a condutividade elétrica (Figura 37).

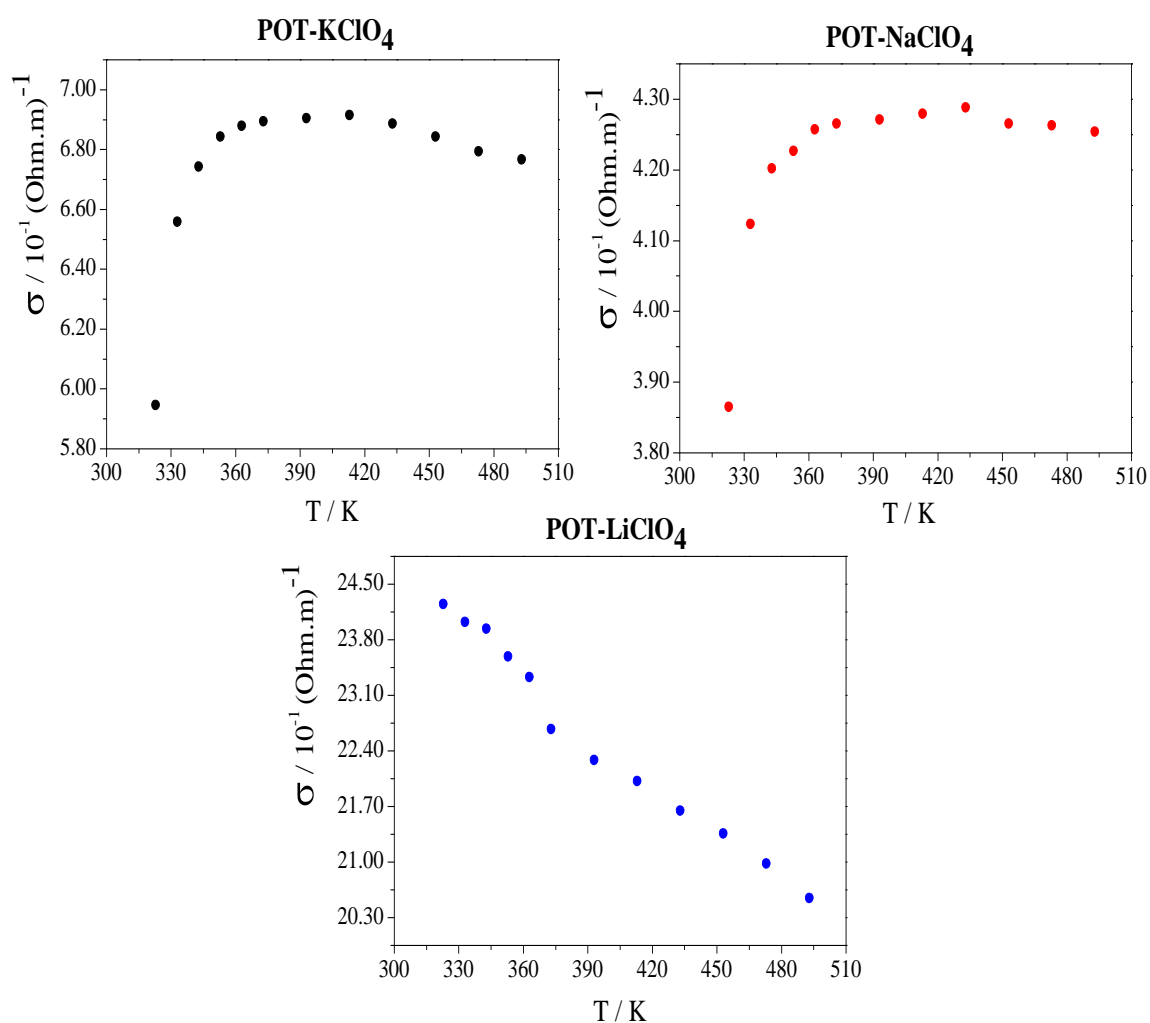


Figura 37 - Dependência da temperatura com a condutividade elétrica dos filmes de poli(*o*-toluidina) dopada com diferentes sais de perclorato.

A análise da figura 37 permitiu identificar um mesmo comportamento elétrico para filmes de POT dopados com KClO_4 e NaClO_4 e um comportamento diferente para POT- LiClO_4 . Foi observado que a condutividade máxima para o filme de POT dopada com KClO_4 ($\sigma_{413\text{k}} = 0,7 \text{ (Ohm.m)}^{-1}$) é 1,75 vez maior do que a condutividade máxima para POT dopada com NaClO_4 ($\sigma_{433\text{k}} = 0,4 \text{ (Ohm.m)}^{-1}$), este resultado está de acordo com a ordem de grandeza da condutividade dos semicondutores ($10^{-2} - 10^4$) (Ohm.m)^{-1} .

As curvas de σ versus T para POT- KClO_4 e POT- NaClO_4 apresentaram aumento da condutividade com variação da temperatura na faixa de (323 – 413) k, que é característico do comportamento térmico ativado, típico de materiais semicondutores.

A condutividade dos filmes de POT dopados com KClO_4 e NaClO_4 diminuiu com o aumento da temperatura no intervalo de (433 – 493) k, exibindo um comportamento metálico. Segundo alguns autores, isto está relacionado à degradação do dopante ¹¹⁸.

POT- LiClO_4 apresentou comportamento metálico em toda faixa de temperatura analisada. O desvio do comportamento de semicondutor para este filme pode ser explicado pela sua pequena espessura medida, a qual foi determinante para que o substrato de platina influenciasse fortemente no comportamento eletrônico desta amostra. Os resultados de alguns autores corroboram com esta análise ¹¹⁹.

É importante observar que as curvas contidas na figura 37 para POT- KClO_4 e POT- NaClO_4 são muito semelhantes à curva de variação de condutividade elétrica do *trans*-poliacetileno após exposição a halogênios. Esta curva ilustra o efeito da reação química que transforma o polímero que está no estado isolante em um material com uma condutividade que se aproxima de metais ¹²⁰.

O modelo matemático mais explorado na literatura para descrever a evolução da condutividade de materiais semicondutores com a temperatura é o de *Arrhenius*. Curvas de $\ln\sigma$ versus $1000/T$ foram modeladas conforme *Arrhenius* (Figura 38), a partir das curvas de condutividade como função da temperatura considerando o intervalo de (373 - 413) K (Figura 37). A energia de ativação, E_g , e o fator pré-exponencial, σ_0 , foram obtidos a partir da inclinação e do coeficiente linear, respectivamente, de cada curva de $\ln\sigma$ versus $1000/T$ (Figura 38). Os valores obtidos podem ser visualizados pela tabela 7.

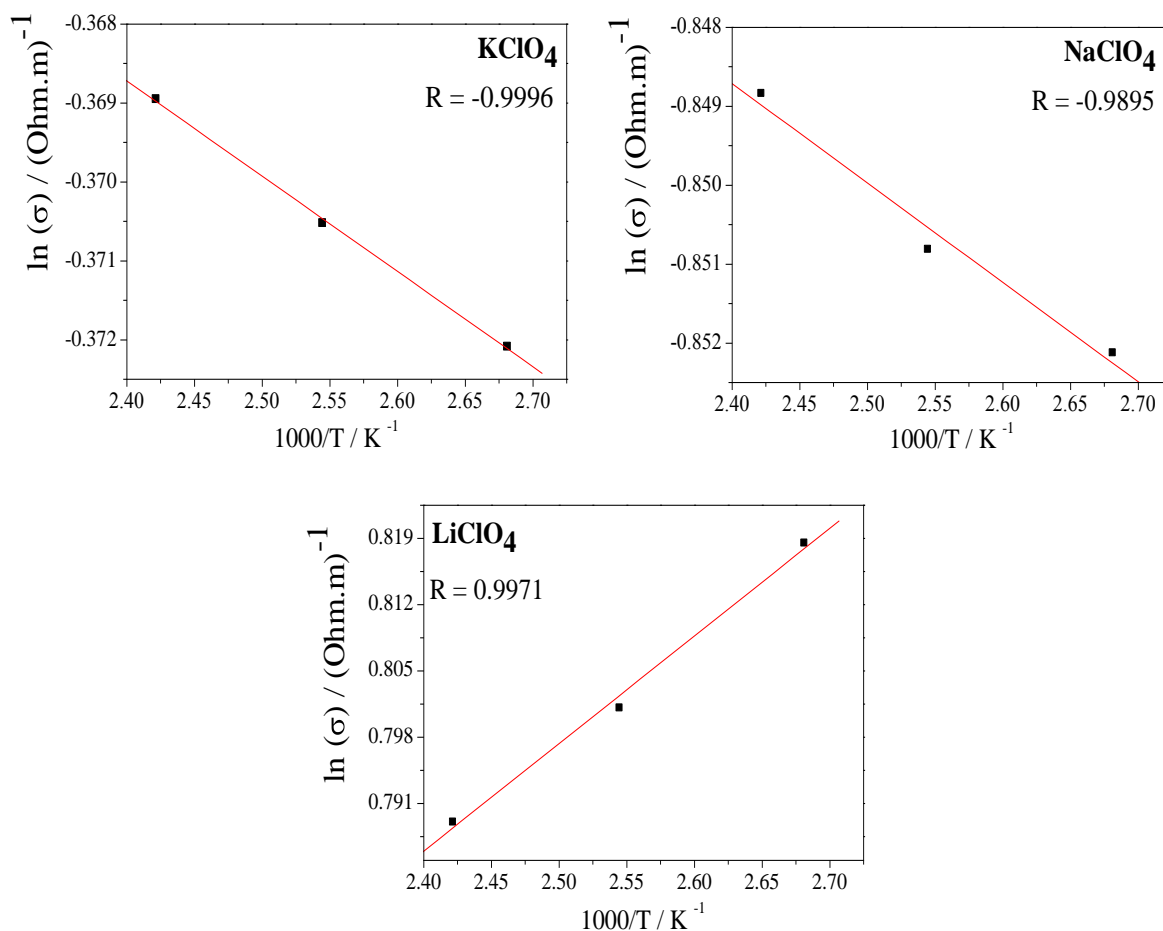


Figura 38 - Curvas de Arrhenius: dependência $1000/T$ com $\ln \sigma$ dos filmes de POT.

Tabela 7 - Parâmetros elétricos para POT na faixa de temperatura de (373 - 413) K.

Polímeros	E_g (meV)	σ_0 ($\text{Ohm}\cdot\text{m})^{-1}$
POT-LiClO ₄	-9,8	1,7
POT-NaClO ₄	1,1	0,4
POT-KClO ₄	1,0	0,7

Para valores positivos de E_g , o valor da condutividade, σ , cresce com o aumento da temperatura T , quando E_g é negativa, a condutividade diminui com o acréscimo na temperatura e para E_g igual a zero, o valor de σ independe do incremento em T ^{121,122}. Segundo alguns autores¹²¹, uma energia de ativação negativa está relacionada com uma reação que segue um mecanismo complexo. É importante reportar que os valores mensurados de E_g para os filmes de POT estão de acordo com as energias de ativação para PANI dopada com ITO obtidas por Gonçalves¹²³.

A ordem de grandeza da energia de ativação pode determinar se a condutividade é por mobilidade de elétrons ou íons. O processo de condução iônica é caracterizado por uma E_g da ordem de 1 eV, enquanto que o processo de condução eletrônica se caracteriza por uma energia de ativação de algumas dezenas de meV ¹²⁴. Por conseguinte, apesar do mecanismo de condução em polímeros condutores ser influenciado tanto pelo transporte eletrônico quanto iônico, a partir dos dados contidos na tabela 7, pode-se deduzir que o principal mecanismo de condução nos filmes de POT é eletrônico na faixa de temperatura de (373 - 413) K ^{119,125}.

Segundo alguns autores ^{126,127}, um valor de σ_0 na faixa de $(10^3 - 10^4)$ (Ohm.m)⁻¹ indica que a condução ocorre principalmente em estados estendidos. Valores menores de σ_0 indicam uma ampla gama de estados localizados e a condução está ocorrendo por processo de saltos eletrônicos. No presente caso, os valores de σ_0 obtidos são da ordem de grandeza de $(10^{-1} - 10^1)$ (Ohm.m)⁻¹, o que sugere que o mecanismo de condução não é através de estados estendidos, mas é através de processo de saltos devido à ampla gama de estados localizados presentes próximo do nível de Fermi.

4.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A influência do tipo de cátion no aspecto morfológico de filmes de POT pode ser observada por micrografias eletrônicas de varredura (MEV). As imagens obtidas para POT depositada na presença de LiClO₄ (A) e (B), NaClO₄ (C) e KClO₄ (D) em substratos de Pt podem ser visualizadas na figura 39. A imagem da figura 39 (A) foi utilizada para determinar a espessura deste filme (~19 μm).

A análise da figura 39 (B) permitiu concluir que o filme de POT depositado na presença do sal perclorato de lítio apresentou-se aparentemente menos rugoso, com menor quantidade de glóbulos em comparação às micrografias (C) e (D). As superfícies esbranquiçadas (Figura 39 B) devem-se, provavelmente, ao início da degradação do filme, visto que o feixe de elétrons que irradiou a amostra possuía energia de 15 kV. Pela análise da figura 39 (C), pode-se observar um filme com aspecto superficial texturizado, globular e aparentemente mais rugoso do que o aspecto da micrografia (B). A imagem mostrada na figura 39 (D) apresentou-se com um aspecto mais compacto em relação à micrografia (B) e com glóbulos distribuídos mais uniformemente quando comparada com a micrografia (C). As imagens de MEV para POT-KClO₄ e POT-NaClO₄ estão de acordo com a micrografia de POT encontrada no trabalho produzido por Surwade ¹²⁸.

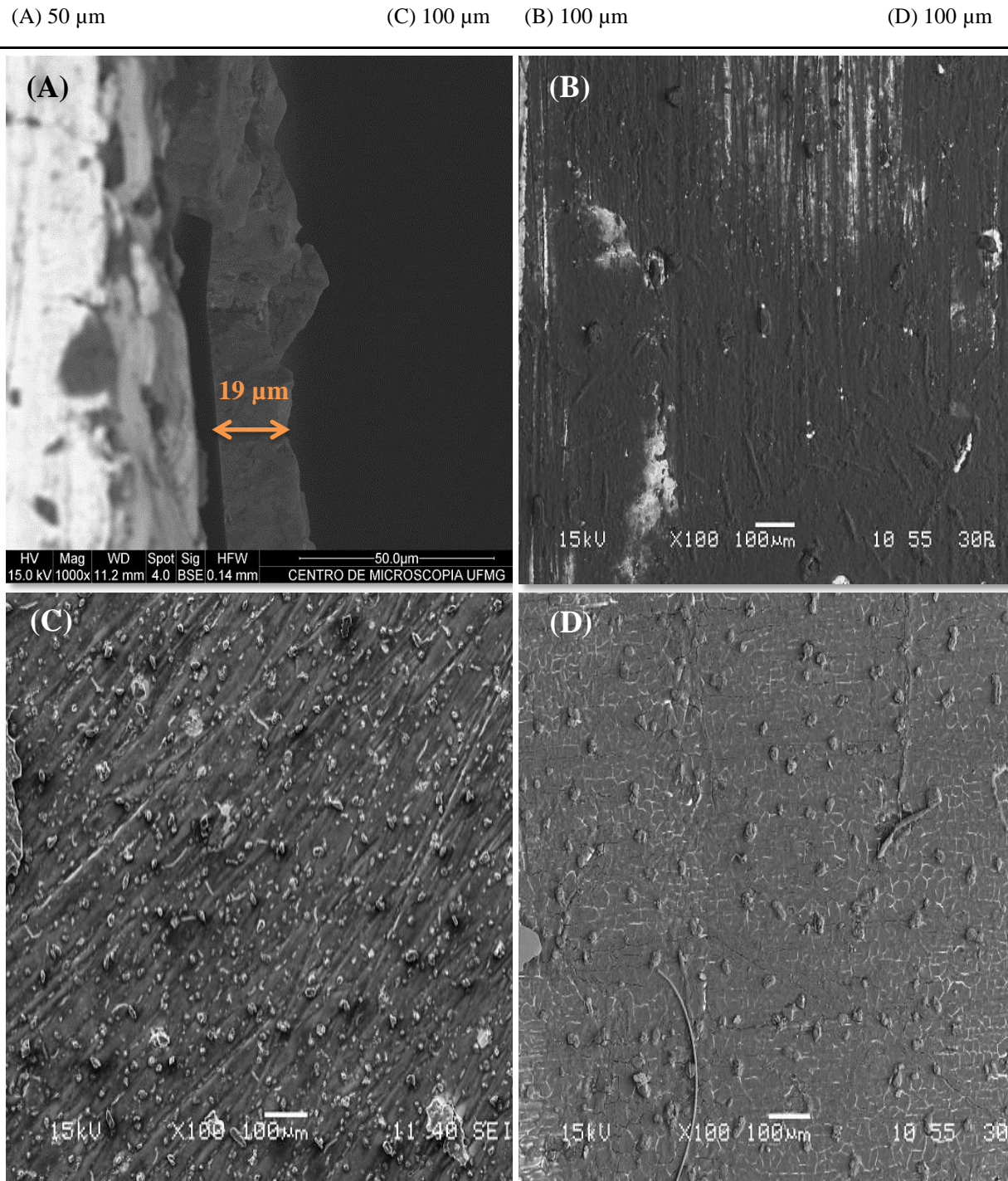


Figura 39 - Imagens de MEV da POT (A) e (B) LiClO_4 , (C) NaClO_4 e (D) KClO_4 .

5. CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos deste trabalho, pode-se inferir que a proposta de eletrossintetizar e caracterizar polianilina (PANI), poli(*o*-toluidina) (POT), poli(*o*-metoxianilina) (POMA) e poli(2,5-dimetoxianilina) (PDMA) foi alcançada com sucesso.

Foi possível constatar por todos os estudos realizados que o tamanho do cátion empregado influencia nos mecanismos de formação do polímero, bem como nas propriedades físico-químicas que estes materiais exibem.

Observou-se para as VC's de todos os polímeros, quando eletrodepositados na presença do cátion Cs^+ , que a massa sobre o ET era sempre menor do que a massa de cada material obtido em solução contendo íons Li^+ .

Os estudos de caracterização da cinética das reações eletroquímicas dos filmes de PANI, POT, POMA e PDMA depositados na presença de LiClO_4 e de CsClO_4 e analisados nas respectivas soluções eletrolíticas, livres do monômero, demonstraram que o tamanho do cátion influencia nos processos de transferência de carga e no transporte de massa nas interfaces analisadas.

Pela análise das curvas de *lnIpa versus lnV*, polianilina depositada tanto na presença de percloratos de lítio quanto de cézio foi o polímero que apresentou o maior controle difusional em relação aos outros materiais estudados.

De acordo com o comportamento eletroquímico e com as curvas de *lnIpa versus lnV* para PANI, POT, POMA e PDMA, pode-se afirmar que esses materiais apresentaram maior atividade eletroquímica quando depositados na presença do eletrólito LiClO_4 . A cinética eletroquímica de POMA em solução de LiClO_4 a 50 mVs^{-1} apresenta *EC* de 93%, demonstrando ser o polímero com o melhor transporte de carga nas interfaces polímero/solução e solução/polímero da série de materiais estudados nesta velocidade de varredura.

A determinação do perfil de perda de carga de todos os materiais demonstrou ser um estudo relevante e bastante promissor na otimização dos sistemas poliméricos. Foi possível avaliar o modelamento matemático mais adequado para os perfis de perda de carga dos polímeros depositados com LiClO_4 , indicando comportamentos relativamente complexos. Neste estudo, PANI- CsClO_4 exibiu a melhor estabilidade eletroquímica (98%) e PDMA- LiClO_4 apresentou a maior perda de carga (11,9%) ao longo das 20 ciclagens das VC's.

A caracterização estrutural por Espectroscopia na região do Infravermelho (IV-ATR) para a amostra de PANI confirmou a sua obtenção por via eletroquímica na forma de sal esmeraldina (dopada).

As medidas simultâneas e *in situ* de Efeito Miragem, Microbalança de Cristal de Quartzo e Voltametria Cíclica foram empregadas com sucesso para a eletrossíntese e caracterização eletroquímica da poli(2,5-dimetoxianilina) na presença de LiClO_4 e CsClO_4 .

Estes resultados permitiram confirmar todos os estudos iniciais deste trabalho para as VC's da eletrossíntese e do estudo de velocidade, indicando que tanto a cinética de crescimento quanto o transporte de carga para PDMA obtida com LiClO_4 são mais favoráveis do que na presença de CsClO_4 .

Medidas de cc condutividade elétrica de POT demonstraram que poli(*o*-toluidina) eletropolimerizada em solução de KClO_4 e NaClO_4 apresentaram comportamento de semicondutores orgânicos na faixa de (323 – 413) K, no entanto, a condutividade elétrica daquela foi 1,75 vez maior do que a condutividade desta.

Como perspectivas futuras, pode-se estudar a influência de ânions nas propriedades da transferência de carga e no transporte de massa de polímeros da família das PANI's.

Avaliar as propriedades ópticas das polianilinas em função do tipo de dopante, como medidas de tempo de resposta, efeito memória, absorção e emissão de luz e dessa forma verificar a potencial aplicação destes materiais em *displays*, porque quanto à condutividade elétrica e resposta eletroquímica, a possibilidade de aplicação de poli(*o*-toluidina) dopada com KClO_4 como camada ativa em dispositivo optoeletrônico já está confirmada com os estudos desenvolvidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters* **1977**, *39*, 1098-1101.
- (2) MacDiarmid, A. G. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2581-2590.
- (3) Smith, J. R.; Lamprou, D. A. Polymer coatings for biomedical applications: a review. *Trans. Inst. Metal Finish.* **2014**, *92*, 9-19.
- (4) Ghosh, S.; Kouamé, N. A.; Ramos, L.; Remita, S.; Dazzi, A.; Deniset-Besseau, A.; Beaunier, P.; Goubard, F.; Aubert, P.-H.; Remita, H. Conducting polymer nanostructures for photocatalysis under visible light. *Nat Mater* **2015**, *14*, 505-511.
- (5) Zhou, H.; Yang, L.; You, W. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules* **2012**, *45*, 607-632.
- (6) Disponível em <<<http://sciencewatch.com/articles/polymer-solar-cells-bringing-suns-energy-down-earth>>> Acesso em 8 de agosto de **2015**.
- (7) Faez, R.; Reis, C.; FREITAS, P. d.; Kosima, O. K.; Ruggeri, G.; De Paoli, M.-A. Polímeros condutores. *Química Nova na Escola* **2000**, *11*, 13-18.
- (8) Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. Polyaniline: A historical survey. *Synth. Met.* **1990**, *36*, 139-182.
- (9) Green, A. G.; Woodhead, A. E. CCXLIII. - Aniline-black and allied compounds. Part I. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1910**, *97*, 2388-2403.
- (10) Letheby, H. XXIX. - On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *Journal of the Chemical Society* **1862**, *15*, 161-163.
- (11) Boddula, R.; Srinivasan, P. Role of dual dopants in highly ordered crystalline polyaniline nanospheres: Electrode materials in supercapacitors. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*.
- (12) Khosrozadeh, A.; Xing, M.; Wang, Q. A high-capacitance solid-state supercapacitor based on free-standing film of polyaniline and carbon particles. *Appl. Energy* **2015**, *153*, 87-93.
- (13) Male, U.; Srinivasan, P. Improved electrochemical performances of polyaniline by graphitized mesoporous carbon: Hybrid electrode for supercapacitor. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*.
- (14) Santos, L. H. E.; Branco, J. S. C.; Guimaraes, I. S.; Motheo, A. J. Synthesis in phytic acid medium and application as anticorrosive coatings of polyaniline-based materials. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *275*, 26-31.

- (15) Yang, C.; Li, D. Flexible and foldable supercapacitor electrodes from the porous 3D network of cellulose nanofibers, carbon nanotubes and polyaniline. *Mater. Lett.* **2015**, *155*, 78-81.
- (16) Agrisuelas, J.; Gabrielli, C.; Garcia-Jareno, J. J.; Perrot, H.; Sel, O.; Vicente, F. Polymer dynamics in thin p-type conducting films investigated by ac-electrogravimetry. Kinetics aspects on anion exclusion, free solvent transfer, and conformational changes in poly(o-toluidine). *Electrochim. Acta* **2015**, *153*, 33-43.
- (17) Agrisuelas, J.; Gabrielli, C.; Garcia-Jareno, J. J.; Perrot, H.; Vicente, F. Effects of anions size on the redox behavior of poly(o-toluidine) in acid solutions. An in situ vis-NIR cyclic spectroelectrogravimetry study. *Electrochim. Acta* **2014**, *125*, 83-93.
- (18) Ahmad, S. M.; Bibi, S.; Bilal, S.; Shah, A.-u.-H. A.; Ayu, K. Spectral and electronic properties of pi-conjugated oligomers and polymers of Poly (o-chloroaniline-co-o-toluidine) calculated with density functional theory. *Synth. Met.* **2015**, *205*, 153-163.
- (19) Akhtar, A.; Khan, M. D. A.; Nabi, S. A. Synthesis, characterization and photolytic degradation activity of poly-o-toluidine-thorium (IV) molybdophosphate cation exchanger: Analytical application in metal ion treatment. *Desalination* **2015**, *361*, 1-12.
- (20) Hu, C.; Zheng, Y.; Qing, Y.; Wang, F.; Mo, C.; Mo, Q. Preparation of Poly(o-toluidine)/Nano Zirconium Dioxide (ZrO₂)/Epoxy Composite Coating and Its Corrosion Resistance. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2015**, *25*, 583-592.
- (21) Joon, S.; Kumar, R.; Singh, A. P.; Shukla, R.; Dhawan, S. K. Lightweight and solution processible thin sheets of poly(o-toluidine)-carbon fiber-novolac composite for EMI shielding. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 55059-55065.
- (22) Khan, A. A.; Shaheen, S. Preparations and characterizations of poly-o-toluidine/multiwalled carbon nanotubes/Sn (IV) tungstate composite ion exchange thin films and their application as a Pb(II) selective electrode. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 23456-23463.
- (23) Lutfullah; Rashid, M.; Khan, F.; Wahab, R. Poly o-Toluidine Zirconium (IV) Iodosulfosalicylate-Based Ion-Selective Membrane Electrode for Potentiometric Determination of Cr(III) Ions and Its Analytical Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 14897-14903.
- (24) Dai, C.-F.; Weng, C.-J.; Yeh, T.-C.; Lai, B.-C.; Sung, C.-Y.; Wei, Y.; Chang, K.-C.; Yeh, J.-M. Preparation of electrospun electroactive POMA fiber mats. *Polymer International* **2012**, *61*, 213-221.
- (25) Kaur, A.; Saharan, R.; Dhawan, S. K. Investigation of charge transport properties in conducting copolymers of aniline with 3-aminobenzenesulfonic acid for their applications as antistatic encapsulation materials blended with low-density polyethylene. *Polymer International* **2014**, *63*, 252-257.
- (26) Modarresi-Alam, A. R.; Zafari, S.; Miandashti, A. R. A facile preparation method for synthesis of silica sulfuric acid/poly(o-methoxyaniline) core-shell nanocomposite. *Polymers for Advanced Technologies* **2015**, *26*, 645-657.

- (27) Picciani, P. H. S.; Pavinatto, F. J.; Comerlato, N. M.; Coutinho, G.; Oliveira, O. N., Jr. Molecular organization and doping in poly(2-methoxyaniline)/Ni(dmit) (2) films obtained with the Langmuir-Blodgett technique. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12835-12843.
- (28) Pinto, S. d. S.; Rezende, M. C. Application of Poly(o-Methoxyaniline) and its Carbon Black Composites in Microwave Absorbers. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia* **2012**, *22*, 325-331.
- (29) Raof, J.-B.; Hosseini, S. R.; Rezaee, S. Preparation of Pt/poly(2-Methoxyaniline)/multi-walled carbon nanotube nanocomposite and its application for electrocatalytic oxidation of methanol. *Journal of Molecular Liquids* **2014**, *200*, 196-204.
- (30) Chang, T.-K.; Chang, C.-C.; Wen, T.-C. The methanol adsorption behavior on platinum/poly(2,5-dimethoxyaniline) composites for application in methanol sensing. *Journal of Power Sources* **2008**, *185*, 603-608.
- (31) Huang, L.-M.; Wen, T.-C. Platinum-ruthenium nanoparticles in poly(2,5-dimethoxyaniline)-poly (styrene sulfonic acid) via one-step synthesis route for methanol oxidation. *Journal of Power Sources* **2008**, *182*, 32-38.
- (32) Neelgund, G. M.; Hrehorova, E.; Joyce, M.; Bliznyuk, V. Synthesis and characterization of polyaniline derivative and silver nanoparticle composites. *Polymer International* **2008**, *57*, 1083-1089.
- (33) Patil, D.; Patil, P. Poly(2,5-dimethoxyaniline) films on mild steel for application to glucose biosensor. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 2304-2311.
- (34) Ragupathy, D.; Lee, S. C.; Al-Deyab, S. S.; Rajendren, A. Electrochemical synthesis of a novel poly(2,5-dimethoxy aniline) nanorod for ultrasensitive glucose biosensor application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20*, 930-936.
- (35) Tamboli, M. S.; Kulkarni, M. V.; Deshmukh, S. P.; Kale, B. B. Synthesis and spectroscopic characterisation of silver-polyaniline nanocomposite. *Materials Research Innovations* **2013**, *17*, 112-116.
- (36) Menaka, C.; Manisankar, P.; Stalin, T. Preparation and characterization of poly(o-anisidine) with the influence of surfactants on stainless steel by electrochemical polymerization as a counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 7.
- (37) Takpire, S. R.; Waghuley, S. A. Synthesis of copolymer in PTh-co-PANi-Ti system for photovoltaic application. *Mater. Lett.* **2015**, *150*, 9-11.
- (38) Yang, P. Z.; Duan, J. L.; Liu, D. Y.; Tang, Q. W.; He, B. L. Multi-interfacial polyaniline-graphene/platinum counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **2015**, *173*, 331-337.
- (39) Tu, L. L.; Jia, C. Y.; Weng, X. L.; Deng, L. J.; Tang, W. Electrochromic Materials Based on Conducting Polymers. *Prog. Chem.* **2010**, *22*, 2053-2059.
- (40) Somerset, V. S.; Klink, M. J.; Sekota, M. M. C.; Baker, P. G. L.; Iwuoha, E. I. Polyaniline-mercaptobenzothiazole biosensor for organophosphate and carbamate pesticides. *Analytical Letters* **2006**, *39*, 1683-1698.

- (41) Cheng, J.; Lin, H.; Han, J.; Zhong, J. Zinc-polyaniline battery has positive electrode which is made of polyaniline/carbon composite material, and negative electrode which is made of zinc powder and copper-tin-nickel alloy composite material CN103545524-A, **2015**.
- (42) Cui, S.; Lu, Y.; Song, J.; Wang, J.; Ding, W.: Study on Zn-PANi Battery Characteristics used for Electric Vehicles. In *Applied Energy Technology, Pts 1 and 2*; Wang, A., Che, L. K., Dong, R., Zhao, G., Eds.; Advanced Materials Research, **2013**, Vol. 724-725; pp 1374-1378.
- (43) Ding, Y.; Kan, S.; Gu, J.; Kan, J. Studies on New Type Current Collectors for Polyaniline Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2014**, *9*, 6281-6293.
- (44) Ju, Q.; Shi, Y.; Kan, J. Performance study of magnesium-polyaniline rechargeable battery in 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate electrolyte. *Synth. Met.* **2013**, *178*, 27-33.
- (45) Xia, Y.; Zhu, D.; Si, S.; Li, D.; Wu, S. Nickel foam-supported polyaniline cathode prepared with electrophoresis for improvement of rechargeable Zn battery performance. *Journal of Power Sources* **2015**, *283*, 125-131.
- (46) Zhao, Y.; Si, S.; Liao, C. A single flow zinc//polyaniline suspension rechargeable battery. *Journal of Power Sources* **2013**, *241*, 449-453.
- (47) Alves, M. R. d. A.; Reis, R. N. C.; Oliveira, J. G. d.; Calado, H. D. R.; Donnici, C. L.; Matencio, T. Simultaneous quartz microbalance and mirage effect studies of poly(3-methoxythiophene) electrosynthesis and electrochemical characterisations. *Electrochim. Acta* **2013**, *105*, 347-352.
- (48) Greenham, N. C.; Friend, R. H. Semiconductor device physics of conjugated polymers. *Solid State Physics* **1996**, *49*, 1-149.
- (49) Burroughes, J. H.; Jones, C. A.; Friend, R. H. New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. *Nature* **1988**, *335*, 137-141.
- (50) Dong, N.; Zhong, M.; Fei, P.; Lei, Z.; Su, B. Magnetic and electrochemical properties of PANI-CoFe₂O₄ nanocomposites synthesized via a novel one-step solvothermal method. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *660*, 382-386.
- (51) Disponível em http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/724/741576/chapter_01.html Acesso em 8 de agosto de **2015**.
- (52) Disponível em <http://www.orgworld.de/> Acesso em 8 de agosto de **2015**.
- (53) Malliaras, G.; Friend, R. An organic electronics primer. *Physics Today* **2005**, *58*, 53-58.
- (54) Huang, R.; Cao, Y.; Qiu, H. Structural and electrical properties of Au films sputter-deposited on HCl-doped polyaniline substrates. *Thin Solid Films* **2015**, *583*, 158-162.
- (55) Sambasevam, K. P.; Mohamad, S.; Phang, S.-W. Effect of dopant concentration on polyaniline for hydrazine detection. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2015**, *33*, 24-31.

- (56) Disponível em <<http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/724/741576/chapter_28.html>> Acesso em 8 de agosto de **2015**.
- (57) Bhandari, S.; Khastgir, D. Synergistic Effect of Dopant Combination and Switchover in Formation Mechanism of Polyaniline Nanowire. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*.
- (58) Pandey, K.; Yadav, P.; Mukhopadhyay, I. Interplay between enhanced charge storage and charge transfer mechanism in Cu doped PANI: The role of surface morphology. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, *745*, 88-97.
- (59) Wang, X.; Wang, H.; Ge, T.; Yang, T.; Luo, S.; Jiao, K. Chemically Modified Graphene and Sulfonic Acid-Doped Polyaniline Nanofiber Composites: Preparation Routes, Characterization, and Comparison of Direct DNA Detection. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 9076-9084.
- (60) Xia, X.; Fan, D.; An, B.; Cai, Y.; Wei, Q. Electrochemical behavior of Keggin-type heteropolyanion doped composite of polyaniline and multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids* **2015**, *206*, 335-337.
- (61) Xu, H.; Wu, J.; Li, C.; Zhang, J.; Liu, J. Investigation of polyaniline films doped with Fe³⁺ as the electrode material for electrochemical supercapacitors. *Electrochim. Acta* **2015**, *165*, 14-21.
- (62) Xu, H.; Wu, J.-x.; Li, C.-l.; Zhang, J.-l.; Wang, X.- x. Investigation of polyaniline films doped with Co²⁺ as the electrode material for electrochemical supercapacitors. *Ionics* **2015**, *21*, 1163-1170.
- (63) Goding, J. A.; Gilmour, A. D.; Martens, P. J.; Poole-Warren, L. A.; Green, R. A. Small bioactive molecules as dual functional co-dopants for conducting polymers. *Journal of Materials Chemistry B* **2015**, *3*, 5058-5069.
- (64) Geniès, E. M.; Lapkowski, M. Spectroelectrochemical study of polyaniline versus potential in the equilibrium state. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, *220*, 67-82.
- (65) Faleiros, M. M. Fotoluminescência excitada no ultravioleta em polímeros conjugados. Universidade de São Paulo, **2007**.
- (66) Bredas, J. L.; Street, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research* **1985**, *18*, 309-315.
- (67) Epstein, A. J.; Macdiarmid, A. G. Novel concepts in electronic polymers - polyaniline and its derivatives. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia* **1991**, *51*, 217-234.
- (68) Fletcher, S. Contribution to the theory of conducting-polymer electrodes in electrolyte-solutions. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1993**, *89*, 311-320.
- (69) Gospodinova, N.; Dorey, S.; Ivanova, A.; Zhekova, H.; Tadjer, A. Evidence for generation of delocalized polarons in conducting polyaniline: A Raman scattering spectroscopy approach. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2007**, *12*, 251-271.

- (70) Inoue, M. B.; Nebesny, K. W.; Fernando, Q.; Inoue, M. X-ray photoelectron-spectroscopy of new soluble polyaniline perchlorates - evidence for the coexistence of polarons and bipolarons. *Journal of Materials Chemistry* **1991**, *1*, 213-216.
- (71) Khalil, H.; Levon, K. Shear-induced delocalization of polarons in polyaniline-surfactant complexes. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8180-8184.
- (72) Makaruk, H. Dirac description of energy-levels of polarons in polyaniline. *Modern Physics Letters B* **1995**, *9*, 543-551.
- (73) Mu, S. L.; Kan, J. Q.; Lu, J. T.; Lin, Z. Interconversion of polarons and bipolarons of polyaniline during the electrochemical polymerization of aniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *446*, 107-112.
- (74) Mattoso, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova* **1996**, *19*, 388-399.
- (75) Geniès, E.; Syed, A.; Tsintavis, C. Electrochemical Study Of Polyaniline In Aqueous And Organic Medium. Redox And Kinetic Properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1985**, *121*, 181-186.
- (76) Trigueiro, J. P. C.; Matencio, T.; Moraga, G. A.; Lopez, C. Princípio e utilização da técnica de efeito miragem de concentração. *Química Nova* **2006**, *29*, 1078-1085.
- (77) MacDiarmid, A. G.; Manohar, S. K.; Mattoso, L. H.: High molecular weight polyanilines and synthetic methods therefor. Google Patents, **1996**.
- (78) Leclerc, M.; Guay, J.; Dao, L. H. Synthesis and characterization of poly (alkylanilines). *Macromolecules* **1989**, *22*, 649-653.
- (79) Fungaro, D. Determinação voltamétrica de Cd e Pb usando eletrodo modificado com polianilina sulfonada. *Eclética Química* **2004**, *29*, 63-69.
- (80) Moya, L. M. Efeitos da radiação sobre propriedades eletroquímicas da polianilina. Dissertação de mestrado. Curitiba, UTFPR, **2006**.
- (81) MacDiarmid, A.; Chiang, J.; Richter, A.; Somasiri, N.; Epstein, A.; Alcaer, L. Conducting polymers. *Reidel, Dordrecht* **1987**, 105.
- (82) MacDiarmid, A. G.; Zhou, Y.; Feng, J. Oligomers and isomers: new horizons in polyanilines. *Synth. Met.* **1999**, *100*, 131-140.
- (83) Stejskal, J.; Gilbert, R. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 857-867.
- (84) Wei, Y.; Jang, G. W.; Chan, C. C.; Hsueh, K. F.; Hariharan, R.; Patel, S. A.; Whitecar, C. K. Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 7716-7721.
- (85) Disponível em <<<http://filosofiacienciaevida.uol.com.br/ESFI/Edicoes/39/artigo152459-4.asp>>> Acesso em 8 de agosto de **2015**.

- (86) Fracastorodecker, M.; Decker, F. The mirage effect under controlled current conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1989**, *266*, 215-225.
- (87) Roger, J. P.; Fournier, D.; Boccara, A. C.; Noufi, R.; Cahen, D. Optical characterization of polycrystalline CuInSe₂ films on scattering substrates by fourier transform photothermal deflection spectroscopy. *Thin Solid Films* **1985**, *128*, 11-20.
- (88) Vorotyntsev, M.; Lopez, C.; Vieil, E. On the interpretation of optical beam deflection data at excess of a background electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *368*, 155-163.
- (89) Matencio, T.; Vieil, E. Optical beam deflection study of ionic movements during the charge-transfer of polyaniline and poly(alkylanilines) in nh₄f-2.3hf medium *Synth. Met.* **1991**, *44*, 349-356.
- (90) Vieil, E.; Lopez, C. Quantitative discrimination of mass fluxes at electrochemical interfaces by optical beam deflection. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *466*, 218-233.
- (91) Jackson, W. B.; Amer, N. M.; Boccara, A. C.; Fournier, D. Photothermal deflection spectroscopy and detection. *Appl. Opt.* **1981**, *20*, 1333-1344.
- (92) Hillman, A. R.; Ryder, K. S.; Zaleski, C. J.; Ferreira, V.; Beasley, C. A.; Vieil, E. Application of the combined electrochemical quartz crystal microbalance and probe beam deflection technique in deep eutectic solvents. *Electrochim. Acta* **2014**, *135*, 42-51.
- (93) Nie, L.; Kuboda, M.; Inoue, T.; Wu, X. Effect of acid solutions on plants studied by the optical beam deflection method. *Journal of Environmental Sciences* **2013**, *25*, Supplement 1, S93-S96.
- (94) Giroto, E. M.; De Paoli, M.-A. Mass transport in intrinsically conducting polymers: importance, techniques and theoretical models. *Química nova* **1999**, *22*, 358-368.
- (95) Hillman, A. R. The EQCM: electrogravimetry with a light touch. *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 1647-1660.
- (96) Servagent, S.; Vieil, E. In-situ quartz microbalance study of the electrosynthesis of poly(3-methylthiophene). *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *280*, 227-232.
- (97) Varela, H.; Malta, M.; Torresi, R. M. Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. *Química Nova* **2000**, *23*, 664-679.
- (98) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.: *Electrochemical methods: fundamentals and applications*; John Wiley & Sons, New York, **1980**.
- (99) Brett, A. O.; Brett, C.; *Electroquímica, P. Métodos e Aplicações. Livraria Almedina, Coimbra* **1996**.
- (100) Disponível em <<<http://www.ifsc.usp.br/~ineo/>>> Acesso em 8 de agosto de **2015**.
- (101) Bianchi, R. F. Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos. Universidade de São Paulo, **2002**.

- (102) Lopez, C.; Viegas, M. F. M.; Bidan, G.; Vieil, E. Comparison of ion-exchange properties of polypyrrole with and without immobilized dopants by optical beam deflection. *Synth. Met.* **1994**, *63*, 73-78.
- (103) Oliveira, E. A.; Dos Santos, P. A. M.; Cescato, L.; Mendes, G. F.; Frejlich, J. Alinhamento Interferométrico de Sistemas Ópticos. *Rev. Fís. Apl. Inst.* **1985**, *1*, 1.
- (104) Elmansouri, A.; Outzourhit, A.; Lachkar, A.; Hadik, N.; Abouelaoualim, A.; Achour, M. E.; Oueriagli, A.; Ameziane, E. L. Influence of the counter ion on the properties of poly(o-toluidine) thin films and their Schottky diodes. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 292-297.
- (105) Disponível em <<<http://www.norecs.com/index.php?page=Manuals>>> Acesso em 8 de agosto de **2015**.
- (106) Kumar, D. Poly(o-toluidine) polymer as electrochromic material. *European Polymer Journal* **2001**, *37*, 1721-1725.
- (107) Bernard, M. C.; Goff, A. H. L.; Arkoub, H.; Saidani, B. Characterization of substituted polyaniline films using Raman spectroscopy - III. Study of a methoxylated polymer: POMA. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5030-5038.
- (108) Storrier, G. D.; Colbran, S. B.; Hibbert, D. B. Chemical and electrochemical syntheses, and characterization of poly(2,5-dimethoxyaniline) (PDMA): a novel, soluble, conducting polymer. *Synth. Met.* **1994**, *62*, 179-186.
- (109) Granqvist, C. Electrochromic devices. *Journal of the European Ceramic Society* **2005**, *25*, 2907-2912.
- (110) Mortimer, R. J. Electrochromic materials. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 147-156.
- (111) Matencio, T. Étude et modélisation du comportement rédox de la polyaniline et de polyanilines substituées par voltampérométrie, impédancemétrie et effet mirage. Université Joseph Fourier – Grenoble I, **1991**.
- (112) Heinze, J.; Dietrich, M. *In Tilte* **1991**; Trans Tech Publ.
- (113) Barbero, C.; Silber, J. J.; Sereno, L. Electrochemical properties of poly-ortho-aminophenol modified electrodes in aqueous acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *291*, 81-101.
- (114) Pavia, D.; Lampman, G.; Kriz, G.; Vyvyan, J.: *Introduction to Spectroscopy*; Cengage Learning, **2008**.
- (115) Tang, J.; Jing, X.; Wang, B.; Wang, F. Infrared spectra of soluble polyaniline. *Synth. Met.* **1988**, *24*, 231-238.
- (116) Matencio, T.; De Paoli, M. A.; Peres, R. C. D.; Torresi, R. M.; Cordoba de Torresi, S. I. Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate doped polypyrrole Part 1. Optical beam deflection studies. *Synth. Met.* **1995**, *72*, 59-64.
- (117) Alarifi, I. M.; Alharbi, A.; Khan, W. S.; Asmatulu, R. Carbonized electrospun polyacrylonitrile nanofibers as highly sensitive sensors in structural health monitoring of composite structures. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*.

- (118) Ahmed, S.; Abd-Elrhaman, M. Thermokinetic studies of poly (o-toluidine) doped with perchloric acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2007**, *91*, 195-202.
- (119) Patois, T.; Lakard, B.; Martin, N.; Fievet, P. Effect of various parameters on the conductivity of free standing electrosynthesized polypyrrole films. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 2180-2185.
- (120) Bruce, P. G.: *Solid state electrochemistry*; Cambridge University Press, **1997**, Vol. 5.
- (121) Atkins, P.; de Paula, J. Físico-Química, vol. 2. *GEN, Rio de Janeiro* **2008**.
- (122) Ball, D. W. Físico-Química – Vol. 2. *São Paulo: Pioneira Thomson Learning* **2005**.
- (123) Gonçalves, G. E. Condutividade alternada de polianilina embebida com nanopartículas de óxido de estanho e índio. **2013**.
- (124) Lévy, F.: *Physique et technologie des semiconducteurs*; PPUR presses polytechniques, **1995**, Vol. 18.
- (125) Maggio, S.; Oliveira, C. L.; Aguirre, M.; Zagal, J. Electrical properties of polyaniline films formed in acid with and without Cs⁺ ions in the electrolyte. *Journal of applied electrochemistry* **1994**, *24*, 1059-1065.
- (126) Mott, N. F.; Davis, E. A.: *Electronic processes in non-crystalline materials*; OUP Oxford, **2012**.
- (127) Davis, E.; Mott, N. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine* **1970**, *22*, 0903-0922.
- (128) Surwade, S. P.; Agnihotra, S. R.; Dua, V.; Manohar, S. K. Nitrogen dioxide vapor detection using poly-o-toluidine. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, *143*, 454-457.

APÊNDICE

Resumos das atividades e produções desenvolvidas durante o mestrado

A1. Artigo em fase de preparação para submissão

1. Caracterização eletroquímica de poli(*o*-toluidina) e estudo do seu comportamento elétrico sob influência da temperatura e do tipo de dopante (Item 4.6.).

A2. Resumos publicados em anais de congresso e simpósio

1. SILVA, P.M.; OLIVEIRA, J.G.; ALVES, M.R.A.; CALADO, H.D.R.; MATENCIO, T. Estudo simultâneo da dinâmica de deposição polimérica por Voltametria Cíclica (VC) e Microbalança de Cristal de Quartzo (MCQ) da Politoluidina. In: XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Poços de Caldas. Anais do XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2014.

2. SILVA, P.M.; FERNANDES, A.P.L.; CALADO, H.D.R.; MATENCIO, T. Estudo da influência da temperatura na condutividade elétrica de filmes de Politoluidina eletropolimerizados por Voltametria Cíclica (VC). II Simpósio Fluminense de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2014, Niterói.

A3. Trabalho de conclusão de curso - TCC

1. Gabriel Tadeu Jacintho. Estudo, síntese e aplicações de polímeros intrinsecamente condutores em optoeletrônica utilizando a técnica de deposição eletroquímica Voltametria Cíclica. 2014/2015. Cargo: Estagiário do curso de Técnico em Química. Realizado no Laboratório de Eletroquímica Avançada Prof. Dr. Jean Michel Pernaut – LEQA-JeMPE – DQ/UFMG. (Co-orientadora).