

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

Desenvolvimento de blendas e sensores utilizando
polímeros condutores eletrônicos e iônicos

Doutorando: Andrelson Wellington Rinaldi

Orientador: Prof. Dr. Emerson Marcelo Giroto

Maringá, dezembro 2005.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Índice Analítico

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL	10
1.1. – <i>Polímeros Condutores</i>	10
1.1.1 – Polímeros Intrinsecamente Condutores Eletrônicos (PICE)	11
1.1.1.1. - Mecanismos de Condução.....	15
1.1.1.2 – Relação entre Estrutura e Propriedades	22
1.1.2. - Polímeros Intrinsecamente Condutores Iônicos (PICI).....	23
1.1.2.1. – Propriedades dos Eletrólitos Poliméricos.....	25
1.1.2.2. – Classificação dos Polieletrólitos	27
1.1.2.3. – Condutividade Iônica.....	29
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS GERAIS	33
CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS UTILIZADAS NO DESENVOLVIMENTO DESTE TRABALHO	35
CAPÍTULO 4 – BLENIDAS	60
4.1. – <i>Blendas Poliméricas</i>	60
4.1.1. – Blendas Poliméricas Conductoras	60
4.2. – <i>Blendas Poliméricas Obtidas Através de Mistura Simples</i>	61
4.2.1. – <i>Objetivos</i>	67
4.2.2. – <i>Experimental</i>	67
4.2.2.1. – <i>Metodologia Empregada na Caracterização dos Materiais</i>	70
4.2.3. – <i>Resultados e Discussão</i>	70
4.2.4. – <i>Conclusão</i>	87
4.3. – <i>Blendas Poliméricas Obtidas Através de Fotopolimerização</i>	87
4.3.1. – <i>Um Pouco Mais Sobre Polipirrol</i>	89
4.3.1.1. – <i>Síntese e Mecanismo de Síntese</i>	89
4.3.2. – <i>Objetivos</i>	96
4.3.3. – <i>Experimental</i>	96
4.3.3.1. – <i>Metodologia Empregada na Caracterização dos Materiais</i>	98
4.3.4. – <i>Resultados e Discussão</i>	99
4.3.5. – <i>Conclusão</i>	124

CAPÍTULO 5 – SENSORES.....	126
5.1. – Sensores de Polímeros Condutores.....	126
5.1.1. – Desenvolvimento Sensores	128
5.1.2. – Sensores de Umidade	130
5.2 – Objetivos.....	132
5.3 – Experimental.....	132
5.3.1 – Solventes	135
5.3.2 – Metodologia Empregada na Caracterização dos Materiais.....	137
5.4 – Resultados e Discussão	137
5.5 – Conclusão.....	160
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO GERAL.....	161
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163

Índice de Abreviaturas

σ	<i>Sigma representa condutividade</i>
BC	<i>Banda de Condução</i>
BV	<i>Banda de Valência</i>
DBB	<i>1,4-dibromobutano</i>
DMAc	<i>N,N-Dimetilacetamida</i>
e.g.	<i>do latim "exemplia gratid " = por exemplo</i>
E^0	<i>Potencial Redox</i>
E_g	<i>Energia de Gap</i>
ESC	<i>Eletrodo Saturado de Calomelano</i>
FTO	<i>Óxido de estanho dopado com fluor</i>
gap	<i>Região de Energia Compressa Entre o Topo da BV e o Fundo da BC</i>
HOMO	<i>Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia</i>
ITO	<i>Óxido de estanho dopado com índio</i>
$LiClO_4$	<i>Perclorato de Lítio</i>
LUMO	<i>Orbital Molecular Desocupado de menor Energia</i>
P4VP	<i>Poli(4-vinilpiridina)</i>
Pani	<i>Polianilina. Polianilina</i>
PEI	<i>Poli(etileno imina)</i>
PEO	<i>Poli (óxido de etileno). Poli(óxido de etileno)</i>
PICe	<i>Polímeros Intrinsecamente Condutores Eletrônicos</i>
PPO	<i>Poli(óxido de propileno)</i>
Ppy	<i>Polipirrol</i>
RMN	<i>Ressonância Magnética Nuclear</i>
S	<i>Simens</i>
T_g	<i>Transição Vítreá</i>
V	<i>Volts</i>
vs.	<i>versus</i>

Índice de Figuras - Capítulo 1

<i>Figura 1.1 - Segmento estrutural da cadeia polimérica de alguns polímeros condutores (forma neutra) e suas respectivas condutividades eletrônicas (valores aproximados).</i>	<i>13</i>
<i>Figura 1.2 – Representação dos sólitons do poliacetileno: a) positivo, b) neutro, c) negativo.</i>	<i>16</i>
<i>Figura 1.3 – Representação do segmento estrutural do polipirrol; (a) neutro; (b) formação do pólaron e (c) formação do bipólaron.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 1.4 – Representação esquemática do transporte macroscópico de carga, onde temos (AB) = condução intracadeias, (BC) = condução intercadeias e (CD) = condução interfibras.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 1.5 – Esquema da evolução da estrutura de bandas.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 1.6 – Material reticulado formando polieletrólito</i>	<i>27</i>
<i>Figura 1.7 - Esquema do mecanismo de transporte iônico em um eletrólito polimérico baseado em poli(óxido de etileno) com sais de lítio.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 1.8 - Representação esquemática do transporte iônico em um eletrólito polimérico de acordo com o conceito de volume livre^[57].</i>	<i>32</i>

Índice de Figuras - Capítulo 3

<i>Figura 3.1 - Visualização do efeito do espalhamento Raman sobre uma amostra.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 3.2 – Espectro eletromagnético.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 3.3 – Representa um esquema dos componentes, elétrica e magnética para luz.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 3.4 - Ilustração da parte principal (forno e termobalança) de um aparelho de TGA.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 3.5 - Esquema simples de uma curva de TG, de uma amostra de PEO puro, termograma obtido com taxa de aquecimento de $10^{\circ} \text{min}^{-1}$, e fluxo de N_2 de $20,0 \text{ ml min}^{-1}$.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 3.6 - Ilustração do processo de fotoionização de um elétron.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 3.7 - Arranjo para o método de quatro pontas.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 3.8 - Diagrama de impedância no plano complexo com indicação dos elementos resistivos do sistema que podem ser obtidos diretamente.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 3.9 – Diagrama de impedância proposto para processos cinéticos que possuem constantes de tempo distintas num eletrodo modificado</i>	<i>56</i>

Índice de Figuras - Capítulo 4

<i>Figura 4.1 – Representação da unidade repetitiva do poli(cloreto de vinila) (PVC)</i>	<i>63</i>
--	-----------

<i>Figura 4.2 – Unidade repetitiva do poli(óxido de etileno) (PEO).</i>	64
<i>Figura 4.3 – Apresenta as unidades repetitivas dos materiais; (A) poli(estireno sulfonato) dopante. (B) poli(3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT), e o conjunto completo com as interações representa o polímero formado PEDOT-PSS.</i>	66
<i>Figura 4.4 – Condutividade elétrica medida pelo método de EIE, nas blendas binárias (PEO/PEDOT-PSS e PVC/PEDOT-PSS) em função da quantidade de PEDOT-PSS existente.</i>	71
<i>Figura 4.5 – Condutividade elétrica medida pelo método 4 pontas, nas blendas binárias (PEO/PEDOT-PSS e PVC/PEDOT-PSS) em função da quantidade de PEDOT-PSS existente.</i>	73
<i>Figura 4.6 – Condutividade medida pelo método de EIE variando-se o potencial aplicado nas blendas ternárias (PEO/PVC/PEDOT-PSS), mantendo constante a proporção de PEDOT-PSS (60%) e variando as proporções de PEO e PVC.</i>	74
<i>Figura 4.7 – Condutividade medida pelo método de EIE nas blendas ternárias (PEO/PVC/PEDOT-PSS), mantendo constante a proporção de PEDOT-PSS (60%) e variando as proporções de PEO e PVC.</i>	75
<i>Figura 4.8 - Espectros Raman das blendas; Bl - 1, Bl - 3 e Bl - 5, onde variam as razões entre PEO/PVC com concentração constante de PEDOT-PSS.</i>	76
<i>Figura 4.9 – Fotografia da blenda binária contendo 20 % PEDOT-PSS e 80 % PEO, com três regiões distintas demarcadas sendo; (1 - centro de uma esferulita, 2 - interface entre três esferulitas e 3 - interface entre duas esferulitas).</i>	77
<i>Figura 4.10 – Espectros Raman em três regiões distintas da mesma amostra (demarcadas na Figura 4.9), amostra contendo 80 % PEO e 20%PEDOT-PSS, centro de uma esferulita, ponto triplo entre três esferulitas e interface entre duas esferulitas.</i>	78
<i>Figura 4.11 – Espectros Raman da blenda (Bl – 3) constituída de 20 % PEO, 20 % PVC e 60 % PEDOT-PSS, e dos polímeros puros PVC e PEO.</i>	79
<i>Figura 4.12 – Espectros de FTIR para as amostras de PVC puro, PEO puro, PEDOT-PSS puro, e para as blendas (Bl - 1 contendo 60 % PEDOT-PSS, 8 % PEO e 32 % PVC), (Bl - 5 contendo 60 % PEDOT-PSS, 32 % PEO e 8 % PVC) e (Bl - 6 contendo 50 % PEO e 50 % PVC).</i>	82
<i>Figura 4.13 - Termogramas dos materiais, PEO, PVC e PEDOT-PSS puros, além das curvas apresentadas pelas blendas (Bl - 1), (Bl - 3), (Bl - 5) e (Bl - 6).</i>	83
<i>Figura 4.14 - Deconvoluções da curva de perda de massa (TGA) para PEDOT-PSS puro.</i>	85
<i>Figura 4. 15 – Deconvoluções das curvas de TGA, dos materiais: PVC puro, PEO puro, Blenda 1, Blenda 3, Blenda 5 e Blenda 6.</i>	86
<i>Figura 4.16 – Representação da oxidação do pirrol e formação do radical pirrolônio.</i>	91
<i>Figura 4.17 - Formação do dímero dipirrol por adição-eliminação radicalar.</i>	92
<i>Figura 4.18 – Representação da propagação da reação de polimerização do pirrol.</i>	92
<i>Figura 4.19 – Superoxidação de um oligômero pirrólico por hidroxilação em carbono β.</i>	93
<i>Figura 4.20 – Estruturas de ressonância do polipirrol: (a) Forma pirrólica; (B) Forma quinóide.</i>	93
<i>Figura 4.21 – Dimensões estimadas do polipirrol.</i>	94
<i>Figura 4.22 – (a) Estrutura de um pólaron, (b) estrutura de um bipólaron, no polipirrol.</i>	95
<i>Figura 4.23 - Unidade repetitiva do polipirrol (PPi), e algumas características.</i>	97
<i>Figura 4.24 – Representação estrutural do ferroceno, com o peso molecular.</i>	97

<i>Figura 4.25 – Espectros de absorção da solução contendo PVC/Py/FeCp₂, em THF com variação do tempo de exposição do material à irradiação UV (254 nm).....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 4.26 – Resultado da exposição do filme de PVC/Py/FeCp₂, a irradiação UV (254 nm), durante 60 mim.</i>	<i>101</i>
<i>Figura 4.27 – Voltamograma cíclico dos filmes de PVC/PPi/FeCp₂, preparados por casting. Curva em preto material que não recebeu irradiação, curva em verde material exposto a irradiação, por um período de 3 hs. Solução eletrolítica KCl 0,100 M, velocidade de varredura de 8 mv s⁻¹.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 4.28 – apresenta os voltamogramas cíclicos das amostras de PVC/PPi preparados por casting. Curva em azul material sem a presença de FeCp₂, curva em verde material contendo FeCp₂, as duas amostras foram expostas à irradiação por um período de 3 hs. Solução eletrolítica KCl 0,100 M, velocidade de varredura de 8 mv s⁻¹.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 4.29 – Espectros de FTIR dos filmes de PVC puro irradiado durante 150 min, curva (a) e do filme de PVC puro que não recebeu irradiação curva (b).....</i>	<i>105</i>
<i>Figura 4.30 - Apresenta os espectros de FTIR para as amostras; (a) PVC puro, (b) polipirrol puro, (c) blenda composta de PVC/PPi fotopolimerizado.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 4.31 – Análises termogravimétricas das amostras de (a) PVC puro, (b) PPi puro e (C) blenda composta por PVC/PPi fotopolimerizado.</i>	<i>108</i>
<i>Figura 4.32 – Difratoograma de raio-X dos filmes de PVC puro e da blenda PVC/PPi fotopolimerizada.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 4.33 – Difratoograma de raio-X dos filmes de; PPi/PVC não irradiado curva em vermelho, e PPi/PVC irradiado curva em preto.</i>	<i>111</i>
<i>Figura 4.34 – Espectros XPS dos materiais; PPi puro (A), filme de PVC puro (B), filme de PPi/PVC irradiado por 180 min (C) e filme de PPi/PVC sem irradiar (D).....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 4.35 – Deconvoluções para o pico de carbono (C 1s) do filme de PVC puro.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 4.36 – Deconvoluções do espectro de carbono (C 1s) para o PPi puro.</i>	<i>115</i>
<i>Figura 4.37 – Deconvoluções do pico de C 1s da blenda PPi/PVC, que não foi exposta a irradiação UV.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 4.38 - Deconvoluções do pico de C 1s da blenda PPi/PVC, filme exposto a irradiação UV durante 180 min.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 4.39 – Fotomicrografia de superfície da blenda contendo Py/PVC, material que não recebeu irradiação. Ampliação de 1.000 x, potencial de trabalho 10,0 kV.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 4.40 – Fotomicrografia de criofratura da blenda contendo Py/PVC, material que não recebeu irradiação. Ampliação de 2.200 x, potencial de trabalho 10,0 kV.....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 4.41 – Fotomicrografia de superfície da blenda contendo PPi/PVC, material que recebeu irradiação durante um período de 180 min. Ampliação de 1.500 x, potencial de trabalho 10,0 kV.</i>	<i>121</i>
<i>Figura 4.42 – Ampliação de 2.300 x de uma região da Figura 4.16. Fotomicrografia de superfície da blenda contendo PPi/PVC, material que recebeu irradiação durante um período de 180 min, potencial de trabalho 10,0 kV.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 4.43 - Fotomicrografia de criofratura da blenda contendo PPi/PVC, material que recebeu irradiação UV por um período de 180 min. Ampliação de 1700 x, potencial de trabalho 10,0 kV.</i>	<i>123</i>

Índice de Figuras - Capítulo 5

<i>Figura 5.1 – Fotografia do sensor utilizado para fazer as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.</i>	<i>135</i>
<i>Figura 5.2 – Espectro de impedância obtido para o sensor Z155 em THF contendo 20.000 ppm de água. Medida realizada entre 1 Hz e 1 MHz e potencial de 1 V.</i>	<i>139</i>
<i>Figura 5.3 – Resultados de EIE obtidos a uma frequência de 1995,3 Hz, para o substrato puro sem a presença do polímero (curva pontilhada) e para o material sensitivo (substrato preparado para uso, curva sólida).</i>	<i>140</i>
<i>Figura 5.4 – Apresenta os resultados para o sensor Z155, em tetrahidrofurano, em dois diferentes valores de amplitude, 1 V curva em vermelho e 100 mV curva em preto.</i>	<i>141</i>
<i>Figura 5.5 – Dependência da condutividade com a quantidade de água presente no ciclohexano para os sensores Z139, Z152 e Z155.</i>	<i>142</i>
<i>Figura 5.6 – Dependência da capacitância com a quantidade de água presente no ciclohexano, para os sensores Z139, Z152 e Z155.</i>	<i>143</i>
<i>Figura 5.7 - Dependência da capacitância com a quantidade de água presente no tolueno, para os sensores Z139, Z152 e Z155.</i>	<i>144</i>
<i>Figura 5.8 - Dependência da condutividade com a concentração de água presentes nas amostras de tolueno, resposta obtida com o sensor Z155.</i>	<i>145</i>
<i>Figura 5.9 – Curva obtida para o sensor Z155, em acetato de etila, curva em vermelho apresenta a variação de condutância e a curva em preto apresenta a capacitância.</i>	<i>146</i>
<i>Figura 5.10 – Onset da condutividade e capacitância para o sensor Z155 em acetato de etila, observado em baixas concentrações de água no meio.</i>	<i>147</i>
<i>Figura 5.11 – Representa as respostas das variações de condutividade dependente das concentrações de água nos solventes, valores obtidos com os sensores; Z139 curva em azul; Z152 curva em preto e Z155 curva em vermelho.</i>	<i>148</i>
<i>Figura 5.12 – Medidas de condutividades realizadas em THF utilizando o sensor Z152.</i>	<i>148</i>
<i>Figura 5.13 – Dependência da condutividade com a concentração de água para os sensores Z139, Z152 e Z155, solvente utilizado gasolina comum de procedência comercial.</i>	<i>149</i>
<i>Figura 5.14 – Condutividade normalizada em função da concentração de água nos diversos solventes, sensor Z152, (quadrados CH), (triângulos para baixo Tol), (triângulos para cima EE) e (bolinhas acetato de etila).</i>	<i>150</i>
<i>Figura 5.15 – Capacitância normalizada em função da concentração de água nos diversos solventes, sensor Z152, (quadrados CH), (triângulos para baixo Tol), (triângulos para cima EE) e (bolinhas acetato de etila).</i>	<i>151</i>
<i>Figura 5.16 - Sensibilidade do sensor Z155 em função da constante dielétrica do solvente. A sensibilidade é expressa em função da concentração pela condutância normalizada em 10^{-5}. (Comparado com a Fig. 5.15) solvente saturado com água. Para o THF a sensibilidade foi expressa na intercessão crescente da curva de condutividade. (Fig. 5.12).</i>	<i>152</i>
<i>Figura 5.17 - Valores de capacidade medidos a baixas concentrações de água em função da constante dielétrica dos solventes, valores obtidos com o sensor Z155.</i>	<i>153</i>
<i>Figura 5.18 - Concentração de água na qual a condutividade de $\Sigma = 10^{-5}$ S foi atingida, com o sensor Z155, em função da constante dielétrica do solvente.</i>	<i>156</i>

Figura 5.19 - Apresenta a condutividade em função da concentração de água em AE para os sensores Z139, triângulos, Z152, quadrados e Z155, círculos. 158

Figura 5.20 - Condutividade em função do RH% em ar para os três sensores. Z139 triângulos, Z152 quadrados e Z155 círculos. 158

Índice de Tabela - Capítulo 1

<i>Tabela 1.1 – Algumas aplicações de polímeros condutores, e fenômenos que ocorre para tal aplicação^[12].</i>	14
---	----

Índice de Tabelas - Capítulo 3

<i>Tabela 3.1 – Valores aproximados em comprimento de onda, frequência e energia para as regiões selecionadas do espectro eletromagnético (Figura 3.2)</i>	38
<i>Tabela 3.2 – apresenta os valores referentes à região do espectro eletromagnético da região do visível, com os respectivos comprimentos de onda (λ), cor absorvida e com observada.</i>	40
<i>Tabela 3.3 - Fator de correção C_3.</i>	53

Índice de Tabelas - Capítulo 4

<i>Tabela 4.1 - Proporção polimérica existente nas blendas PEO/PEDOT-PSS</i>	68
<i>Tabela 4.2 - Proporção polimérica existente nas blendas PVC/PEDOT-PSS</i>	69
<i>Tabela 4.3 - Proporção polimérica utilizada na preparação das blendas, PEO/PVC/PEDOT-PSS.</i>	69
<i>Tabela 4.4 – Apresenta algumas das atribuições características dos sinais de Raman para o PEO.</i>	80
<i>Tabela 4.5 – Apresenta algumas das atribuições características dos sinais de Raman para o PVC</i>	81
<i>Tabela 4.6 – Apresenta algumas das atribuições características dos sinais de Raman para o PEDOT-PSS.</i>	81
<i>Tabela 4.7 – Concentração atômica percentual dos elementos da superfície dos filmes; i – PPI/PVC não irradiado e ii – PPI/PVC exposto à irradiação UV durante 180 min.</i>	113

Índice de Tabelas - Capítulo 5

<i>Tabela 5.1 - Propriedades físicas dos sensores descritas neste projeto.</i>	129
<i>Tabela 5.2 – Apresenta as concentrações de água em (ppm) existente nos solventes, utilizados nas medidas realizadas com os sensores.</i>	136
<i>Tabela 5.3 – Constante dielétrica, concentração onde ocorre a saturação do solvente com água (ppm), valores máximos de condutividade e capacitância alcançados</i>	137

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL

1.1. – Polímeros Condutores

Os polímeros são caracterizados pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos, conhecidos como unidades constitucionais ou monômeros^[1]. A repetição pode atingir grandes valores e, estas macromoléculas ganham características próprias, gerais, muito mais dominantes que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupamentos funcionais presentes. Estas propriedades decorrem de interações envolvendo segmentos da mesma macromolécula ou de outras; sendo que a forma e o comprimento das ramificações presentes na cadeia macromolecular têm papel importante^[1,2].

A utilização dos materiais poliméricos está ligada às suas propriedades mecânicas, que por sua vez, dependem da constituição química, massa molar, grau de ligações intermoleculares e cristalinidade. O uso dos polímeros pode ser limitado, como ocorre em algumas aplicações nas quais as características de superfície têm papel preponderante, tais como, a adesão, resistência elétrica, molhabilidade, permeabilidade, adsorção de pigmentos, etc.^[3,4].

Um histórico sobre a tecnologia de polímeros evidencia, indubitavelmente, que uma das propriedades mais importantes destes materiais sintéticos é a capacidade de comportarem-se como excelentes isolantes elétricos tanto para altas correntes ou voltagens. Por esta razão, sua contribuição à disseminação em equipamentos elétricos, em todos os tipos de ambiente, foi muito grande. Nos últimos anos uma nova área de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, cuja importância esta relacionada à possibilidade de conduzir corrente elétrica. Essa nova área de polímeros condutores de corrente elétrica pode ser dividida em duas classes:

- i)* polímeros intrinsecamente condutores (eletrônicos ou iônicos);
- ii)* polímeros extrinsecamente condutores (eletrônicos ou iônicos)^[5].

Por se tratar de assunto presente nesta Tese, descreveremos com mais detalhes apenas as classes “polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos” e “polímeros intrinsecamente condutores iônicos”.

1.1.1 – Polímeros Intrinsecamente Condutores Eletrônicos (PICE)

Os materiais poliméricos, principalmente os termoplásticos, tinham suas aplicações na área elétrica e eletrônica como materiais que se apresentavam como excelentes isolantes elétricos devido à sua elevada resistividade elétrica combinada com a sua facilidade de processamento. Este conceito começou a mudar a partir da década de 70, do século XX, com a descoberta da ferroeletricidade intrínseca nos poli(fluoretos de vinilideno) e suas elevadas atividades piezo- e piroelétricas^[6]. A partir de então ficaram consolidadas as aplicações de materiais poliméricos em dispositivos eletroacústicos^[7]. Porém, uma grande revolução no estudo desses materiais ocorreu em 1977 quando,

acidentalmente H. Shirakawa e um de seus alunos produziram filmes de poliacetileno que apresentavam um brilho metálico, com características bem diferentes das até então conhecidas^[8]. Esse fato chamou a atenção de A. G. MacDiarmid que, juntamente com H. Shirakawa e A. J. Heeger estudaram diversas propriedades desse “novo polímero”. Verificaram que o tratamento do poliacetileno com ácidos ou bases de Lewis aumentava sua condutividade em até dez ordens de grandeza^[8,9]. Esse fato despertou grande interesse por parte de um número significativo de grupos de pesquisa criando a área de polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos (PICE). Graças a esta descoberta, os pesquisadores H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. G. Heeger foram agraciados com o prêmio Nobel de Química em 2000. De uma maneira geral, estes polímeros são constituídos por anéis aromáticos ou por cadeias lineares contendo seqüência de ligações duplas (C=C) conjugadas^[10]. Cada ligação dupla contém uma ligação “sigma” (σ) que forma uma ligação química forte. Por outro lado, esta mesma ligação dupla contém uma ligação “pi” (π) menos localizada e, por isso, mais fraca. Entretanto, não basta que o polímero tenha ligações duplas conjugadas. Para que ele se torne um condutor elétrico, essa dupla ligação deve ser perturbada, tanto por meio da remoção de seus elétrons (oxidação) como por meio da inserção de elétrons (redução); ou seja, passam de isolantes a condutores através de um processo de óxido-redução, também chamado de “dopagem”^[11,12], em analogia à dopagem de semicondutores inorgânicos. A condutividade eletrônica de um PICE pode atingir diferentes valores, dependendo do material e do seu nível de dopagem.

A Figura 1.1 apresenta o segmento da estrutura (na forma neutra) de alguns dos polímeros capazes de conduzir corrente elétrica mais comuns e suas respectivas condutividades eletrônicas no estado altamente dopado^[13].

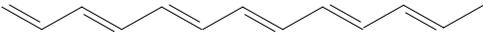
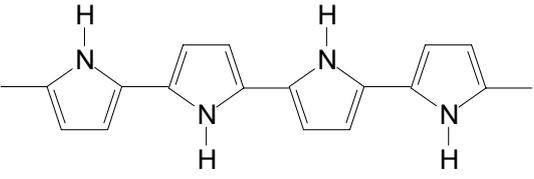
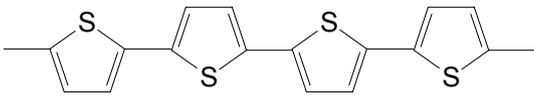
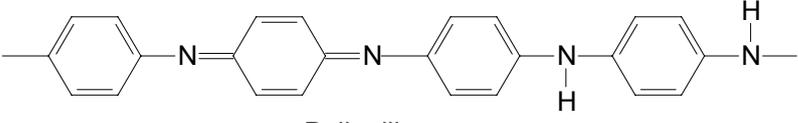
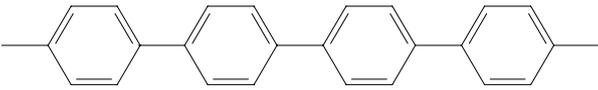
Polímero Intrinsecamente Condutor	Condutividade ($S\text{ cm}^{-1}$)
 Poli(trans-acetileno)	10^5
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Polianilina	10 - 100
 Poli(p- fenileno)	500

Figura 1.1 - Segmento estrutural da cadeia polimérica de alguns polímeros condutores (forma neutra) e suas respectivas condutividades eletrônicas (valores aproximados).

O grande interesse nos estudos dos materiais poliméricos condutores deriva das suas diversas aplicações potenciais. As mais relevantes destacam-se como aplicações em baterias, sensores ópticos, sensores condutimétricos, sensores piezelétricos, dispositivos electrocrômicos, janelas inteligentes, capacitores, células fotoeletroquímicas, diodos emissores de luz, células emissoras de luz, agentes para dissipação de eletricidade estática, blindagem contra radiação eletromagnética, músculos artificiais, entre outras. Apesar da

vasta lista de aplicações e dos estudos dedicados em compreender as suas propriedades, os polímeros condutores ainda não são largamente explorados comercialmente e poucos são os exemplos de sua utilização comercial. Dentre estes podemos citar a produção de polianilina (Pani) e algumas outras blendas pela Neste Chemicals (Finlândia), Allied Chemicals (Estados Unidos) e Zipperling & Kessler (Alemanha). Outros exemplos onde os polímeros condutores podem ser aplicados estão demonstrados na Tabela 1.1.

Além da condutividade elétrica, os polímeros condutores apresentam outros aspectos interessantes do ponto de vista comercial, sendo um deles a variação cromática provocada pela variação do seu estado de oxidação. Por outro lado, o caráter semicondutor destes materiais faz com que apresentem também interessantes propriedades fotoeletroquímicas. As propriedades eletroquímicas que permitem estas utilizações são decorrentes da possibilidade de variação rápida e reversível do estado de oxidação e, portanto, do caráter isolante e condutor destes materiais. Este processo de transição requer que contra íons sejam incorporados (transição isolante-condutor) e subseqüentemente expelidos (transição condutor-isolante) do filme polimérico.

Até alguns anos atrás estes materiais não apresentavam boas propriedades mecânicas e térmicas que possibilitassem a sua utilização como polímeros puros. Porém, a combinação com outros polímeros, para a formação de novos materiais, denominados blendas poliméricas condutoras contornaram este problema industrial. Deste modo, podemos destacar que os PICe representam hoje uma classe de materiais que podem ser processados e moldados.

Apesar da vasta lista de possibilidades de aplicações e dos estudos que vêm sendo desenvolvidos para melhor compreender suas propriedades, muito trabalho ainda pode ser feito.

Tabela 1.1 – Algumas aplicações de polímeros condutores, e fenômenos que ocorre para tal aplicação^[12].

Aplicação	Fenômeno	Utilização
------------------	-----------------	-------------------

Eletrodos	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores.
Dispositivos electrocrômicos	Variação de cor com aplicação de potencial	Janelas inteligentes
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica
LEDs	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Protetor antiestático	Eliminação de carga estática	microeletrônica
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão	tintas
Células solares	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia
Blindagem eletromagnética	Absorção de radiação (diminui interferências nos equipamentos eletrônicos)	Marinha, aeronáutica e telecomunicações.

1.1.1.1. - Mecanismos de Condução

Segundo Brédas e cols.^[14,15], a condutividade em polímeros condutores pode ser explicada fazendo-se uma analogia com os semicondutores inorgânicos, ou seja, pelo *Modelo de Bandas*. Assim, o grupo de n estados energéticos ocupados de mais alta energia é a Banda de Valência (BV) e o grupo de n estados energéticos desocupados de mais baixa energia é a Banda de Condução (BC). Tais bandas são, de certo modo, equivalentes aos orbitais HOMO e LUMO das moléculas, respectivamente. A diferença de energia entre as duas bandas é uma região proibida chamada de *gap*, cuja faixa de energia é chamada de E_g ^[16].

Como já foi dito, também por analogia aos semicondutores inorgânicos, o processo pelo qual um polímero passa do estado isolante para o condutor é chamado de “dopagem”. Porém, em polímeros, a quantidade de dopante é muito maior e há uma reação de oxi-redução. Na dopagem, ocorre a formação de cargas

que são contra-balanceadas por íons do dopante. No caso da condutividade se dar pela movimentação dos elétrons na banda de condução o polímero é dopado do tipo-*n*. De maneira inversa, se os portadores majoritários de cargas forem as vacâncias (buracos), estas serão contra-balanceadas pela entrada de ânions e a condução se dará pela movimentação das vacâncias na banda de valência, sendo o polímero denominado de dopado do tipo-*p*.

Em 1979, Su e cols.^[17] propuseram um modelo para a condutividade do poliacetileno que está baseado na formação de defeitos nas cadeias, os quais levam à formação de níveis permitidos de energia dentro do *gap*. Tais defeitos, chamados *sólitons*, nada mais são do que cargas deslocalizadas na cadeia. Por oxidação ou redução, pode-se produzir sólítions iônicos e constatar que a condução de elétrons envolve somente bandas totalmente preenchidas no estado fundamental. Na Figura 1.2 podemos observar a representação dos sólítions para o poliacetileno.

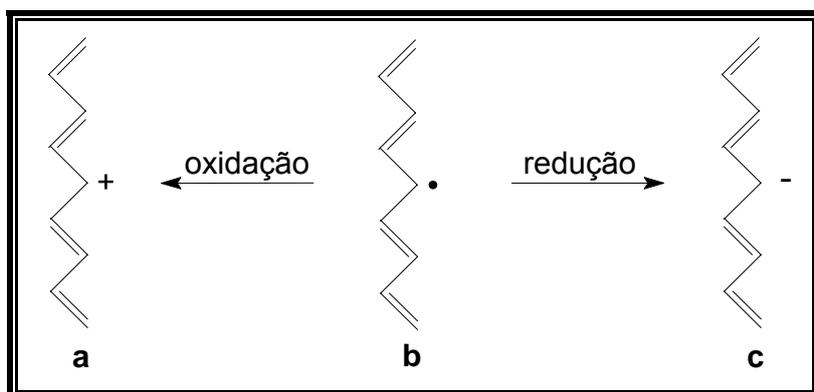


Figura 1.2 – Representação dos sólítions do poliacetileno: a) positivo, b) neutro, c) negativo.

Para outros polímeros, como o polipirrol (PPI), polianilina (Pani), politiofeno e outros polímeros derivados de seus monômeros, verificou-se que a condução não podia ser explicada pela formação de sólítions. Isto ocorre porque nestes materiais, as formas de ressonância não possuem a mesma energia^[12]. O modelo teórico mais empregado para explicar a condução elétrica nestes polímeros é o modelo do *pólaron/bipólaron*, que pode ser descrito da seguinte forma: quando um elétron é removido da cadeia, a localização da carga positiva é favorecida se o

ganho de energia de estabilização for maior que a energia de distorção da cadeia polimérica. Neste caso, é formado um cátion radical com $\text{spin} = \frac{1}{2}$, chamado de *pólaron*. Se um segundo elétron é removido da cadeia, existirão duas possibilidades: (i) que a situação ocorra em outro ponto da cadeia, formando outro *pólaron* ou; (ii) que o segundo elétron seja removido do *pólaron* já existente, formando um dicátion chamado de *bipólaron*. Para esta segunda situação ocorrer, o ganho de energia na formação do *bipólaron* deve ser maior que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal. Segundo a literatura^[18], os *polarons* são mais facilmente ionizados que a cadeia polimérica. Sendo assim, em altos graus de dopagem, há formação preferencial de *bipolarons* e para baixos graus de dopagem há formação de *polarons*. Idealmente, assume-se a formação de múltiplos estados diiônicos termodinamicamente estáveis (*bipolarons*) durante os processos de oxidação, associados com distorções geométricas locais das cadeias. Cálculos teóricos e resultados espectroscópicos sugerem que essa estabilização envolve a formação de estruturas semelhantes à quinóides que se iniciam no estado monoiônico, mas aumentam consideravelmente no estado diiônico *bipólaron*. Além disso, assume-se que o estado *bipólaron* localmente distorcido compreende somente quatro ou cinco unidades monoméricas de um segmento polimérico e que o ganho de energia, em comparação a dois estados *pólaron*, é de 0,4 eV. Em termos de energia redox isso significa que o potencial redox E^0 para a formação do *bipólaron* pode ser menor que o potencial redox E^0 para a formação do *pólaron*.

A Figura 1.3 apresenta um esquema geral para o PPI; (a) estado neutro, (b) formação do *pólaron*, (c) formação do *bipólaron*.

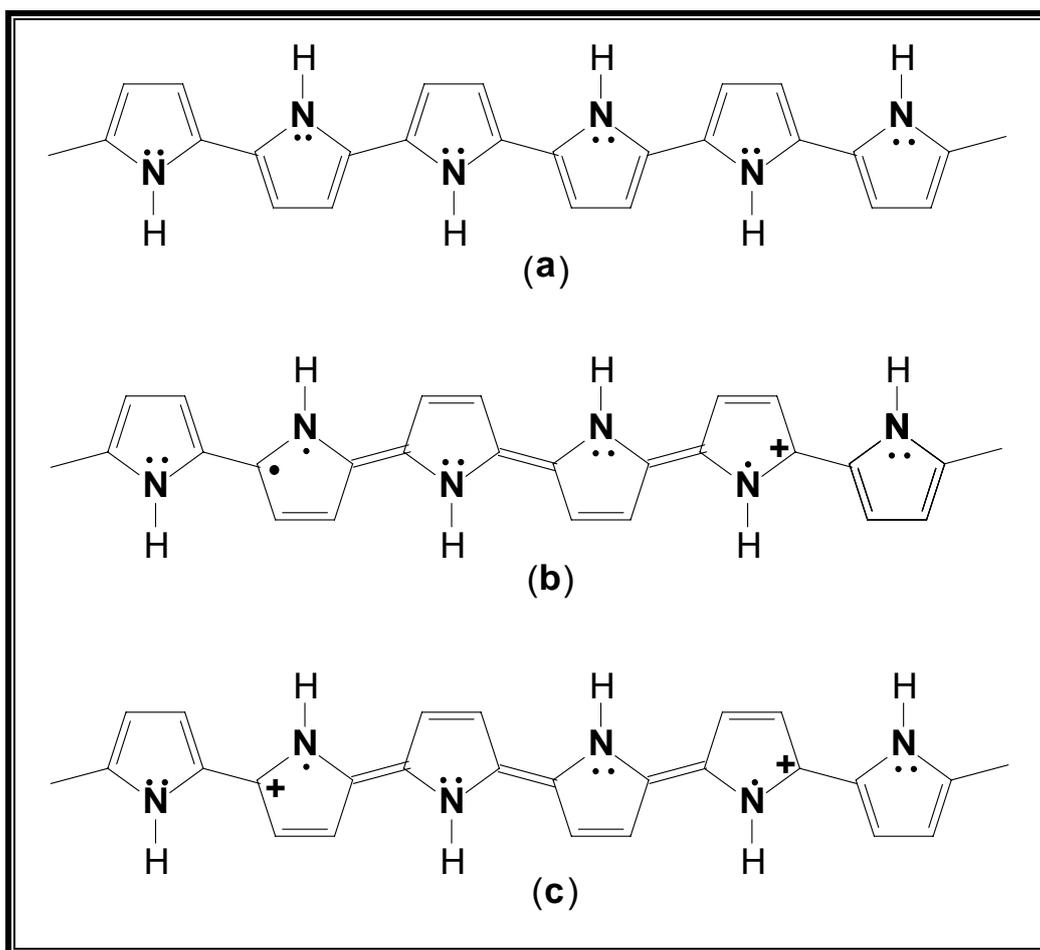


Figura 1.3 – Representação do segmento estrutural do polipirrol; (a) neutro; (b) formação do pólaron e (c) formação do bipólaron.

Para melhor visualizarmos os processos redox que ocorrem nas cadeias dos PICE, citamos por exemplo a oxidação eletroquímica do PPI conforme ilustrada na Figura 1.3, onde a cadeia polimérica neutra (Figura 1.3a) é oxidada com a remoção de um elétron gerando um radical-cátion conjugado. Este íon radical é deslocalizado sob certa porção da cadeia polimérica criando um defeito estrutural (Figura 1.3b). Este cátion radical é chamado *pólaron* e sua formação produz uma perda da conjugação (as ligações C=C tornam-se menos deslocalizadas)^[19]. Quando um segundo elétron é retirado da cadeia polimérica (Figura 1.3c), ocorre a formação de um outro *pólaron* ou a formação de um *bipólaron* (dicátion).

A conveniência de vários portadores em uma mesma cadeia se torna possível graças a dois fatores energéticos antagônicos. O primeiro deles é a repulsão eletrostática que advém das cargas dos *bipólarons*; o segundo é a desvantagem em termos energéticos da conformação quinóide que os monômeros adquirem. Uma vez que estes dois fatores são concorrentes, observamos a deslocalização de cargas em algumas unidades monoméricas. No polipirrol, um *bipolaron* ocupa 4 unidades monoméricas, segundo cálculos teóricos^[20]. O deslocamento destes portadores, frente a campos elétricos, mantém este espaçamento sendo que os cátions se deslocam em pares. O deslocamento destes portadores é, em grande parte, limitado pela mobilidade dos contra-íons presentes no polímero para manter a eletroneutralidade do sistema^[21].

Os mecanismos de condução da carga elétrica são diversos. A Figura 1.4 demonstra essas possibilidades, que chamaremos de *condução macroscópica* de cargas. A resultante da propagação dos portadores de carga em polímeros condutores é regida por 3 fatores determinantes na resistência global da amostra, sendo eles: condução intracadeias, condução intercadeias e condução interfibras. A condução intracadeias é determinada pela natureza e pela densidade de portadores (número por cadeia) envolvidos, e conseqüentemente sua velocidade (v) em uma mesma cadeia polimérica frente a campos elétricos (E) (velocidade possui relação direta com mobilidade (μ), $v=\mu E$). A condução intercadeias é limitada pela proximidade entre cadeias poliméricas adjacentes e a condução intracadeias é limitada pelo grau de acoplamento eletrônico. A condução interfibras envolve feixes de cadeias e depende da morfologia e do empacotamento das cadeias no polímero^[22].

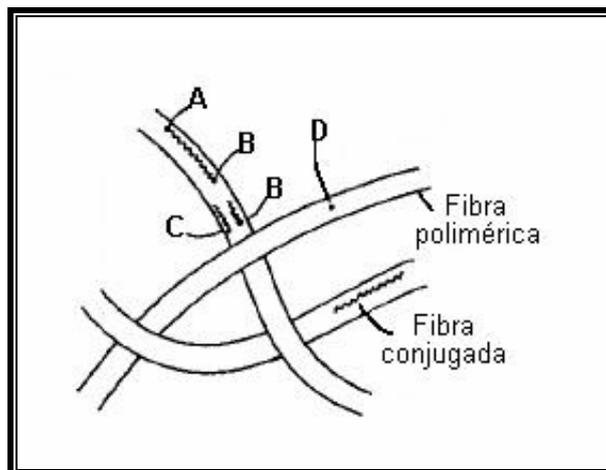


Figura 1.4 – Representação esquemática do transporte macroscópico de carga, onde temos (AB) = condução intracadeias, (BC) = condução intercadeias e (CD) = condução interfibras.

A maioria dos polímeros condutores conhecidos tem, originalmente, baixo grau de cristalinidade, portanto, possuindo baixo grau de acoplamento eletrônico entre as cadeias poliméricas. Isto faz com que as suas condutividades sejam regidas basicamente pela condução intracadeias e interfibras. Recentemente as tentativas de se dissolver polímeros condutores como o polipirrol e a polianilina em solventes aromáticos foi bem sucedida com o uso do meta-cresol^[23]. As soluções resultantes sofrem um movimento segmental das cadeias poliméricas causando assim um desenovelamento das cadeias, as quais por evaporação origina polímeros com maior grau de cristalinidade, por permitir que as cadeias se empilhem. A recristalização destes polímeros, a maioria contendo monômeros aromáticos, dá origem a sistemas altamente organizados onde o empilhamento π é muito importante, daí o aumento da condutividade global via aumento da condutividade intercadeias. Compostos macrocíclicos como as porfirinas, porfirazinas e ftalocianinas conduzem eletricidade de maneira análoga, quando possuem portadores de cargas disponíveis. Alguns autores preferem chamar este fenômeno de “dopagem secundária”, mas por não envolver nenhuma espécie estranha ao polímero, prefere-se chamar este efeito de *stacking* π (do inglês *to stack* = empilhar)^[24].

Na Figura 1.5 é mostrada a evolução da estrutura de bandas para o PPI em diversos níveis de dopagem (polarizações) de polímeros condutores, proposta por Brédas e cols.^[19]. A formação de estados eletrônicos na zona proibida ou *gap* ocorre quando a cadeia polimérica com ligações duplas conjugadas sofre um processo de oxidação, induzido a formação de uma carga localizada por um processo energeticamente favorecido. O estado ionizado pode ser estabilizado por uma distorção geométrica local^[9]. Esse processo conduz à formação de estados eletrônicos na região do *gap* causando um deslocamento energético acima da BV e abaixo da BC. Partindo do estado neutro (baixa dopagem), onde o E_g é de 3,2 eV (400 nm), ao se retirar um elétron da cadeia polimérica (parcialmente oxidado) forma-se um *pólaron*, sendo que a distorção da cadeia se estende por quatro anéis pirrólicos. Três absorções abaixo da E_g são observadas no espectro eletrônico, a 0,7 eV (1771 nm), a 1,4 eV (886 nm) e a 2,1 eV (590 nm). A níveis intermediários de oxidação a transição a 1,4 eV desaparece (associada à transição entre os níveis *polarônicos*). A altos níveis de dopagem aparecem duas absorções abaixo da transição interbandas, centradas a 1,0 eV (1240 nm) e a 2,7 eV (959 nm), o que está em concordância com a existência de duas bandas *bipolarônicas* formadas na região do E_g .

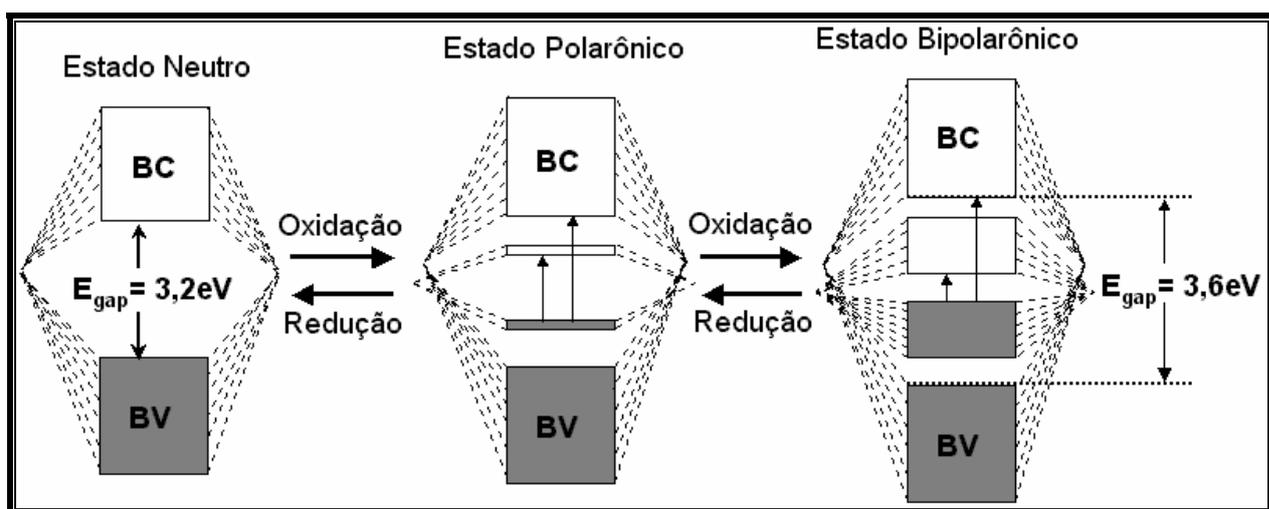


Figura 1.5 – Esquema da evolução da estrutura de bandas.

O mecanismo de condutividade não é totalmente esclarecido através do modelo de bandas, pois este se aplica ao comportamento de alguns polímeros, sendo que para outros o modelo do sóliton é mais adequado. Além disso, alguns efeitos não são totalmente compreendidos, como o efeito da coplanaridade dos anéis, o papel do contra-íon (dopante), uniformidade de dopagem, etc.

1.1.1.2 – Relação entre Estrutura e Propriedades

Talvez a característica mais atrativa dos materiais poliméricos seja a forte relação de suas propriedades com suas estruturas e morfologias. Este fato, que por um lado sempre tornou mais difícil a sua caracterização em comparação com substâncias orgânicas de baixo peso molecular, possibilita a obtenção de materiais com as mais diversas propriedades. Assim, pequenas alterações na cadeia polimérica, como a inclusão de um grupo substituinte ou alteração da massa molar, podem produzir materiais com as características mais diversas.

A principal propriedade que diferencia os polímeros condutores dos polímeros convencionais é a condutividade elétrica. Esta propriedade está relacionada com a presença de duplas ligações conjugadas nas suas estruturas, como pode ser visto na Figura 1.1. A presença destas ligações, as quais podem ser alifáticas como no poliacetileno ou aromáticas como no polipirrol, possibilitam a deslocalização eletrônica ao longo da cadeia. Assim, quanto maior a massa molar, maior seria a deslocalização eletrônica e, por conseqüência, maior seria a condutividade elétrica. Porém, estudos realizados com poli(*p*-arileno-vinilenos) demonstraram que depois de um certo número de unidades monoméricas, não há mais aumento na condutividade elétrica^[12]. Estes resultados indicam que a condutividade elétrica é mais dependente dos saltos dos portadores entre duas partículas e da sua mobilidade entre duas cadeias que da mobilidade em uma mesma cadeia polimérica.

No caso da Pani, o aumento da massa molar de 15.000 para 174.000 g mol⁻¹ proporciona um aumento da condutividade de 1,2 para 17 S cm⁻¹, porém, ainda existem algumas dúvidas se este incremento nos valores da condutividade elétrica é devido ao aumento da massa molar ou ao aumento do grau de

cristalinidade que é observado neste polímero quando se produz materiais com maior massa molar^[25].

As propriedades mecânicas dos polímeros condutores podem ser fortemente alteradas com uso de diferentes dopantes ou com o grau de dopagem. Podemos utilizar como exemplo a polianilina, que pode apresentar-se na forma de um pó infusível e não-moldável quando dopada com ácido clorídrico^[26], ou como um material com características termoplásticas quando dopada com ácido dodecilbenzenosulfônico^[27,28] ou diéster do ácido fosfórico^[29,30]. Esta alteração nas propriedades mecânicas é associada a um efeito de plastificação produzido por dopantes volumosos e anfífilos, ou também por um efeito de dopagem secundária^[31]. Domínios microcristalinos obtidos por evaporação de soluções de Pani possibilitam também um entrelaçamento das cadeias que proporciona a preparação de filmes flexíveis^[32].

O sistema π fortemente conjugado presente nos polímeros condutores torna suas cadeias rígidas, dificultando a solvatação do seu estado condutor. Alterações nas suas estruturas, como o uso de monômeros funcionalizados, podem criar defeitos de conjugação que aumenta a solubilidade, embora ocorra uma diminuição da condutividade elétrica^[33]. Ainda podemos citar que a introdução de grupos elétrons-doadores no monômero, como o grupo metóxi, diminui a E_g dos polímeros condutores, podendo-se alterar outras propriedades, como a eletroluminescência e o eletrocromismo^[34,35].

1.1.2. - Polímeros Intrinsecamente Condutores Iônicos (PICi)

Antes de 1951 já era reconhecido que alguns sais interagem com as cadeias de PEO. Nos anos sessenta, surgiu algum interesse em estudar as propriedades de soluções polímero-sal. Estes estudos revelaram que, analogamente aos compostos de metais alcalinos com éter coroa, os átomos de oxigênio do PEO interagem fortemente com os cátions^[36]. As primeiras medidas de condutividade iônica foram realizadas no início dos anos setenta por Wright e cols. em soluções sólidas de PEO com sais de potássio e sódio. Estes autores obtiveram filmes que apresentavam condutividade iônica entre 10^{-8} e 10^{-9} S cm⁻¹ a

temperatura ambiente e $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à 100°C ^[37]. Entretanto, a proposta de que estes materiais poderiam ser utilizados como eletrólito polimérico para aplicações em baterias secundárias só ocorreu com o trabalho de Armand e cols. no final da década de setenta. Armand, Chabagno e Duclot investigaram uma ampla faixa de soluções sólidas de um sal em um polímero e introduziram a relação de Vogel-Tamman-Fulcher para os eletrólitos amorfos de PEO com LiSCN e CsSCN^[38]. Soluções sólidas de sais em polímeros baseados em PEO foram os primeiros eletrólitos poliméricos sem solvente. Desde então uma grande atenção tem sido voltada ao estudo destes tipos de sistemas^[39,40]. O contínuo e crescente interesse nestes materiais é devido principalmente à possibilidade de montagem de diferentes dispositivos eletroquímicos de estado sólido. Além de melhorar a estabilidade da interface ativa, permitindo uma maior durabilidade do dispositivo, o seu uso evita que seja necessária uma vedação perfeita do dispositivo a fim de eliminar problemas relacionados à evaporação e vazamento de solvente, facilitando a sua montagem. O material polimérico pode atuar simultaneamente como vedante, adesivo e eletrólito.

Na prática, o maior desafio ao substituir em eletrólito líquido por um eletrólito polimérico é manter a eficiência no desempenho obtido com os dispositivos eletroquímicos baseados em junção líquida. Independente do tipo de material a ser utilizado como eletrólito polimérico e de sua aplicação, algumas características em comum são requeridas para que este material seja tecnologicamente viável: (i) condutividade iônica apreciável, (ii) alta coeficiente de difusão dos íons dissociados, (iii) estabilidade mecânica, (iv) estabilidade química e eletroquímica.

As soluções sólidas de um sal em um polímero constituem a classe dos eletrólitos poliméricos mais estudada e a que tem recebido mais atenção, pois apresentam vantagem sobre os outros sistemas que contém um componente líquido, tais como: pressão de vapor desprezível, não ocorre transporte do solvente acoplado com o movimento dos íons, suporte adequado para fabricação de eletrodos de filmes finos/flexíveis e boa adesão a diferentes eletrodos^[41].

As soluções sólidas de um sal em um polímero podem ser definidas como soluções de sais iônicos dissolvidos em polímeros que apresentam heteroátomos, tais como o PEO^[41].

1.1.2.1. – Propriedades dos Eletrólitos Poliméricos

A mais simples preparação de um eletrólito polimérico é através da dissolução de um sal em uma matriz polimérica adequada. Um grande número de fatores determina a formação de uma solução sólida de um sal em um polímero:

i) concentração de grupos polares com poder de solvatação que estão seqüencialmente arranjados no esqueleto da cadeia polimérica, como e.g. (-O-, -S-, -NH-, -CN-);

ii) Donacidade e polarizabilidade dos grupos solvatantes;

iii) A energia de retículo do sal;

iv) A energia de retículo do polímero.

Poli(óxido e etileno) (PEO), é o polímero mais estudado e também o polímero com maior poder de solvatação. Poliéteres têm fortes grupos de coordenação ao longo da cadeia e podem dissolver uma variedade de sais. Em solventes de baixa massa molar, a solvatação do cátion depende principalmente do número de moléculas de solvente que podem se empacotar ao seu redor. Em polímeros de alta massa molar a cadeia deve “enrolar-se” ao redor do cátion sem que ocorra um excesso de tensão. O tamanho da unidade monomérica do PEO fornece o espaçamento correto para que ocorra o máximo de solvatação. Um outro exemplo de eletrólito polimérico é a Poliaziridina ou poli(etileno imina) – $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})]_n$ (PEI), este material exibe um poder de solvatação com sais de metais alcalinos similar ao PEO. Além disso, estes polímeros também exibem uma forte interação com metais de transição e cátions de terras raras. Nas soluções sólidas de um sal em um polímero a solvatação ocorre através de interações do cátion com os pares de elétrons não compartilhados do heteroátomo presentes no polímero, classificada como uma interação do tipo ácido-base de Lewis. Deste modo, a solvatação mais forte para um poliéter acontece quando Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} estão presentes na solução. A ordem dos melhores doadores para estes

ácidos de Lewis depende dos valores relativos da carga negativa no heteroátomo: -O -> -NH -> -S -.

A mobilidade do cátion na matriz polimérica depende da força de interação dos íons com o heteroátomo da cadeia polimérica. Desta forma, a interação do cátion com o heteroátomo deve ser suficientemente forte para permitir a separação do ânion, promovendo a coordenação e, ao mesmo tempo, esta interação deve permitir que ocorra o transporte iônico por toda a matriz polimérica. A interação dos íons dos íons Mg^{2+} , devido a sua carga, é tão forte que ele é imóvel em poliéteres^[42].

Os poliéteres apresentam todos os atributos necessários como solventes com forte poder de solvatação, entretanto outras seqüências de poliéteres são menos efetivas na formação de soluções sólidas de um sal em um polímero. O poli(óxido de propileno), (PPO) $-[CH_2CH(CH_3)O]_n-$, origina complexos com menores valores de condutividade iônica devido a presença de grupos metílicos que dificultam a interação entre o polímero e o cátion^[43].

A energia do retículo do sal apresenta uma influência muito forte no grau de dissociação iônica em uma matriz polimérica. A formação de uma solução sólida de um sal em um polímero, portanto, requer sais que apresentem uma baixa energia de retículo. A constante dielétrica dos polímeros também é um fator determinante na dissociação do sal. Polímeros com alta constante dielétrica são mais efetivos na separação do par iônico, reduzindo as interações íon-íon. Estas interações contribuem para diminuir a condutividade iônica do eletrólito, uma vez que estes pares iônicos apresentam menor mobilidade^[44].

As propriedades de solvatação dos poliéteres diferem das moléculas de água, uma vez que estes polímeros não solvatam o ânion. Conseqüentemente, em solvente onde não existam ligações do tipo hidrogênio, a estabilidade do ânion depende da dispersão de carga^[45]. Ânions grandes com carga deslocalizada necessitam de uma menor solvatação. Desta forma, sais formados por ânions poliatômicos como o sulfonato de trifluormetano (ou triflato, $CF_3SO_3^-$) e perclorato (ClO_4^-) se dissolvem facilmente nestes polímeros. Estes sais tendem a apresentar menor energia de retículo^[45]. Sais contendo ânions monoatômicos podem ser

solúveis em poliéteres, uma vez que ânions como I^- e Br^- são grandes e polarizáveis. Mais recentemente tem se obtido sucesso empregando sais formados com o ânion bis(trifluorometanosulfonil) imida ($(CF_3SO_2)_2N^-$) com a finalidade de melhorar o desempenho de eletrólitos poliméricos baseados em PEO. Devido ao seu tamanho e conformação, o ânion imida age como um agente plastificante no eletrólito polimérico, diminuindo a habilidade das cadeias em se empacotarem numa estrutura regular^[46,47].

1.1.2.2. – Classificação dos Polieletrólitos

A condução iônica em polímeros foi considerada até o início dos anos setenta como sendo um fenômeno indesejável causado pela presença de impurezas, sendo responsável pela pobre propriedade isolante destes materiais. Atualmente, existe um forte interesse na direção oposta, ou seja, aumentar a condutividade iônica destes materiais para produzir eletrólitos poliméricos (também chamados de polieletrólitos). A Figura 1.6, ilustra um exemplo de polieletrólito formado a partir de poli(4-vinilpiridina) (P4VP) com 1,4-dibromobutano (DBB).

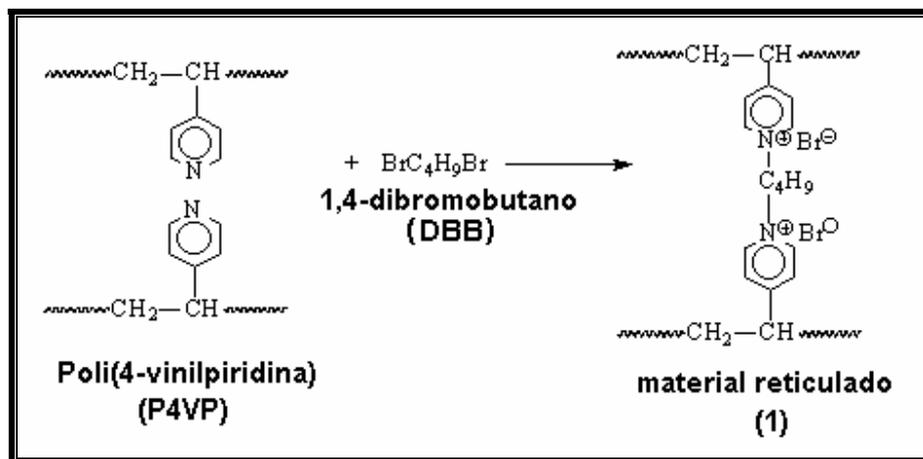


Figura 1.6 – Material reticulado formando polieletrólito.

A condutividade iônica e a excelente capacidade de formar filmes finos fazem dos polieletrólitos os primeiros candidatos como novos materiais em

dispositivos eletroquímicos, tais como: baterias^[48-50], capacitores^[48], dispositivos eletrocromáticos^[48, 51], células fotoeletroquímicas^[52], células emissoras de luz^[53], músculos artificiais^[54] e sensores^[55].

Os eletrólitos poliméricos podem ser agrupados de acordo com o método pelo qual os íons são introduzidos na matriz polimérica (conforme descrito abaixo). Essa divisão é importante devido à diversidade da família dos materiais condutores iônicos. Em alguns casos, estes sistemas são definidos como “eletrólitos sólidos poliméricos”, embora muitas vezes o termo “sólido” seja atribuído erroneamente em casos onde existe uma fração considerável de um componente líquido.

Eletrólito gel; formado pela dissolução de um sal apropriado, em um solvente polar e posterior adição de um material polimérico inativo com a finalidade de fornecer estabilidade mecânica ao eletrólito. Um exemplo de eletrólito gel é uma membrana micro-porosa de poli(fluoreto de vinilideno) intumescida com uma solução de LiClO_4 em carbonato de propileno^[56]. Na literatura é comum se referir ao eletrólito gel como um eletrólito “quase sólido”.

Sal polimérico ou polieletrólito; é constituído de uma cadeia polimérica contendo grupos catiônicos ou aniônicos na cadeia e contra íons móveis. Este tipo de polímero deveria ter a vantagem de um número de transporte igual para o contra-íon. Entretanto, a menos que os contra íons estejam solvatados, este tipo de polímero apresenta baixa condutividade iônica devido à agregação dos íons em *clusters*^[57,58]. A membrana Nafion® é um exemplo de polieletrólito com condutividade (σ) iônica da ordem de $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$, mas torna-se um melhor condutor ($\sigma > 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) quando intumescida com polietilenoglicol (PEG) contendo grupos acetila terminais^[59], os quais geram a possibilidade de movimentos iônicos entre as cadeias poliméricas, aumentando assim a condutividade do material.

Solução sólida de um sal em um polímero; consiste de um polímero com propriedades de coordenação, ou seja, que apresenta cadeias poliméricas contendo heteroátomos. Sais adequados são dissolvidos nesta matriz através da coordenação do cátion com o heteroátomo. O exemplo conhecido de solução

sólida de um sal em um polímero seria o poli(óxido de etileno) (PEO), carregados com sais de metais alcalinos^[49,58].

Eletrólito plastificado; usualmente obtido pela adição de pequenas quantidades de um líquido que possui alta constante dielétrica em um eletrólito polimérico do tipo solução sólida, com a finalidade de aumentar a condutividade iônica, sem comprometer a estabilidade dimensional do material. A escolha adequada do solvente orgânico pode conduzir a valores elevados de condutividade iônica enquanto é possível manter o caráter “elástico” do material^[58]. Entretanto, existem algumas limitações no uso de plastificantes; o líquido deve ser completamente miscível com o polímero para impedir que ocorra segregação de fases^[60].

1.1.2.3. – Condutividade Iônica

A princípio se acreditava que o transporte iônico ocorria na fase cristalina da matriz polimérica, em analogia aos cristais inorgânicos como Li_3N e AgI ($\sigma \sim 200 \text{ Scm}^{-1}$) e a β alumina ($\sigma \sim 10^{-3}$ a 1 Scm^{-1})^[61], onde a condutividade iônica se origina da presença de defeitos na rede cristalina. Acreditava-se que o transporte iônico era devido ao mecanismo de *hopping* dentro das hélices da cadeia do PEO. Em 1983, Berthier e cols. utilizaram a técnica de ressonância magnética nuclear para sólidos (RMN), para demonstrar que o transporte iônico nos eletrólitos poliméricos ocorre na fase amorfa da matriz polimérica^[62]. Este trabalho explicava o aumento na condutividade iônica de $10^{-9} - 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ a 25°C para até $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a 100°C , correspondendo à fusão da fase cristalina do PEO que ocorre em uma temperatura de $\sim 65 - 70^\circ\text{C}$.

A condutividade iônica, σ , como a condutividade eletrônica, pode ser expressa como a somatória do produto de três termos: carga do portados (cátion ou ânion, q), a concentração (número de partículas por unidade de volume, n) e a mobilidade (média da velocidade do portador devido a aplicação de um campo elétrico por unidade de força, u), de acordo com a Equação 1.1, onde e é a carga elementar do elétron^[44].

$$\sigma = \sum_i n_i (q_i e) u_i \quad (\text{Eq. 1.1})$$

A mobilidade iônica, u , pode ser relacionada ao coeficiente de difusão, D_i , através da relação de Nerst-Einstein (Equação 1.2), onde K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura^[44].

$$u_i = \frac{(q_i e) D_i}{k_B T} \quad (\text{Eq.1 .2})$$

Entretanto, o mecanismo de transporte iônico em um eletrólito sólido polimérico difere do mecanismo sugerido para eletrólitos líquidos ou polímeros de baixa massa molar. Neste último caso, os íons se movem com suas camadas de solvatação, mas, no caso de polímeros de alta massa molar, isto não acontece. O “centro de gravidade” da cadeia polimérica não pode se mover de forma significativa. Assim, o processo de transporte iônico pode ser visto como um mecanismo *roll-on*, em que um cátion é inicialmente coordenado à vários átomos de oxigênio (no caso de poliéteres), essas ligações se quebram e novas são formadas na direção do movimento do cátion. A Figura 1.7 mostra um esquema do mecanismo de transporte iônico de um sal de lítio em uma matriz de PEO. Deste modo, para que os íons sejam transportados em um eletrólito sólido polimérico, as cadeias poliméricas também devem se mover com a finalidade de criar novos sítios de coordenação ou “volumes livres” onde os cátions possam migrar. O movimento segmental da cadeia se dá através do movimento de reptação. A mobilidade e, portanto, a condutividade depende da probabilidade em se criar sítios adequados adjacentes aos sítios previamente ocupados conforme mostra a Figura 1.8. A necessidade das cadeias poliméricas apresentarem flexibilidade e uma reestruturação à curta distância explica porque o transporte iônico neste tipo de sistema está confinado aos sistemas amorfos, polímero sal a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, (T_g).

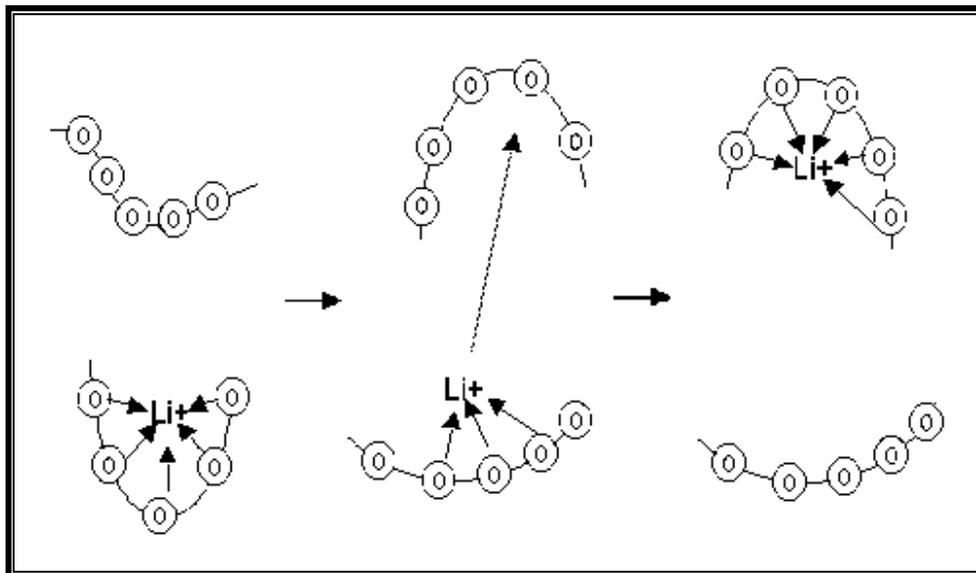


Figura 1.7 - Esquema do mecanismo de transporte iônico em um eletrólito polimérico baseado em poli(óxido de etileno) com sais de lítio.

Em conclusão, devido ao transporte iônico ser acoplado ao movimento segmental das cadeias poliméricas acima da T_g , a condutividade iônica depende da flexibilidade e da densidade de volume livre do polímero. Podemos acrescentar mais um fator necessário à formação de uma solução sólida de um sal em um com condutividade iônica apreciável: a matriz polimérica deve apresentar um baixo grau de cristalinidade e cadeias poliméricas com alta flexibilidade para permitir a reorganização do polímero e a solvatação do cátion.

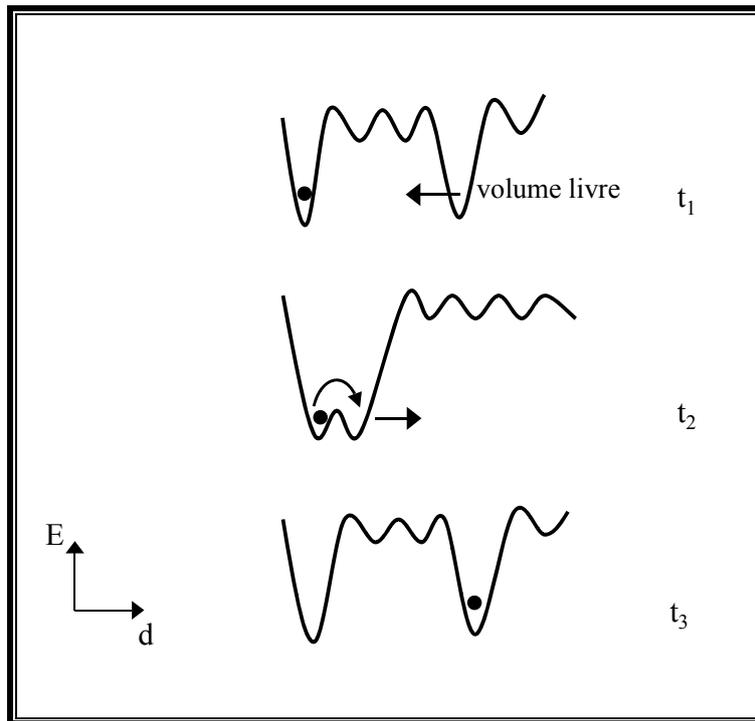


Figura 1.8 - Representação esquemática do transporte iônico em um eletrólito polimérico de acordo com o conceito de volume livre^[57].

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS GERAIS

Os objetivos desta tese se inserem no contexto de estudos de desenvolvimento de novos materiais do Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos (GMPC) da Universidade Estadual de Maringá. Uma das áreas de pesquisa deste grupo esta direcionada ao desenvolvimento de blendas poliméricas e/ou compósitos utilizando polímeros convencionais com polímeros condutores. Esta linha de pesquisa começou a ser explorada recentemente no grupo.

As blendas poliméricas são preparadas, caracterizadas e dessa forma se propõe uma aplicação, fazendo uso das principais propriedades apresentadas pelos materiais, polímeros condutores e convencionais.

Devido ao grande potencial oferecido no estudo destes materiais, além da possibilidade de explorar os materiais obtidos, foram definidos os objetivos deste trabalho.

- ❖ a preparação de blendas entre um polímero condutor eletrônico (PEDOT-PSS) e polímeros isolantes convencionais (cristalinos e amorfos, PEO e PVC, respectivamente), estudando suas propriedades elétricas, morfológicas e térmicas. Estes estudos podem oferecer uma grande variedade de aplicações tecnológicas e industriais, podendo ser empregados na manufatura de circuitos impressos, proteção contra corrosão, cobertura antiestática, além da possibilidade de produzir camadas condutoras com propriedades pré-estabelecidas, resistentes à luz e ao calor, entre outras.
- ❖ sintetizar e as caracterizar blendas preparada entre PVC e polipirrol (PPI) obtidas através da irradiação UV de um filme seco de PVC contendo pirrol e ferroceno em sua matriz. O desenvolvimento de blendas com materiais semicondutores utilizando fotopolimerização em polímeros convencionais, possibilita a obtenção de materiais que apresente caminhos condutores. Estes materiais por serem constituídos

de materiais poliméricos podem ser considerados leves, além disso, podem ser produzidos com baixo custo.

- ❖ Propomos o estudo do comportamento de sensores condutimétricos (língua eletrônica) na determinação de traços de água em solventes orgânicos, utilizando polímeros intrinsecamente condutores iônicos.

Além da *Introdução Geral* e dos *Objetivos*, este trabalho contém mais cinco capítulos que estão dispostos da seguinte forma:

III- Técnicas Utilizadas no desenvolvimento deste trabalho

IV- Blendas

V- Sensores

VI- Conclusões

VII- Bibliografia

CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS UTILIZADAS NO DESENVOLVIMENTO DESTE TRABALHO

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas diversas técnicas instrumentais na caracterização dos materiais, neste capítulo estão apresentadas estas técnicas juntamente com alguns comentários teóricos.

3.1. – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e microondas^[63]. A região do infravermelho médio encontra-se localizada entre 4000 e 400 cm^{-1} . Nesta região aparecem as bandas de absorção devidas à existência de vibrações fundamentais das moléculas, sendo por isso a mais importante e a mais empregada na espectroscopia infravermelha. Entretanto interagem apenas com estas radiações distorções vibracionais da molécula com uma correspondente variação no momento dipolar, ou seja, a molécula será ativa se apresentar variação no momento dipolar com a vibração^[64,65]. *E.g.* a molécula de hidrogênio (H_2) não apresenta momento dipolar, dessa forma não pode ser detectada utilizando esta técnica.

A vantagem de um instrumento de FTIR é que este adquire um interferograma em poucos segundos, podendo assim, coletar dezenas de interferogramas da amostra em um pequeno intervalo de tempo. Isto leva à diminuição da razão sinal-ruído o que permite a obtenção de espectros mais precisos.

A espectroscopia infravermelha se tornou o método preferencial, principalmente após a segunda Guerra Mundial, quando a utilização se tornou mais fácil, devido ao desenvolvimento de detectores infravermelhos sensíveis e também devido aos avanços eletrônicos.

A espectroscopia na região do infravermelho é usada mais intensamente em química orgânica, tanto em pesquisa básica como industrial.

Nota: Observa-se que normalmente é muito comum os números de onda serem chamados de "frequência", o que não é rigorosamente correto. Como porém esta terminologia é bastante difundida e não corresponde a um erro muito sério (desde que a pessoa tenha sempre em mente que o termo correspondente à velocidade da luz c , foi imitado). Espectros lineares em μm ou em cm^{-1} são muito utilizados.

3.2. – Espectroscopia Raman

Um método espectroscópico de grande utilidade como técnica complementar, juntamente com a espectroscopia na região do infravermelho é a espectroscopia Raman.

A espectroscopia Raman é a medida do comprimento e intensidade de espalhamento inelástico da luz por moléculas, a Figura 3.1 apresenta uma representação esquemática do princípio básico do Raman em uma amostra.

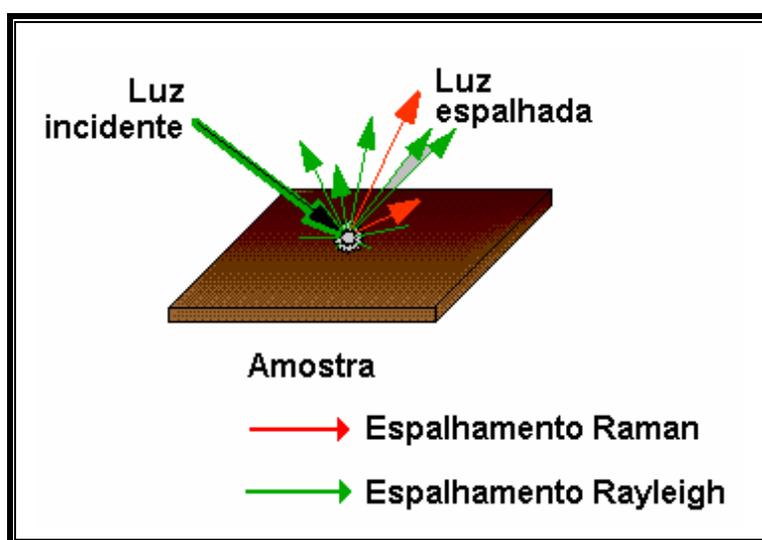


Figura 3.1 - Visualização do efeito do espalhamento Raman sobre uma amostra.

O espalhamento da luz Raman ocorre quando comprimentos de onda de luz incidem sobre determinadas moléculas e são alteradas por energias de vibração destas. O mecanismo de espalhamento Raman (esta mede a variação no momento dipolar induzido) é diferente da absorção infravermelha (esta mede a

variação no momento dipolar permanente), sendo que ambas, uma completa a outra. Ambos os aparelhos de infravermelho o transformada de Fourier e Raman medem a luz absorvida ou emitida de uma amostra. As medidas provêm valiosa informação de composição química. As aplicações típicas no espalhamento Raman são na determinação de estruturas, análise qualitativa multicomponentes e análise quantitativa.

Em muitos laboratórios o infravermelho por Transformada de Fourier pode ser usado juntamente com a espectroscopia Raman como técnica complementar porque a partir de cada técnica é possível obter diferentes sinais fornecidos pela mesma amostra. Enquanto IR é sensível a grupos funcionais e altamente polares ligações como extensões de O-H, o Raman é mais sensível a estruturas de moléculas e ligações simétricas como C=C (moléculas polarizáveis). Ambas as medidas são usadas para analisar uma amostra obtendo duas vezes mais informações sobre a estrutura vibracional da amostra que seria atingido usando qualquer técnica isoladamente.

As diferenças espectrais entre as espectroscopias, infravermelha e Raman, é que o efeito Raman é produzido por uma transferência de energia entre os fótons incidentes e os níveis vibracionais da molécula e este é único para cada molécula. Em muitos casos de mudança Raman na frequência corresponde exatamente às frequências de absorção no infravermelho. Em alguns resultados, as informações obtidas por medidas de infravermelho podem também ser encontradas em espectroscopia Raman. Alguns modos vibracionais aparecem apenas no espectro de infravermelho e outros modos aparecem apenas no espectro Raman.

3.3. – UV-Vis

A espectroscopia de absorção no visível e ultravioleta (UV-Vis) consiste em monitorar a absorção da radiação eletromagnética na região de comprimento de onda entre 160 e 780 nm. A Figura 3.2 resume os diferentes domínios das ondas eletromagnéticas, mostrando o que chamamos de espectro eletromagnético.

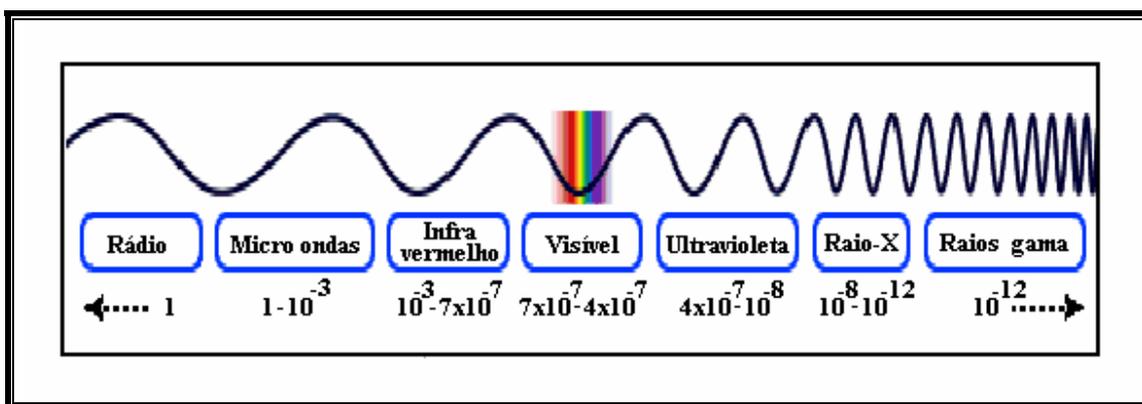


Figura 3.2 – Espectro eletromagnético.

O comprimento de onda decresce da esquerda para a direita, mostrando a seqüência das ondas de rádio até os raios gama. Os valores de λ , em metros, são apresentados. Podemos notar que a luz visível é uma fração ínfima de todo o espectro eletromagnético. Apresentamos na Tabela 3.1 os valores aproximados de comprimento de onda (λ), de frequência (Hz) e a energia referente (eV). Vale ressaltar que a utilização da técnica de UV-Vis em polímeros condutores nos possibilita monitorar a formação do polímero através do E_g , característico do material.

Tabela 3.1 – Valores aproximados em comprimento de onda, frequência e energia para as regiões selecionadas do espectro eletromagnético (Figura 3.2)

Espectro de Radiação Eletromagnética				
Região	Comp. Onda (Angstroms)	Comp. Onda (centímetros)	Frequência (Hz)	Energia (eV)
Rádio	$> 10^9$	> 10	$< 3 \times 10^9$	$< 10^{-5}$
Micro-ondas	$10^9 - 10^6$	$10 - 0,01$	$3 \times 10^9 - 3 \times 10^{12}$	$10^{-5} - 0,01$
Infra-vermelho	$10^6 - 7000$	$0,01 - 7 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{12} - 4,3 \times 10^{14}$	$0,01 - 2$
Visível	$7000 - 4000$	$7 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{14} - 7,5 \times 10^{14}$	$2 - 3$
Ultravioleta	$4000 - 10$	$4 \times 10^{-5} - 10^{-7}$	$7,5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{17}$	$3 - 10^3$
Raios-X	$10 - 0,1$	$10^{-7} - 10^{-9}$	$3 \times 10^{17} - 3 \times 10^{19}$	$10^3 - 10^5$
Raios Gama	$< 0,1$	$< 10^{-9}$	$> 3 \times 10^{19}$	$> 10^5$

A espectroscopia de absorção está baseada na medida da transmitância T ou absorbância A de soluções contidas em células transparentes tendo um caminho óptico de b em cm. De forma comum, a concentração c de um analito absorvente está relacionada linearmente à absorbância, conforme representado pela equação 3.1.

$$A = -\log T = \log P_0/P = \epsilon bc \quad (\text{equação 3.1})$$

Devemos recordar que qualquer técnica que utilize luz para medir concentrações de espécies químicas pode ser chamada de espectrofotometria. Onde a luz pode ser descrita convenientemente tanto em termos de partículas como em termos de ondas, segundo a teoria corpuscular ondulatória. As ondas luminosas consistem em campos elétricos e magnéticos perpendiculares orientados, como ilustra a Figura 3.3.

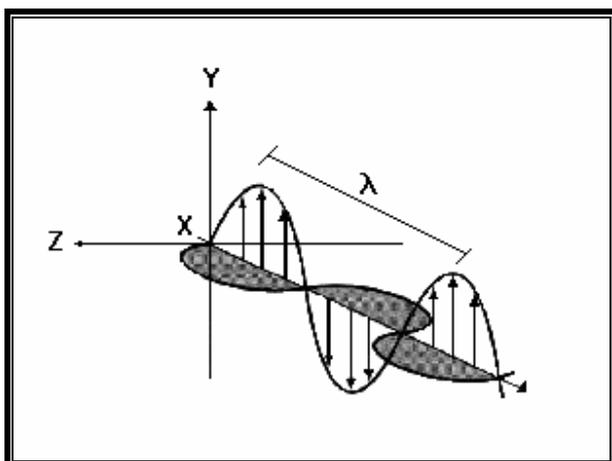


Figura 3.3 – Representa um esquema dos componentes, elétrica e magnética para luz.

O comprimento de onda λ é a distância entre os dois máximos vizinhos.

A freqüência ν é o número de oscilações completas que a onda faz a cada segundo. Uma oscilação por segundo é também chamada de Hertz.

Relação entre freqüência e comprimento de onda, está ilustrada na equação 3.2.

$$\nu \cdot \lambda = c \quad (\text{equação 3.2})$$

Onde, c = velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m s⁻¹ no vácuo)

A Tabela 3.2 apresenta os valores do espectro eletromagnético para a região do visível, onde cada cor absorve e consecutivamente a cor observada pelo olho humano.

Tabela 3.2 – apresenta os valores referentes à região do espectro eletromagnético da região do visível, com os respectivos comprimentos de onda (λ), cor absorvida e com observada.

λ correspondente à absorção máxima	Cor absorvida	Cor observada
380-420	Violeta	Verde-amarelo
420-440	Violeta –azul	Amarelo
440-470	Azul	Laranja
470-500	Azul-verde	Vermelho
500-520	Verde	Púrpura
520-550	Amarelo-verde	Violeta
550-580	Amarelo	Violeta-azul
580-620	Laranja	Azul
620-680	Vermelho	Azul-verde
680-780	Púrpura	Verde

A espectroscopia molecular na região de radiação no UV e no Vis é bastante utilizada para identificar e determinar diferentes espécies orgânicas e inorgânicas. A técnica é aplicada principalmente na análise quantitativa (determinações), encontrando um uso bem maior, em diferentes áreas da análise química, que qualquer outra técnica.

Quando um feixe de luz branca (radiação policromática) atravessa uma solução, a potência transmitida será menor que a potência incidente. Esta diminuição, sendo característica da espécie presente na solução, ocorre mais intensamente em alguns comprimentos de onda e é exatamente este o aspecto explorado na análise química: a radiação absorvida é característica da espécie presente e a extensão com que ocorre o processo de absorção é relacionado à concentração da espécie segundo a lei de Lambert-Beer.

3.3.1. – *Espécies Absorvedoras*

O processo de absorção de energia radiante nas regiões do UV e Vis depende, fundamentalmente, do número e do arranjo de elétrons na espécie investigada. A absorção molecular ocorre em bandas de absorção, cada uma correspondendo a um conjunto de linhas muito próximas. Cada linha está relacionada à transição de um elétron do estado fundamental para um dos muitos estados vibracionais e rotacionais associados a cada estado eletrônico excitado; como há inúmeras possibilidades vibracionais e rotacionais, diferindo minimamente em energia, o número de linhas em uma banda de absorção é grande e a separação entre elas é mínima.

3.3.2. – *Absorção por Espécies Orgânicas*

A absorção de energia radiante por moléculas orgânicas na região do Vis e do UV (180-780nm) é resultado das interações entre fótons e os elétrons que participam diretamente das ligações (portanto, associados a mais de um átomo) ou entre fótons e elétrons não compartilhados em átomos de O, S, N ou halogênios.

Os elétrons de valência nas moléculas orgânicas ocupam orbitais moleculares quantizados σ ligante, π ligante e n não ligante; orbitais σ^* e π^* antiligantes têm energias próximas às dos orbitais ligantes e não ligante, de modo que a transição do elétron de um orbital ocupado para um não ocupado é possível. A ordem crescente de energia é: $\sigma < \pi < n < \sigma^* < \pi^*$. As diferenças de energia envolvidas nas transições atendem à ordem: $n-\pi^* < \pi-\pi^* < n-\sigma^* \ll \sigma-\sigma^*$.

O comprimento de onda no qual a absorção por uma molécula é observada depende da extensão com que seus elétrons estão ligados. Elétrons compartilhados em ligações simples (ligações sigma) estão tão firmemente presos que a excitação destes elétrons necessita de grande energia (<180 nm). Nesta região, a espectroscopia de absorção molecular não tem sido muito explorada, devido às dificuldades experimentais.

Os elétrons que participam de ligações duplas ou triplas (π) nas moléculas dos compostos orgânicos não estão tão firmemente presos como aqueles das

ligações simples e, portanto, podem ser excitados com maior facilidade. As espécies com ligações insaturadas, em geral, apresentam espectros de absorção no UV ou VIS úteis para a análise química. Os grupos funcionais orgânicos capazes de absorção no UV ou Vis são denominados cromóforos – grupos insaturados, com elétrons de valência com energia de excitação relativamente pequena. A posição e a intensidade (absortividade) dos máximos de absorção são afetadas pela estrutura da molécula considerada ou pelo solvente utilizado. Os solventes polares agem eletrostaticamente sobre os grupos cromóforos polares, estabilizando os estados eletrônicos não ligantes fundamentais e os estados excitados pi antiligante. Como resultado, há um deslocamento para comprimentos de onda mais curta na absorção não-ligante – pi antiligante ($n-\pi^*$) e um deslocamento para comprimentos de onda mais longos na absorção pi ligante –pi antiligante ($\pi-\pi^*$).

Os compostos orgânicos saturados que contendo heteroátomos – N, O, S, e halogênios – apresentam elétrons não-ligantes, os quais podem ser excitados por radiação na região de 170-250 nm. Alguns destes compostos são utilizados, com frequência, como solventes nas aplicações analíticas, impondo um limite inferior útil nos espectros das espécies investigadas.

3.3.3. – Absorção por Espécies Inorgânicas

Em geral, os íons e os complexos dos elementos das duas primeiras séries de transição apresentam espectros de absorção com bandas largas na região do Vis, ao menos em um dos seus estados de oxidação e, portanto, são coloridas as suas soluções. A absorção envolve transições entre orbitais *d* totais ou parcialmente preenchidas (número de elétrons entre 1 e 10), com energias que dependem dos grupos ligados ao íon metálico. A diferença entre as energias destas orbitais *d* depende do elemento, do seu estado de oxidação e da natureza do grupo de ligação.

As teorias do campo cristalino e do campo ligante mostram que as energias dos orbitais *d* dos íons dos metais de transição em solução não são iguais. No átomo isolado, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{z(2)}$ e $d_{x(2)y(2)}$ correspondem a um único nível de

energia, mas esta degenerescência acaba quando o átomo é perturbado por um campo eletrostático, tal como acontece na formação de complexos envolvendo o íon e um ligante, em solução. A separação dos níveis de energia depende da simetria do campo cristalino, ou do número de coordenação do complexo. Através do estudo dos espectros de absorção foi possível estabelecer a ordem da força do campo ligante: $I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < HO^- < H_2O < NH_3 < \text{etilenodiamina} < \text{nitrito} < CN^-$. Como a diferença entre as energias dos orbitais aumenta com a força do campo, os comprimentos de onda dos máximos de absorção dos complexos diminuem. Estes complexos são particularmente úteis na análise química, pois as absorvidades são expressivamente elevadas, contribuindo para maior sensibilidade da análise.

Os complexos de transferência de carga apresentam grupos receptores/doadores de elétrons ligados a um íon metálico (na grande maioria, receptor de elétrons); quando este complexo absorve radiação, um elétron é transferido para a outra espécie (receptor). Este comportamento difere em comparação aos cromóforos orgânicos, nos quais o elétron excitado está em uma orbital molecular compartilhada por mais de um átomo.

Diferentemente apresentam-se os espectros de absorção dos íons lantanídeos e actinídeos. Neste caso, os elétrons responsáveis pela absorção de radiação (4f e 5f, respectivamente) estão protegidos de influências externas pelos elétrons das camadas mais externas; como resultado, os espectros de absorção consistem em picos estreitos e bem definidos, pouco afetados pelos grupos ligados aos elétrons externos.

3.3.4. – *Desvios à Lei de Lambert-Beer*

Desvios da linearidade entre a absorbância medida e a concentração, quando o percurso ótico é constante, são freqüentemente encontrados. Alguns destes desvios são fundamentais, representando limitações reais à lei de Lambert-Beer. Entretanto, há outros desvios que ocorrem como resultado da forma como as medidas da absorção são realizadas (desvios instrumentais) ou como resultado

de mudanças químicas associadas a mudanças na concentração da espécie absorvedora (desvios químicos).

3.3.4.1. – *Desvios Reais*

A lei de Lambert-Beer descreve com sucesso apenas o comportamento de absorção de soluções diluídas e, assim, é uma lei limitante. Para concentrações acima de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a distância média entre as espécies responsáveis pela absorção diminui, e cada espécie afeta a distribuição de cargas em sua vizinhança, podendo com isto alterar a capacidade de absorção característica das espécies. Como a extensão com que ocorre a absorção depende da concentração, são observados desvios da linearidade entre absorvância e concentração. Um efeito semelhante é, também, observado quando a espécie investigada está presente em uma pequena concentração em uma solução contendo grandes quantidades de outras espécies (a proximidade altera a absorvidade da espécie de interesse devido a interações eletrostáticas).

Os desvios reais são, ainda, observados porque a absorvidade é dependente do índice de refração da solução; quando há mudanças na concentração, ocorrem alterações no índice de refração da solução, tanto mais significativas quanto maiores forem às mudanças na concentração.

3.3.4.2. – *Limitações Químicas*

Surgem quando a espécie de interesse sofre dissociação, associação ou reage com o solvente, produzindo produtos com diferentes capacidades de absorção (diferentes espectros de absorção).

3.3.4.3. – *Limitações Instrumentais*

A lei de Lambert-Beer é plenamente obedecida apenas ao ser usada radiação monocromática, mas isso é dificultado pela incapacidade de isolar apenas um comprimento de onda apresentada pelos sistemas dispersores. O desvio da linearidade é tanto maior quanto maior a diferença das absorvidades na faixa isolada – o que tem grande implicação na escolha acertada do

comprimento de onda para a análise. Um outro aspecto está relacionado ao espalhamento da luz, decorrente de imperfeições no seletor de comprimentos de onda que permitem que luz “estranha” chegue ao instrumento. Embora esse aspecto seja pouco importante ao serem analisadas soluções bastante diluídas, nas investigações com soluções de concentrações mais elevadas ocorre um desvio negativo da absorbância.

Encontram-se discrepâncias, usualmente quando o soluto colorido se ioniza se dissocia ou se associa em solução, porque neste caso, a natureza da espécie que absorve varia com a concentração. A lei de Beer não é válida quando o soluto forma complexos cuja composição depende da concentração.

É sempre possível testar o comportamento de uma substância fazendo o gráfico $A \times c$. Uma linha reta que passa pela origem indica que a lei de Beer está sendo obedecida.

O instrumento também pode provocar desvios da lei de Beer. Por exemplo, se a fotomultiplicadora não está funcionando corretamente, obtém-se uma linha reta, mas a linha irá cortar o eixo de concentrações fora do zero.

3.3.5. – Análises Quantitativas por Medidas de Absorção

A espectroscopia de absorção é uma das ferramentas mais úteis e amplamente usadas disponíveis para o químico para análise quantitativa. Características importantes dos métodos espectrofotométricos e fotométricos incluem: (1) ampla aplicação a sistemas orgânicos e inorgânicos, (2) sensibilidades típicas de 10^{-4} a 10^{-5} M, (este intervalo pode ser estendido até 10^{-6} a 10^{-7} M por algumas modificações), (3) seletividade moderada a alta, (4) boa exatidão, (tipicamente, incertezas relativas de 1 a 3% são encontradas, embora com precauções especiais os erros podem ser reduzidos a décimos de uma parte por cento) e (5) facilidade e conveniência de aquisição de dados.

3.3.5.1. – Variáveis que Influenciam a Absorção

As variáveis comuns que influenciam o espectro de absorção de uma substância incluem a natureza do solvente, o pH da solução, a temperatura, as

concentrações de eletrólitos e a presença de substâncias interferentes. Os efeitos dessas variáveis precisam ser conhecidos; as condições para a análise devem ser escolhidas de modo que a absorvância não seja influenciada por variações pequenas e sem controle em suas magnitudes.

3.3.5.2. – *Determinação de Grupos Funcionais*

Mesmo não podendo oferecer uma identificação não-ambígua de um composto orgânico, ainda assim, um espectro de absorção nas regiões visível e ultravioleta é útil para detectar a presença de certos grupos funcionais que funcionam como cromóforos. *E.g.*, uma banda de absorção fraca na região de 280 a 290 nm, que é deslocada para comprimentos de onda menores com o aumento da polaridade do solvente, indica fortemente a presença do grupo carbonila.

3.4. – *Análises Térmicas*

Análises térmicas envolvem um grupo de técnicas onde as propriedades térmicas da amostra são investigadas em função da temperatura ou tempo. O programa de temperatura aplicado consiste de uma seqüência de segmentos onde a amostra é aquecida ou resfriada em uma velocidade constante ou mantida em uma temperatura constante^[66].

As vantagens do uso de análises térmicas em relação aos demais métodos analíticos são:

- i)* a amostra pode ser estudada em uma larga faixa de temperatura;
- ii)* diversos tipos de amostra (sólidos, líquidos ou na forma gel) podem ser acondicionados usando uma variedade de recipientes;
- iii)* são requeridas pequenas quantias de amostra (0,1 µg – 10 mg);
- iv)* a atmosfera na vizinhança da amostra pode ser padronizada;
- v)* o tempo requerido para completar uma análise pode ser estipulado para alguns minutos ou algumas horas^[67].

Em análises de materiais poliméricos, esta técnica compreende o estudo de diversas transições térmicas, uma vez que estas, são acompanhadas de mudanças no volume ou entalpia da amostra.

As principais técnicas de análise térmica são a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Termomecânica (TMA) e Análise Dinâmica Mecânica (DMA).

3.4.1. – Análise Termogravimétrica (TGA)

O método termogravimétrico é uma análise onde se verifica a variação de massa de um composto em função da variação da temperatura ou tempo. A termogravimetria é utilizada para caracterizar a decomposição e estabilidade térmica de materiais dentro de uma variedade de condições.

A Figura 3.4 ilustra a parte interna do aparelho, o esquema de funcionamento para a análise da amostra.

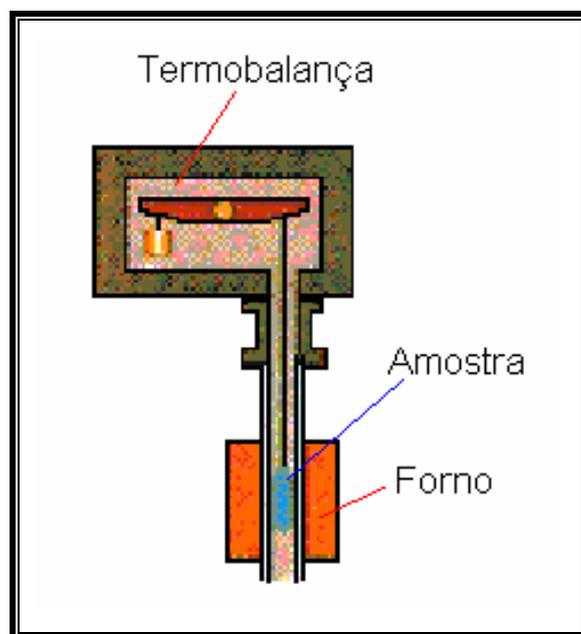


Figura 3.4 - Ilustração da parte principal (forno e termobalança) de um aparelho de TGA.

A amostra em análise é acondicionada em um recipiente inerte resistente à altas temperaturas. O aparelho é fechado e inicia-se a análise, aumentando-se a temperatura controladamente. A termobalança registrará a variação da massa da amostra com o aumento da temperatura. Examina-se a cinética dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra.

Os gráficos são normalmente expressos com variação de massa (Δm) em percentagem em função da temperatura ou tempo. Na Figura 3.5 podemos observar uma curva termogravimétrica para uma amostra de PEO puro, realizada com taxa de aquecimento de $10,0^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com fluxo de N_2 igual a $20,0 \text{ mL min}^{-1}$, analisando esta curva podemos observar os parâmetros necessários para realizar as interpretações dos dados obtidos através desta técnica.

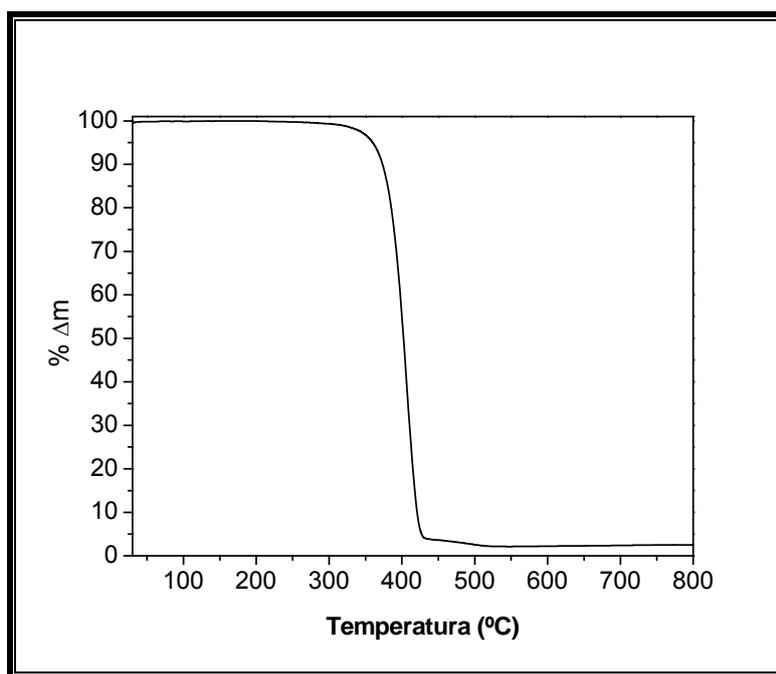


Figura 3.5 - Esquema simples de uma curva de TG, de uma amostra de PEO puro, termograma obtido com taxa de aquecimento de $10^{\circ} \text{ min}^{-1}$, e fluxo de N_2 de $20,0 \text{ ml min}^{-1}$.

A interpretação dos dados de TG é facilitada por comparação com dados de outras técnicas experimentais, como e.g. DSC, FTIR, espectrometria de massa (MS).

3.5. – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

O princípio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)^[68] consiste em um feixe de elétrons emitidos por um filamento e acelerado por uma voltagem, comumente na faixa de 1-30 kV, direcionado a uma coluna ótica eletrônica, consistindo de duas ou três lentes magnéticas. Estas lentes produzem

um feixe fino de elétrons e os dirigem sobre a superfície da amostra. Dois pares de placas de deflexão, colocados antes das lentes finais, fazem com que o feixe de elétrons colimado rastreie toda a superfície da amostra. Este feixe produz na amostra vários fenômenos, dos quais a emissão de elétrons secundários é o mais comumente usado. O sinal de um detector de elétrons secundários modula a área formadora da imagem na tela de um tubo de raios catódicos, o qual é varrido em sincronização com o feixe de elétrons colimado. Cada ponto da área formadora da imagem sobre o tubo de raios catódicos corresponde a um ponto sobre a superfície da amostra, e o brilho da imagem em cada ponto varia de acordo com a intensidade de produção de elétrons secundários a partir do correspondente ponto sobre a superfície.

Este tipo de investigação morfológica é utilizada para obter informações diretas sobre o formato das partículas^[69], morfologia e textura do material^[70].

Em trabalhos recentes, esta técnica (SEM) foi utilizada para observar características de compósitos, como interações interfaciais, podendo-se, com isto estimar a quantia limite de mistura dos componentes^[71,72] e ainda, monitorar fraturas quando estes materiais são submetidos à testes de flexibilidade^[73].

3.6. – *Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X (ESCA)*

Esta é uma técnica de análise espectroscópica, também conhecida como ESCA (Espectroscopia de Elétrons para Análise Química), que envolve análise da superfície de materiais. Baseia-se no fenômeno de ionização de um sólido produzido por incidência de fótons. Na fotoionização, são produzidos elétrons com valores baixos de energia cinética; estes elétrons são produzidos, detectados e contados, em um espectrômetro ESCA.

A energia de ligação de um elétron pode ser determinada medindo-se a sua energia cinética e conhecendo-se a energia da radiação ionizante utilizada, já que a energia cinética do elétron (E_c) é essencialmente a diferença entre a energia do fóton incidente ($h\nu$) e a energia de ligação (E_b) do elétron, sendo que esta equivale ao potencial de ionização do orbital envolvido. A energia de ligação é característica do elemento do qual o elétron é ejetado. A Figura 3.6 ilustra um

esquema do processo ESCA, a equação de fotoionização e a energia cinética do elétron ejetado^[74].

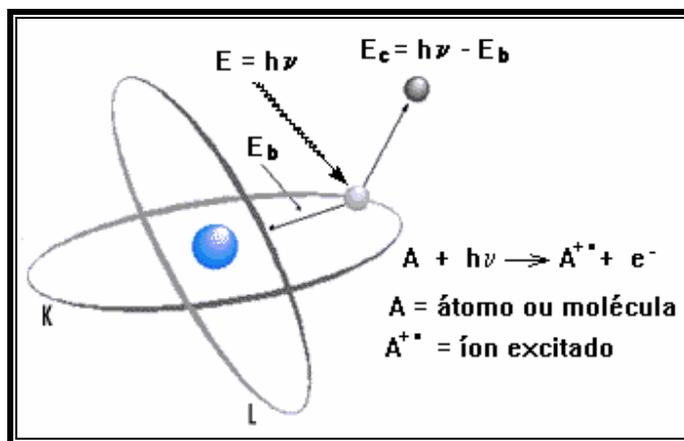


Figura 3.6 - Ilustração do processo de fotoionização de um elétron.

A técnica de ESCA fornece informações sobre a natureza das ligações químicas em um sólido e pode ser utilizada com todos os elementos, exceto H e He. É uma técnica quantitativa, podendo chegar a estimativas da composição da superfície, sem calibração, em torno de 30% do seu valor real. Em sistemas bem calibrados, o desvio relativo das medidas é usualmente de $\pm 5\%$. Além da análise elementar, o ESCA fornece outras informações através do efeito do “deslocamento químico” produzido por mudanças no ambiente químico de um átomo em uma molécula e, portanto, uma variação de ligação do elétron.

Muitas propriedades químicas, físicas, elétricas e mecânicas, importantes dependem da estrutura, ligação e morfologia de pouco mais que poucos ângstroms da superfície dos polímeros. A técnica de espectroscopia de elétrons para análises químicas (ESCA), o qual pode diferenciar superfície e substrato destes materiais, é algo de considerável importância em análises de polímeros^[75].

A técnica de ESCA têm sido utilizada para investigar interações de metais depositados sobre a superfície de matrizes poliméricas^[76]; modificação da superfície de substratos poliméricos por enxertia, entre outros. Stewart e col.^[77] estudaram as diferentes interações das interfaces formadas durante a cura da poliimida PMDA/ODA em substratos de ouro, cromo e cobre. A maior interação do

cobre com a poliimida em comparação à interação da mesma com ouro é analisada e discutida pelos autores, em termos da intensidade da energia de ligação do polímero curado sobre o substrato.

3.7. – Difração de Raio-X (XRD)

Raios-X são ondas eletromagnéticas na ordem de poucos ângstrons de comprimento. Se incidirmos um feixe de tais ondas sobre um cristal ocorre difração, e um número de raios difratados aparece em adição ao feixe primário. Os átomos e moléculas de um cristal estão arranjadas em estruturas ordenadas de tal maneira que as celas unitárias têm a mesma ordem de comprimento de onda do raio-X.

A difração de uma radiação incidente em um cristal ocorre somente se a condição expressa na equação de Bragg for satisfeita, como mostra a equação 3.3.

$$2.d.\text{sen}\theta = n\lambda \quad (\text{equação 2.3})$$

onde: **d** é a distância interplanar,

θ é o ângulo de incidência dos raios sobre o plano,

n é um inteiro e

λ é o comprimento de onda dos raios-X.

Desde que o ângulo de incidência do raio sobre o plano é igual ao ângulo de sua reflexão a partir do plano, o ângulo entre o raio incidente e o raio difratado é igual a 2θ . Dessa maneira, pode ser considerado que a cada raio difratado é gerado por um conjunto de planos paralelos e aparece somente se o sistema de planos estiver em uma posição de reflexão.

Quando a amostra tem uma estrutura não periódica ou se o retículo for suficientemente perturbado, os diagramas de difração de raio-X não serão limitados a pontos, manchas ou linhas, mas conterão regiões mais ou menos extensas de espalhamento chamados de halos ou halo-amorfos^[78].

3.8. – Resistividade Elétrica

A resistência elétrica (**R**) é uma grandeza física que expressa o “impedimento” sofrido pelos elétrons ao atravessarem de um ponto a outro em um determinado material. Porém, existe uma outra grandeza com um nome muito parecido, a “resistividade”. A resistividade (ρ) é uma grandeza que também está relacionada a um impedimento sofrido pelos elétrons, porém leva-se em consideração a dimensão geométrica deste material.

3.8.1. – Método de 4 pontas

Muitas vezes, a resolução do multímetro pode não ser suficiente para medir a corrente em materiais que possuam uma alta resistência. Por isso é usado o método da “sonda 4 pontas”. A Figura 3.7 mostra um esboço do arranjo para medidas por este método.

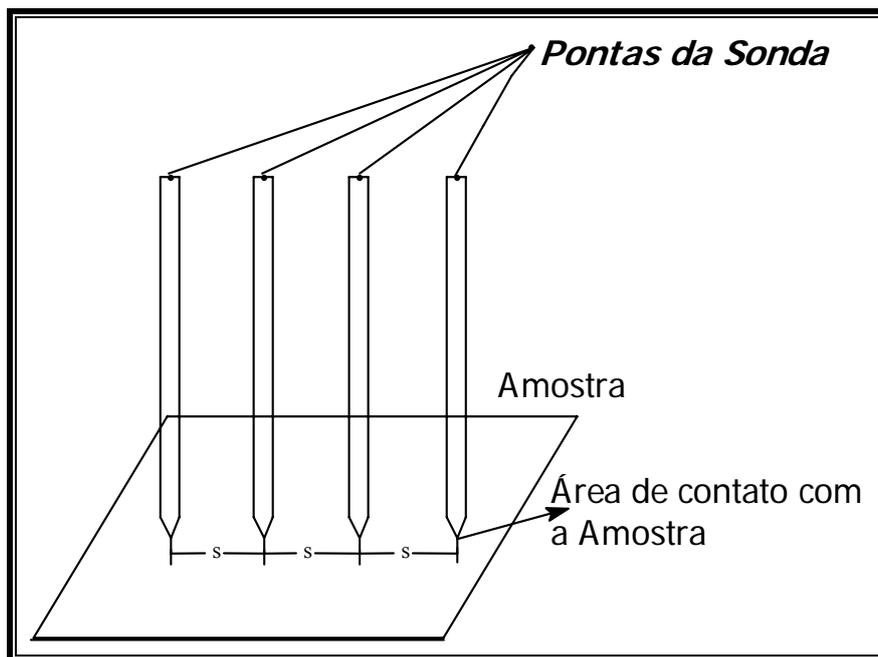


Figura 3.7 - Arranjo para o método de quatro pontas.

Considerando que a amostra em análise apresente uma espessura (**w**) muito menor que distância (**s**) entre as pontas da sonda (**w** << **s**). A equação 3.4 pode ser utilizada para se obter a resistividade da amostra é:

$$\rho = \frac{V}{i} w B C_3 \quad (\text{equação 3.4})$$

onde:

V é o potencial (volts); **i** é a corrente (ampéres);

w é a espessura da amostra (metros);

B é uma constante ($\pi / \ln 2 \cong 4,53$);

C₃ é o fator de correção da tabela 01;

ρ é a resistividade ($\Omega.m$).

O fator de correção C_3 é obtido mediante o cálculo da razão entre a espessura da amostra (**w**) e a constante (**s**) das pontas (que é referente à distância entre estas). O valor encontrado desta razão é extrapolado a um valor no qual este é o correspondente C_3 . Os valores de fator de correção para as medidas por quatro pontas estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Fator de correção C_3 .

w/s	Fator de correção C_3	w/s	Fator de correção C_3
0,4	0,9995	1,0	0,9214
0,5	0,9974	1,1111	0,8907
0,5555	0,9948	1,25	0,8490
0,6250	0,9898	1,4286	0,7938
0,7143	0,9798	1,6666	0,7225
0,8333	0,9600	2,0	0,6336

Com os dados de **w/s**, obtém-se os valores de C_3 correspondentes. Aplicando-se na equação anterior, obtém-se o valor da resistividade do material analisado.

O método da sonda quatro pontas foi desenvolvido baseando-se em uma teoria chamada “método das imagens”. Esta teoria leva em consideração os gradientes de potencial propagados pelo material quando este é colocado em

contato com as sondas e também que o contato entre a amostra-ponta é entendido como se fosse uma carga pontual. Por isso, é importante observar também que todo o desenvolvimento matemático e teórico considera que a área de contato entre as pontas da sonda e a amostra é desprezível^[79-81].

3.8.2. – *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)*

3.8.2.1. – *A Técnica de EIE*

Os processos de transporte e transferência de cargas eletrônicas e iônicas em polímeros condutores em contato com eletrólitos são importantes para suas aplicações em eletroquímica e fotoeletroquímica. A espectroscopia de impedância é uma técnica que permite separar processos cinéticos e difusivos que possuem tempos de relaxação distintos numa interface.

Interface semicondutor | eletrólito formam-se duplas camadas com diferentes cargas elétricas: a zona de carga espacial, a dupla camada de Helmholtz e a região de Gouy-Chapman. Quando uma zona de carga espacial está presente, como acontece em eletrodos semicondutores em determinadas situações, é ela que vai determinar o comportamento do sistema e pode ser estudada detalhadamente por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

As medidas de EIE numa faixa suficientemente ampla frequências em um sistema apropriado resultam numa dispersão de valores que são normalmente representados por diagramas no plano complexo (componente imaginária da impedância vs. Componente real, Z_{im} vs. Z_{re}) ou Bode (módulo da impedância e ângulo de fase vs. Frequência, $\log(|Z|)$, φ vs. $\log(f)$). A representação de Bode é utilizada quando se deseja uma visualização direta da variação dos dois componentes (módulo e fase) em função da frequência de medida. A representação no plano complexo permite uma visualização qualitativa rápida com a separação dos processos cinéticos, difusivos, de limitação de carga do sistema, de passivação e a presença de elementos de fase constante. Esta representação pode ser utilizada também a partir dos valores de admitância, quando o comportamento do sistema em altas frequências for de maior interesse.

A Figura 3.8 mostra um exemplo da representação de impedância no plano complexo para um eletrodo modificado, ou seja, uma configuração assimétrica. O circuito elétrico equivalente neste caso consiste de três associações em paralelo de resistências e capacitâncias que possuem constantes de tempo características bem distintas, possibilitando o aparecimento de três círculos bem separados e definidos, atribuídos aos processos cinéticos do interior do eletrodo (R_g e C_g), de adsorção (R_{ad} e C_{ad}) e de reação na interface (R_R e C_R). Os fenômenos difusivos se apresentam como retas com inclinação $\pi/4$ em frequências intermediárias e a limitação de carga se apresenta como uma reta vertical em frequências baixas.

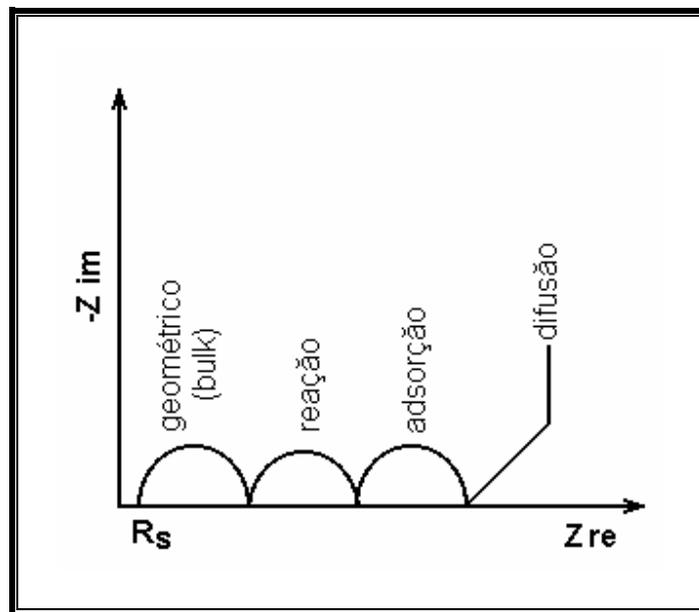


Figura 3.8 - Diagrama de impedância no plano complexo com indicação dos elementos resistivos do sistema que podem ser obtidos diretamente.

Para poderem ser separados, os diferentes processos cinéticos dão lugar a diferenças nas constantes de tempo da ordem de 100 vezes^[82]. O acoplamento de processos com constantes de tempo próximas, como acontece em eletrodos rugosos e porosos com morfologias distintas em função da distância do substrato, se manifesta como um efeito de coalescência dos diversos semicírculos característicos e o resultado final é o aparecimento de um semicírculo “achatado”, ou seja, um pseudo semicírculo com centro abaixo do eixo

Z_{re} . A presença de semicírculos achatados é muito comum na eletroquímica, mesmo em eletrodos com superfície relativamente lisa a interpretação do fenômeno ainda não apresenta uma solução definitiva^[83].

A Figura 3.9 mostra de maneira simplificada como podem ser obtidos alguns parâmetros do sistema a partir da representação de impedâncias no plano complexo. R_e representa a resistência não compensada, constituída das resistências do eletrodo e do eletrólito, e é obtida pela extrapolação dos valores de impedância em frequências elevadas no eixo real. R_{tc} é a resistência de transferência de carga na dupla camada. Conhecendo-se o valor da frequência do máximo do semicírculo, f_{max} , se calcula a capacitância de dupla camada C_{DC} . R_L é a resistência limite do sistema e está relacionado com a capacitância limite ou de saturação de cargas.

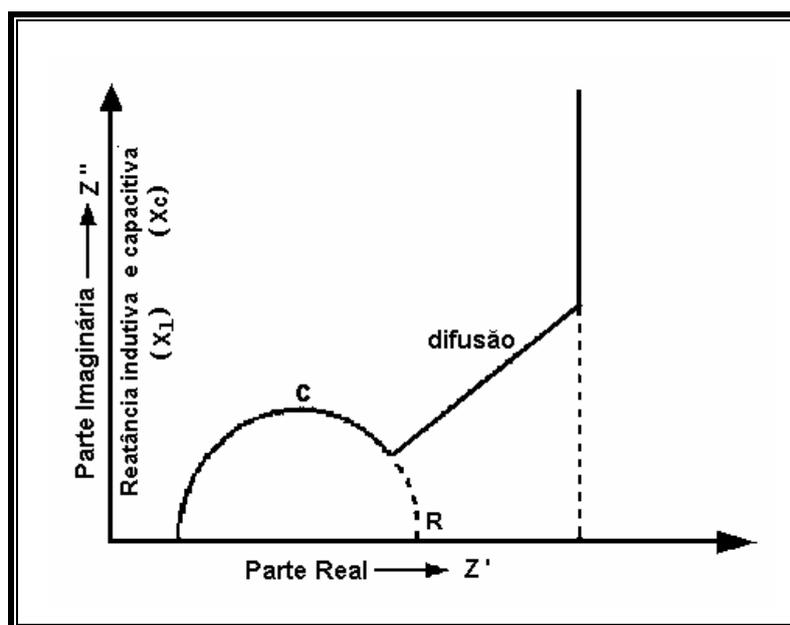


Figura 3.9 – Diagrama de impedância proposto para processos cinéticos que possuem constantes de tempo distintas num eletrodo modificado

A forma geral de dispersão em admitância é dada pela equação 3.5, na qual Y' é o valor de admitância, Y_0 é o parâmetro ajustável, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular, $j = \sqrt{-1}$ e n é um parâmetro que pode assumir valores entre -1 e 1.

$$Y^*(\omega) = Y_0(j\omega)^n = Y_0\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + jY_0\omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (\text{equação 3.5})$$

Se $n=0$, a equação 3.5 descreve uma resistência com $R = Y_0^{-1}$, para $n = 1$ uma capacitância com $C=Y_0$, para $n = 1/2$ um elemento de Warburg e para $n = -1$ uma indutância com $L = Y_0^{-1}$. O elemento de fase constante, CPE ou Q, é caracterizado por valores intermediários de n e é utilizado para possibilitar o ajuste de circuitos equivalentes, contudo, sem possuir um significado físico bem determinado.

3.9. – Voltametria Cíclica (VC)

A técnica de voltametria cíclica vêm sendo muito empregada no estudo de algumas propriedades, em particular o mecanismo de transporte de carga. Esta técnica consiste em aplicar uma rampa triangular de potencial onde registra uma curva da corrente (i) em função do potencial (E) aplicado. Um dos maiores problemas na interpretação dos estados de oxidação e redução em polímeros condutores está relacionado à variedade de formas possíveis das curvas de voltametria cíclica. De acordo com Heinze^[84], uma característica destes sistemas, no caso de uma oxidação, é o aparecimento de um pico anódico no início da transferência de carga, seguido de um patamar em potenciais mais positivos. Na varredura reversa, um pico catódico é observado em potenciais mais negativos após um patamar do tipo capacitivo e, nesse caso, normalmente o pico de corrente catódico é menor que o pico de corrente anódico. Além disso, o comportamento dos potenciais de pico em polímeros condutores não é identificado à propriedade redox de filmes metálicos normais. A teoria relacionada ao comportamento redox ideal, prediz uma curva voltamétrica com uma imagem especular invertida entre os picos de corrente catódica e anódica^[85], havendo uma diferença de potencial entre os picos. Entretanto, os filmes de polímeros condutores geralmente apresentam uma separação entre os picos de corrente, e muitas vezes a corrente total do pico de oxidação não coincide completamente com a corrente total de redução. Resumidamente, isto quer dizer que os

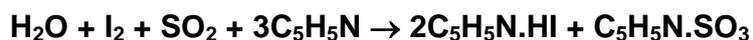
processos de oxidação e redução em filmes de polímeros condutores são intrinsecamente irreversíveis. *E.g.*, Kilmartin e Wright^[86,87], relataram o caso de um filme polimérico condutor que após ser oxidado e reduzido, o pico de corrente anódica excedia o pico de corrente catódica, o que indica a irreversibilidade destes filmes. Por outro lado, este comportamento pode estar relacionado com a história dos estados de oxidação do polímero. Esta característica pode ser observada em filmes do poli(3-metil-tiofeno), que apresentam uma variação no formato das curvas voltamétricas entre a primeira e as medidas subseqüentes. Esta variação desaparece se o experimento fixar, por um breve período, o potencial inicial e, em seguida, realizar a varredura. Esta propriedade pode estar relacionada a diferentes taxas de transferência de massa e carga entre os estados, oxidado e reduzido.

Outra característica que pode ser observada nestes materiais, são, os processos faradáicos e capacitivos decorrentes da carga ou descarga do filme. Normalmente, os processos faradáicos em polímeros condutores são caracterizados pelo mecanismo de dopagem e desdopagem no qual íons e/ou moléculas de solvente são intercalados e desintercalados durante o processo redox. Por outro lado, o processo capacitivo é caracterizado pelo surgimento de uma corrente não faradáica, *i.e.* uma corrente que não é responsável pelo transporte de carga através da interface polímero/solução. Em filmes metálicos, a corrente capacitiva está relacionada com a formação e estrutura da dupla camada elétrica existente em interfaces idealmente polarizáveis. No caso de polímeros condutores, esta corrente existe e está relacionada com a formação da dupla camada, podendo também, estar relacionada a mudanças conformacionais na estrutura da cadeia polimérica^[88].

3.10. – Titulação Karl-Fischer

A titulação Karl-Fischer é geralmente o método de referência para a determinação de traços de água em diversos meios, como *e.g.* em óleos e solventes.

O reagente de Karl Fischer utilizado para titulação, é constituído de iodo, dióxido de enxofre, e piridina em excesso. Em presença de água, o dióxido de enxofre é oxidado pelo iodo a ácido sulfúrico, como pode ser observado no esquema 3.1. A oxidação ocorre enquanto a água estiver presente no meio, sendo dessa forma possível determinar a sua quantidade inicial. Os resultados são expressos em percentagem de água ou ppm de água existente no meio.



Esquema 3.1 - Reações envolvidas na determinação de água – pelo método de Karl Fischer.

CAPÍTULO 4 – BLENIDAS

4.1. – Blendas Poliméricas

A grande dificuldade encontrada para se trabalhar com polímeros condutores desde a sua descoberta, está relacionada com a obtenção de materiais que possam ser utilizados em escala industrial, onde é possível aprimorar suas diversas propriedades como condutividade eletrônica e iônica, eletroatividade, eletrocromismo, etc.

Apesar das suas versatilidade e estabilidade ambiental, a melhoria das suas propriedades mecânicas se faz necessário. Diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com intuito de obter polímeros condutores que apresentem fácil processabilidade e baixo custo.

Atualmente a alternativa mais utilizada para superar estas dificuldades em melhorar as propriedades mecânicas dos polímeros condutores, é a sua mistura com polímeros convencionas.

Estas misturas entre polímeros convencionais e polímeros condutores tem como propósito a produção de materiais que combinem sinergicamente as propriedades dos seus componentes, podendo ser chamada de “blendas poliméricas”.

4.1.1 – Blendas Poliméricas Condutoras

Nos últimos anos, paralelamente ao intenso desenvolvimento tecnológico, foi possível observar uma forte tendência na combinação de materiais, com o objetivo de obter um conjunto de novos materiais explorando as propriedades dos componentes individuais com intuito de obter materiais com características superiores àquelas apresentadas pelas componentes puras.

No caso dos polímeros condutores, o objetivo é a obtenção de materiais poliméricos com boas propriedades mecânicas e processabilidade, associadas à possibilidade de obter materiais que apresentem alta condutividade e eletrocromismo.

Blendas contendo polímeros condutores foram preparadas pela primeira vez pelo método de “*electrode-coating*”, que consistiu da eletropolimerização de

pirrol sobre um eletrodo de platina recoberto com um filme de poli(cloreto de vinila), (PVC)^[89,90]. Depois deste trabalho, muitas blendas já foram preparadas, envolvendo polímeros condutores e elastômeros ou termoplásticos.

Atualmente, muitos métodos são empregados na preparação de blendas, tais como: mistura mecânica dos polímeros, evaporação de uma solução contendo os componentes da blenda^[91] e a polimerização oxidativa do monômero previamente adsorvido em uma matriz do polímero isolante.

Casalbore-Miceli e cols.^[92]. Obtiveram blendas de PVC e vários polímeros condutores, dentre os quais, o polibenzotieno e o poliindol, pela eletrodeposição destes polímeros em eletrodos de platina recobertos com PVC. As blendas apresentaram eletroatividade e condutividade elétrica de $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$, além de propriedades mecânicas comparáveis às do PVC.

4.2. – Blendas Poliméricas Obtidas Através de Mistura Simples

A engenharia e ciências de materiais têm exercido uma importância significativa em avanços tecnológicos nas últimas décadas. O desenvolvimento de novos materiais tem permitido grandes evoluções em diversos campos, desde a área médica até projetos aeroespaciais. Dentre as diferentes áreas das ciências de materiais, pode ser observado que no cotidiano da vida moderna, a cada dia mais materiais poliméricos se fazem presentes. A partir da Segunda Guerra, novos polímeros foram sintetizados e os polímeros sintéticos passaram a ser produzidos em escala industrial, levando as indústrias americanas de materiais poliméricos crescerem em torno de 13% ao ano até 1987^[93,94]. Em especial na década de 80, houve a grande exploração no consumo de materiais poliméricos. Esta década pôde ser considerada como reino dos polímeros, onde os polímeros substituíram materiais tradicionais como o vidro e metais, sejam nos aparelhos domésticos como em embalagens ou peças de automóveis. Atualmente o consumo de materiais poliméricos está em torno de 150 milhões de toneladas por ano, divididos em 56% de termoplásticos, 18% de fibras, 11% de borrachas sintéticas e o restante para os demais tipos, como os termofixos e polímeros de engenharia^[95].

Atualmente, materiais com propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas específicas podem ser obtidos pela preparação de misturas físicas entre dois ou mais polímeros, dando origem às blendas poliméricas^[96]. A obtenção de blendas poliméricas torna-se muito interessante, pois, partindo-se de dois polímeros com propriedades conhecidas, pode-se obter um novo material com propriedades muitas vezes superior às dos componentes puros (efeito sinérgico). Podem ser obtidas características específicas desejadas e, em muitos casos, propiciando a obtenção de novos materiais sem investimentos em novas rotas de síntese, o que é economicamente viável devido à redução de custos.

As propriedades finais de uma blenda polimérica dependerão, principalmente, das propriedades dos componentes da mistura, das interações específicas que podem ocorrer entre grupos dos diferentes polímeros e ainda do processamento envolvido durante a mistura. Blendas poliméricas podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis ou até mesmo imiscíveis. As blendas miscíveis são homogêneas, portanto, apresentam uma única fase. As imiscíveis tendem a separar fases, formando uma mistura heterogênea; esta separação de fase pode ser devido a diferentes fatores, tais como: diferença de geometria molecular, massa molar e incompatibilidade de grupos funcionais^[97]. No entanto, blendas imiscíveis exibem, em certos casos, boas propriedades mecânicas e são ditas mecanicamente compatíveis, apresentando boa adesão entre as fases dos seus constituintes^[96]. Um grande número de blendas imiscíveis, porém compatíveis, tem tido considerável interesse comercial nos últimos anos. Principalmente quando é possível realizar a preparação de blendas partindo de materiais com baixo custo, e boas propriedades (termomecânicas).

O PVC possui vasta aplicação nas mais diversas áreas da indústria de materiais, tanto em moldes plásticos flexíveis ou rígidos, fibras, filmes, laminados, etc., tendo como suas principais propriedades a resistência à degradação e a baixa flamabilidade^[98]. A Figura 4.1, apresenta a unidade repetitiva do monômero de cloreto de vinila, o qual após polimerizado da origem ao PVC.

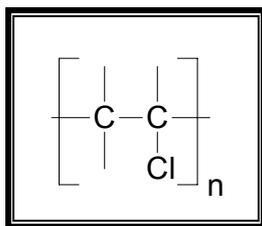


Figura 4.1 – Representação da unidade repetitiva do poli(cloreto de vinila) (PVC)

O PVC pode ser rígido ou flexível, opaco ou transparente, brilhante ou fosco, colorido ou não. Estas características são obtidas com a utilização de plastificantes, estabilizantes, pigmentos, entre outros, usados na formulação do PVC.

O PVC não é um material como os outros. É o único material plástico que não é 100% originário do petróleo. O PVC contém 57% de cloro (derivado do cloreto de sódio - sal de cozinha) e 43% de petróleo. É um dos materiais que mais encontra aplicação no mercado atualmente, dependendo de qual substância se encontra associada a este.

Após formulado, o PVC é utilizado na fabricação de uma série de produtos, tais como:

i) Produtos médico-hospitalares: embalagens de medicamentos, bolsas de sangue (sendo o material que melhor conserva o sangue), tubos para transfusão e hemodiálise, artigos cirúrgicos, além de piso de salas onde é indispensável o alto índice de higiene.

ii) Perfis de janela, que oferecem excelente resistência às mudanças de clima e à passagem dos anos, mesmo em ambientes corrosivos (beira-mar).

iii) Revestimentos de parede e piso que são decorativos, resistentes e laváveis.

iv) Brinquedos infláveis como bolas, bóias, colchões e barcos.

v) Artigos escolares, pela facilidade de moldagem, variedade de aspectos (cor, brilho, transparência) e baixo custo.

vi) Embalagens usadas para acondicionar alimentos, protegendo-os contra umidade e bactérias. Estas embalagens são impermeáveis ao oxigênio e ao vapor, dispensando, assim, o uso de conservantes, preservando o aroma.

vii) Tecidos espalmados decorativos e técnicos que são usados principalmente para móveis, vestuários, malas e bolsas.

Além disso, o PVC ocupa lugar de destaque entre as matérias plásticas presentes no cotidiano. É atóxico, leve, sólido, resistente, impermeável, estável e não propaga chamas. Tem qualidades que o tornam adaptável a múltiplos usos, da garrafa ao painel do carro, sendo o único plástico utilizado pela medicina na fabricação de bolsas de sangue. Sem dúvida, é parte integrante do cotidiano.

O Poli(óxido de etileno) (PEO) é um polímero linear com alta cristalinidade à temperatura ambiente, podemos observar na Figura 4.2 a unidade repetitiva deste material. O PEO apresenta uma parte cristalina que corresponde de 70 a 84% do material restante, refere-se à parte amorfa entre os cristais^[99]. A presença de regiões cristalinas pode dificultar a condutividade. Devido a estas propriedades o PEO vem sendo extremamente utilizado como eletrólito sólido, estas propriedades podem ser associadas ao seu desempenho como eletrólitos poliméricos.

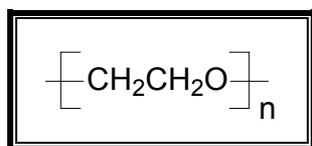


Figura 4.2 – Unidade repetitiva do poli(óxido de etileno) (PEO).

Geralmente eletrólitos sólidos poliméricos são complexos de sais metálicos e polímeros que possuem heteroátomos (O, N, S) com propriedades solvatantes de cátions alcalinos e alcalinos terrosos. Um fator importante quando se trabalha com eletrólitos poliméricos, o material em questão para encontrar uma aplicação em dispositivos eletroquímicos devem apresentar condutividade iônica da ordem de pelo menos $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, à temperatura ambiente, estabilidade térmica acima de 100°C , boas propriedades dimensionais e janela de estabilidade eletroquímica acima de $4,0 \text{ V}$, que corresponde à faixa de potencial em que um dispositivo eletroquímico costuma operar sem que ocorram reações parasitas ou de degradação do eletrólito, ou seja, o material deve possuir inércia química durante o processo redox.

Pelo fato de possuir estas propriedades o PEO destaca-se entre estes materiais, além da sua capacidade de dissolução de sais inorgânicos. A formação da espécie polímero-sal ocorre nas regiões amorfas e não cristalinas. A condutividade iônica está, portanto, relacionada com o movimento segmental das cadeias poliméricas, iniciando-se acima da temperatura de transição vítrea (t_g) do polímero.

O poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) apresenta alta estabilidade frente a temperatura e a luz, boa solubilidade em solventes orgânicos, baixa resistividade elétrica (resistência superficial $< 10^3 \Omega/\square$)^[100], e uma baixa energia de *gap*, ca. 1,6 eV^[101]. Esta baixa energia de *gap* faz com que este material possa ser utilizado em larga escala na indústria óptica e microeletrônica^[102]. A Figura 4.3, apresenta a unidade repetitiva do PEDOT, assim como o seu dopante, poliestireno sulfonato (PSS), dessa forma temos o polímero na forma dopada, conhecido como poli(etilenodioxitiofeno),poli(estirenosulfonato) PEDOT-PSS. Os polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos (PIC), podem ser aplicados na manufatura de eletrodos, devido a transparência e a flexibilidade^[103], capacitores e fotodiodos^[104], cobertura antiestática^[105,106] e janelas eletrocromáticas^[107]. Recentemente, o PEDOT vem surgindo como um dos importantes materiais na preparação de blendas condutoras e isto se deve a sua baixa energia de *gap*, como observado pelos polímeros da família dos politiofenos^[108]. Estes materiais possuem uma boa transparência e estabilidade no estado condutor^[109] e alta mobilidade de carga^[110,111]. Segundo a literatura^[112], a solubilidade apresentada pelo PEDOT-PSS é alta em solvente polar, assim como o PEO (polióxido de etileno). Desta forma foi possível propor a formação de blendas entre PEO/PEDOT-PSS, pois além da solubilidade, a estrutura molecular dos materiais são semelhantes^[112].

A literatura reporta que o PEDOT-PSS tem sido muito utilizado como componente condutor em matrizes poliméricas de PEO, apresentando condutividade similar a do carbono-grafite^[113].

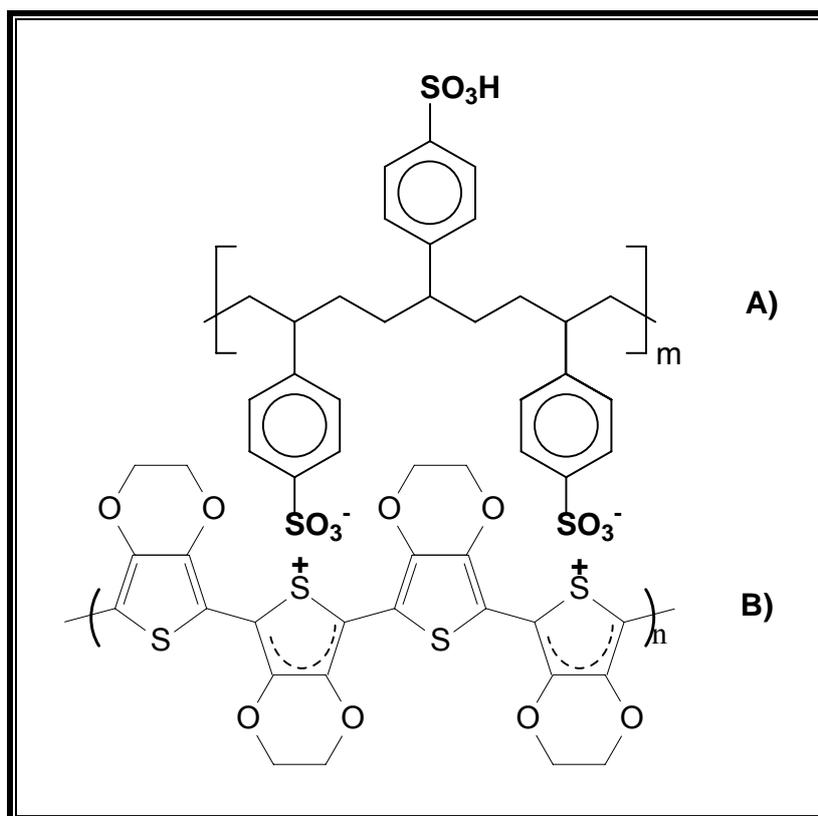


Figura 4.3 – Apresenta as unidades repetitivas dos materiais; (A) poli(estireno sulfonato) dopante. (B) poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), e o conjunto completo com as interações representa o polímero formado PEDOT-PSS.

Um dos grandes problemas na indústria de polímeros condutores eletrônicos é a sua difícil processabilidade. Assim, para se contornar este problema, muitas pesquisas têm sido realizadas no sentido da preparação de blendas entre PIC e polímeros convencionais. Para as blendas constituídas de componentes heterogêneos, o nível de condutividade eletrônica depende principalmente da concentração e da geometria das partículas condutoras^[97]. A condutividade apresentada pelos polímeros é fortemente dependente da morfologia, estrutura do material e especialmente do grau de cristalinidade^[114].

A literatura reporta vários trabalhos com a preparação de blendas entre polímeros isolantes e polímeros condutores, com intuito de obter matérias que apresente condutividade na ordem de semicondutor. Segundo Reynolds e col.^[97], a condutividade apresentada por estas blendas é dependente da morfologia e cristalinidade apresentada pelos componentes puros.

4.2.1. – *Objetivos*

Esta parte do trabalho descreve a preparação de blendas entre um polímero condutor eletrônico (PEDOT-PSS) e polímeros isolantes convencionais (cristalinos e amorfos, PEO e PVC, respectivamente), estudando suas propriedades elétricas, morfológicas e térmicas. Estes estudos podem oferecer uma grande variedade de aplicações tecnológicas e industriais, podendo ser empregados na manufatura de circuitos impressos, proteção contra corrosão, cobertura antiestática, além da possibilidade de produzir camadas condutoras com propriedades pré-estabelecidas, resistentes à luz e ao calor, entre outras.

4.2.2. – *Experimental*

Utilizou-se poli(óxido de etileno) (PEO) de massa molar 200000, (Aldrich Chemical Co), poli(cloreto de vinila) (PVC) de massa molar 100000, (Aldrich Chemical Co), mantidos em estufa durante 24 h a uma temperatura de 50 °C.

O poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poli(estirenosulfonato) (PEDOT-PSS) utilizado foi obtido junto a Bayer do Brasil (em dispersão aquosa). O solvente utilizado foi a *N,N*-dimetilacetamida (DMAc, Aldrich Chemical Co), utilizada sem prévia purificação.

Foram preparadas inicialmente soluções com concentração 5%(m/m) de cada material polimérico, sendo mantidos sob agitação constante durante 24 h e com aquecimento a *ca.* 40°C. As blendas de PEO/PEDOT-PSS foram preparadas a partir de diferentes proporções das soluções de PEO (5%)/PEDOT-PSS (5%), conforme ilustra a Tabela 4.1. As misturas nas devidas proporções foram agitadas durante 30 min e em seguida foram preparados filmes por *casting* em placas de Teflon® com aproximadamente 5 cm de diâmetro onde o volume de solução aplicado em cada placa foi controlado (~5,0 mL) de forma a manter uma espessura aproximadamente constante (~). A secagem destes filmes deu-se por aquecimento em chapa de aquecimento a uma temperatura ~40 °C, com atmosfera saturada para evitar a rápida evaporação do solvente e formação de bolhas.

Tabela 4.1 - Proporção polimérica existente nas blendas PEO/PEDOT-PSS

Número da Amostra	PEO (%)	PEDOT-PSS (%)
1	100	----
2	90	10
3	80	20
4	70	30
5	60	40
6	50	50
7	40	60
8	30	70
9	20	80
10	10	90

As blendas binárias contendo PVC/PEDOT-PSS foram preparadas seguindo o mesmo procedimento utilizado para a preparação das blendas de PEO/PEDOT-PSS, onde foram variadas as porcentagens de PVC e PEDOT-PSS, partindo de soluções previamente preparadas conforme descrito anteriormente, as proporções utilizadas para a preparação destas blendas de PEO/PEDOT-PSS estão ilustradas na Tabela 4.2.

Para a preparação das blendas PVC/PEO/PEDOT-PSS determinou-se uma quantidade fixa de PEDOT-PSS (60% em massa), de forma a variar apenas as proporções PEO/PVC dentro dos 40% restantes. Na Tabela 4.3 estão expressas estas proporções. A blenda 6 é composta apenas de PEO e PVC, e o procedimento utilizado na preparação destas blendas foi o mesmo empregado anteriormente.

Tabela 4.2 - Proporção polimérica existente nas blendas PVC/PEDOT-PSS.

Número da Amostra	PVC (%)	PEDOT-PSS (%)
1	100	----
2	90	10
3	80	20
4	70	30
5	60	40
6	50	50
7	40	60
8	30	70
9	20	80
10	10	90

Tabela 4.3 - Proporção polimérica utilizada na preparação das blendas, PEO/PVC/PEDOT-PSS.

Número da Amostra	PEO (%)	PVC (%)	PEDOT-PSS (%)
BI - 1	32,0	8,0	60,0
BI - 2	24,0	16,0	60,0
BI - 3	20,0	20,0	60,0
BI - 4	16,0	24,0	60,0
BI - 5	8,0	32,0	60,0
BI - 6	50,0	50,0	-----

Após a secagem, os filmes foram mantidos em estufa sob vácuo dinâmico a uma temperatura de 45 °C durante 72 h a fim de obter uma completa remoção do solvente remanescente. A espessura dos filmes obtidos foram de ca. 60 µm.

4.2.2.1. – Metodologia Empregada na Caracterização dos Materiais

Espectroscopia na região do Infravermelho, caracterização das componentes presentes nas blendas, utilizando um Espectrofotômetro Bomem FT-IR modelo MB-100.

A espectroscopia Raman com resolução espacial foi feita utilizando um sistema de micro sonda (5 μm), modelo Renishaw Raman 3000.

Análise por Termogravimetria com aparelho Shimadzu modelo TGA-50, para verificar a estabilidade térmica dos materiais, para todas as medidas utilizou-se fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , com taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} .

As medidas de condutividade *dc* foram feitas utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT-30, com módulo FRA (Frequency Response Analyser), a temperatura de 24 °C, com umidade relativa do ar igual a 54 %.

4.2.3. – Resultados e Discussão

Para evitar que ocorresse a formação de blendas com superfícies rugosas, foi utilizado um processo de secagem onde o material permanecesse em atmosfera saturado do solvente (DMAc), acreditasse que este fator foi importante na obtenção de blendas homogêneas, com superfície lisa devido ao fato de ser possível evitar a formação de bolhas na evaporação do solvente.

Primeiramente foram realizadas medidas de condutividade nas blendas binárias, preparadas entre PEO/PEDOT-PSS e PVC/PEDOT-PSS, os resultados indicaram que a condutividade elétrica se mostra sensível à morfologia apresentada por cada blenda polimérica formada. Utilizou-se o método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para se determinar a condutividade^[115]. Através desta técnica foi possível confirmar a dependência da condutividade com a concentração do polímero condutor, os resultados obtidos

destas medidas para as blendas binárias constituídas de PEO/PEDOT-PSS e PVC/PEDOT-PSS estão ilustrados na Figura 4.4. De acordo com dados constantes na literatura, estes resultados sugerem que existe um limite de percolação para as blendas constituídas de PEO/PEDOT-PSS entre as concentrações de 0 e 0,2% do polímero condutor “PEDOT-PSS”^[97]. Podemos observar que a maior variação de condutividade ocorre na blenda constituída entre o polímero condutor e o polímero amorfo, ou seja, preparadas entre PVC/PEDOT-PSS (e.g. blenda 9), onde podemos observar uma variação de 10^{-11} (para o PVC puro) para $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, para a blenda 9 (PVC/PEDOT-PSS). Esta mesma diferença não foi observada para as blendas constituídas entre PEO/PEDOT-PSS, pois estas blendas apresentaram uma variação na condutividade de 10^{-9} para ca. $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$.

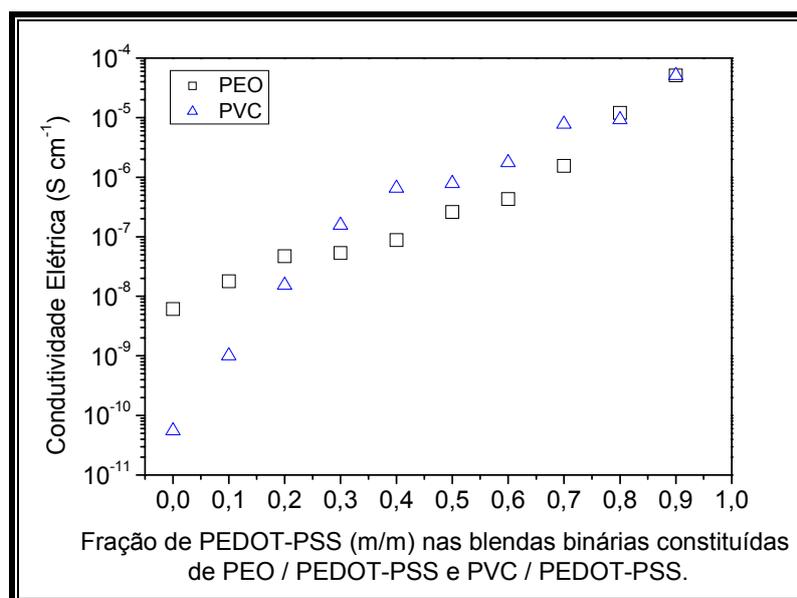


Figura 4.4 – Condutividade elétrica medida pelo método de EIE, nas blendas binárias (PEO/PEDOT-PSS e PVC/PEDOT-PSS) em função da quantidade de PEDOT-PSS existente.

As blendas constituídas de PEO/PEDOT-PSS apresentaram separação de fase em pequenas quantidades de PEDOT-PSS, isso explica a sua baixa condutividade. Acredita-se que os valores de condutividades menores possam estar associados à morfologia apresentada pelo PEO, *i.e.* apresenta uma

cristalinidade apreciável, afetando assim uma interação entre PEO e PEDOT-PSS acarretando uma imiscibilidade na blenda final, esta imiscibilidade afeta diretamente a condutividade no material. Além disso, as condutividades medidas para as blendas PEO/PEDOT-PSS não apresentaram variações significativas nas proporções compreendidas entre 20 e 40 % de PEDOT-PSS. Baseando-se nesses resultados temos indícios que a morfologia apresentada pelo PEO não é afetada pela presença de pequenas quantidades de PEDOT-PSS, ou seja, até este ponto (40 %) o polímero condutor (PEDOT-PSS) não influencia na cristalinidade apresentada pelo PEO. Em proporções maiores de PEDOT-PSS, podemos observar que ocorre um aumento na condutividade, esse aumento de condutividade é agora diretamente proporcional à quantidade de polímero condutor existente na blenda, pois a partir da proporção de 40 % de PEDOT-PSS, a cristalinidade do PEO poderia estar sendo prejudicada, formando assim blendas que apresentam uma homogeneidade maior, o que acarretaria um aumento na condutividade.

A condutividade apresentada pelas blendas binárias preparadas entre PVC/PEDOT-PSS mostra uma dependência linear da condutividade com a concentração de PEDOT-PSS. Este comportamento é aceitável devido a miscibilidade existente entre os componentes na mistura (PVC/PEDOT-PSS). Porém, é observado que a curva de condutividade apresenta uma interrupção na linearidade na proporção de 40 % de PEDOT-PSS e 60 % de PVC. Isto provavelmente está relacionado com algum tipo de interação que possa estar ocorrendo nestas proporções poliméricas, o que por sua vez pode influenciar no material final. Acredita-se que estas interações sejam oriundas dos próprios materiais, uma vez que estes apresentam grupamentos que possibilitam interações do tipo dipolo-dipolo.

Estas blendas foram também submetidas à medidas de condutividade dc utilizando o método 4 pontas (quatro pontas), os resultados estão apresentados na Figura 4.5, onde podemos observar um comportamento semelhante ao observado na Figura 4.4 (método de EIE), ou seja, a dependência da condutividade com a concentração de PEDOT-PSS. Sendo assim possível observar uma diferença na

condutividade apresentada pelas blendas que contem baixa quantidade de PEDOT-PSS. É possível sugerir que esta diferença observada nos valores das condutividades apresentados pelas blendas binárias constituídas de com pequenas concentrações de PEDOT-PSS pode ser atribuído ao fato de que neste método faz-se um monitoramento da condutividade superficial do material, e este fator pode estar influenciando nos valores finais de condutividade, quando comparados aos mesmos pontos medidos pelo método de EIE, contudo podemos observar que os demais pontos monitorados apresentam pequenas variações nos valores das suas respectivas condutividades, quando comparamos os métodos utilizados.

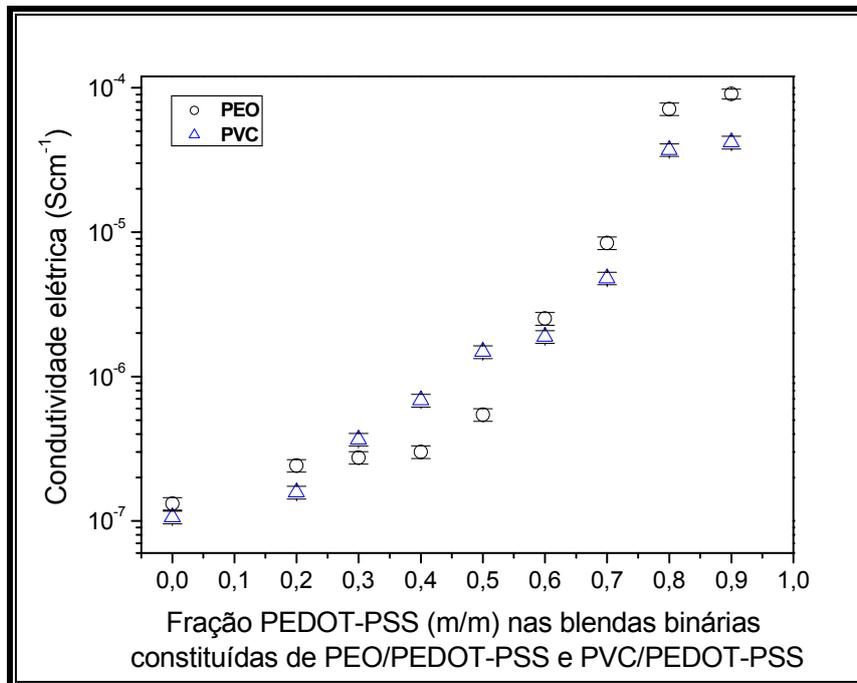


Figura 4.5 – Condutividade elétrica medida pelo método 4 pontas, nas blendas binárias (PEO/PEDOT-PSS e PVC/PEDOT-PSS) em função da quantidade de PEDOT-PSS existente.

Para as medidas de condutividade pelo método EIE primeiramente foi observado o valor do potencial aplicado durante as medidas. Trabalhou-se com a variação de voltagens em 0 V, 1 V e 2 V. Os resultados estão ilustrados na Figura 4.6 onde podemos observar que variando o potencial aplicado, não é possível

observar diferença significativa na condutividade para cada medida, devido a este fato as medidas de condutividade utilizando este método foram realizadas com um potencial de trabalho de 0 V.

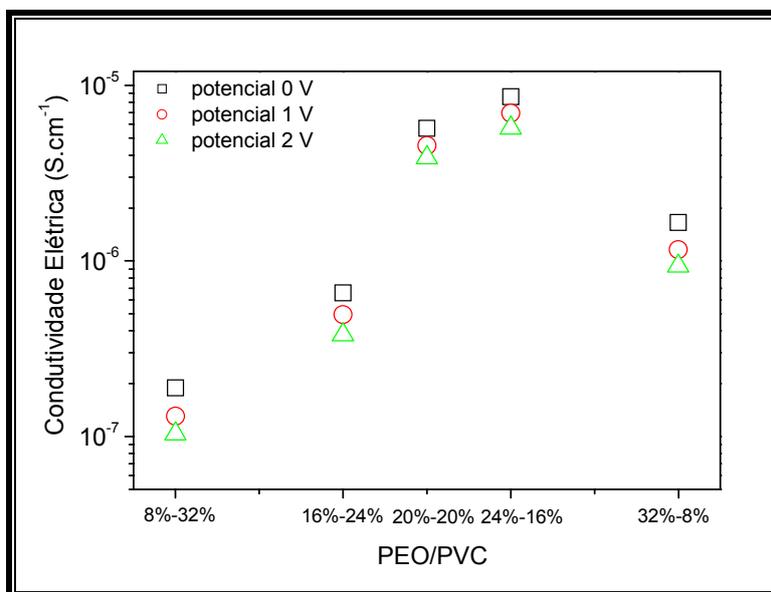


Figura 4.6 – Condutividade medida pelo método de EIE variando-se o potencial aplicado nas blendas ternárias (PEO/PVC/PEDOT-PSS), mantendo constante a proporção de PEDOT-PSS (60%) e variando as proporções de PEO e PVC.

Com base nos resultados obtidos nas medidas de condutividade para as blendas ternárias, ilustrado na Figura 4.6 constituídas de PEO/PVC/PEDOT-PSS, foi determinado a utilização do potencial de trabalho como sendo de 0 V para as medidas nas blendas ternárias para as medidas realizadas utilizando o método de EIE, os resultados com o comportamento destas blendas estão apresentadas na Figura 4.7. Como pode ser observado nestas blendas o comportamento condutivo do material não depende apenas da proporção de polímero condutor (PEDOT-PSS) uma vez que este foi constante. A condutividade das blendas ternária se mostrou dependente das variações nas proporções de PEO/PVC. Esta dependência com as proporções de PEO e PVC pode estar relacionada com uma possível variação de cristalinidade do material, assim como a existência de possíveis interações entre os materiais (PEO/PVC), variando assim com as proporções dos materiais cristalino (PEO) e amorfo (PVC). Uma vez que a

tendência de um material apresentar-se com maior condutividade esta associado a sua cristalinidade. Pode ser observado um aumento nos valores de condutividade para as blendas ternárias que associamos ao aumento da proporção de PVC presente nos constituintes das blendas, este aumento ocorre até a proporção: 60,0% de PEDOT-PSS, 16,0% de PEO e 24% de PVC. Esta é a proporção onde foi obtido o maior valor de condutividade ($8,6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) para estes materiais, após estas proporções o valor da condutividade começa a diminuir como podemos observar na Figura 4.7.

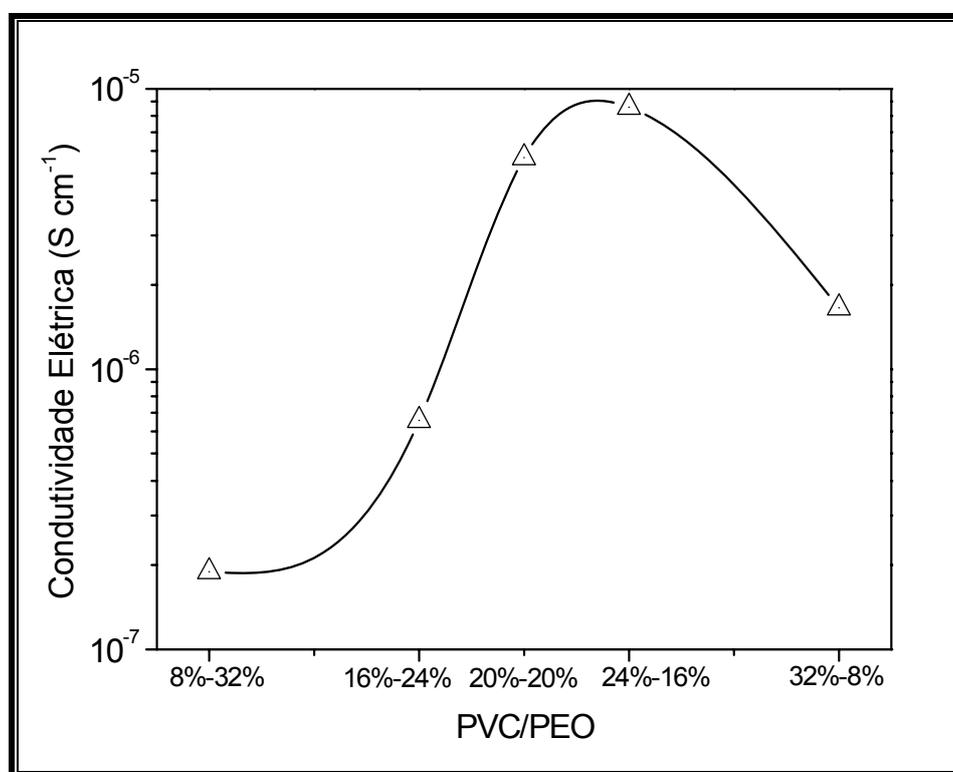


Figura 4.7 – Condutividade medida pelo método de EIE nas blendas ternárias (PEO/PVC/PEDOT-PSS), mantendo constante a proporção de PEDOT-PSS (60%) e variando as proporções de PEO e PVC.

Acredita-se que este decréscimo acentuado na condutividade após a razão 24/16% PVC/PEO esteja associado à grande miscibilidade existente entre estes materiais até esta proporção, após esta proporção começa existir uma imiscibilidade entre os constituintes PEO/PVC, o que leva a esta diminuição nos

valores de condutividade. Esta hipótese é reforçada pela teoria de *Nishid and Wang*, reportada na literatura para blendas constituídas de PEO e PVC^[116].

Foram realizadas análises por espectroscopia Raman com resolução espacial com a finalidade de analisar uma possível influência da razão de PEO/PVC sobre o PEDOT-PSS, os resultados destas análises estão ilustrados na Figura 4.8, onde aparecem os espectros das blendas ternárias BI - 1, BI - 3 e BI - 5. Os resultados sugerem um comportamento similar entre as blendas, podemos ainda observar que a diferença nas proporções PEO/PVC não influencia nos espectros e as bandas características do PEDOT-PSS podem ser evidenciadas. Uma vez que a condutividade elétrica do material é atribuída à presença do polímero condutor (PEDOT-PSS) e esta apresentou uma variação dependente das proporções de PEO/PVC atribuída a miscibilidade existente entre estes materiais. O fato que a quantidade de PEDOT-PSS apresenta-se constante nas blendas ternárias, conforme foi observado através dos espectros Raman, vem corroborar com a hipótese de que a condutividade possa estar variando dependentemente da miscibilidade gerada pelas razões PEO/PVC, uma vez que houve uma variação considerável na condutividade das blendas ternárias, entretanto todas apresentam as mesmas proporções de polímero condutor (PEDOT-PSS).

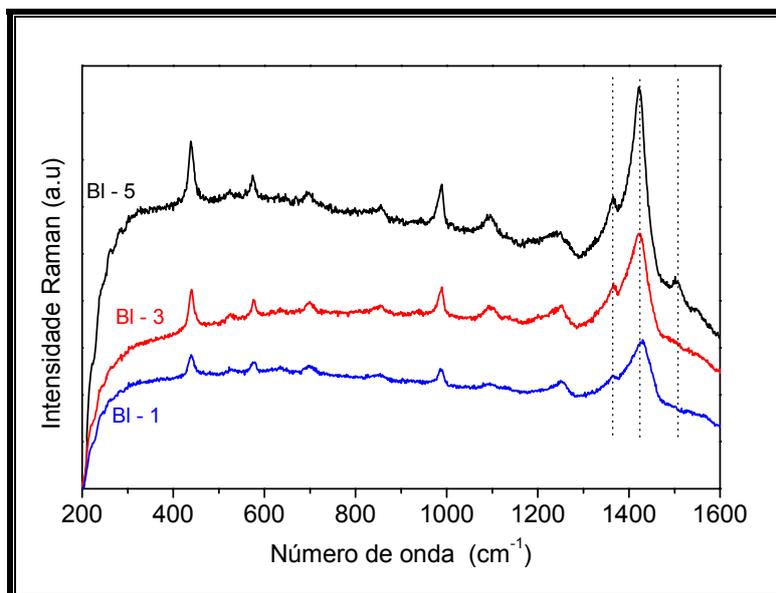


Figura 4.8 - Espectros Raman das blendas; BI - 1, BI - 3 e BI - 5, onde variam as razões entre PEO/PVC com concentração constante de PEDOT-PSS.

Dessa forma a suspeita da ocorrência de separação de fase foi investigada ainda utilizando a espectroscopia Raman com resolução espacial, para as blendas binárias constituídas por PEO/PEDOT-PSS. A Figura 4.9 mostra a fotografia em três regiões distintas para a blenda binária constituída de 80 % de PEDOT-PSS e 20 % de PEO, estas regiões estão definidas como sendo (1 - centro de uma esferulita, 2 - ponto triplo entre três esferulitas e 3 - interface entre duas esferulitas). Estas regiões foram usadas para monitorar a existência de polímero condutor em diferentes regiões nas esferulitas, geradas nas blendas constituídas de PEO/PEDOT-PSS. Os resultados sugerem que ocorre uma migração parcial de PEDOT-PSS para o exterior das esferulitas geradas pelo PEO. Este fenômeno foi atribuído à cristalinidade apresentada pelo PEO. Este fato estaria ocorrendo durante o processo de secagem das blendas, o que seria plausível uma vez que o PEO apresenta uma boa cristalinidade. Depois da cristalização do PEO esperava-se uma completa expulsão do PEDOT-PSS, entretanto isso não foi observado. Foi possível observar a presença do polímero condutor por toda extensão do filme, ou seja, sobre as esferulitas e nas interfaces entre as esferulitas.

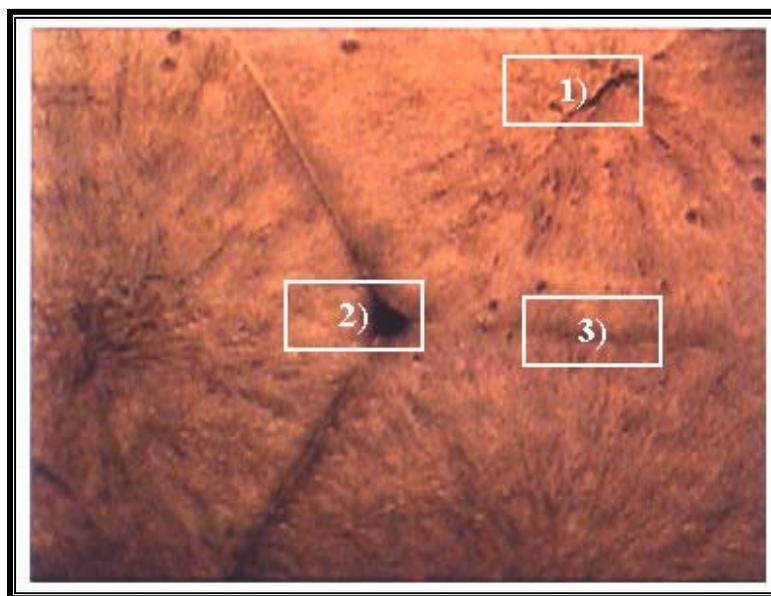


Figura 4.9 – Fotografia da blenda binária contendo 20 % PEDOT-PSS e 80 % PEO, com três regiões distintas demarcadas sendo; (1 - centro de uma esferulita, 2 - interface entre três esferulitas e 3 - interface entre duas esferulitas).

Os espectros Raman para as três regiões demarcadas na Figura 4.9 estão ilustrados na Figura 4.10, onde podemos caracterizar a presença de PEDOT-PSS (sinais característicos em $\text{ca. } 1430 \text{ cm}^{-1}$, entre outros) por toda extensão. De acordo com a literatura^[97], foi possível observar a expulsão do PEDOT-PSS das esferulitas durante o processo de cristalização, entretanto, o polímero condutor permanece envolvendo toda a extensão das esferulitas, com uma concentração discreta, porém maior nas interfaces. Este fato pode ser atribuído a existência de interações entre o PEDOT-PSS e a matriz polimérica isolante.

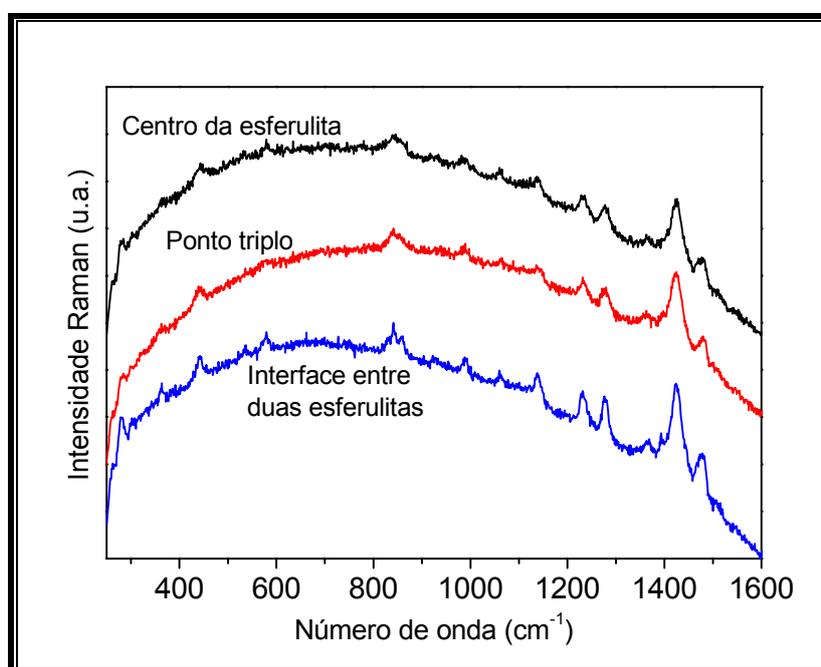


Figura 4.10 – Espectros Raman em três regiões distintas da mesma amostra (demarcadas na Figura 4.9), amostra contendo 80 % PEO e 20 % PEDOT-PSS, centro de uma esferulita, ponto triplo entre três esferulitas e interface entre duas esferulitas.

Em misturas ternárias formadas por PEO/PVC/PEDOT-PSS, a formação das esferulitas não foi observada, mesmo em altas frações de PEO, este fato é devido provavelmente às interações químicas existentes entre os polímeros que evitam o crescimento das esferulitas. Devido ao baixo grau de cristalinidade apresentado pelo PVC, e expulsão do PEDOT-PSS não ocorre efetivamente nas

blendas de PVC/PEDOT-PSS, formando assim uma blenda aparentemente miscível.

A blenda (BI-3) foi submetida à análise de espectroscopia Raman assim com os constituintes puros das blendas, com intuito de fazer as devidas caracterizações espectroscópicas. A Figura 4.11 apresenta os resultados dos espectros Raman para os componentes da mistura ternária.

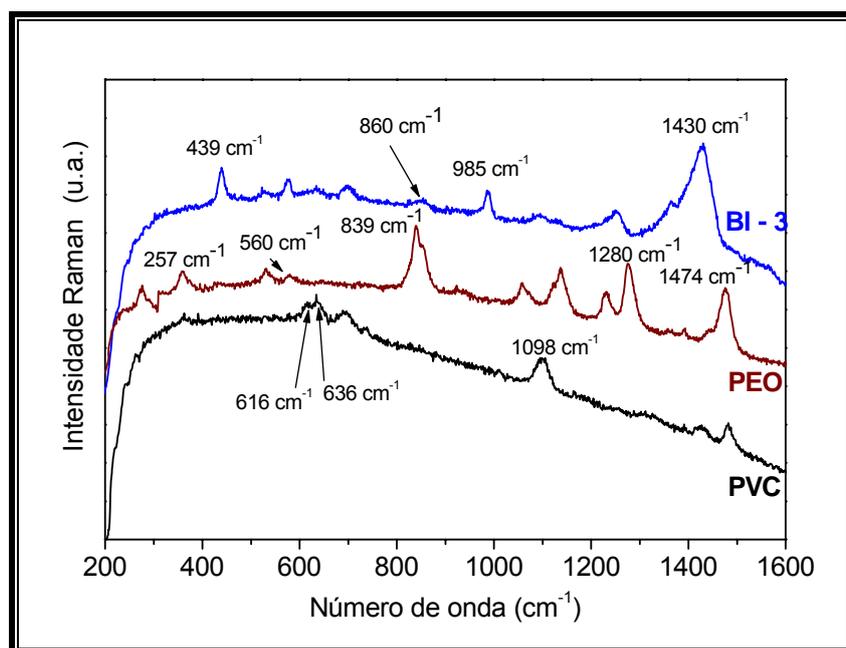


Figura 4.11 – Espectros Raman da blenda (BI-3) constituída de 20 % PEO, 20 % PVC e 60 % PEDOT-PSS, e dos polímeros puros PVC e PEO.

Na Figura 4.11 é possível observar que o PVC puro apresenta bandas características em ca. 616 e 686 cm^{-1} , sendo estes sinais atribuídos aos estiramentos C-Cl. O pico em ca. 1098 cm^{-1} pode ser atribuído ao sinal do estiramento apresentado pelo CH_2 ^[117]. O espectro do PEO puro apresenta sinais característicos em ca. 357 cm^{-1} , devido às interações existentes no (O-C-C), que originam os movimento tipo tesoura. O pico em ca. 839 cm^{-1} é característico do movimento de torção, gerado pelo CH_2 e o pico em ca. 1474 cm^{-1} foi atribuído ao movimento tipo tesoura do grupamento CH_2 . A caracterização do PEDOT-PSS na blenda foi possível ser realizada através dos seus sinais característicos, localizados em ca. 1430 cm^{-1} , atribuído ao movimento assimétrico do C=C

existente no anel do tiofeno^[118]. Em ca. 1251 cm⁻¹ é possível observar o sinal característico do estiramento S-CH. O pico centrado em ca. 985 cm⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento da ligação (S-C=C). Uma outra caracterização da presença do polímero condutor na blenda é o pico em ca. 439 cm⁻¹, que segundo a literatura pode ser atribuído aos movimentos assimétricos do (C-O-C), existentes no anel do PEDOT-PSS^[119,120].

Segundo a literatura^[118], existem alguns picos atribuídos como principais no espectro do PEDOT-PSS. Logo é possível fazer algumas atribuições nas distintas regiões, ca. 1505 cm⁻¹ atribuído à existência de vibrações assimétricas características dos C_α - C_β. A banda em ca. 1424 cm⁻¹ é atribuída às vibrações simétricas do C_α - C_β, e ainda atribui-se a banda em ca. 1365 cm⁻¹ às deformações do tipo *stretching* também características do C_α - C_β.

Algumas das bandas características do PEO estão descritas na Tabela 4. 4. A Tabela 4.5 apresenta alguns picos característicos para o PVC, e a Tabela 4.6 picos característicos do PEDOT-PSS.

Tabela 4. 4 – Apresenta algumas das atribuições características dos sinais de Raman para o PEO.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições PEO
1475	δ(CH ₂) _s ντ
1257	t(CH ₂) _a
1227	t(CH ₂) _s
1137	ν(CC), ν(COC) _a
1125	ν(CC), w(CH ₂) _s
1056	ν(COC) _s , τ(CH ₂) _s
852	τ(CH ₂) _s , ν(COC) _s
839	τ(CH ₂) _a
537	δ(OCC) _a , δ(COC)
357	δ(OCC) _s , δ(COC) _s
272	δ(OCC) _s , δ(COC), τ(CC)

Tabela 4.5 – Apresenta algumas das atribuições características dos sinais de Raman para o PVC.

<i>Número de onda (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuições PVC</i>
1098	(CH ₂)
686	(C-Cl)
616	(C-Cl)

Tabela 4.6 – Apresenta algumas das atribuições características dos sinais de Raman para o PEDOT-PSS.

<i>Número de onda (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuições PEDOT-PSS</i>
1430	(C=C)
1251	(S-CH)
985	(S-C=C)
439	(C-O-C)

Uma técnica que pôde ser utilizada como complemento nas caracterizações por espectroscopia Raman das blendas foi a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), uma vez que estas são técnicas complementares. A Figura 4.12 apresenta os resultados dos espectros de FTIR para os polímeros puros, (PEO, PVC e PEDOT-PSS) assim como para as blendas ternárias constituídas de PEO/PVC/PEDOT-PSS. O espectro do PVC puro apresenta várias bandas de absorções características situadas entre 500 e 1500 cm⁻¹. Podemos observar o estiramento vibracional da ligação C-Cl em ca. 650 cm⁻¹^[121,122], este sinal foi utilizado como base para fazer as caracterizações da existência de PVC nas blendas. O espectro apresenta sinais característicos do PEDOT-PSS podemos citar o pico em ca. 1050 cm⁻¹, que é característico de grupamentos R-SO₃, grupo presente no dopante utilizado (poliestireno sulfonato (PSS))^[123]. No espectro apresentado pelo PEO puro, a banda de absorção que foi tomada como característica do material foi o estiramento do CH em ca. 2890 cm⁻¹ e as absorções relativas ao estiramento assimétrico C-O-C em ca. 1250 cm⁻¹^[124]. Os espectros das blendas apresentam um alargamento nos

picos em $ca. 2885\text{ cm}^{-1}$, sendo que possível observar um alargamento mais pronunciado simultâneo ao aumento na razão de PEO. Também foi observado o surgimento de um pico na região de $ca. 3500\text{ cm}^{-1}$ nas blendas, esta banda foi atribuída aos estiramentos causados pelos grupamentos O-H de moléculas derivadas do grupamento $\text{R-SO}_3^{[125]}$. Os Picos em $ca. 1311\text{ cm}^{-1}$ são sinais característicos dos grupamentos sulfonas, assim como uma pequena deformação observada na região em $ca. 1600\text{ cm}^{-1}$ que é originada pelo SO_3 , relacionado às interações existentes entre os componentes da blenda PVC/PEO/PEDOT-PSS.

Como as interações que ocorreram entre os materiais apresentaram um deslocamento no pico em $ca. 1250$ (pico característico de C-O-C do PEO), este pico sobre um deslocamento para baixas freqüências, que pode ser atribuído a existência de possíveis interações existente entre Cl-O (PVC/PEO), e estas interações podem ser consideradas efetivas por deslocarem para baixas freqüências.

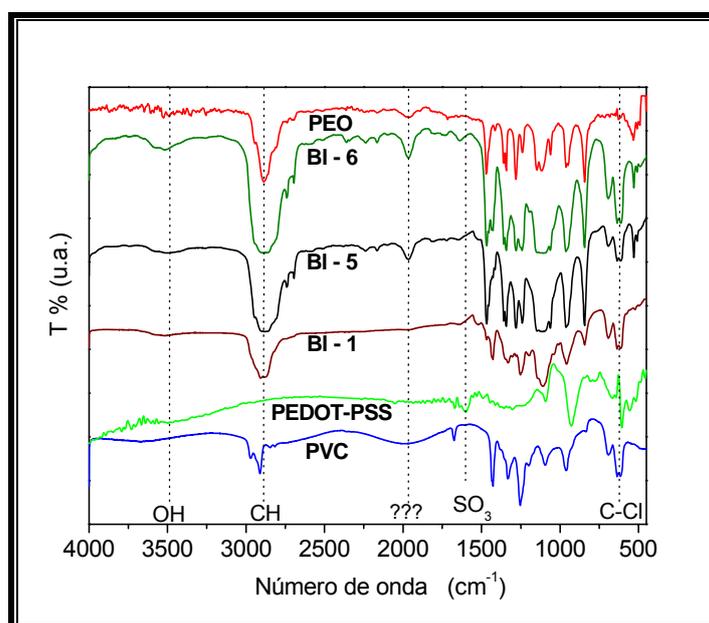


Figura 4.12 – Espectros de FTIR para as amostras de PVC puro, PEO puro, PEDOT-PSS puro, e para as blendas (BI-1 contendo 60% PEDOT-PSS, 8% PEO e 32% PVC), (BI-5 contendo 60% PEDOT-PSS, 32% PEO e 8% PVC) e (BI-6 contendo 50% PEO e 50% PVC).

As curvas de estabilidade térmica apresentam a perda de massa em função da temperatura, os termogramas obtidos para as blendas ternárias assim como para os materiais puros estão ilustrados na Figura 4.13.

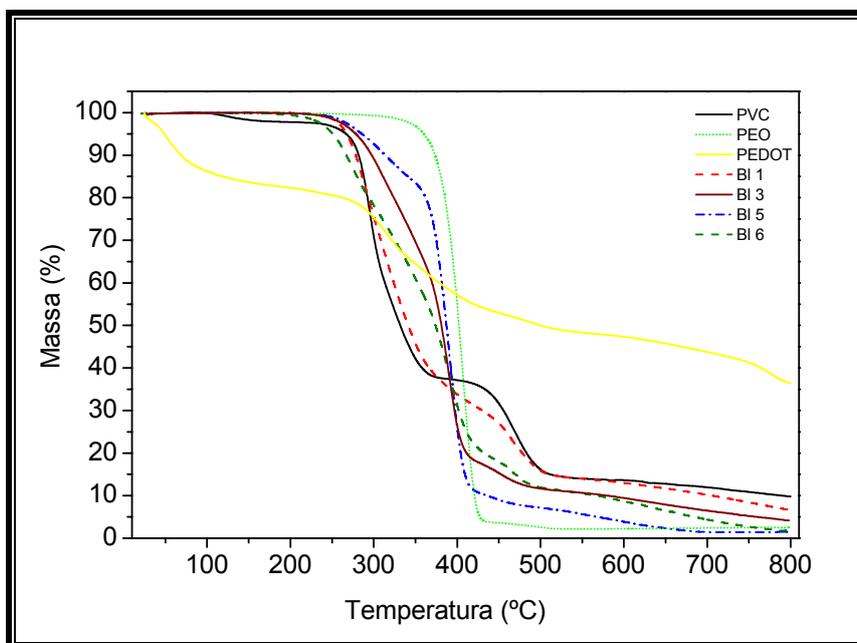


Figura 4.13 - Termogramas dos materiais, PEO, PVC e PEDOT-PSS puros, além das curvas apresentadas pelas blendas (Bl-1), (Bl-3), (Bl-5) e (Bl-6).

Foi possível verificar através dos termogramas que a amostra de PEO puro apresenta um único processo de perda de massa, que ocorre entre as temperaturas de 318 e 429°C, este processo de perda de massa ocorre em ca. 95% da massa total do material, a parte remanescente sofre um novo processo de perda de aproximadamente 2,5% até uma temperatura de 518°C. A sua perda de massa em nível de 10% ocorre a uma temperatura de 368°C.

Para o PVC puro, foi possível observar um início de perda de massa ocorrendo em aproximadamente 115°C, acredita-se que esse primeiro processo possa estar associado a presença de solvente remanescente no interior da matriz polimérica, uma vez que este material foi preparado por *casting*. Esta perda de massa corresponde a ca. 2,5% do material total é importante salientar que esta processo inicial de perda de massa não pode ser associado à liberação de HCl decorrente do aquecimento do material, esta por sua corresponde

estequiometricamente a ca. 58,4% da massa total do material^[66] e a perda de massa em nível de 10% para o PVC ocorre a uma temperatura de 280°C.

Diferente do PEO que apresenta um único processo de perda de massa o PEDOT-PSS apresenta três processos distintos, isto pode ser observado na Figura 4.13. A perda de massa em nível de 10% para o PEDOT-PSS ocorre a uma temperatura baixa, ca. 70,0°C, esta temperatura considerada baixa pode ser atribuída ao fato que possa estar ocorrendo processo de perda de solvente remanescente do material, como esperado ocorre uma variação de massa em função da temperatura. Vale salientar que geralmente materiais os PICes não apresentam altas temperaturas de perda de massa. Entretanto, esta temperatura pode ser manipulada variando-se o tamanho dopante utilizado, *i.é.* com o aumento do tamanho do dopante aumenta-se a temperatura de perda de massa para os polímeros condutores^[12].

O termograma obtido para a blenda 5 (BI-5) constituída de 32 % de PEO, 8 % de PVC e 60 % de PEDOT-PSS, apresenta um comportamento semelhante ao termograma apresentado pelo PEO puro, este fato poderia ser esperado, uma vez que existia a possibilidade de estar ocorrendo uma interação entre os componentes da blenda. Da mesma forma se observarmos a curva obtida para a blenda 1 (BI-1) constituída de 8 % de PEO, 32 % de PVC e 60 % de PEDOT-PSS, esta apresenta um comportamento semelhante à curva obtida para o PVC puro.

Podemos observar a curva de perda de massa para a BI-3 que é constituída de 20% de PEO, 20% de PVC e 60% de PEDOT-PSS que possui o início de perda de massa em aproximadamente 234°C, e a decomposição em torno de 10% ocorre a uma temperatura de 299°C, com isso podemos observar que a BI-3 apresenta um comportamento intermediário entre as curvas de PEO puro e PVC puro, assim como comportamento intermediário às blendas BI-1 e BI-5, a estabilidade térmica que a BI-3 apresentou é cerca de 19°C acima da temperatura de perda de massa em nível de 10% do PVC puro. Através do comportamento apresentado pelo termograma pode-se sugerir a existência de interação efetivas no material, pois o comportamento da curva não apresenta um aspecto de somatória entre si, más um aspecto de materiais com interações, pois

ocorre o deslocamento da temperatura de perda de massa, com um retardo na liberação do HCl do PVC contido na matriz polimérica, atribui-se estes efeitos a um provável efeito sinérgico gerado pelas interações entre os materiais o qual retarda a perda de massa na blenda. Além disso, podemos observar que a presença do polímero condutor na blenda não influencia na temperatura de perda de massa, uma vez que o PEDOT-PSS puro apresenta perda de massa em nível de 10% em *ca.* 70,0°C valor este inferior a qualquer componente da blenda. A atuação do efeito sinérgico no material é melhor evidenciada quando observamos a temperatura de perda de massa em nível de 10%, que ocorre em *ca.* 299°C, como discutido anteriormente 19°C acima da temperatura de perda de massa para o PVC. Entretanto esta temperatura ocorre abaixo da temperatura de perda de massa em nível de 10% para do PEO, acredita-se que o PEO estabiliza parcialmente através dos efeitos sinérgicos o PVC e o PEDOT-PSS, mas acaba sofrendo uma pequena influência do cloro liberado inicialmente do PVC^[126].

Podemos observar esta variação através da Figura 4.14

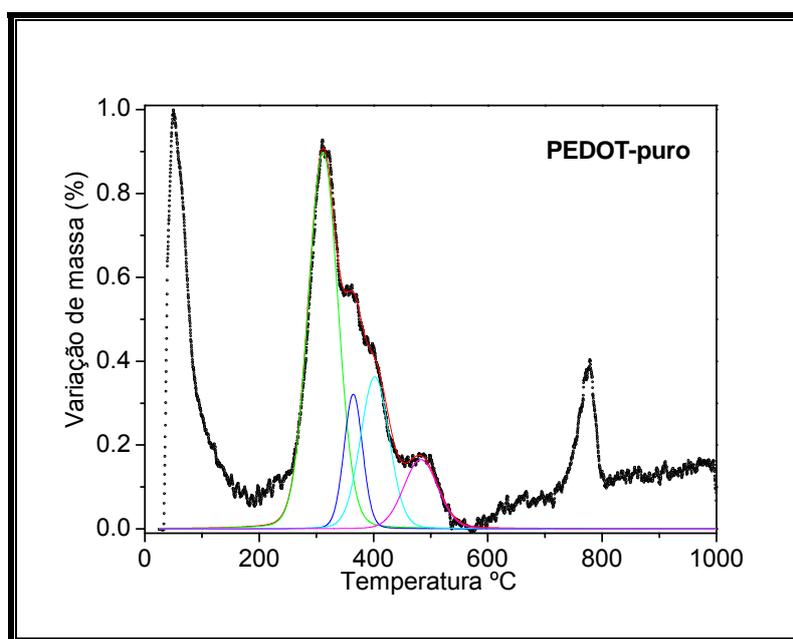


Figura 4.14 - Deconvoluções da curva de perda de massa (TGA) para PEDOT-PSS puro.

Figura das deconvoluções dos polímeros PEO e PVC puros, além das blends. Podemos observar na Figura 4. 15.

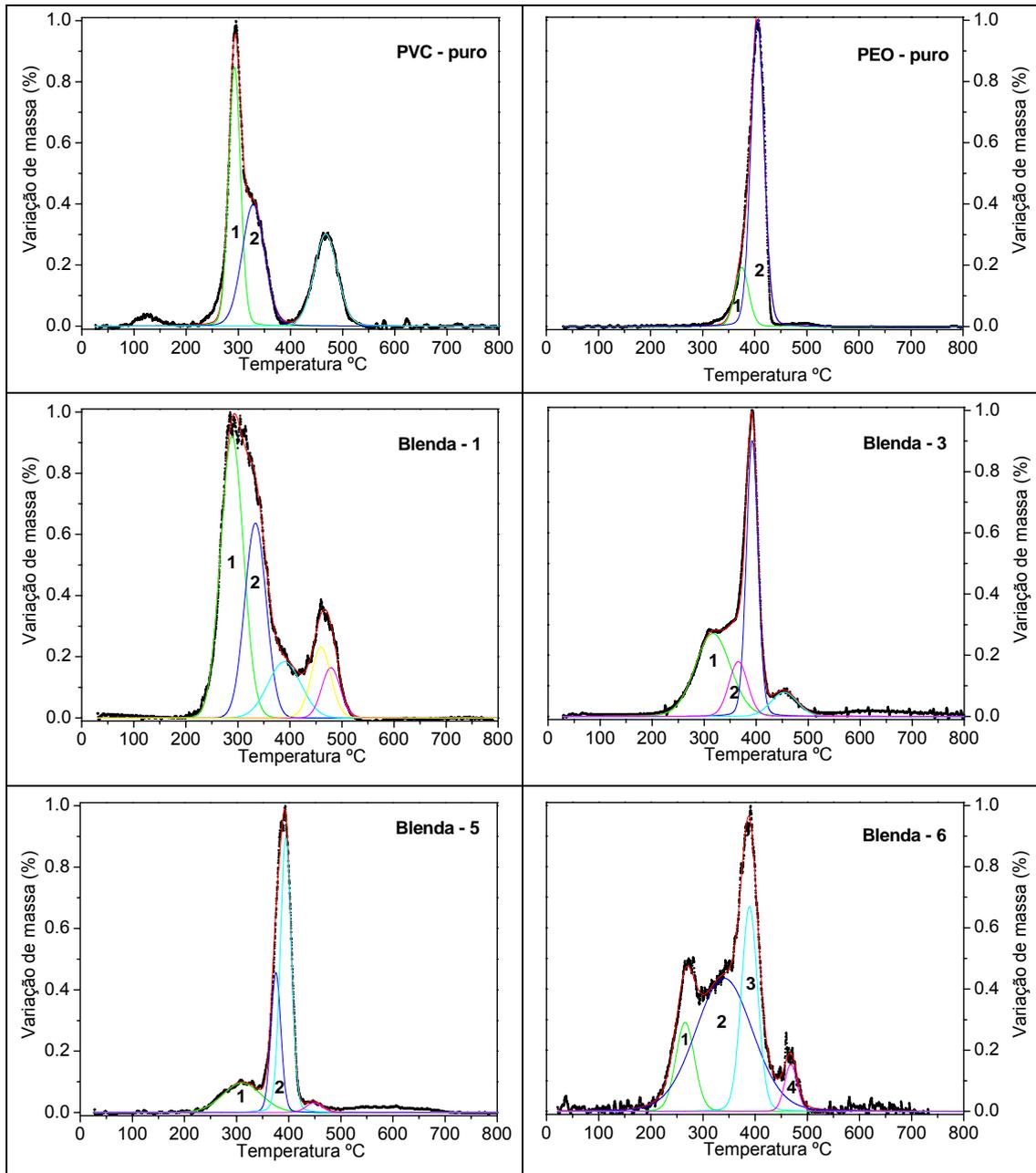


Figura 4. 15 – Deconvoluções das curvas de TGA, dos materiais: PVC puro, PEO puro, Blenda 1, Blenda 3, Blenda 5 e Blenda 6.

4.2.4. – Conclusão

As blendas apresentaram um aumento nas propriedades térmicas e elétricas quando comparadas aos materiais puros (isolantes). Os valores de condutividade obtidos para as blendas binárias e ternárias foram suficientes para considerá-las como materiais com propriedades semelhantes aos semicondutores. Como esperado, a condutividade elétrica é atribuída à presença do polimérico condutor nas blendas (PEDOT-PSS) e a estabilidade térmica pode ser atribuída a um efeito sinérgico provocado pelo PEO^[127]. A flexibilidade das blendas obtidas não foi perdida com a variação da concentração do polímero condutor. As espectroscopias Raman e FTIR confirmaram a presença do PEDOT-PSS no material formado, sugerindo que esteja ocorrendo uma provável interação química entre os materiais. As análises de Raman com resolução espacial indicaram que o polímero condutor está sendo expelido do interior das esferulitas, entretanto permanecem em sua superfície, mantendo assim uma mistura pseudo-homogênea.

4.3. – *Blendas Poliméricas Obtidas Através de Fotopolimerização*

Desde sua descoberta nos anos 70, os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) tem atraído a atenção da indústria e da comunidade científica devido às suas atrativas propriedades ópticas e elétricas. Além do eletrocromismo e da fotoeletroquímica dos PIC, que são consequência de suas propriedades elétricas, sua condutividade “feita sob encomenda” pode levar a fabricação de dispositivos eletrônicos adequados à sua respectiva utilização. A preparação de blendas entre PIC e termoplásticos, poliamidas, poliésteres ou elastômeros pode ser empregada na fabricação de materiais para janelas eletrocromicas, baterias, sensores, transdutores, recobrimento antiestático, etc.^[128]. As propriedades elétricas, ópticas e magnéticas de PIC são fortemente dependentes do seu método de síntese, que pode ser químico, eletroquímico ou fotoeletroquímico^[129]. A utilização da luz tornou-se, na última década, uma importante fonte de

aplicações na indústria microeletrônica e informática sob o ponto de vista da alta velocidade de transmissão de informação e como fonte de energia. Portanto, a luz também pode ser empregada como estímulo para induzir processos redox nos PIC (e.g. fotoeletrocromismo^[129]) ou para induzir a oxidação do monômero para a formação do PIC. De acordo com Kobayashi e Cols., a fotopolimerização de PIC pode ser dividida em duas categorias:

(i) fotopolimerização utilizando espécies fotocatalíticas;

(ii) fotoexcitação do monômero. De modo similar à síntese química de PIC, a fotopolimerização é baseada na geração fotoquímica de um agente oxidante capaz de oxidar o monômero para a formação do polímero. Usualmente, nos processos que utilizam uma espécie fotocatalítica em solução, a irradiação de um complexo metal-ligante (e.g. $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]\text{Cl}_2$, ferroceno, $[\text{Cu}(\text{dpp})]\text{BF}_4$, etc., com luz UV ou visível) leva à formação de um complexo de transferência de carga excitado que atua como um forte doador de elétrons na presença de um acceptor (complexos de cobalto^[130], brometo de *p*-nitrobenzila^[131], etc.). Deste modo, o oxidante assim obtido (par acceptor do complexo excitado) rapidamente oxida o monômero com a conseqüente formação do PIC.

Embora a formação de polímeros condutores com ânions volumosos como dodecilbenzenosulfonato^[132], canforosulfonato^[133] ou sulfocinato^[134] tenha possibilitado a preparação de materiais solúveis e, portanto, processáveis, a aplicação dos PIC na indústria plástica e eletro-eletrônica, é ainda limitada pela sua estabilidade ambiental (e.g. poliacetileno com luz UV) e por sua baixa qualidade mecânica (são usualmente quebradiços).

Neste sentido, Bargon e cols.^[135] utilizaram um agente oxidante fotosensível, FeCl_3 , na preparação de blendas condutoras com policloreto de vinila (PVC). Os autores utilizaram uma solução de PVC e FeCl_3 para a preparação de filmes por evaporação do solvente. Em seguida, expuseram parcialmente o filme à luz UV e observaram a formação de uma imagem que foi convertida a uma forma condutora elétrica pela exposição do filme à vapor de pirrol.

Além dos agentes oxidantes já mencionados, de acordo com Rabek e cols.^[136], complexos organometálicos como o ferroceno e alguns derivados, formam facilmente complexos doador-aceptor quando solubilizados em solventes halogenados.

4.3.1. – *Um Pouco Mais Sobre Polipirrol*

4.3.1.1. – *Síntese e Mecanismo de Síntese*

Um dos polímeros condutores mais comuns é o polipirrol e seus derivados, que devido às suas propriedades elétricas, estabilidade e facilidade de obtenção com baixo custo, está entre um dos mais estudados ao lado das polianilinas^[137-139] e dos politiofenos^[140-142].

Em 1965, Weiss e cols^[143]. sintetizaram o PPI como condutor pela primeira vez. Em 1968 Dall'Olio^[144] observou a formação de um filme de PPI negro e instável em um eletrodo de platina, durante a oxidação anódica do pirrol em ácido sulfúrico diluído. Medidas de condutividade no material sólido isolado chegaram a 8 S cm^{-1} . Em 1979, Dias e cols^[145]. produziram o primeiro filme de pirrol estável e flexível com alta condutividade (100 S cm^{-1}) e espessura entre 20 e 50 μm . A substância foi polimerizada em um eletrodo de platina por oxidação anódica potencioestática (1,2V vs. SCE) do pirrol em acetonitrila contendo um sal tetraalquilamônio como eletrólito. Essa técnica foi bem aceita, estimulando experimentos de eletropolimerização com outros monômeros.

O pirrol é também muito solúvel em água, podendo ser polimerizado a partir de soluções aquosas de eletrólitos apropriados, com a vantagem que um número grande de contra-íons pode ser utilizado. Wernet e cols^[146]. usaram soluções aquosas de tensoativos para preparar PPy, tendo como contra-íons derivados de n-alquilsulfatos, sulfonatos e fostatos. Os produtos são materiais interessantes porque os requisitos de empacotamento de grandes íons impõem uma ordenação na estrutura local das cadeias de PPy.

O PPI, segundo Fauvarque^[147], é um polímero que possui qualidades suficientemente adequadas para substituir materiais tradicionalmente utilizados na fabricação de baterias. A sua estabilidade a um grande número de ciclos redox

despertou o interesse da BASF-Varta que produziram baterias de polipirrol-lítio. Também foram montadas baterias de estado sólido utilizando poli(óxido de etileno) (PEO) e PPI.

A maior parte dos trabalhos com o PPy envolve a síntese eletroquímica do polímero, com a oxidação do monômero, produzindo filmes condutores que são dopados simultaneamente à sua formação e são auto-suportados. Diversas variáveis influenciam essa síntese e podem alterar drasticamente as propriedades do material formado. Dentre essas variáveis estão: modo de deposição, potencial utilizado, composição do eletrólito, concentração do monômero, temperatura de síntese, densidade de corrente, entre outras^[148].

A eletropolimerização de polímeros condutores difere muito de outras reações de polimerização. A oxidação anódica produz os PICe com uma estequiometria eletroquímica de 2,0 a 2,6 F mol⁻¹ de monômero^[149]. Foi deduzido de numerosas medidas que, o processo de formação do filme necessita somente de 2,0 F mol⁻¹, *i.e.*, 2 elétrons por molécula, e a carga adicional serve a oxidação reversível do filme de polímero. Como o potencial necessário para a oxidação monomérica é sempre maior que a carga do polímero existente, os dois processos (formação do filme e sua oxidação) ocorrem simultaneamente.

A eletropolimerização do pirrol pode ser considerada fácil, tratando-se de uma reação radicalar oxidativa. Por possuir elétrons π e ser planar, o pirrol apresenta grande afinidade com a superfície metálica de eletrodos de Pt, Au e grafite pirolítico, gerando invariavelmente polipirrol quimiossorvido na superfície destes substratos. Eletrodos de carbono vítreo, ITO e FTO também mostram muita afinidade com o polipirrol. A consequência disto é a criação de eletrodos quimicamente modificados, que nos permitem controlar a espessura dos filmes de polímero, a sua área, a sua morfologia, e seu estado de oxidação. Sendo assim podemos parametrizar quase que totalmente a síntese de polipirrol.

As três técnicas mais empregadas para a formação de filmes de polipirrol são: voltametria cíclica (VC), cronopotenciometria (galvanostática) e cronoamperometria (potenciostática). Todas as três formam, em solvente e com eletrólitos adequados^[150,151], filmes muito homogêneos. Nossa experiência com

filmes de polipirrol mostrou que o método galvanostático gera filmes mais homogêneos e mais resistentes mecanicamente. Vários parâmetros interferem na eletrosíntese de polipirrol, entre eles: o contra-íon, o solvente, a corrente empregada (ou velocidade de varredura, no caso da VC), o eletrodo empregado, etc. Esta gama de fatores faz com que seja muito difícil prever a morfologia dos filmes de polipirrol e vários trabalhos na literatura mostram que existe uma grande variedade de polipirróis em termos de propriedades reológicas. O que sabemos porém, é que todos eles são originalmente amorfos.

Atualmente, além dos três processos de síntese que se utilizam para preparar polipirrol, assim como outros polímeros condutores, emprega-se a utilização da luz, com a utilização de espécies fotocatalíticas para fazer a polimerização e este tipo de polimerização é denominado fotopolimerização.

O polipirrol é fruto da polimerização do pirrol, heterocíclico de 5 membros, que conta com um nitrogênio e insaturações entre os carbonos α e β , 2 e 3, respectivamente. A polimerização do pirrol se dá por via radicalar na presença de um oxidante e é catalisada por luz. O mecanismo de polimerização é bastante simples e está representado na Figura 4.16.

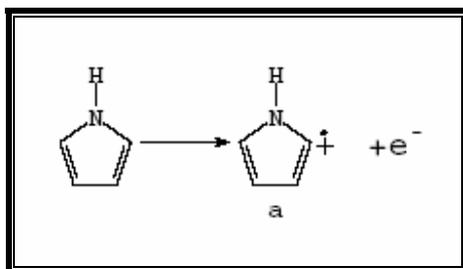


Figura 4.16 – Representação da oxidação do pirrol e formação do radical pirrolônio.

A primeira etapa de polimerização consiste na criação de um radical-cátion com a retirada de um elétron gerando o cátion pirrolônio representado pela letra *a*. Dois íons pirrolônios, por recombinação radicalar se unem dando origem a um dímero carregado, um dicátion representado na Figura 4.17 pela letra *b*.

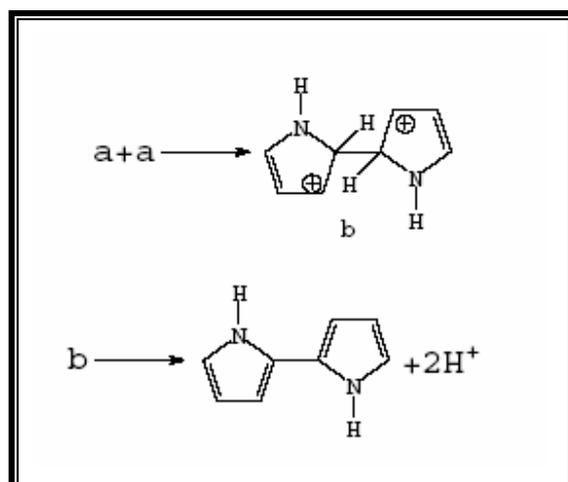


Figura 4.17 - Formação do dímero dipirrol por adição-eliminação radicalar.

Acumulando duas cargas positivas em um dímero, há a expulsão de dois prótons e a restauração da aromaticidade, formando assim um dímero de pirrol ou o 2,2'-bipirrol. A subsequente oxidação do bipirrol gera radicais cátions, iguais aos observados na oxidação do monômero e esses radicais se recombinaem tanto com radicais em monômeros quanto com radicais em oligômeros já formados (Figura 4.18). O potencial de oxidação do bipirrol é levemente menor do que o potencial de oxidação do pirrol. Isto faz com que a etapa limitante da reação de polimerização seja a oxidação do monômero, tornando o processo cada vez mais espontâneo uma vez que é observada uma pequena, porém constante, queda do potencial de oxidação do polipirrol à medida que sua cadeia cresce.

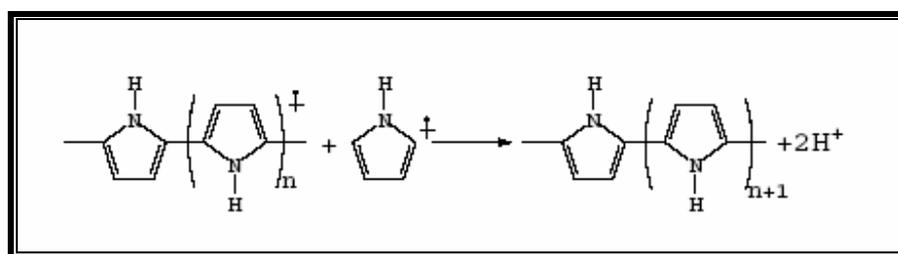


Figura 4.18 – Representação da propagação da reação de polimerização do pirrol.

A presença de água no meio reacional proporciona uma reação lenta entre H_2O e os radicais cátions da cadeia polimérica, gerando uma cetona quinóide,

quebrando assim a conjugação estendida do polímero, e finalizando a reação de polimerização, comprometendo a condutividade do polímero conforme ilustrado na Figura 4.19^[152]. É sabido, no entanto, que a água em pequenas quantidades (~0,5%), ajuda a polimerização dos pirróis, talvez por que facilite a saída de prótons dos intermediários de reação.

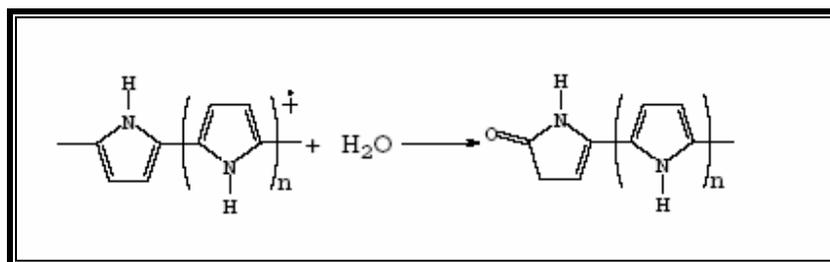


Figura 4.19 – Superoxidação de um oligômero pirrólico por hidroxilação em carbono β .

Uma vez formado o polipirrol, observamos a formação de um orbital estendido do tipo π , pela ressonância entre as formas pirrólicas e quinóide dos anéis heteroaromáticos como mostrado abaixo, Figura 4.20 (os hidrogênios dos heteroátomos foram omitidos por razões de clareza).

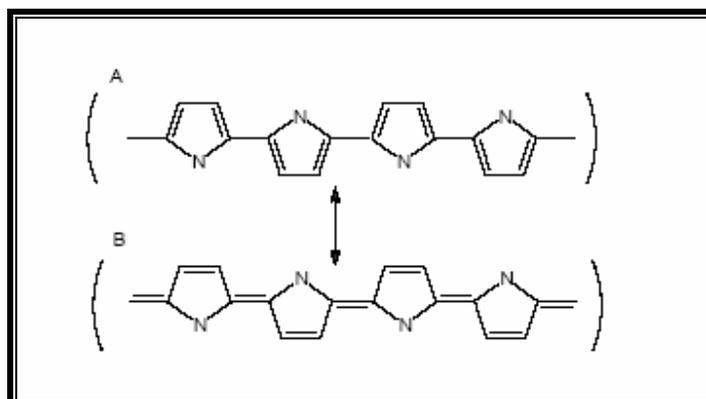


Figura 4.20 – Estruturas de ressonância do polipirrol: (a) Forma pirrólica; (B) Forma quinóide.

Os comprimentos de ligação no polipirrol variam de 1 a 1,45 Å, correspondente ao espaçamento entre as unidades repetitivas. Os nitrogênios encontram-se em posição alternada, devido às repulsões entre os átomos, o que

torna o polipirrol um polímero do tipo *trans* apto a formar hélices axialmente. Estas dimensões estão apresentadas na Figura 4.21.

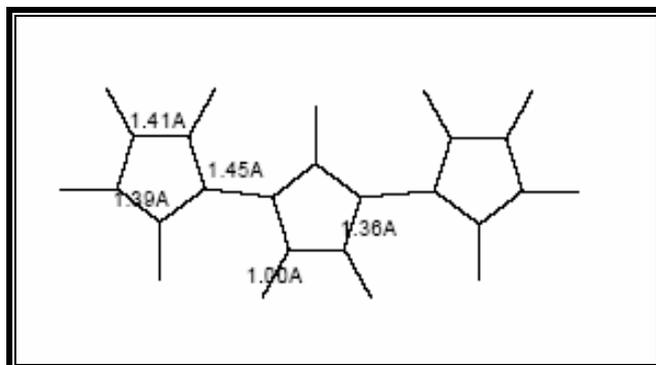


Figura 4.21 – Dimensões estimadas do polipirrol.

A posterior oxidação destas cadeias conjugadas é possível com oxidantes como halogênios, ácido perclórico, AsF_6 , entre outros^[153]. A oxidação destas cadeias gera inicialmente radicais cátions, como os existentes na reação de polimerização do pirrol, que com o aumento de sua população nas cadeias, vão se aniquilando em dicátions, formando os bipólarons. A estrutura quinóide parece ser a única capaz de acomodar estes dicátions. Os dois cátions acabam confinados em quatro unidades pirrólicas uma vez que a energia de repulsão entre eles atinge o valor da energia de interconversão estrutural do polipirrol de sua forma pirrólica/quinóide e energeticamente acaba sendo mais vantajoso. As estruturas de radical-cátion e dicátions são mostradas na Figura 4.22.

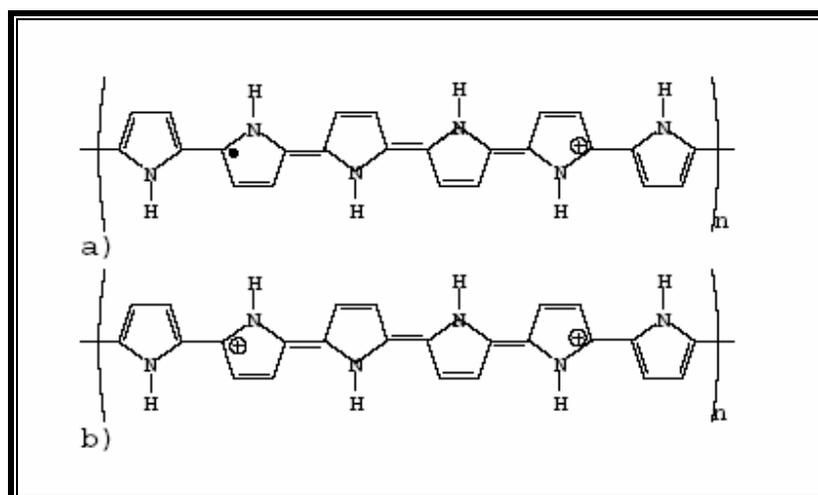


Figura 4.22 – (a) Estrutura de um pólaron, (b) estrutura de um bipólaron, no polipirrol.

Estas duas estruturas, respectivamente chamadas de pólaron e bipólaron, são as grandes responsáveis pela condução elétrica nos polipirróis, uma vez que podem se mover ao longo da cadeia como qualquer outro portador de carga. A sua aparição no polímero gera novos níveis eletrônicos, na região de energia proibida do material neutro; estas mudanças podem ser facilmente perceptíveis através de espectros eletrônicos do polipirrol em diversos estados de oxidação.

Alguns autores^[154,155], têm questionado esse mecanismo argumentando que a forte repulsão coulômbica entre pequenos cátions radicais torna a dimerização direta de tais partículas, improvável. Eles postulam um acoplamento substrato-radical, enquanto um hidroderivado com uma carga é formado, o qual elimina seu próton somente depois de uma transferência de carga posterior. Entretanto, essa sugestão é insuficiente para caracterizar o processo de propagação de cadeia, uma vez que o crescimento é observado experimentalmente somente quando a oxidação do monômero ocorre paralela à oxidação do polímero^[156].

A polimerização depende da reatividade das espécies oxidadas anodicamente e da cadeia oligomérica, tanto quanto da reatividade do meio eletrólito solvente circundante. A reatividade da cadeia do oligômero muda com seu tamanho, particularmente na fase inicial. Em contraste com a policondensação normal, a reatividade da cadeia é dependente de sua carga, a qual por sua vez, é uma função do potencial do eletrodo e do respectivo grau de polimerização.

Portanto, o monômero e oligômeros formados na vizinhança do eletrodo acoplam com tetrâmeros, pentâmeros e hexâmeros em velocidades decrescentes. É evidente que o número de reações paralelas aumenta com o potencial anódico, causando uma maior distribuição de massa molar e a formação de materiais estruturados irregularmente^[156]. Esse fenômeno mostra como a reação de polimerização pode ser complexa. Outros parâmetros experimentais que afetam as propriedades moleculares do material incluem o potencial de formação do monômero, dos oligômeros, solvente, temperatura, aditivos, etc^[157,158].

4.3.2. – *Objetivos*

Esta parte do trabalho apresenta os resultados obtidos para a síntese e a caracterização de uma blenda preparada entre PVC e polipirrol (PPy) obtidas através da irradiação UV de um filme seco de PVC contendo pirrol e ferroceno em sua matriz. O desenvolvimento de blendas com materiais semicondutores utilizando fotopolimerização em polímeros convencionais, possibilita a obtenção de materiais que apresente caminhos condutores. Estes materiais por serem constituídos de materiais poliméricos podem ser considerados leves, além disso, podem ser produzidos com baixo custo.

4.3.3. – *Experimental*

As blendas foram preparadas partindo de poli (cloreto de vinila) (PVC) pulverizado, de massa molar $1000000 \text{ g mol}^{-1}$ (Aldrich Chemical Co), este material permaneceu em estufa durante 24 h com temperatura controlada (50°C) antes de ser utilizado. Utilizou-se como solvente tetrahidrofurano (THF, Aldrich Chemical Co), sendo utilizado sem prévia purificação. O pirrol (Py) utilizado foi de procedência (Ryedel-de-Haen) e este foi purificado através de destilação com pressão reduzida, armazenado em geladeira em frasco âmbar e sob atmosfera de Nitrogênio (N_2), a estrutura do monômero e algumas características do pirrol estão apresentadas na Figura 4.23. A espécie utilizada como foto iniciador foi o ferroceno (FeCp_2) de procedência (Sigma). O FeCp_2 foi purificado através de

sublimação, e este procedimento foi realizado duas vezes, a estrutura e a massa molar deste material encontram-se apresentadas na Figura 4.24.

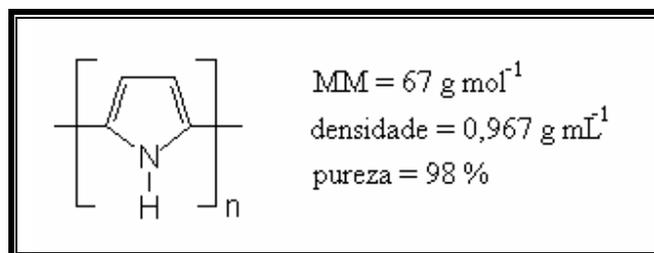


Figura 4.23 - Unidade repetitiva do polipirrol (PPI), e algumas características.

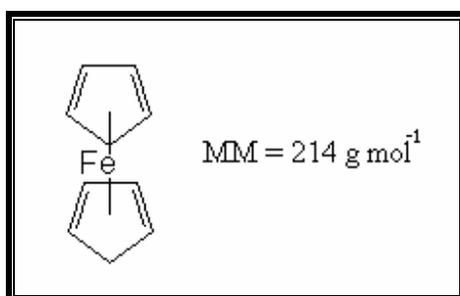


Figura 4.24 – Representação estrutural do ferroceno, com o peso molecular.

A preparação dos filmes se deu pela dissolução de 1,0g de PVC em 10,0 mL de THF, com agitação constante e aquecimento de ~45°C, por um período de 12h. Após a completa solubilização do PVC foi adicionado $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de FeCp₂ (~21,4 mg) e $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de Py (~67,0 mg). Dessa forma a razão molar [Fe]/[Py] foi mantida constante igual a 0,1.

Foram preparados filmes por *casting*, os quais foram secos à temperatura ambiente ao abrigo da luz. Estes filmes foram preparados em substrato de Teflon[®], este material foi utilizado para fazer irradiação utilizando uma máscara. Para realizar os estudos eletroquímicos deste material preparou-se também por *casting* filmes sobre placas de platina.

4.3.3.1. – Metodologia Empregada na Caracterização dos Materiais

Espectroscopia na região do Infravermelho, caracterização das componentes presentes nas blendas, utilizando um Espectrofotômetro Bomem FT-IR modelo MB-100.

Análise por Termogravimetria com aparelho Shimadzu modelo TGA-50, para verificar a estabilidade térmica dos materiais, para todas as medidas utilizou-se fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Os estudos espectroscópicos UV-Vis da fotopolimerização do Py foram realizados em solução. E utilizou-se para esta finalidade um espectrofotômetro Shimadzu UV-mini 1240, interfaceado a um PC.

Utilizou-se como fonte de irradiação UV, uma lâmpada UV (Spectroline[®], 254 nm, modelo ENF 280 C), a solução foi exposta a diferentes tempos de irradiações, compresos de 0 a 150 min.

As medidas de condutividade *dc* foram feitas utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT-30, com módulo FRA (Frequency Response Analyser), a temperatura de 24°C , com umidade relativa do ar igual a 54 %.

Os valores de resistência superficial das amostras foram obtidos através do método de quatro pontas (temperatura de *ca.* 24°C e umidade relativa a *ca.* 54%). Utilizou-se para estas medidas uma fonte modelo Keithley 230 Programmable Voltage Source, um amperímetro Keithley modelo 617 programmable electrometer e um multímetro Keithley 236 Source Measuret unit.

As medidas de eletroatividade dos materiais foram observadas utilizando um potenciostato FAC200A, interfaceados a PC. Foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado como referência e placas de platina como trabalho e contra

eletrodo. As medidas foram realizadas em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em temperatura ambiente ca. 25°C .

Análise de composição da superfície das blendas foi realizada utilizando espectroscopia de Fotoeletrônica de raio-X (ESCA), foi utilizando um equipamento da Perkin–Elmer modelo PHI 5300 ESCA, com ânodo de magnésio ($K\alpha = 1253,6 \text{ eV}$) operando a 400 W (15 KeV, 30 mA).

As análises de microscopia eletrônica de varreduras (SEM), foram feitas utilizando um microscópio Shimadzu, modelo SS-550.

4.3.4. – Resultados e Discussão

Os primeiros resultados desta etapa foram obtidas através das observações realizadas em solução. A Figura 4.25 apresenta os espectros de absorção da solução contendo PVC/Py/FeCp₂ em THF submetida a diferentes tempos de irradiação UV. É possível observar claramente a formação do polímero condutor, através do surgimento da banda em $\sim 560 \text{ nm}$, correspondente à transição de $2,2 \text{ eV}^{[159]}$. Além disso, é possível observar a formação do ferricenium tetracloroferrato $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+[\text{FeCl}_4]^-$ e do íon ferricenium $\text{Cp}_2\text{Fe}^+\text{Cl}^-$, responsáveis pela dopagem e formação do FeCl_3 .

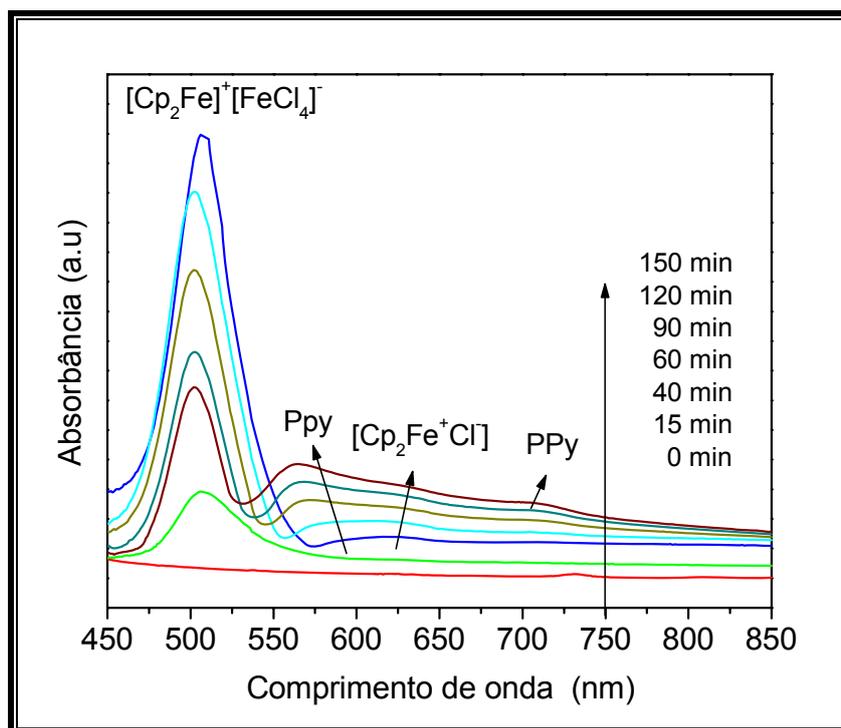


Figura 4.25 – Espectros de absorção da solução contendo PVC/Py/FeCp₂, em THF com variação do tempo de exposição do material à irradiação UV (254 nm)

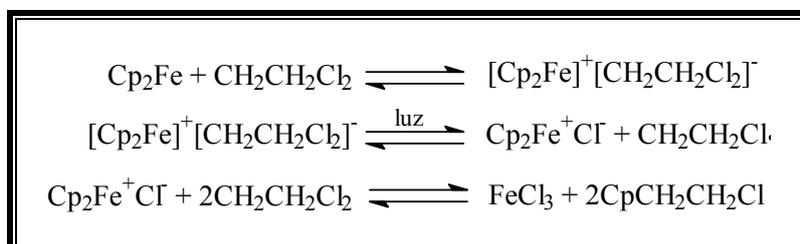
Segundo dados da literatura, o PPI sintetizado nestas condições é dopado com FeCl₄⁻ e sua condutividade é baixa devido à diminuição do comprimento da conjugação π provocada pela ação de radicais •CH₂CH₂Cl.

Os estudos se estenderam para materiais no estado sólido, filmes preparados por *casting*. Os resultados obtidos através da irradiação do filme seco contendo PVC, pirrol e ferroceno com espessura de ca. 400 μm, preparado em placa de Teflon® e irradiado durante 60 min está ilustrado na Figura 4.26. É possível observar uma variação na coloração do material, quando se compara a região que recebeu irradiação àquela que não recebeu irradiação. Observa-se que as partes irradiadas sofreram uma drástica mudança de coloração (escurecimento), provavelmente devido à formação de polipirrol.



Figura 4.26 – Resultado da exposição do filme de PVC/Py/FeCp₂, a irradiação UV (254 nm), durante 60 mim.

De acordo com a literatura^[136], a formação do polipirrol induzida por irradiação UV (254 nm) em solução, é devida à formação de FeCl₃ de acordo com as seguintes reações, ilustradas no esquema 4.1.



Esquema 4.1 – Reação de fotopolimerização do polipirrol em solução sugerida pela literatura.

Deste modo, embora tenhamos irradiado o filme seco conforme (Figura 4.26) observamos a formação de um material de coloração escura, provavelmente devido à formação de PPy. Para confirmar a susperita da formação de material condutor (PPy), foram realizadas medidas de condutividade superficial utilizando o método de quatro pontas, porém, a parte irradiada não apresentou condutividade mensurável. Estes resultados sugerem a formação de uma película isolante de PVC ou a formação de PPy no interior da matriz polimérica. A eletroatividade do

material foi estudada através de voltametria cíclica, de filmes depositado por *casting* sobre eletrodos de Pt. Estes estudos serviram para elucidar a formação do polímero condutor e avaliar a eletroatividade deste material.

Primeiramente foi observado a influência da irradiação através de voltametrias cíclicas nos filmes preparados em eletrodos de Pt. As análises voltamétricas se processaram em meio solução aquosa, utilizando KCl $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, como eletrólito, velocidade de varredura de 8 mV s^{-1} , e eletrodo saturado de calomelano como referência.

A Figura 4.27, apresenta os voltamogramas cíclicos comparativos entre os materiais que receberam irradiação e os que não foram irradiados. Os resultados sugerem uma diferença pouco pronunciada entre as curvas dos materiais que receberam irradiação e não irradiados. O que pode ser observado é o surgimento de dois picos catódicos em potenciais negativos em *ca.* -259 mV e -742 mV , picos que podem ser atribuídos a presença de PPy na matriz polimérica. Um par de picos que pode ser observado encontra-se em *ca.* 454 mV com pico anódico e seu par catódico em *ca.* 281 mV e este par de picos pode ser atribuído à redução do ferroceno. A existência dos picos em regiões com potenciais negativos estão apresentando baixa eletroatividade podendo ser atribuída a um provável encapsulamento das partículas de PPI no interior do filme.

Para confirmar a hipótese de uma provável formação de ferroceno com os picos anódicos em *ca.* 454 mV e um pico catódico em *ca.* 281 mV como observado na Figura 4.27. Através da Figura 4.28 é possível observar a influência do FeCp_2 no material fotopolimerizado, onde foi possível confirmar a hipótese que os picos acima citados são referente a alguma eletroatividade de compostos derivados de ferroceno presentes meio. Desta forma podemos confirmar a hipótese que a espécie FeCp_2 , influencia nos mecanismos de reação, levando à formação de PPI, mesmo que em pequenas quantidades.

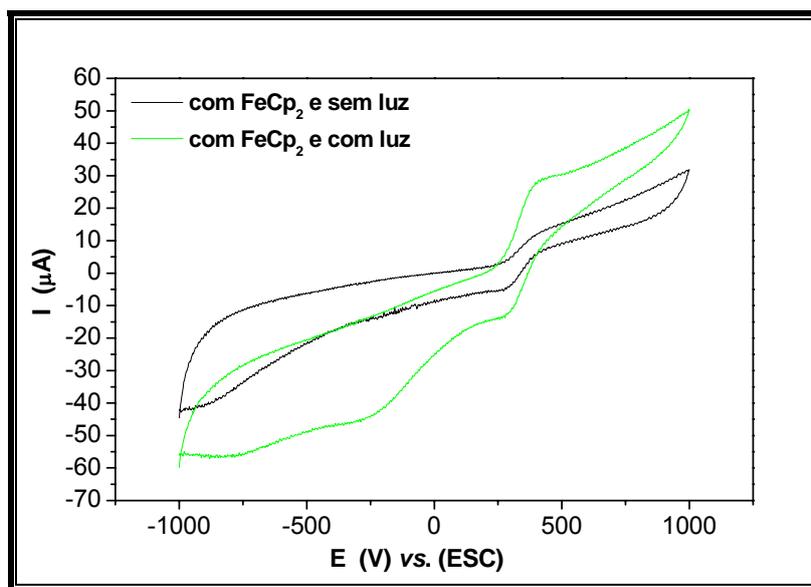


Figura 4.27 – Voltamograma cíclico dos filmes de PVC/PPi/FeCp₂, preparados por casting. Curva em preto material que não recebeu irradiação, curva em verde material exposto a irradiação, por um período de 3 hs. Solução eletrolítica KCl 0,100 M, velocidade de varredura de 8 mv s⁻¹.

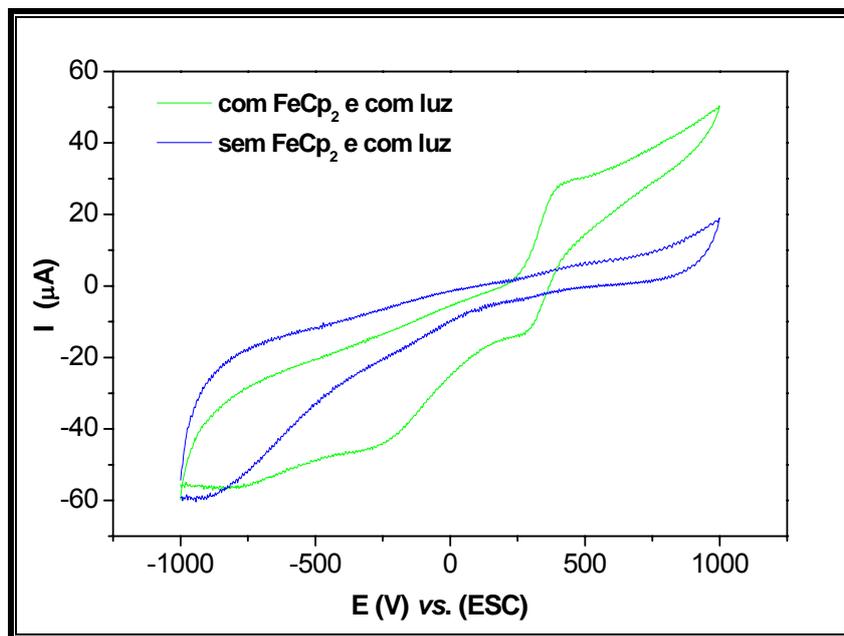


Figura 4.28 – apresenta os voltamogramas cíclicos das amostras de PVC/PPi preparados por casting. Curva em azul material sem a presença de FeCp₂, curva em verde material contendo FeCp₂, as duas amostras foram expostas à irradiação por um período de 3 hs. Solução eletrolítica KCl 0,100 M, velocidade de varredura de 8 mv s⁻¹

Através destes resultados podemos sugerir que a fotopolimerização do PPI na presença de FeCp₂, entretanto o material obtido apresenta baixa condutividade eletrônica, dessa forma seria possível sugerir além do encapsulamento uma possível interação entre os componentes da blendas, para analisar a existência desta interação foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), além das análises de microscópicas eletrônica de varredura (SEM) que foram realizadas para esclarecer esta hipótese.

Análises de FTIR na matriz polimérica (PVC) foram realizados, sem a presença do monômero (Py), com intuito de avaliar a influência da luz na matriz de PVC. Os resultados estão ilustrados na Figura 4.29, onde podemos observar o espectro do PVC puro que não recebeu irradiação UV, e compara-lo com o espectro do mesmo material após irradiação. Comparando primeiramente a região compreendida entre 750 e 500 nm, região característica do C-Cl. Podemos observar uma variação de intensidade destas bandas, ou seja, no PVC que recebeu irradiação observamos uma diminuição na intensidade das bandas em ca. 690 nm, assim como o surgimento de um abanda em ca. 3467 nm, a qual podemos sugerir uma atribuição à existência de cloro radicalar na matriz polimérica, gerado a partir da irradiação UV. Além disso, esta banda de baixa intensidade em aproximadamente ca. 3467 cm⁻¹ que pode ser atribuída a presença do grupamento OH, que por sua vez também não é observado no filme de PVC que recebeu irradiação. O surgimento destas bandas que apresentam baixa intensidade, pode ser atribuído ao fato que os filmes foram irradiados no ambiente, ou seja, na presença de ar atmosférico, o que sugere uma possível oxidação na superfície dos filmes, causado pela presença de oxigênio.

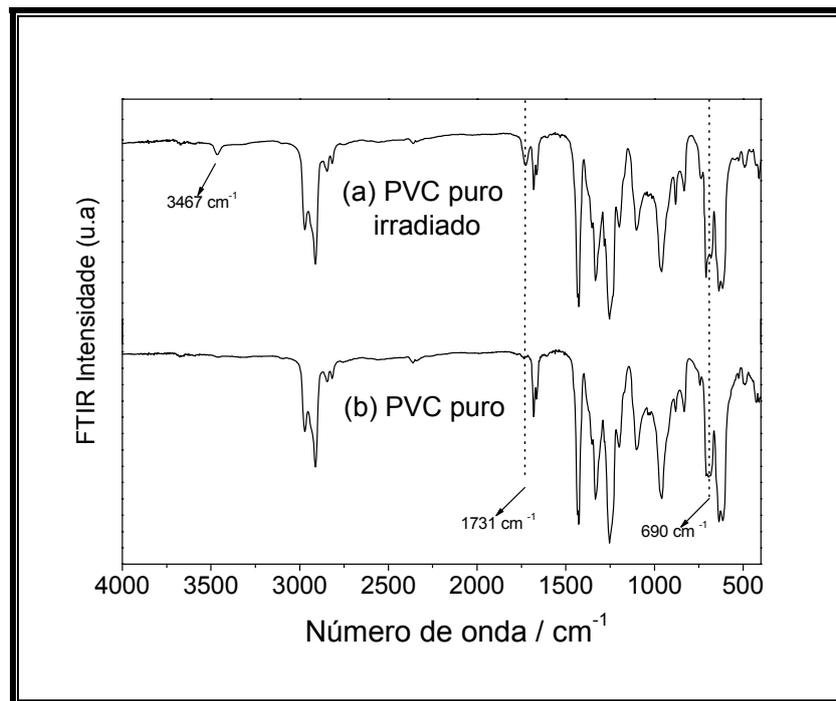


Figura 4.29 – Espectros de FTIR dos filmes de PVC puro irradiado durante 150 min, curva (a) e do filme de PVC puro que não recebeu irradiação curva (b).

A diferença observada quando comparamos os dois espectros é que o filme irradiado apresenta o surgimento de um pico a ca. 1731 cm^{-1} , que é atribuído a formação de carbonila, com pequena queda na intensidade dos picos nesta região, quando comparado com o PVC que não recebeu irradiação.

Através das análises podemos observar que esta oxidação é superficial, não interferindo na formação do polímero fotopolimerizado, onde esta por sua vez não se forma apenas na superfície, mas em todo o *bulk* da matriz polimérica.

A eficiência da fotopolimerização pode ser observada através da Figura 4.30, onde podemos observar o surgimento dos picos característicos fazendo as devidas atribuições assim como fazer as comparações entre os espectros. Figura 4.30(a) PVC puro, apresenta suas bandas de absorções características entre 500 e 1500 cm^{-1} . Onde podemos observar a banda em ca. 650 cm^{-1} , que é atribuída aos estiramentos de vibrações característicos do (C–Cl), que esta presente no PVC. A Figura 4.30(b) apresenta a curva característica do PPI, com a presença das absorções características próximo à ca. 1550 cm^{-1} , atribuída ao estiramento

(C=C) presente no anel do pirrol. Em $ca. 1200\text{ cm}^{-1}$, podemos observar as bandas características dos movimentos vibracionais do grupamento (-CN). A banda centrada em $ca. 1050\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao movimento de deformação causado pelo (NH), ainda podemos voltar a atenção para a região em $ca. 950\text{ cm}^{-1}$ ao movimento de deformação fora do plano conseqüente da presença de (CH) no polímero. Podemos ainda observar a presença de uma banda de baixa intensidade próximo à região de 3500 cm^{-1} , que pode ser atribuída à presença de aminas no polímero. A curva apresentada na Figura 4.30(c) apresenta o espectro do composto formado através da irradiação do filme de PVC juntamente com o pirrol, formando assim PPy fotopolimerizado. Podemos observar a presença dos picos característicos dos componentes puros. A presença do PVC pode ser confirmada observando as regiões entre 600 e 700 cm^{-1} , que caracterizam a presença de (C-Cl), existente na matriz de PVC. A presença de PPy formada pode ser observada através das bandas em $ca. 957\text{ cm}^{-1}$ atribuído ao movimento de deformação fora do plano do (C-H), juntamente com uma banda em $ca. 1553\text{ cm}^{-1}$ que é atribuído aos estiramentos vibracionais causados pelo (C-C), presentes no anel pirrólico. A presença do PPI, também pode ser evidenciada através do surgimento de um pico definido próximo a região de 3460 cm^{-1} , característico de estiramento de NH, que pode ter surgido devido à possibilidade de interações entre os polímeros. Podemos ainda observar o surgimento de uma pequena banda entre 1500 e 2000 cm^{-1} , na Figura 4.30(c) o surgimento desta banda foi atribuído a possíveis interações existentes entre a matriz polimérica isolante (PVC) e o polímero fotopolimerizado (PPI).

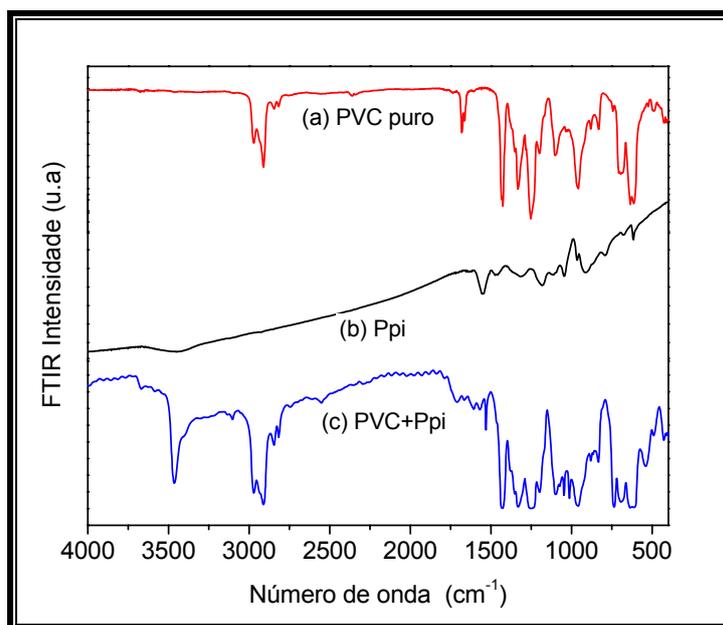


Figura 4.30 - Apresenta os espectros de FTIR para as amostras; (a) PVC puro, (b) polipirrol puro, (c) blenda composta de PVC/PPI fotopolimerizado.

Foram realizados experimentos de análises térmicas para observar a estabilidade destes materiais, os termogramas estão apresentados na Figura 4.31. Através das análises foi observado que a amostra de PVC puro, apresenta uma perda de massa com início em aproximadamente 388 K, devido provavelmente à perda de solvente remanescente do filme polimérico formado. Esta perda de massa corresponde à aproximadamente 2,5% do material total e não pode ser associada com a liberação do HCl, pois de acordo com cálculos estequiométricos, a liberação de HCl corresponde a 58,4% da massa total do material^[160]. A perda de massa em nível de 10 % para o PVC ocorre em ca. 556 K. Na curva de perda de massa para do PPI sintetizado quimicamente podemos observar que este material apresenta um comportamento constante de perda de massa em função do aumento da temperatura, e uma perda de massa em nível de 10 % ocorre a ca. 521 K. Desta forma podemos considerar que os resultados obtidos através das análises térmicas sugerem que o PPI formado esta diminuindo a estabilidade térmica do composto formado, provavelmente isto esteja ocorrendo devido a baixa interação existente entre os materiais, partículas de PPI fotopolimerizado e a matriz poliméricas de PVC. Podemos ainda relatar que esse efeito pode ser

atribuído ao fato de que o PPI esteja dopado com Cl^- , o que segundo a literatura acarreta uma diminuição na temperatura de perda de massa^[161].

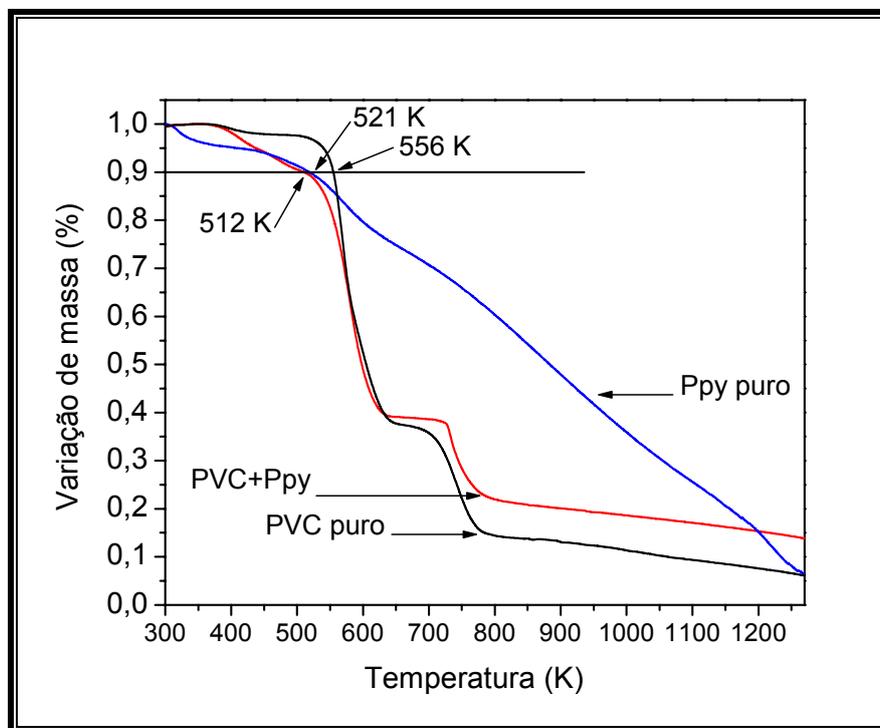


Figura 4.31 – Análises termogravimétricas das amostras de (a) PVC puro, (b) PPI puro e (c) blenda composta por PVC/PPI fotopolimerizado.

Estas amostras foram submetidas a análises de condutividade *dc*, medidas de condutividade de *bulk*, utilizando o método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Através desta técnica foi possível obter valores numéricos para a condutividade do material, este material apresentou uma condutividade relativamente baixa, apresentando variação de ($10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$), para o compósito final ($10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$), esse valor foi confirmado utilizando medidas de condutividade superficial, monitoradas pelo método de quatro pontas.

Os filmes não apresentaram uma condutividade considerável, entretanto foi possível obter resultados no limite de semicondutor ($10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$) é foi possível determinar a presença do polímero condutor na blenda gerada.

A baixa condutividade apresentada pelo material sintetizado, pode ser resultado da formação de um filme isolante de PVC sobre o polímero condutor (PPI fotopolimerizado), ou seja, um provável encapsulamento do polímero condutor, gerado pela formação do PPI no interior da matriz isolante (filme de PVC). Segundo Rabek^[136], a síntese de PPI em solvente clorados originam polímeros com baixa condutividade, isso ocorre pelo fato de ocorrer quebra de ligações, ou seja, rompimento no comprimento de conjugação π , gerando assim uma baixa condutividade. Podemos propor uma explicação baseando-se no mesmo princípio uma vez que o PVC irradiado pode liberar radicais clorados (Cl•) como foi possível observar nos espectros de FTIR. Com base nos resultados obtidos para as medidas de condutividade foi possível relacionar a baixa condutividade com a morfologia apresentada pelas blendas, da mesma forma com os resultados obtidos através das análises de difração de raio-X (XRD), difração fotoeletrônica de raio-X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Os resultados de XRD não evidenciaram a presença de PPI nas blendas formadas, entretanto, a diferença apresentada pelas curvas obtidas para o PVC puro e para a blenda PVC/PPI, mostradas na Figura 4.32, os resultados possibilitam sugerir através de uma comparação, a existência de PPI na matriz de PVC. Quando comparamos com os resultados da literatura, podemos observar alguns indícios da eficiência da fotopolimerização de pirrol na matriz polimérica, formando assim o PPI/PVC. De acordo com os resultados apresentados para a amostra de PVC puro, podemos observar um pico característico em *ca.* $16,7^\circ 2\theta$, com ($d = 0,531$ nm) que corresponde ao plano de difração (200), também podemos observar o pico em *ca.* $18,8^\circ 2\theta$ ($d = 0,471$ nm) o qual corresponde ao plano de difração (100). Além disso, podemos observar o pico centrado em *ca.* $24^\circ - 25^\circ 2\theta$, com ($d = 0,370 - 0,356$ nm), podendo ser característicos da contribuição de diferentes planos. Para o PPI, a literatura reposta como 2θ característico o sinal em *ca.* 26° , correspondente a distância interplanar presente na estrutura do pirrol^[162-164]. O surgimento de um pico largo na blenda de PVC/PPI, em *ca.* $2\theta = 24^\circ$, sugere uma possível sobreposição de sinais característicos dos componentes da blenda PVC/PPI.

Os filmes de PVC/PPI que não receberam irradiação apresentaram um comportamento semelhante à amostra irradiada. Estes resultados sugerem um efeito de desordenamento causado pelo pirrol na estrutura da matriz isolante (PVC).

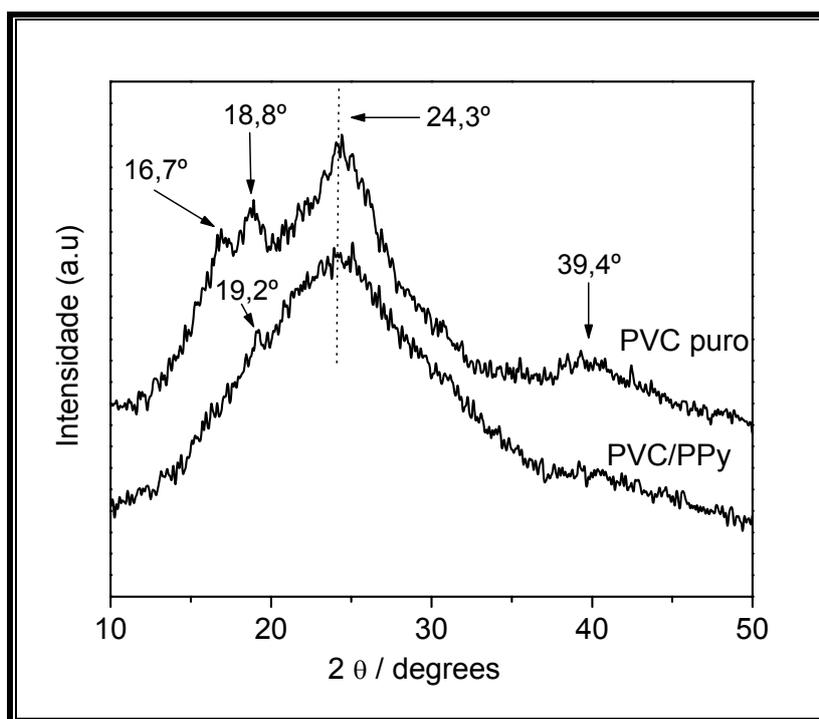


Figura 4.32 – Difratograma de raio-X dos filmes de PVC puro e da blenda PVC/PPI fotopolimerizada.

Foi possível observar o efeito da irradiação UV nas blendas de PPI/PVC, esse efeito pode ser sugerido devido a diminuição do pico existente na região entre 17 e 20° , como é mostrado na Figura 4.33, que apresenta o difratograma de raio-X, para as blendas de PPI/PVC que não receberam irradiação (curva vermelha) e para a blenda constituída do mesmo material que recebeu irradiação (curva preta). É observada uma variação no comportamento da curva que representa o difratograma do material que recebeu irradiação, acredita-se que esteja ocorrendo uma variação estrutural atribuída a eficiência da irradiação, que pode ser associada de forma direta à cristalinidade do material, o qual recebeu irradiação. Acredita-se que o polímero formado possa estar alojado entre os

planos de difração do PVC, fazendo com que o alo amorfo característico das análises de PVC nesta região (17-20°) apresente uma variação de comportamento.

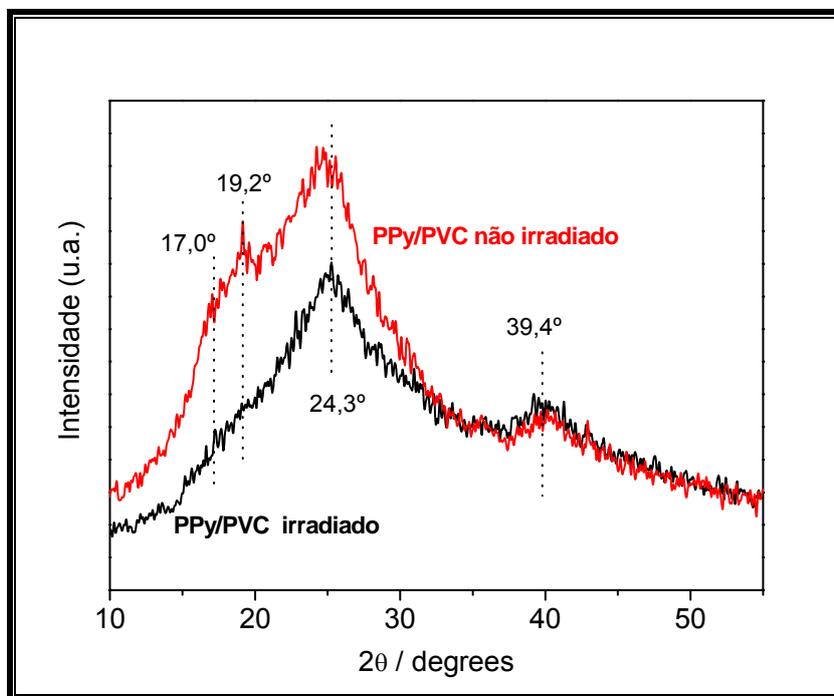


Figura 4.33 – Difratograma de raio-X dos filmes de; PPy/PVC não irradiado curva em vermelho, e PPy/PVC irradiado curva em preto.

Utilizou-se espectroscopia fotoeletrônica de raio-X para determinar a composição superficial dos materiais. A Figura 4.34 refere-se aos espectros de XPS dos seguintes materiais; curva (A) PPI puro, polimerizado quimicamente, através da oxidação do pirrol utilizando persulfato de amônio, o resultados apresenta em destaque o pico do oxigênio, provavelmente resultante da oxidação do material, além do pico evidenciado do nitrogênio. A curva (B) espectro do PVC puro obtido através da análise de um filme preparado por *casting*, e os picos característicos do PVC podem ser observados. A curva (C) representa os resultados para um filme preparado por *casting* contendo PPI/PVC que recebeu irradiação UV (254 nm), após seco por um período de 180 min e a curva, podemos evidenciar o surgimento de um pequeno pico de nitrogênio neste material, juntamente com um aumento no pico de oxigênio, que pode ser atribuído ao fato da amostra haver sido irradiada em ambiente aberto, o que levaria a uma maior

oxidação superficial, os outros picos apresentados pelo filme que recebeu irradiação são os mesmos picos característicos que observamos nos resultados das análises do filme não irradiado. A curva evidenciada como (D) apresenta os resultados para um filme preparado por *casting* contendo PPI/PVC, este material não recebeu irradiação.

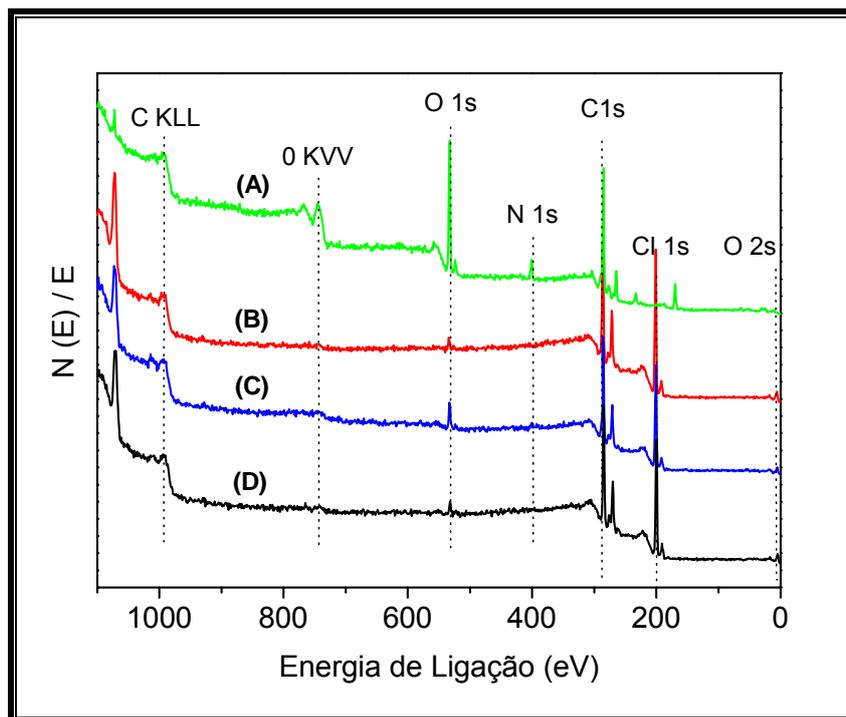


Figura 4.34 – Espectros XPS dos materiais; PPI puro (A), filme de PVC puro (B), filme de PPI/PVC irradiado por 180 min (C) e filme de PPI/PVC sem irradiar (D).

Dessa forma foi possível observar uma variação dos elementos na superfície das blendas PPI/PVC, em função da exposição do filme à irradiação UV (254 nm).

A concentração atômica dos elementos na superfície dos filmes constituídos de PPI/PVC, antes e após a exposição a irradiação UV é apresentada na Tabela 4.7.

Além de uma provável variação superficial, através dos resultados obtidos por ESCA foi possível obter informações sobre os mecanismos e processos que envolvem a reação de fotopolimerização. A partir dos picos observados na Figura

4.34, foi possível fazer as deconvoluções dos picos para os materiais separadamente. O espectro de C 1s para o filme de PVC puro é ilustrado na Figura 4.35, onde podemos observar que a curva apresenta uma simetria, podendo ser deconvoluída em dois picos, como mostrado na Figura 4.35.

Tabela 4.7 – Concentração atômica percentual dos elementos da superfície dos filmes; i – PPI/PVC não irradiado e ii – PPI/PVC exposto à irradiação UV durante 180 min.

Elemento	PPy/PVC não irradiado	PPy/PVC irradiado
C 1s		
O 1s		
N 1s		

A deconvolução da curva resulta em dois picos (Figura 4.35 (1) e (2)) característico do carbono (C 1s) do PVC, estes picos apresentam uma separação de 1,4 eV, sendo centrados em 285,8 e 287,2 eV respectivamente, com uma Freqüência Width at Half-Maximum With a (FWHM) de 1,6 eV para ambos os picos.

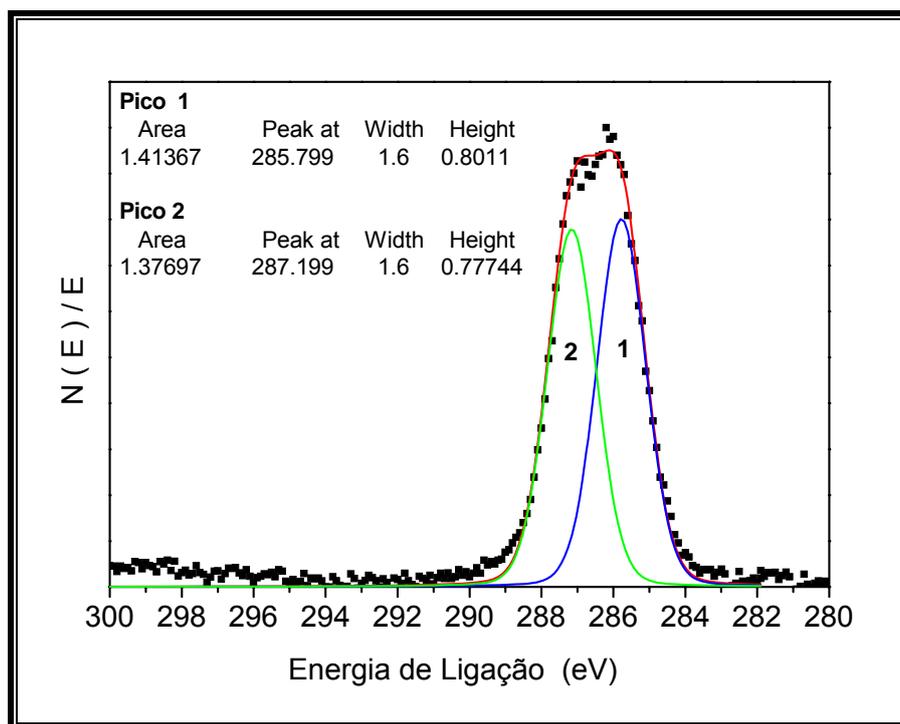


Figura 4.35 – Deconvoluções para o pico de carbono (C 1s) do filme de PVC puro.

O espectro de carbono (C 1s) para o PPy é apresentado na Figura 4.36, é este consiste em um pico centrado em ca. 284,6 eV, com FWHM de 1,8 eV. A área sob a curva ilustrada para o PPy apresenta um pico assimétrico, que pode ser deconvoluído em quatro picos distintos.

Os dois picos de menor energia são centrados a 283,7 eV e 284,5 eV. Acredita-se que estes picos possam ser associados com os carbonos α e carbonos β , pois a razão entre estas espécies é ca. 0,9 eV^[165] como observado no monômero. Observamos ainda a existência de um terceiro pico centrado em ca. 285,4 eV (pico 3), com FWHM de 2,4 eV, este pico segundo a literatura^[166] pode ser atribuído a existência de carbonos não ideais provenientes de carbonos α associados a carbonos de finais de cadeias. De acordo com a literatura a desordem maior na polimerização pode ser gerada pela presença de uma grande quantidade das espécies consideradas como carbonos α' , que são geradas a partir de carbonos α . Este tipo de geração de carbonos α' é grande quando comparada com a desordem estrutural gerada através da polimerização pelos

carbonos β ^[159]. A intensidade dos picos gerados pelos carbonos α é maior devido a facilidade na formação de hidrocarbonetos, podendo neste caso ser considerados como impurezas, uma vez que estas espécies apresentam sinais na região de ca. 284,5 e 285 eV. Podemos ainda observar a existência de um quarto pico centrado em ca. 288,5 eV e com FWHM de 2,5 eV, com uma área de 0,369, este pode ser atribuído às formas de carbonos oxidados existentes na superfície do filme. O esquema 4.2 apresenta uma forma representativa de polimerização ideal, e uma polimerização considerada não ideal.

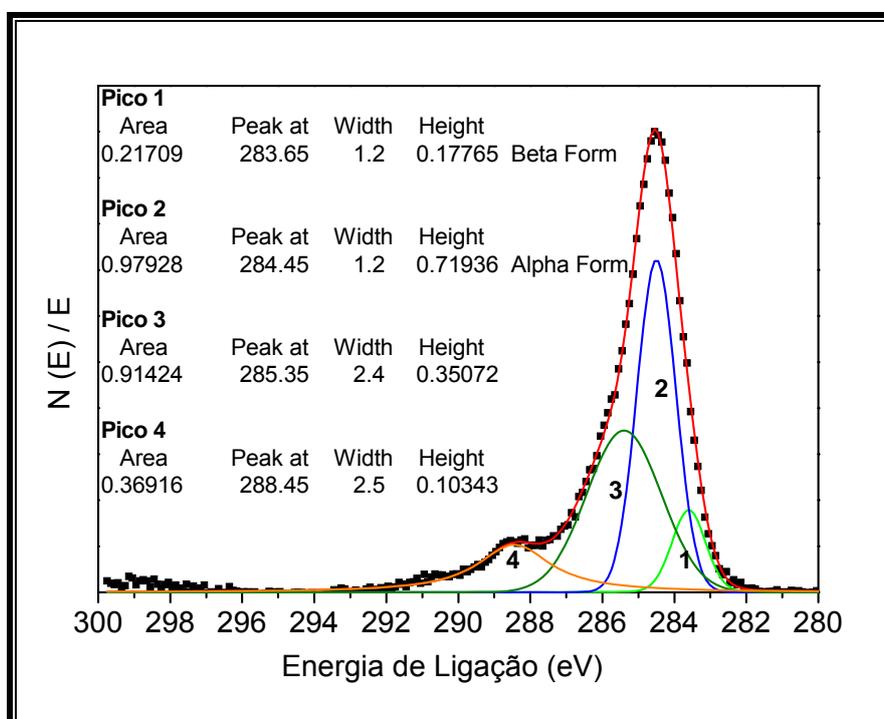


Figura 4.36 – Deconvoluções do espectro de carbono (C 1s) para o PPI puro.

A curva apresentada na Figura 4.37 representa o espectro de ESCA de carbono (C 1s) obtido para a blenda preparada a partir de PPI/PVC que não recebeu irradiação. Podemos observar uma assimetria apresentada pela curva, com características semelhantes à soma dos picos de C 1s dos materiais puros, esta pôde ser deconvoluída em seis (6) picos distintos. As deconvoluções foram feitas baseando-se na razão de massa de cada componente presente na blenda

(PPI/PVC), os deslocamentos para os picos forma baseados nos sinais apresentados pelo polímeros puros, (Figura 4.35 e Figura 4.36).

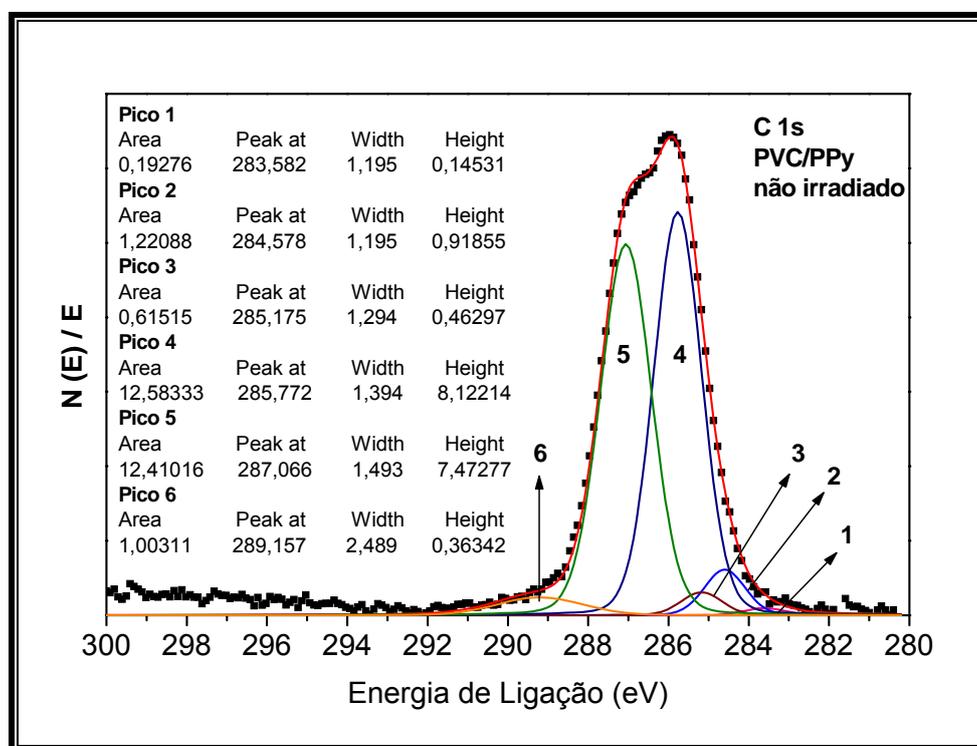


Figura 4.37 – Deconvoluções do pico de C 1s da blenda PPI/PVC, que não foi exposta a irradiação UV.

Podemos observar o pico centrado em 283,6 eV e o pico centrado em 284,6 eV, os quais são atribuídos às formas de carbono β e α do PPI respectivamente. Estes picos apresentam FWHM equivalentes de 1,2 eV, e a energia de ligação entre estas espécies de carbonos α e β permaneceu em torno de 1,0 eV.

Outro pico que pode ser atribuído ao PPI é o pico definido como pico 3, centrado em ca. 285,2 eV que apresenta um FWHM de 1,3 eV. Podemos observar ainda a existência de um pico centrado em 289,2 eV, que pôde ser atribuído à existência de uma pequena quantidade de carbono oxidado na blenda, baseando-se na FWHM apresentada por este pico que é de aproximadamente 2,5 eV. Foi possível caracterizar a presença de PVC na blenda através dos picos 4 e 5 (Figura

4.37) centrados em 285,8 e 287,1 eV. Estes picos apresentam um FWHM de 1,4 e 1,5 eV respectivamente, mantendo o intervalo de 1,3 eV.

Os resultados para a blenda constituída de PPy/PVC não exposta a irradiação UV, está ilustrada na Figura 4.38. Podemos observar que a curva apresentada mostra-se semelhante à curva da blenda que não recebeu irradiação (Figura 4.37). Entretanto quando a curva do espectro de ESCA da blenda irradiada é deconvoluída torna-se evidente a variação no comportamento dos picos, observando a diferença existente quando se compara os picos observados na blenda de PVC/PPi não irradiada (Figura 4.37), com os picos gerados a partir da blenda irradiada (Figura 4.38).

Os picos característicos do PVC na blenda irradiada se encontram centrados em 286,0 e 287,3 eV, apresentando um intervalo de 1,3 eV, e com FWHM e 1,4 e 1,5 eV, se mantendo desta forma invariáveis.

Para os picos (1 e 2) caracterizados como carbonos β e α , característicos do PPI apresentam-se centrados em 283,2 e 284,4 eV, apresentando uma variação quando comparada aos picos para a blenda que não foi exposta à irradiação (Figura 4.37).

A separação apresentada por estes picos também sofre um pequeno aumento de ca. 0,2 eV, entretanto o FWHM permanece constante para ambas as espécies, sendo de 1,2 eV. Uma evidência do efeito da irradiação sobre este filme é o aumento da área sob o pico centrado em 285,2 eV, quando comparado à blenda apresentada na Figura 4.37.

Este sinal é característico de carbonos terminais, indicando que o PPI formado na blenda pode ser associado a polímeros que apresentam um pequeno comprimento de conjugação (oligômeros). Esse aumento na quantidade de carbonos terminais pode ser implicitamente caracterizado através do aumento de ca. 1,3 vezes na área do pico (6) centrado em 289,2 eV. Este é um pico característico de carbono oxidado, uma vez que carbonos de finais de cadeias são mais susceptíveis à reações de oxidação, o que também pode ser confirmado pelo valor obtido para o FWHM que é de 2,5 eV.

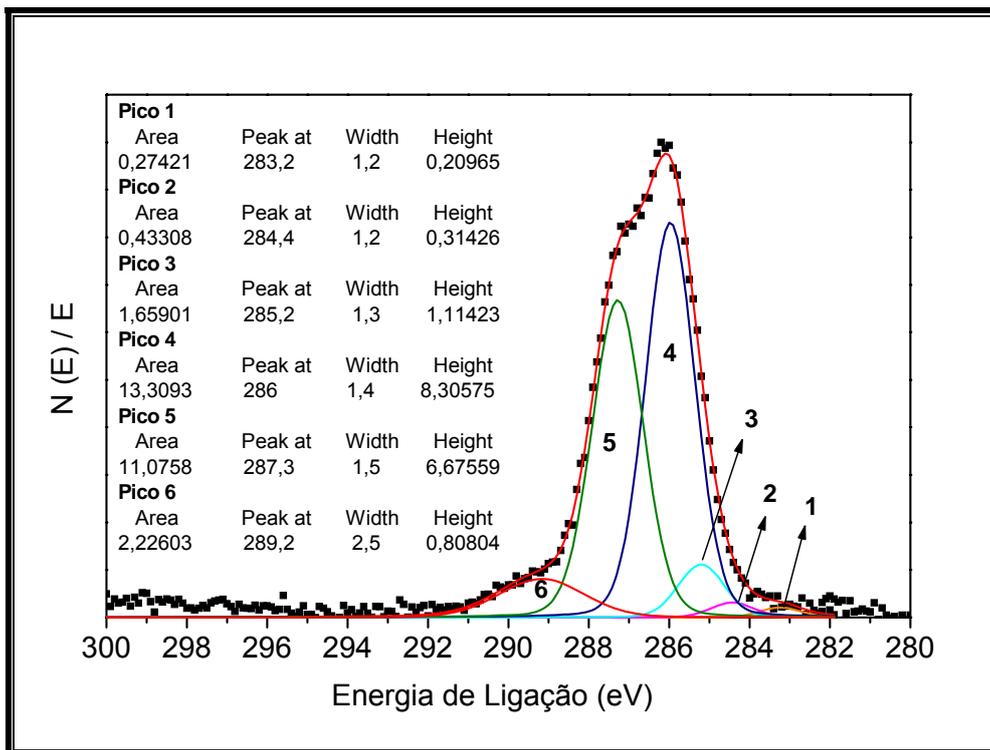


Figura 4.38 - Deconvoluções do pico de C1s da blenda PPI/PVC, filme exposto a irradiação UV durante 180 min.

Através das análises de ESCA foi também possível observar a influência do tempo sobre os filmes constituídos por PPy/PVC, submetidos a irradiação assim como os filmes não expostos a irradiação.

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM), superfície e criofatura das blendas (PPy/PVC), os materiais analisados foram, blendas exposta a irradiação UV por um período de 180 horas, assim como de materiais que não foram expostos a irradiação.

A Figura 4.39 apresenta a fotomicrografia superficial característica das blendas contendo Py/PVC que não foram expostas à irradiação UV. Acredita-se que a não uniformidade superficial do material possa ser atribuída à rápida evaporação do solvente, o que poderia ter levado a formação de um material com características superficiais não regulares, como mostrado na Figura 4.39, dessa forma o material apresenta-se homogêneo em toda sua extensão.

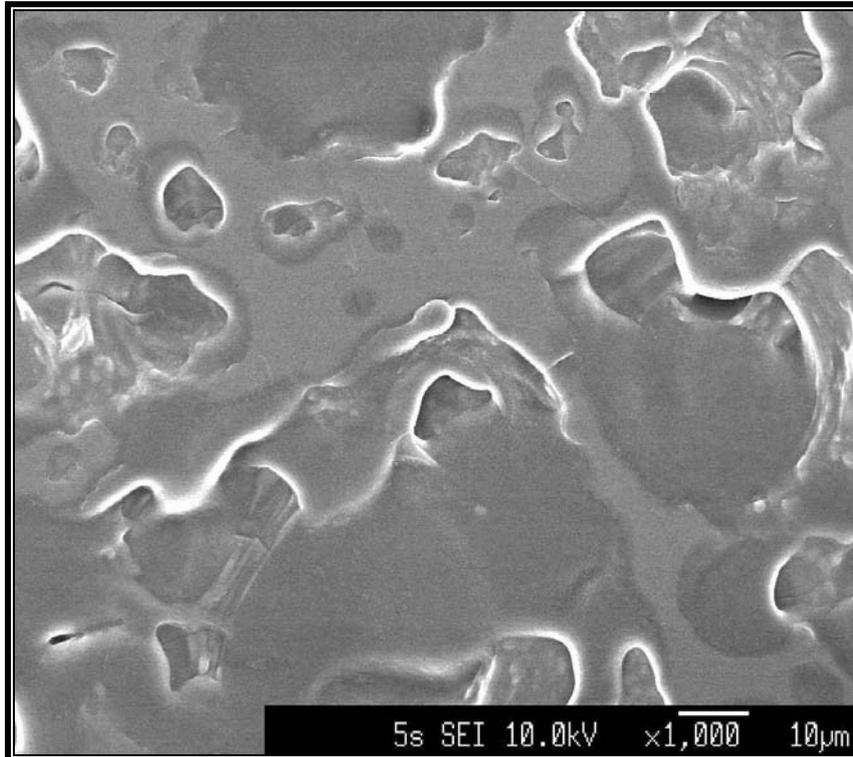


Figura 4.39 – Fotomicrografia de superfície da blenda contendo Py/PVC, material que não recebeu irradiação. Ampliação de 1.000 x, potencial de trabalho 10,0 kV.

O resultado obtido na criofratura para a blenda constituída de Py/PVC que não recebeu irradiação está representado na Figura 4.40, é possível observar uma homogeneidade no material, dessa forma não foi possível observar separação de fase, com isso considerou-se que o material não apresenta separação de fase.

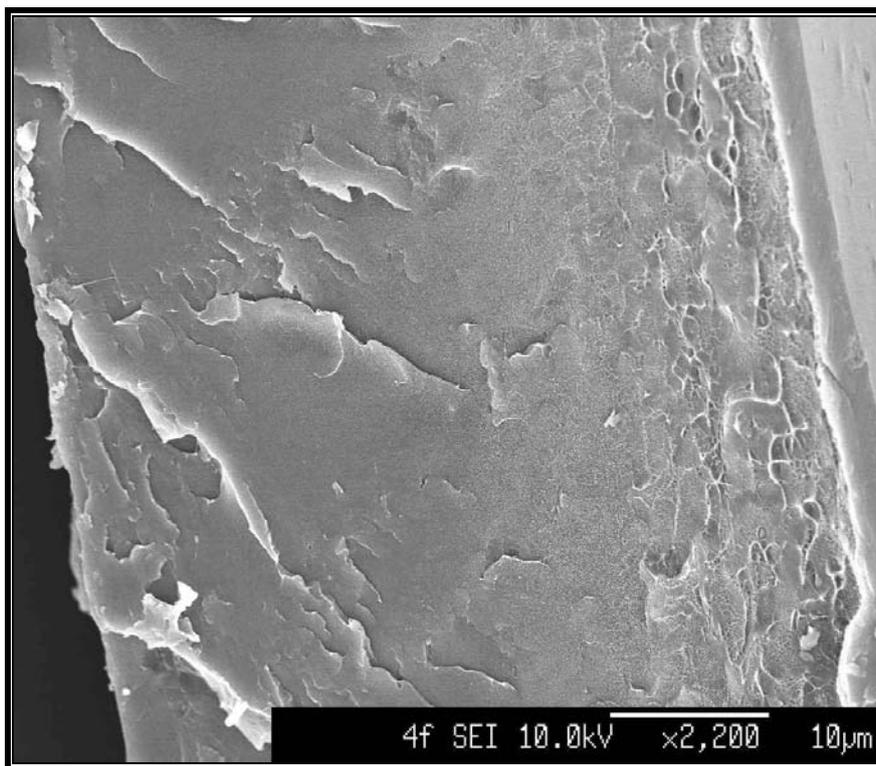


Figura 4.40 – Fotomicrografia de criofratura da blenda contendo Py/PVC, material que não recebeu irradiação. Ampliação de 2.200x, potencial de trabalho 10,0 kV.

Como o material obtido apresentou diferente coloração quando comparou-se o irradiado e o que não recebeu irradiação, foi possível analisar a existência de uma provável diferença nos aspectos morfológicos dos materiais, irradiados e não irradiados, ou seja, não foi observado nenhuma variação morfológica superficial que diferencie os materiais, entretanto a morfologia superficial apresentada pelas amostras que receberam irradiação mostra uma característica particular extremamente interessante.

Um crescimento fractal inesperado foi observado para as amostras de PPI/PVC (Figura 4.41 e Figura 4.42). Este comportamento não havia sido ainda reportado na literatura anteriormente a esta data, para amostras relativas a este método de polimerização, (fotopolimerização). De acordo com a literatura^[167], o crescimento fractal neste tipo de sistema não é muito bem explicado, pois pode ser ocorrência da migração de monômero ou transferência de carga a qual pode gerar o início do crescimento fractal, entretanto a possibilidade mais aceita seria o

fato que este crescimento pode estar ocorrendo devido a existência do monômero no caso do polipirrol, ainda não polimerizado.

Geralmente a morfologia apresentada por polímeros condutores e/ou a combinação destes materiais, podem levar a um arranjo muito complexo de agregados com distribuições e tamanhos diferentes. Em muitos casos, a irregularidade apresentada pelo material e extremamente grande, estes apresentam uma similaridade quando observados em larga escala. Estas características correspondem basicamente aos conceitos de fractal^[168]. Desta forma materiais condutores podem ser caracterizados como sendo uma dimensão fractal D.

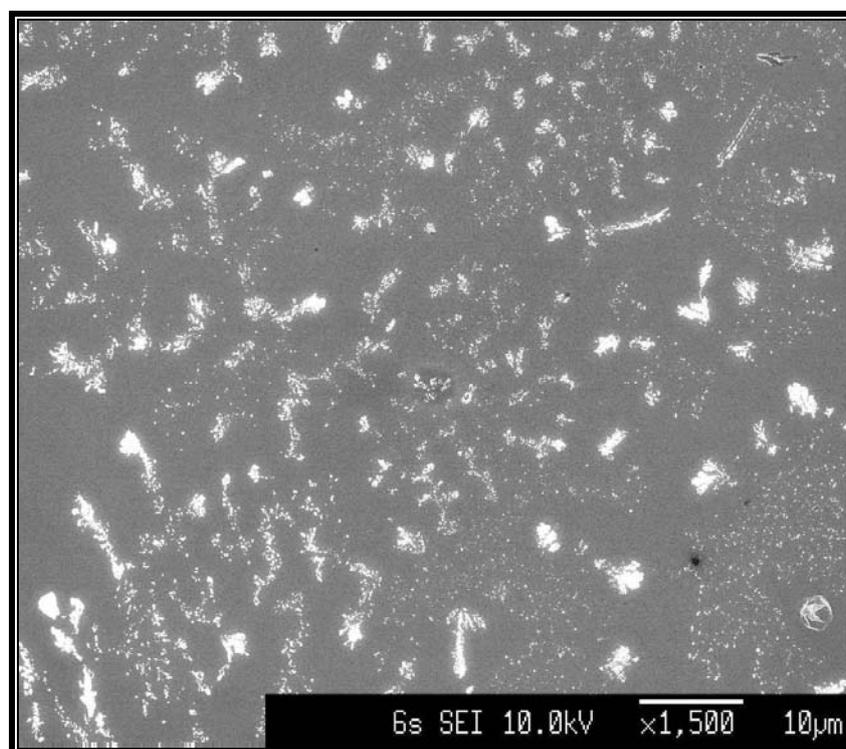


Figura 4.41 – Fotomicrografia de superfície da blenda contendo PPI/PVC, material que recebeu irradiação durante um período de 180 min. Ampliação de 1.500x, potencial de trabalho 10,0 kV.

A Figura 4.42 ilustra uma ampliação da Figura 4.41, onde podemos visualizar o surgimento de dimensões fractais, ou seja, através da exposição do material a irradiação UV foi gerada uma dimensão fractal, a qual como comentado

anteriormente não havia ainda sido reportado na literatura, para este método de polimerização.

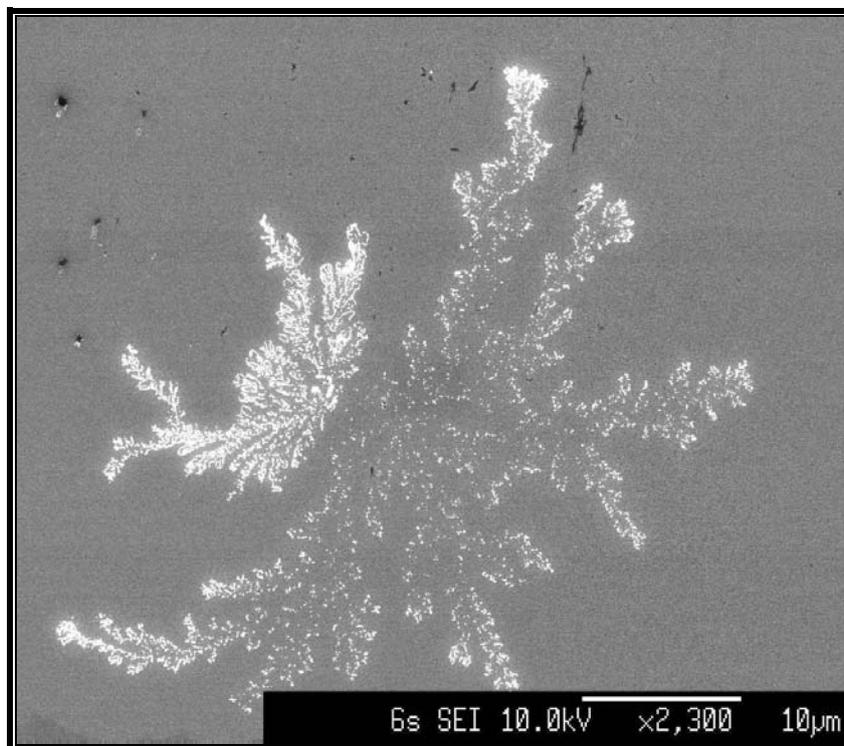


Figura 4.42 – Ampliação de 2.300x de uma região da Figura 4.16. Fotomicrografia de superfície da blenda contendo PPI/PVC, material que recebeu irradiação durante um período de 180 min, potencial de trabalho 10,0 kV.

Também foram realizadas análises de criofatura no material irradiado, o resultado da fotomicrografia está ilustrado na Figura 4.43.

A criofatura apresentada do filme irradiado, descrito na Figura 4.43, sugere a existência de duas fases distintas no material, com isso podemos propor que esta ocorrendo um encapsulamento de uma das fases. Como já discutido anteriormente, esta característica pode ser usada para reforçar a hipótese do encapsulamento do PPy, o que estaria de acordo com a baixa condutividade observada experimentalmente para as blendas. Dessa forma considerando que o material condutor se encontra isolado no interior da matriz, nenhum fluxo de corrente pode ser observado na amostra inteira. Estas interpretações estão de acordo com alguns resultados encontrados na literatura, onde a formação de polímero condutor dentro de matrizes isolantes pode ocorrer^[169].

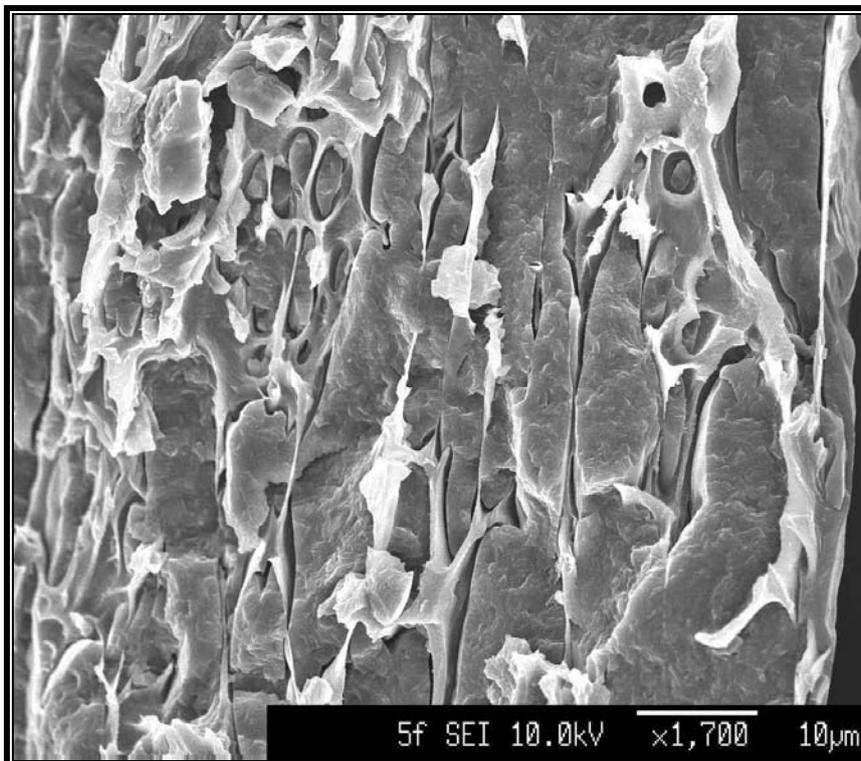
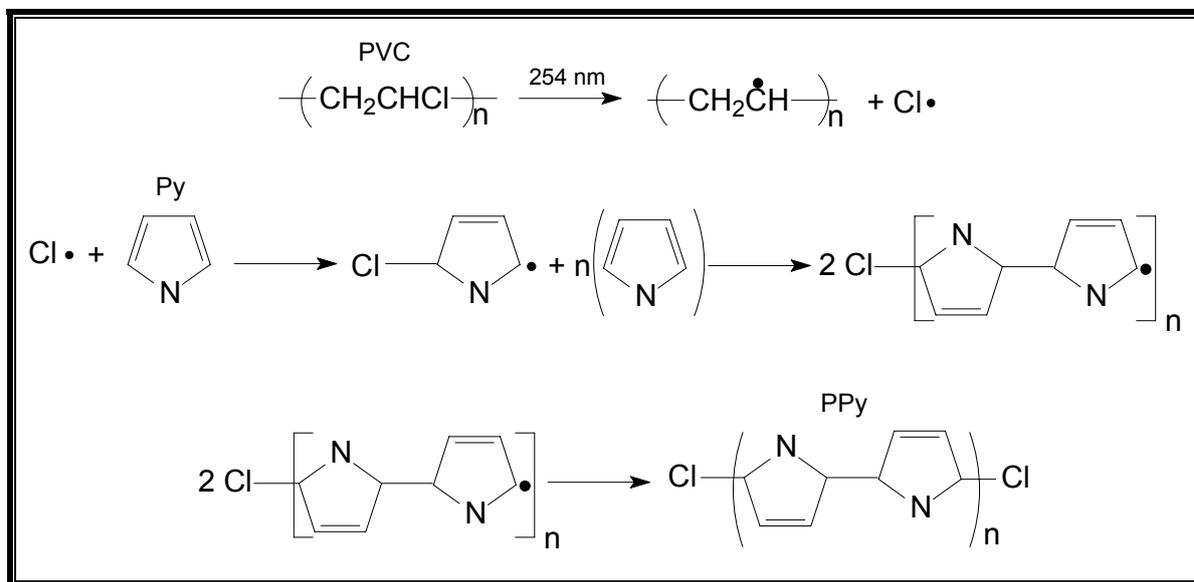


Figura 4.43 - Fotomicrografia de criofratura da blenda contendo PPI/PVC, material que recebeu irradiação UV por um período de 180 min. Ampliação de 1700x, potencial de trabalho 10,0 kV.

Baseando-se nos resultados experimentais detalhados neste capítulo, foi possível propor um mecanismo que envolvesse a reação global de polimerização que ocorre no sistema relatado, esta reação é descrita no esquema 4.3. Onde cloros radiculares que são gerados a partir da decloração do PVC, causado pela exposição do PVC à irradiação UV, (hipótese esta que pode ser reforçada através dos resultados apresentados pelos FTIR) provavelmente este cloro radicalar reaja com o monômero de Py, através de um mecanismo de adição o qual segue para uma propagação em cadeia, resultando assim em cadeias com cloro terminais. Simultaneamente a este processo ocorre o crescimento do PPy, com o $\text{Cl}\cdot$, e a formação do complexo formado a partir do FeCp_2 , o qual resulta no íon ferricenium, que forma na seqüência o ferricenium tetracloroferrato. (estes resultados foram sugeridos baseando-se nos resultados de UV-Vis). Estes mecanismos estão mencionados na obtenção do PPy, a partir do pirrol com

FeCp₂, cujo se torna dopado com FeCl₄, onde ocorre também por meio de fotopolimerização, com uma dependência de radicais halogenados^[170].



Esquema 4.3 – Mecanismos da reação de fotopolimerização em fase sólida do Py em matriz de PVC.

4.3.5. – Conclusão

Os sistemas discutidos nesta etapa são obtidos por um sistema polimérico fotopolimerizado a partir de irradiação UV (254 nm). Este processo pode ser aplicado na obtenção de blendas poliméricas a partir de polímeros isolantes e monômeros condutores, formando o polímero condutor na matriz isolante. Além disto, ferramentas como irradiação UV ou lasers podem ser considerados fortes aliados no desenvolvimento de novos materiais fotopolimerizáveis, podendo gerar formas ou caminhos condutores através da exposição direta à luz de misturas pré-estabelecidas. A fotopolimerização do PPI contendo ferroceno, em fase sólida, em matrizes de PVC, não é iniciada através do ferroceno, como observado por outros autores, os quais sugerem o mesmo mecanismo que ocorre em fase líquida. Através de nossos estudos, sugere-se que a polimerização é foto-iniciada através dos radicais formados por átomos de cloro, gerados através da exposição do PVC

à irradiação UV. Porém, o ferroceno desempenha um importante papel relativo à cinética de polimerização. A reação de polimerização é acompanhada pela halogenação do PPI e esta espécie formada apresenta uma baixa atividade eletroquímica devido ao baixo comprimento de conjugação do PPI obtido.

CAPÍTULO 5 – SENSORES

5.1. – Sensores de Polímeros Condutores

Desde que Diaz *et al.*^[171] desenharam o primeiro sensor de polipirrol, o interesse em sensores baseados em polímeros condutores (PCs) aumentou ano após ano. Estes sensores são montados com materiais constituídos de uma grande cadeia de monômeros que são polimerizados por métodos químicos ou eletroquímicos. Um filme fino de polímero é depositado num substrato condutor formado por dois eletrodos paralelos de platina ou ouro com uma base isolante como óxido de silício ou vidro^[172]. Os polímeros mais usados nestes sensores são polipirrol, polianilina, politiofeno, sintetizados na presença de agentes dopantes como ácidos: butanosulfônicos, decanosulfônicos, *p*-toluenosulfônicos e sal de tetraetilamônio, monohidrogenossulfato de sódio e tetrafluoroborato de tetraetilamônio^[173], embora novos polímeros estejam sendo sintetizados para ampliar as aplicações destes sensores. Desta maneira, polímeros com um sistema de ligações conjugadas estão sendo utilizados devido à sua excelente característica elétrica para desenvolvimento de equipamentos microeletrônicos^[174]. Sensores baseados em anilina e derivados podem ser dopados, numa razão específica, com outros compostos como ácidos sulfônicos^[175] ou HCl^[176], aumentando assim suas propriedades ópticas e elétricas e a solubilidade em solventes orgânicos. Os dopantes proporcionam uma carga extra na cadeia polimérica com a formação de defeitos de carga, tal como *bipólarons*^[174] ou pequenas regiões de carga positiva na cadeia polimérica que proporciona “buracos”móveis para o transporte de elétrons.

As características sensíveis dos PCs estão baseadas na mudança da condutividade elétrica quando os mesmos são expostos a compostos voláteis. Uma voltagem fixa entre os eletrodos produz uma corrente constante que passa através do polímero condutor. Quando um gás flui pelo sensor, os compostos voláteis aderem à sua superfície, ocorrendo então um processo de absorção/dessorção na camada polimérica, a qual altera o fluxo de elétrons do sistema e, portanto, altera a condutividade do sensor. Portanto estas mudanças

são baseadas na mobilidade das cargas ao longo do sistema π conjugado do polímero. Os contra-íons dopantes (íons que são inseridos no interior do polímero para balancear outras cargas no interior da microestrutura da camada polimérica) podem produzir algumas modificações, tais como mudanças na morfologia do complexo polímero/dopante, na concentração dos defeitos químicos (*pólaron* ou *bipólaron*) ou no estado de oxidação do polímero^[177]. Embora o mecanismo de operação não seja muito bem compreendido, estudos como espectroscopia UV-Vis, FTIR e de ressonância de spin eletrônico, estão sendo realizados para se aprofundar nas interações que ocorrem durante o processo sensível^[175,177].

As características desses tipos de sensores explicam o porquê deles serem um dos mais utilizados em conjuntos sensoriais. Eles são facilmente fabricados, seu consumo de energia é baixo, são robustos e podem trabalhar à temperatura ambiente. Como dito acima, existem vários tipos de polímeros, incluindo uma grande variedade de derivados e, além disso, um grande número de polímeros novos surge todos os anos. A natureza dos dopantes também modifica suas propriedades^[175] e levam à possibilidade do desenvolvimento de sensores específicos para uma série de voláteis (cetonas, aldeídos ou álcoois) ou para uma aplicação particular (caracterização ou autenticação). O estado de oxidação do polímero também pode ser alterado após a deposição para investigar a característica sensível^[172]. Os PCs são resistentes ao envenenamento por compostos que inativam os sensores semicondutores inorgânicos já descritos, mas surpreendentemente, seu tempo de vida é cerca de apenas 9–18 meses, ou seja, bem menor que dos sensores à base de óxidos metálicos.

A natureza randômica do processo de deposição é um problema para a produção de sensores reprodutíveis, embora o uso de quatro eletrodos, ao invés de dois, aparente um melhor resultado^[172]. Os sensores possuem também outros inconvenientes como o longo tempo de resposta (20–40 s), quando comparado com o OMS^[173], ficando inapto com o passar do tempo ou com mudanças na temperatura. O principal problema é, entretanto, que eles também são extremamente sensíveis à umidade.

Devido ao fato dos PCs serem sensíveis a muitos tipos de voláteis, muitas aplicações são descritas na literatura. Eles são sensíveis a: álcoois, cetonas, benzeno e outros compostos polares. As diversas referências bibliográficas mostram aplicações dos PCs em produtos alimentícios como cervejas e outras bebidas alcoólicas^[178,179], óleos de oliva^[180], sucos de laranja^[181], peixes^[182], leite^[183]. Além das aplicações na área alimentícia, os sensores a base de PCs também podem ser aplicados no monitoramento de hidrocarbonetos aromáticos^[184] e na discriminação de odores de materiais plásticos utilizados em automóveis^[185] especificar o material e onde no automóvel???, como e.g. em marmitas catalíticas (escapamentos), entre outras aplicações^[186].

Os polímeros condutores podem ser também associados a outros mecanismos de transdução. Este é o caso dos sensores ópticos baseados em PCs, uma vez que estes polímeros apresentam mudanças espectrais na região do UV-Vis quando sofrem processos de dopagem e desdopagem^[187]. Sensores ópticos que incorporam PCs sensíveis à amônia^[188], umidade, pH e ácido acético foram recentemente desenvolvidos^[187,189]. Sensores baseados em transistores de efeito de campo (TEC) incorporando um PC como material de barreira ou microbalança de cristal de quartzo associada ao PC^[190] são outros exemplos. Além disso, os polímeros condutores proporcionam uma superfície que pode imobilizar elementos biológicos como enzimas ou anticorpos, preparando assim biossensores. Recentemente, um monitoramento dielétrico foi proposto para estudar o processo de adsorção de biomoléculas em PCs, tais como DNA em polipirrol^[191].

5.1.1. – Desenvolvimento de Sensores

Atualmente, muitos sensores comerciais estão disponíveis no mercado juntamente com um grande número de protótipos de sensores, os quais estão sendo desenvolvidos em diversas instituições de pesquisa anos após ano. Todos estes tipos de sensores exibem interações físicas e químicas, quando expostos aos compostos químicos, chamados de analito. Devido à grande quantidade de sensores disponíveis, a opção de escolha é, portanto, muito ampla. Deste modo,

eles são classificados em grupos de acordo com a sua estrutura. Sensores de odor, de paladar e biossensores constituem o primeiro grupo. Os outros dois grupos são resultados de pesquisas muito recentes e, deste modo, não existe ainda uma estrutura taxonômica para classificá-los. Entretanto, os sensores destes grupos ainda não classificados podem ser agrupados em dois grupos, dependendo da temperatura de trabalho, ou seja, sensores quentes e frios. O grupo dos sensores quentes é constituído principalmente por sensores de diferentes tipos de óxidos metálicos (baseado em semicondutores dopados ou não dopados), enquanto que os sensores frios são constituídos por sensores de cristais piezoelétricos (sensores de ondas acústicas parciais ou sensores de ondas acústicas superficiais) e polímeros orgânicos condutores. A Tabela 5.1 mostra o tipo de resposta dos diferentes tipos de sensores em função da presença dos compostos voláteis. Quando o analista trabalha com um arranjo de sensores de uma mesma classe ou combinando sensores de diferentes classes, resulta num instrumento chamado nariz eletrônico. Além disso, Winqvist *et al.*^[192] recentemente têm ido além, descrevendo a combinação de um nariz eletrônico com uma língua eletrônica.

Tabela 5.1 - Propriedades físicas dos sensores descritas neste projeto.

Sensores	Propriedade física
Sensores de óxido metálicos (OMS, STSC)	Resistência e impedância
Sensores de polímeros condutores	Resistência e impedância
Sensores eletroquímicos	Condutância, intensidade e voltagem.
Sensores acústicos (OAS, OAI, MCQ, Cantilever).	Massa e frequência do sinal
Sensores calorimétricos	Temperatura
Sensores ópticos	Propriedades ópticas

5.1.2. – Sensores de Umidade

Água é um dos contaminantes mais comuns existentes em solventes orgânicos. Fazendo com que seja de extrema importância a determinação de traços de água em solventes, produtos industriais inclusive gasolina e derivados de óleo. Dessa forma este é um assunto cauteloso tanto voltado para a área acadêmica como industrial. Tornando possível o desenvolvimento de novos métodos capazes de determinar traços de água em solventes, uma vez que estes métodos apresentem baixo custo, rapidez na medida, com exatidão e precisão nas respostas fornecida pelo método.

Atualmente o mais seguro e preciso método de análise de traços de água em solventes, é o método de **titulação Karl-Fischer**, entretanto normalmente para o emprego desta técnica é necessário tempo para manipulação das amostras^[193]. Por outro lado a desenvolvimento de um sensor que determine traços de água em solventes orgânicos é uma meta considerada extremamente atraente, uma vez que possibilite análises rápidas sem prévio tratamento das amostras, com resultados reprodutíveis e precisos, além da possibilidade de ser desenvolvido um equipamento de baixo custo, estável e robusto.

Atualmente vários estudos conduzem a sensores de umidade baseados em polieletrólitos, os quais muitas vezes se mostram extremamente sensíveis em toda a extensão dos valores de umidade relativa (RH%), além de apresentarem excelente estabilidade para nestes valores^[194 -197]. Grupos Japoneses, Coreanos e Chineses atualmente desenvolvem pesquisas voltadas para a sensorística utilizando materiais preparados utilizando polímeros cross-linked formando assim redes interpenetradas IPN e semi-IPN, a partir de PECi, ou seja, polieletrólitos, estes matérias apresentam excelentes respostas quando utilizados como sensores de umidade^[198].

A mobilidade iônica em polieletrólitos e a conseqüente condutividade apresentada pelo material dependem do conteúdo de água, este aspecto faz com que os polieletrólitos possam ser estudados com a finalidade de serem empregados em sensores para umidade, uma vez que estes materiais apresentam

uma boa sensibilidade em qualquer concentração de água, e um considerável tempo de resposta.

Os mecanismos envolvidos nas interações que ocorrem entre vapor de água e um sensor de umidade baseado em polieletrólitos podem ser baseados em vários processos como *e.g.* adsorção, sucção capilar, difusão e relaxação de polímero^[199 - 201].

Além disso, para a confecção de um sensor de umidade deve-se levar em conta fatores considerados importantes como o efeito de sorção de água pelo substrato, composição^[202], dimensões das pistas^[203], concentrações dos componentes^[204], organização das multicamadas^[205,206].

Embora os mecanismos envolvidos na sorção de água por polieletrólitos^[207,208] é geralmente uma questão voltada para polímeros hidrofílicos/hidrofóbicos^[209]. Este processo de sorção (relação condutância/polieletrólito) é investigado exaustivamente, uma vez que pode ser de extrema importância determinar a partição entre solventes orgânicos e polieletrólitos sólidos, devido a boa resposta deste tipo de material frente a umidade, infelizmente este material ainda não se encontra disponível comercialmente.

O grande interesse em utilizar sensores químicos desponta com o passar dos anos, em busca da obtenção de materiais que apresentem respostas em tempo real, alcançados por estímulos químicos ou físicos, pesquisas na área sensorística vem se desenvolvendo com intuito de obter materiais que representam alternativas vantajosas às técnicas analíticas utilizadas em laboratório. A utilização de sensores de estado sólido pode ser considerada vantajosa, pois estes materiais apresentam além da determinação direta do analito, uma robustez e durabilidade relativa.

Existe uma grande vantagem na utilização de sensores de estado sólido, estes materiais podem ser preparados por diferentes métodos, como *e.g.* eletroquimicamente, *dip coating*, *casting*, entre outros, a utilização destes diversos métodos de síntese determina um baixo custo na produção destes materiais, ou seja, estes tipos de sensores apresentam baixo custo. Os sensores considerados

mais fáceis de se construir são os quimioresistores^[210,211], podem ser sensores eletroquímicos^[212], transistores de efeito de campo, e são basicamente constituídos por um par de eletrodos inertes, recoberto com uma camada de matéria ativo, este material ativo apresenta variações de condutividade dependente da concentração do analito^[213,214].

Neste trabalho também é discutido algumas propriedades sensitivas podem ser atribuídas a competições decorrentes de interações entre água e solvente, características dos interstícios existentes na matriz polimérica causados pela presença dos polieletrólitos.

Foi observado que a sensibilidade do sensor é inversamente proporcional a constante dielétrica do solvente, *i.e.* a menor concentração de água foi determinada no solvente com menor constante dielétrica. O sistema será discutido em relação a um provável equilíbrio existente entre íon-água/solvente-água, entretanto não basta apenas propor que o material funcione como sensor, más é de extrema importância que se determine algumas propriedades do sensor, como *e.g.* tempo de resposta, estabilidade, etc.

Com a finalidade de aproveitar a boa estabilidade apresentada pelo PE, assim como a estabilidade do material (em água ou em atmosfera) além do excepcional tempo de resposta, podemos propor a possibilidade de realizar futuras aplicações do material como sensor para determinar traços de água em solventes orgânicos entre outras aplicações.

5.2. – *Objetivos*

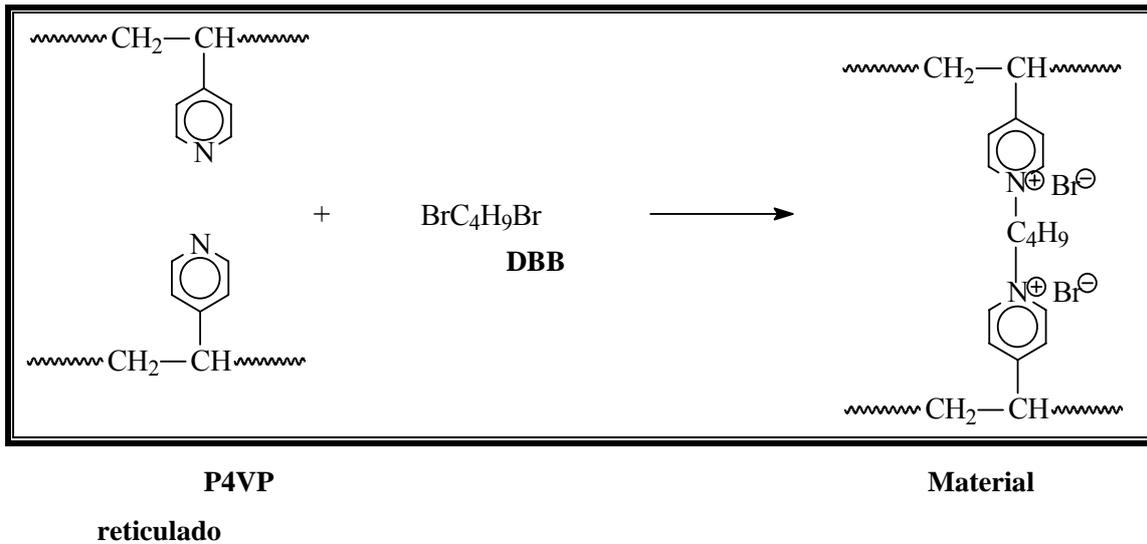
Neste capítulo foi proposto o estudo do comportamento de sensores condutimétricos (língua eletrônica) na determinação de traços de água em solventes orgânicos.

5.3. – *Experimental*

Detalhes da preparação do polieletrólito (PE) encontram-se descrito na literatura^[198]. Em resumo, os materiais sensitivos foram preparados utilizando dois

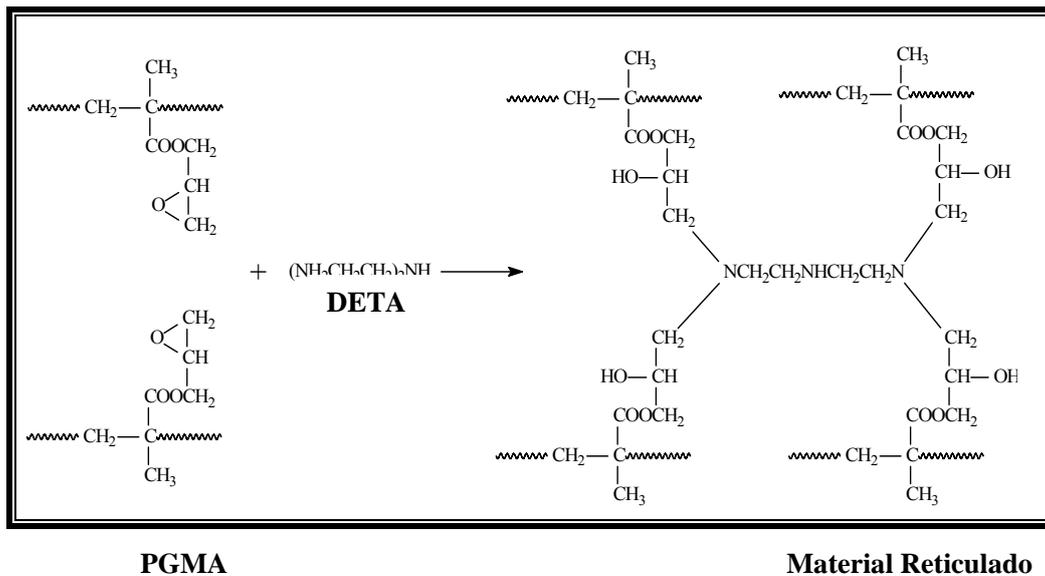
polieletrólitos formados pela reticulação entre os materiais (1) e (2) os quais formaram a rede polimérica IPN, conforme ilustrado nos esquemas 1 e 2.

1) A primeira reticulação se deu através da reação entre poli(4-vinilpiridina) (P4VP) com 1,4-dibromobutano (DBB).



Esquema 5.1 – reticulação do material P4VP – DBB.

2) A segunda reticulação ocorreu entre o poli(glicidil metacrilato) (PGMA) e a dietilenotriamina (DETA).



Esquema 5.2 – Reticulação do material PGMA – DETA.

Os filmes do polieletrólito resultante foram preparados por *dip coating* e o substrato utilizado foi vidro com eletrodo de ouro interdigitalizado. Utilizou-se as soluções de P4VP, PGMA, DBB e DETA em dimetil sulfóxido com variação nas concentrações para os sensores (Z139, Z152, Z155), conforme segue:

Z139: P4VP/PGMA = 1/1 (razão de massa), DBB/P4VP = 3/1 (razão molar), DETA/PGMA = 1/1 (razão molar).

Z152: P4VP/PGMA = 2/1 (razão de massa), DBB/P4VP = 3/1 (razão molar), DETA/PGMA = 1/1 (razão molar).

Z155: P4VP/PGMA = 4/1 (razão de massa), DBB/P4VP = 3/1 (razão molar), DETA/PGMA = 1/1 (razão molar).

Os eletrodos interdigitalizados apresentavam duas pistas laterais principais com 600 μm de largura, 25 dedos interdigitalizados sendo 12 em um lado e 13 do lado oposto. Os dedos apresentavam largura de 32 μm com 2,6 mm de comprimento e 1 μm de espessura. A distância entre os dedos é de 40 μm , conforme modelo representativo do sensor ilustrado na Figura 5.1. Após a preparação dos filmes por *dip coating* os sensores foram aquecidos a 90 °C por 10 h, para ocorrer a reticulação do filme IPN (P4VP-DBB + PGMA-DETA). Em particular, as reações ilustradas nos Esquemas 1 e 2 conduzem à formação de uma pequena quantidade de íons nitrogênios quaternários na molécula. Após o processo de reticulação o material foi imerso em uma solução de acetato de celulose, com a finalidade de proteger o material reticulado.

As condições de *dip coating* foram controladas através de um equalizador para preparar filmes com espessura de ca. 1 μm , espessura controlada com o auxílio de um perfilômetro Tencor, modelo Alpha Step 200.

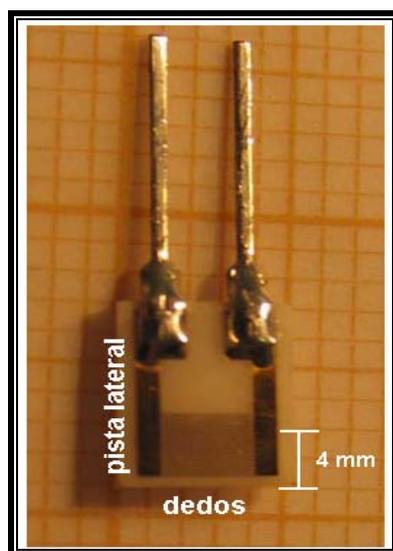


Figura 5.1 – Fotografia do sensor utilizado para fazer as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

5.3.1. – Solventes

As eficiências dos sensores foram testadas em diversos solventes orgânicos como segue: ciclohexano (CE) (Merck, pro analysis), tolueno (Tol) (Carlo Erba, RP grau espectroscópico), éter etílico (EE) (Carlo Erba, RPE), acetato de etila (AE) (Merck, pro analysis) e tetrahidrofurano (THF) (Merck, pro analysis). Os solventes permaneceram por 12 h em presença de peneira molecular 0,3 nm (Merck) previamente ativada por 4 h a 380 °C em mufla. Os solventes secos foram deixados em presença de peneira molecular para certificar-se da ausência de água. As amostras de solventes saturados com água foram preparadas adicionando quantidade suficiente de água para ocorrer a separação de fase, sendo em seguida deixados em repouso por 12 h. As variações de quantidade de água nas misturas foram previamente determinadas nos intervalos apropriados entre o solvente seco e o solvente saturado com água. As concentrações intermediárias de água foram obtidas fazendo misturas em proporções adequadas. Estas soluções foram deixadas em equilíbrio por um período de 12 h. Os conteúdos de água das soluções foram monitorados por titulação Karl-Fischer. A Tabela 5.2 apresenta a média de cinco medidas realizadas pelo método de Karl-Fischer para as concentrações de água em parte por milhão (ppm) obtidas nos

diversos solventes. Podemos observar na Tabela 5.3, os valores das constantes dielétricas (ϵ) dos solventes que foram utilizados, os valores onde ocorre a saturação do solvente pela presença de água, os valores da condutividade máxima ($\Sigma/\mu\text{S}$) e capacitância máxima (C/F) alcançado para os distintos solventes.

Tabela 5.2 – Apresenta as concentrações de água em (ppm) existente nos solventes, utilizados nas medidas realizadas com os sensores.

AE Água (ppm)	CE Água (ppm)	EE Água (ppm)	TOL Água (ppm)	THF Água (ppm)	Gas (ESSO) Água (ppm)
26,8	9,1	43,0	14,4	12,0	12,6
191,4	26,8	176,0	123,0	1456,0	58,0
428,0	44,0	394,0	196,0	2550,0	107,2
600,0		1120,0	293,0	5890,0	150,8
1210,0		1920,0	437,0	10300,0	154,4
2710,0		4520,0		20100,0	192,8
5330,0		6549,0		29430,0	
11790,0		9310,0		39480,0	
15190,0				50580,0	
18900,0				76200,0	
23959,0				106050,0	
29720,0					

Tabela 5.3 – Constante dielétrica, concentração onde ocorre a saturação do solvente com água (ppm), valores máximos de condutividade e capacitância alcançados.

Solvente	Constante dielétrica (ϵ)	C_{Saturação} (ppm)	Σ_{Máximo} (μS)	C_{Máximo} (F)
CH	2,02	44	3,05	$16,4 \times 10^{-12}$
Tol	2,38	437	23,1	128×10^{-12}
EE	4,33	9310	385	$2,50 \times 10^{-6}$
AE	6,02	29720	349	$4,07 \times 10^{-6}$
THF	7,58	miscível	50,2*	112×10^{-12} *

* Valores de condutividade e capacitância obtidos com 106.000 (ppm) de água.

5.3.2. – Metodologia Empregada na Caracterização dos Materiais

A determinação da quantidade de água nas amostras foi realizada através de titulação Karl Fischer, foi utilizado um titulador Metrohm, KF756 Coulometer.

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em um potenciostato Solartron 1255 Frequency Response Analyser (FRA), acoplado a um Solartron Impedance Interface 1294. Os parâmetros experimentais utilizados foram taxa de frequência de 1 Hz a 1 MHz, potencial = 0 V, amplitude de voltagem senoidal = 1 V. Os espectros de impedância eletroquímica foram desenvolvidos utilizando o software Zview (Scribner Associated). Para valores de resistência (R) e capacitância (C) os erros apresentados estão dentro de 2,0 %. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente aproximadamente 22 °C.

As diferentes percentagens de umidade (RH%), foram alcançadas utilizando um Calibrador de Umidade Michell, modelo HG-1, Michell Instrumentos Ltda. Com uma variação de 1,5 %.

5.4. – Resultados e Discussão

Os mecanismos pelo qual ocorre a absorção de água através dos polieletrólitos (PE), leva a um aumento da condutividade assim como um aumento da capacidade. Podemos dizer que este é um princípio que pode ser considerado simples. Quando falamos de um material polimérico, a água interage com os íons

na matriz isto ocorre pelo processo de solvatação gerado pelas forças eletrostáticas existentes no material. Este fenômeno juntamente com a possibilidade de transporte de carga elétrica ou carga livre pode ser influenciado também pela constante dielétrica do solvente, pois esta influência fortemente a interação entre água e solvente. Entretanto os mecanismos que envolvem as interações entre água e PE são complicados.

Uma interpretação da variação na condutividade elétrica de eletrólitos poliméricos em função da variação de RH % e reportado na literatura^[215-217]. O eletrólito polimérico pode ser representado como uma solução de íons contidos em um solvente imaginário que apresenta uma constante dielétrica igual (ressaltando que constante dielétrica é a capacidade que o solvente apresenta em manter cargas de sinais opostos separadas), para o PE em equilíbrio com a umidade relativa no meio reacional.

Desta forma a tendência da condutividade elétrica dos filmes contendo polímeros e eletrólitos podem ser monitorados em função da variação de RH %, e interpretado por meio das equações de Onsager-like, que descreve que o comportamento da condutividade do polímero em equilíbrio com a umidade média. Este equilíbrio depende de diferentes processos de absorção, onde cada um destes processos pode ser caracterizado por sua própria cinética como discutido na literatura^[218].

Quando um sensor baseado em PE é exposto a um solvente contendo traços de água, os resultados esperados devem ser semelhantes aos resultados obtidos quando o sensor é exposto a um determinado RH %, ou seja, a variação na resposta deve ocorrer devido à concentração de água existente no meio em questão.

A Figura 5.2 apresenta uma curva obtida para o sensor denominado Z155 imerso em solução de THF contendo 20.000 ppm de água. A curva representada com o semicírculo **A**, representa a impedância do filme IPN, a resistência está representada por **R**, a condutância e Σ (como sendo $1/R$) e a capacitância **C**. Além disso, devemos lembrar que, o fato do material sensitivo ser um revestimento

polimérico sobre o substrato vale ressaltar que o semicírculo a altas frequências esta relacionado a impedância característica do filme de PE (material sensitivo).

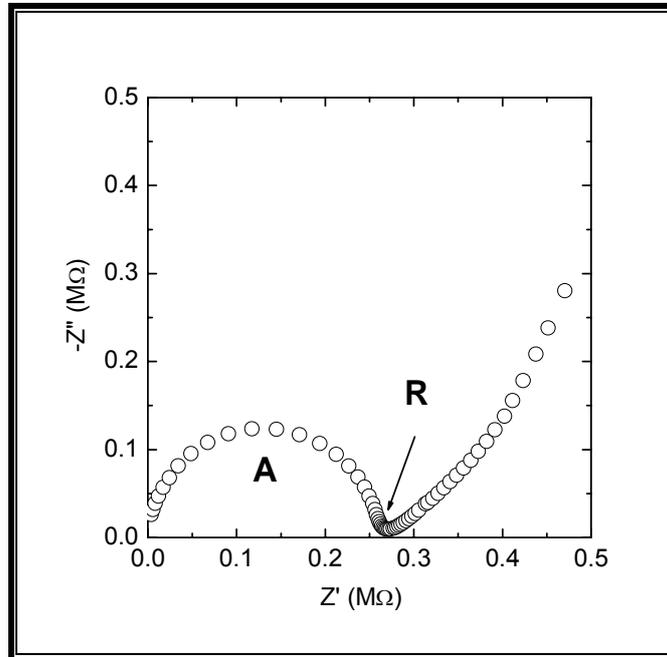


Figura 5.2 – Espectro de impedância obtido para o sensor Z155 em THF contendo 20.000 ppm de água. Medida realizada entre 1 Hz e 1 MHz e potencial de 1 V.

Como o material apresentou ou possível variação na resposta (condutividade) se fez necessário fazer uma avaliação da possibilidade da condução estar ocorrendo devido ao próprio substrato. Com a finalidade de observar a variação gerada pelo substrato no solvente com a presença de diversas quantidades de água, foram realizadas medidas de EIE no suporte sem a presença do material sensitivo. A Figura 5.3 apresenta os resultados das medidas realizadas em tolueno para o suporte, assim como para o material depositado, podemos observar a dependência do módulo de impedância dependente da concentração de água existente no meio. Pode-se observar que o substrato apresenta uma variação pequena no módulo de Z ($|Z|$) com variações grande nas concentrações de água, entretanto esta variação apresentada pelo substrato não influencia nas respostas do sensor frente a variação de umidade nos solventes.

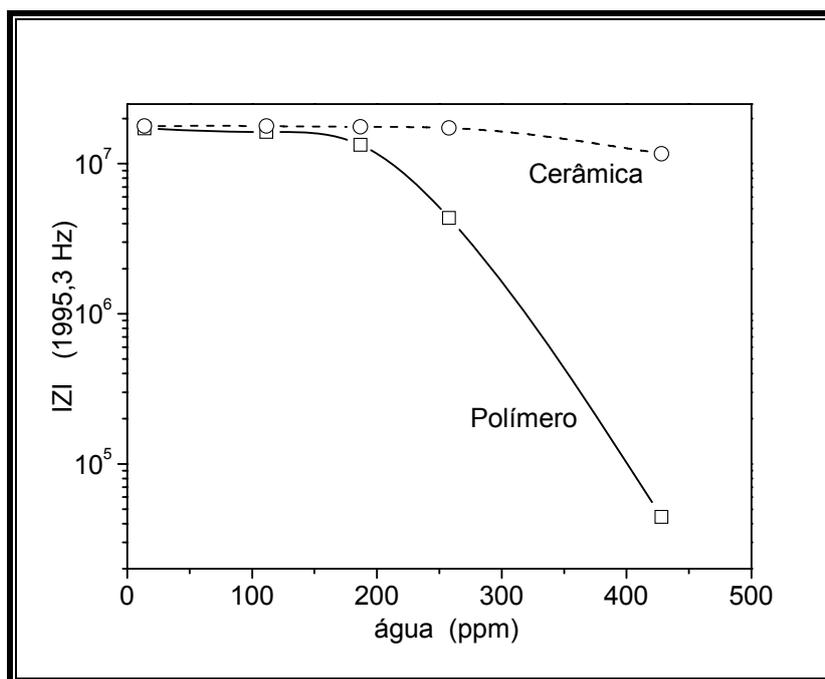


Figura 5.3 – Resultados de EIE obtidos a uma frequência de 1995,3 Hz, para o substrato puro sem a presença do polímero (curva pontilhada) e para o material sensível (substrato preparado para uso, curva sólida).

Da mesma forma foram realizadas análises de EIE para definir o potencial de trabalho, observou-se a resposta do material frente a dois diferentes valores de amplitude 100 mV e 1 V. A Figura 5.4 apresenta estes resultados para as medidas realizadas em THF. Pelos resultados podemos sugerir que a faixa de amplitude na qual as medidas foram realizadas não apresenta diferença significativa entre si, ou seja, dentro das amplitudes analisadas decidiu-se trabalhar com a de 1 V. Dessa forma as medidas de EIE foram realizadas utilizando amplitude de 1 V.

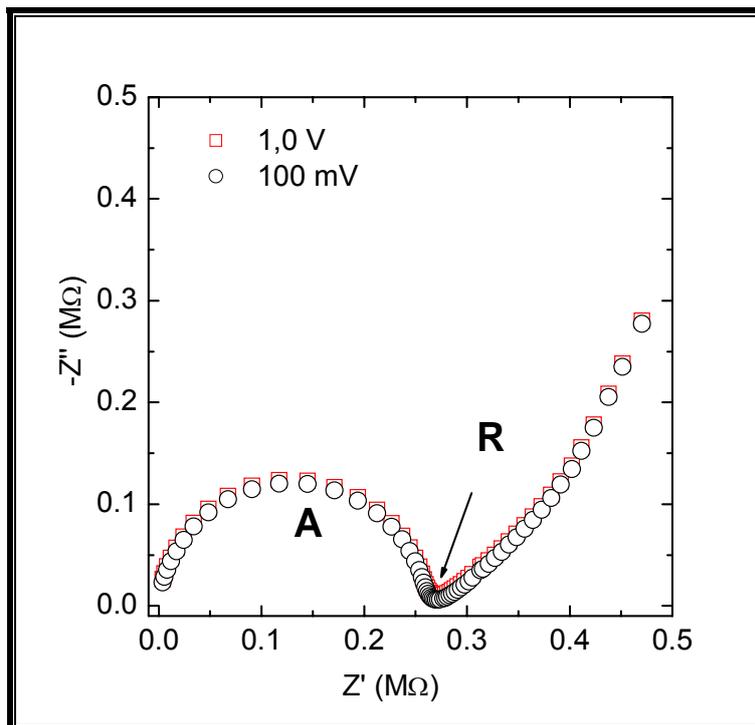


Figura 5.4 – Apresenta os resultados para o sensor Z155, em tetrahidrofurano, em dois diferentes valores de amplitude, 1 V curva em vermelho e 100 mV curva em preto.

Com os valores de trabalho otimizados as medidas ocorreram como utilizando os sensores denominados de Z139, Z152 e Z155. Conforme comentado anteriormente.

As primeiras medidas foram realizadas utilizando como solvente CE, com proporções de água conforme ilustradas na Tabela 5.2. Os resultados para as medidas em CE com variação nas concentrações de água estão ilustrados na Figura 5.5. Podemos observar a dependência da condutividade com a concentração de água no meio, ou seja, o material apresenta uma grande variação na condutividade, quando se aumenta a concentração de água no meio. Como na área sensorística pode trabalhar utilizando os vários recursos oferecidos pela eletrônica, foi possível realizar medidas de capacitância também para o material, uma vez que, existe a possibilidade de montar dispositivos que respondam não apenas às variações de condutividade, mas também as variações de capacitância, a Figura 5.6 apresenta as variações de capacitância para os sensores Z139, Z152 e Z155 nas medidas realizadas em CE.

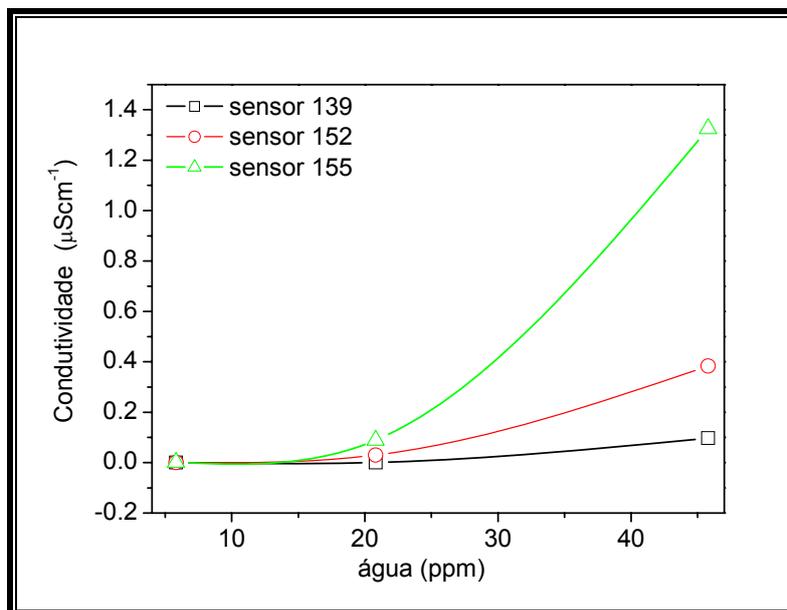


Figura 5.5 – Dependência da condutividade com a quantidade de água presente no ciclohexano para os sensores Z139, Z152 e Z155.

Podemos observar a dependência da condutividade com a quantidade de água presente no solvente (Figura 5.5) varia pouco nos dois primeiros pontos, ou seja, em analito que apresente pequenas concentrações de água (5,5 ppm de água) não foi observada diferença no comportamento dos sensores. Foi possível observar uma pequena variação nas respostas dos sensores a partir de concentrações de 20 ppm de água, entretanto a maior variação de condutividade ocorre quando a medida é realizada em uma maior concentração de água, no caso do CE ca. 48 ppm de água no solvente pode ser claramente medido. Além disso, podemos observar que a melhor resposta foi alcançada realizando medidas com o sensor definido como Z155.

A dependência da capacitância com a concentração de água ocorre de forma similar à condutividade, a Figura 5.6 e Figura 5.8 apresenta estes resultados obtidos com os sensores Z139, Z152 e Z155, similarmente à condutância é possível observar uma maior variação de capacitância para o sensor Z155. Acredita-se que possa estar ocorrendo essa maior variação para este material pelo fato que este sensor apresenta uma maior razão entre P4VP e PGMA (4:1),

facilitando assim o transporte de carga, uma vez que o CE é o solvente que apresenta constante dielétrica mais baixa 2,02 (Tabela 5.3), dentre todos os utilizados no desenvolvimento dos experimentos. A Figura 5.6 apresenta os resultados obtidos para as medidas com os sensores em CE.

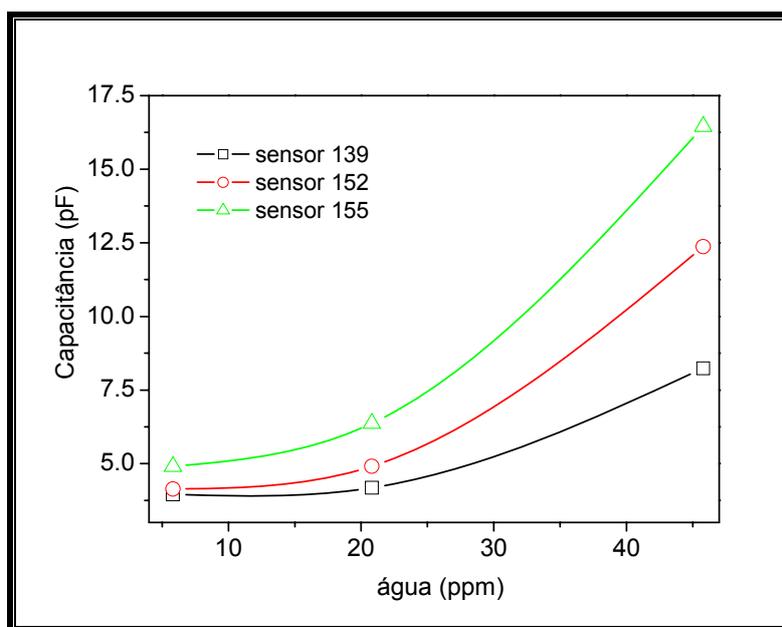


Figura 5.6 – Dependência da capacitância com a quantidade de água presente no ciclohexano, para os sensores Z139, Z152 e Z155.

Os resultados de condutividade obtidos para o sensor Z155 em tolueno estão apresentados na Figura 5.8. Pelo fato do tolueno possuir constante dielétrica maior que a do CE, resultou na possibilidade de preparar soluções com variações nas quantidades de água, dessa forma foi possível preparar cinco soluções com diferentes concentrações de água.

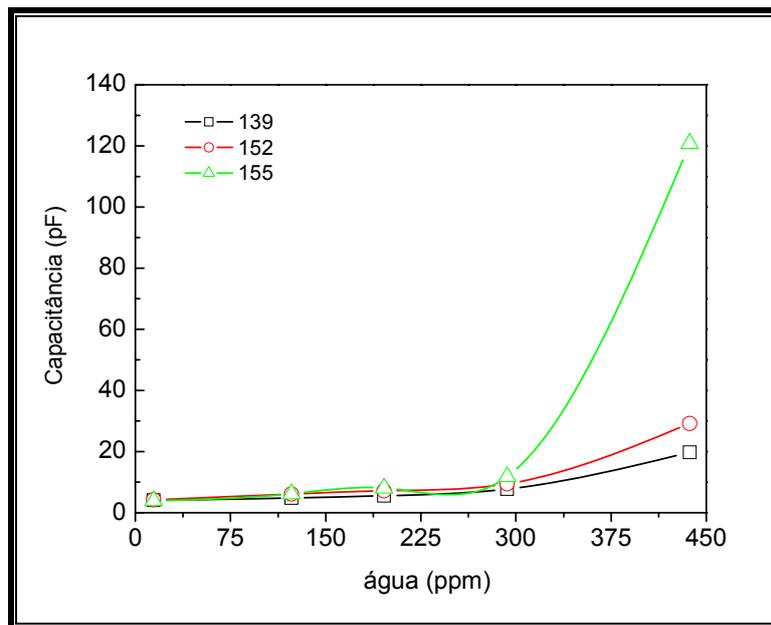


Figura 5.7 - Dependência da capacitância com a quantidade de água presente no tolueno, para os sensores Z139, Z152 e Z155.

A Figura 5.8 apresenta os resultados obtidos para o Z155, nas medidas realizada em Tol, podemos observar um aumento significativo na condutividade, dependente da concentração de água existente nas amostras.

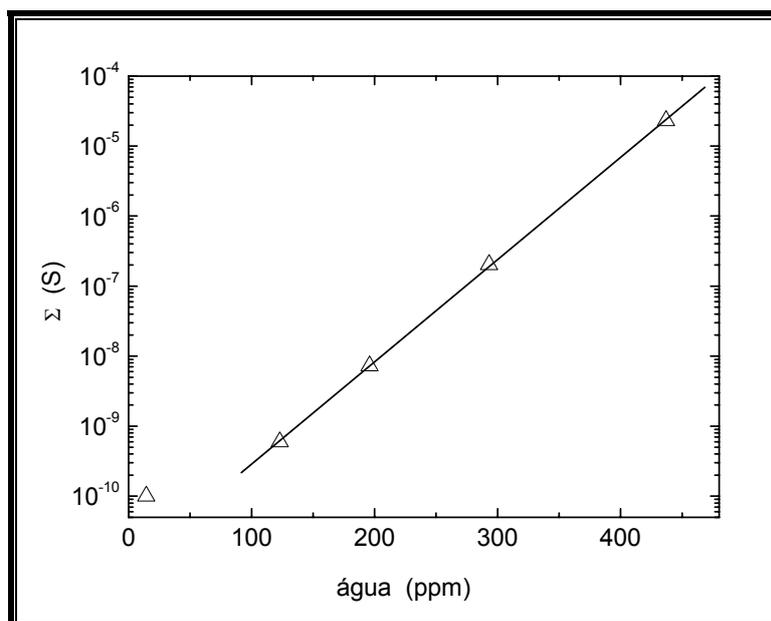


Figura 5.8 - Dependência da condutividade com a concentração de água presentes nas amostras de tolueno, resposta obtida com o sensor Z155.

Dessa forma podemos observar que a sensibilidade em termos de condutividade apresenta um comportamento diferenciado para cada tipo de solvente. A Figura 5.9 apresenta a resposta do sensor Z155 em acetato de etila, pode ser observado que a condutividade apresenta uma dependência logarítmica com a concentração de água presente no meio, da mesma forma podemos observar que a variação na capacitância também apresenta uma variação logarítmica dependente da concentração de água no meio. Entretanto estes comportamentos podem ser assumidos para altas concentrações de água presentes no meio. Segundo os resultados apresentados pelo sensor, este material se comporta com condutividade linear para determinação de traços de água em solvente, no caso aqui citado no acetato de etila.

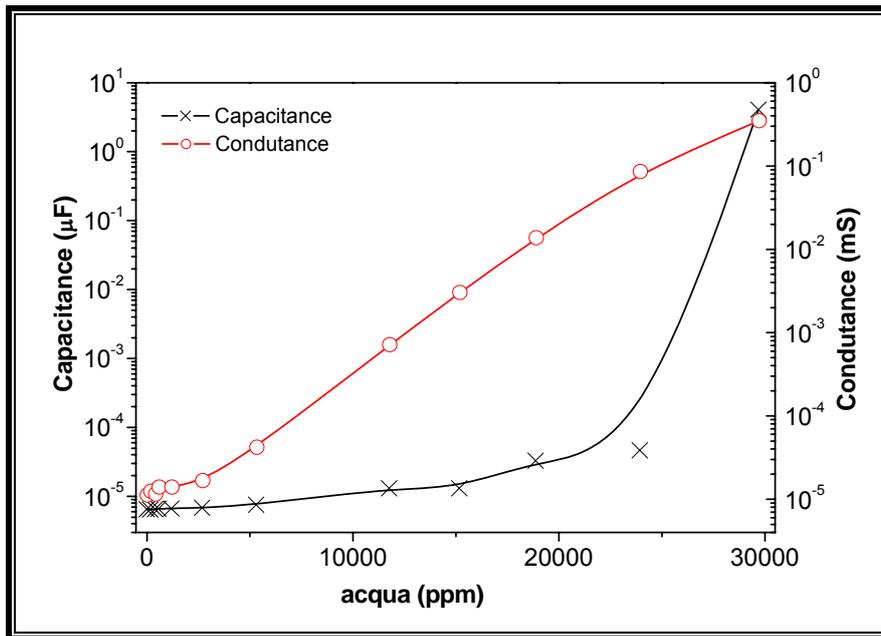


Figura 5.9 – Curva obtida para o sensor Z155, em acetato de etila, curva em vermelho apresenta a variação de condutância e a curva em preto apresenta a capacitância.

A Figura 5.10 apresenta o *onset* da condutância e capacitância do sensor Z155 em acetato de etila, onde podemos observar uma variação significativa tanto para a capacitância como para a condutividade do material, ou seja, o sensor apresenta efetividade nas respostas mesmo em pequenas concentrações de água.

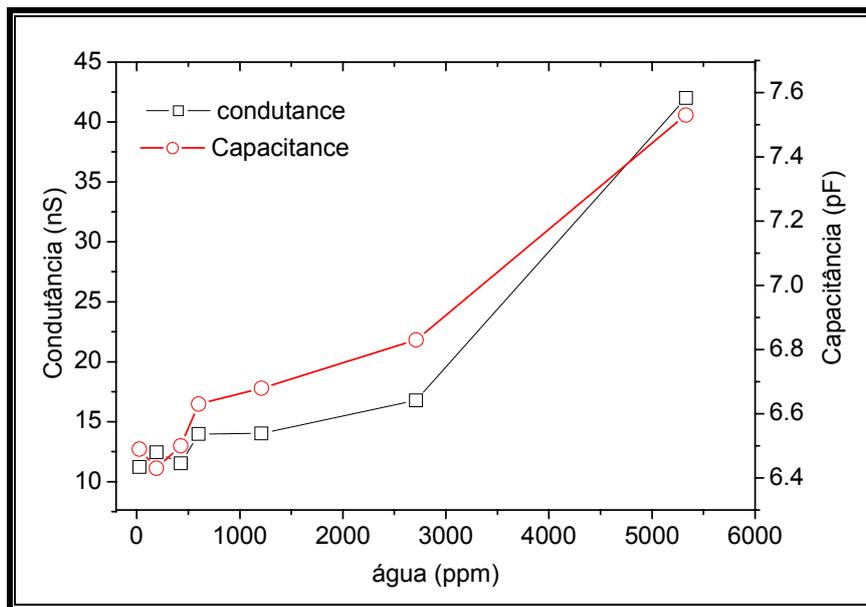


Figura 5.10 – Onset da condutividade e capacitância para o sensor Z155 em acetato de etila, observado em baixas concentrações de água no meio.

As medidas de condutividade para os sensores foram determinadas também em éter etílico, as respostas estão ilustradas na Figura 5.11, podemos observar que os sensores apresentam uma variação logarítmica na condutividade com o aumento da concentração de água nas amostras. Podemos observar que o sensor que apresentou maior variação na condutividade foi o sensor denominado como sendo Z152, representado pela curva traçada em preto.

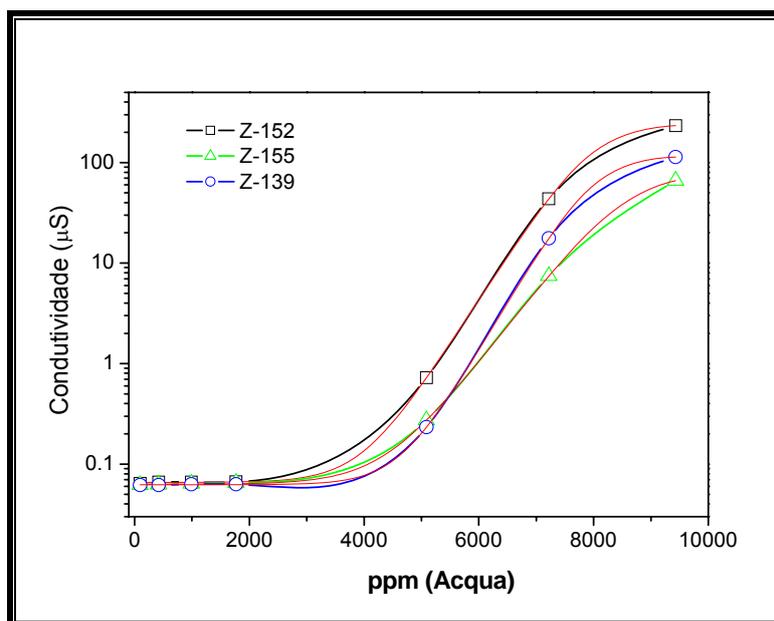


Figura 5.11 – Representa as respostas das variações de condutividade dependente das concentrações de água nos solventes, valores obtidos com os sensores; Z139 curva em azul; Z152 curva em preto e Z155 curva em vermelho.

Foram observadas as respostas dos sensores frente aos outros solventes, como podemos observar na Figura 5.12, as respostas do sensor Z152 frente às variações das concentrações de água em tetrahidrofurano.

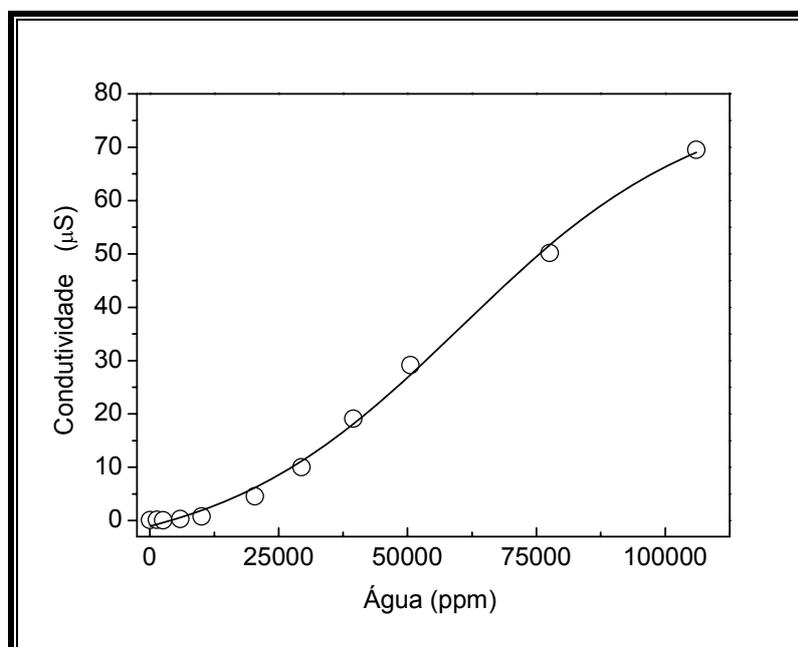


Figura 5.12 – Medidas de condutividades realizadas em THF utilizando o sensor Z152.

Um emprego industrial para sensores poderia ser a aplicação deste tipo de material na determinação de traços de água em solventes orgânicos, considerando a gasolina como sendo um solvente orgânico resolveu-se testar o funcionamento dos sensores em gasolina com intuito de determinar traços de água. Como podemos verificar na Figura 5.13 o comportamento das curvas são similares aos demais solventes, entretanto o valor máximo de água que foi possível adicionar nas amostras de gasolina foi de ca. 200 ppm de água. O sensor que apresentou maior variação nos valores de condutividade foi o sensor Z152, pois apresentou uma condutividade que variou entre 10^{-11} S para o analito sem a presença de água, para uma condutividade de 10^{-5} S quando se mediu a condutividade do analito saturado de água.

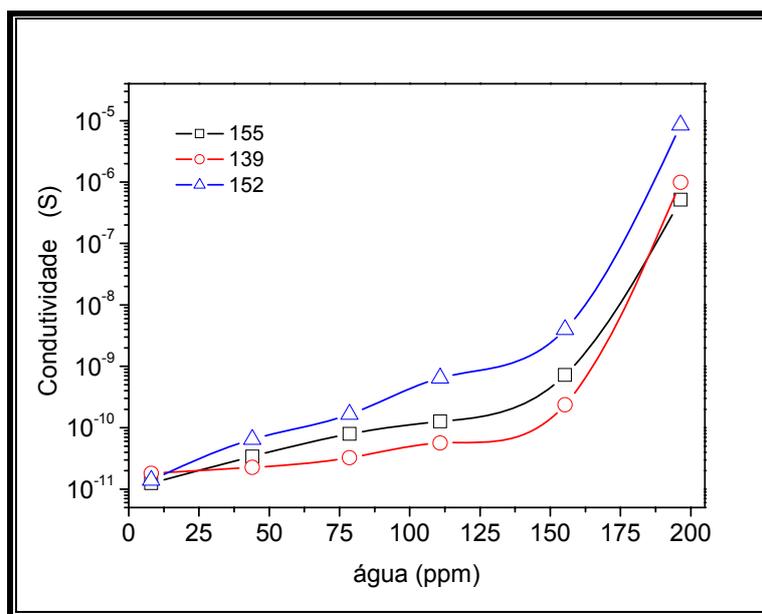


Figura 5.13 – Dependência da condutividade com a concentração de água para os sensores Z139, Z152 e Z155, solvente utilizado gasolina comum de procedência comercial.

Baseando-se nos resultados apresentados pelos sensores para os diversos analitos, dessa forma foi possível graficar os valores de condutividade (Σ) normalizada como ilustra a Figura 5.14, e a capacitância está ilustrada na Figura 5.15. Ambos em função da concentração de água para cada solvente.

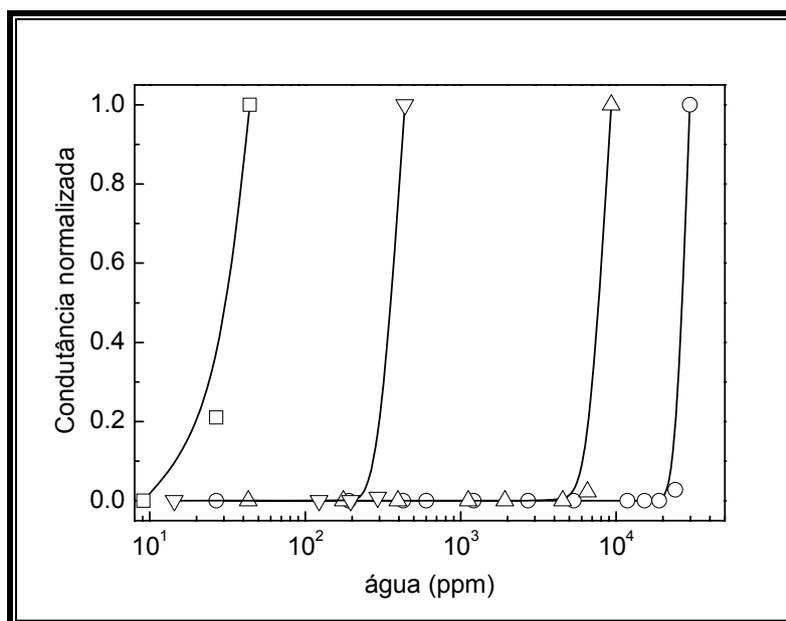


Figura 5.14 – Condutividade normalizada em função da concentração de água nos diversos solventes, sensor Z152, (quadrados CH), (triângulos para baixo Tol), (triângulos para cima EE) e (bolinhas acetato de etila).

Através da Figura 5.14 podemos observar a variação de Σ para os diversos solventes, dependendo da concentração de água existente no meio, exceto para o caso do CE. Isto pode ser explicado pelo fato que o CE apresenta uma constante dielétrica baixa quando comparada com os demais solventes, e isto influencia diretamente na resposta do sensor, pois os solventes que apresentam uma maior constante dielétrica apresentam uma maior interação com água existente no meio. Dessa forma é possível acompanhar um crescimento logarítmico ilustrado na Figura 5.7, onde podemos observar o comportamento do sensor Z155 na presença do Tol. Este comportamento não pode ser observado para o THF (Figura 5.12), que apresenta uma completa miscibilidade em todas as extensões da mistura. Não foi possível normalizar Σ e a C, relativos ao THF uma vez que esta solução apresenta miscibilidade com água. Desta forma os resultados foram apresentados na Figura 5.12.

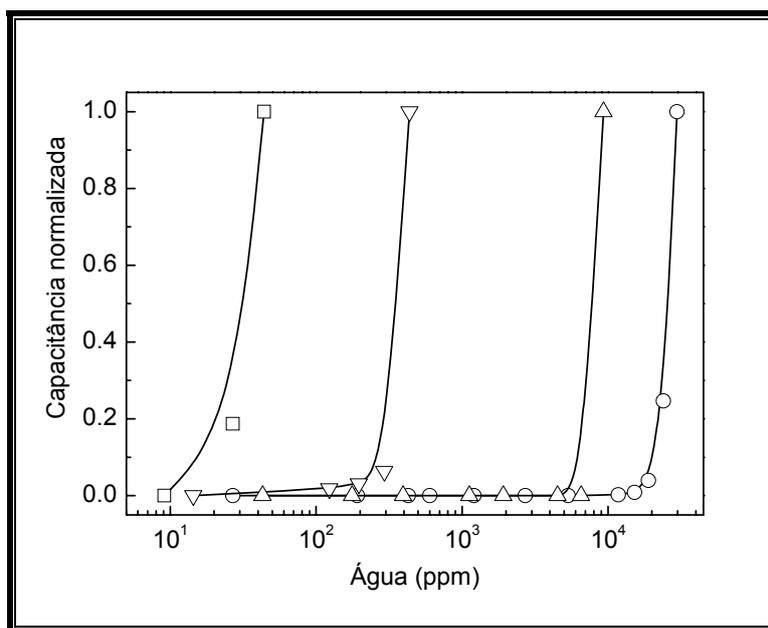


Figura 5.15 – Capacitância normalizada em função da concentração de água nos diversos solventes, sensor Z152, (quadrados CH), (triângulos para baixo Tol), (triângulos para cima EE) e (bolinhas acetato de etila).

Na Figura 5.16, podemos observar o *onset* (início) da sensibilidade vs. os valores de constante dielétrica para os solventes puros. Sendo a resposta de condutividade $\Sigma 10^5$, obtida através da variação na concentração de água, atingindo este patamar nos solventes saturados com água. Nestes cálculos, a condutância do solvente anidro foi considerada linha base para os experimentos.

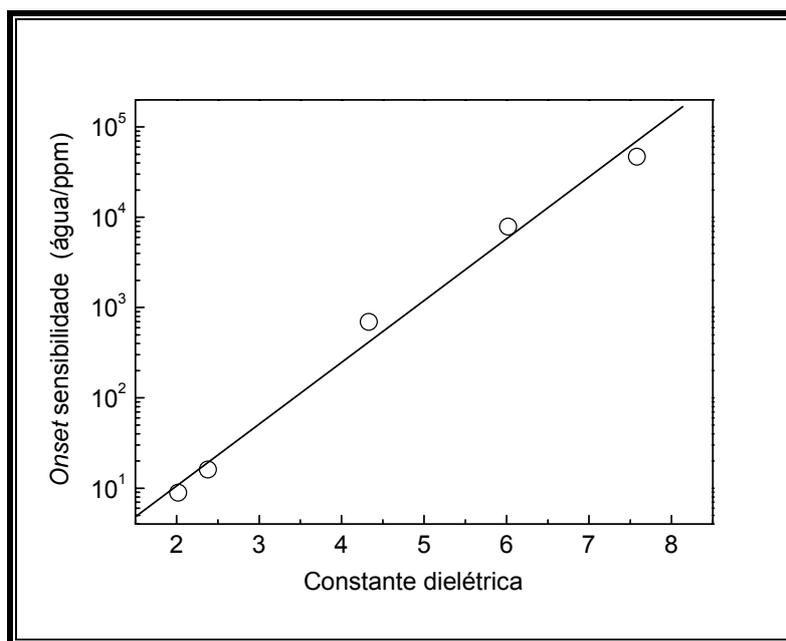


Figura 5.16 - Sensibilidade do sensor Z155 em função da constante dielétrica do solvente. A sensibilidade é expressa em função da concentração pela condutância normalizada em 10^{-5} . (Comparado com a Fig. 5.15) solvente saturado com água. Para o THF a sensibilidade foi expressa na intercessão crescente da curva de condutividade. (Fig. 5.12).

As concentrações de água monitoradas são expressas na Figura 5.16 são os valores próximos ao limite de detecção para os respectivos solventes. Estes parâmetros não foram levados em consideração para o THF, pois como já comentamos neste solvente a miscibilidade com água pode ocorrer em todas as extensões. Então para este solvente o início da sensibilidade foi estimado na intercessão da curva, obtida com o aumento da concentração de água e observando a resposta em $\Sigma/\text{água}$, desta forma foi possível fazer uma correlação como os demais solventes. As respostas observadas na Figura 5.16 podem ser consideradas como resultados excelentes, além de apresentar uma tendência de resposta logarítmica.

Os valores de capacidade vs. concentração de água ilustrados na Figura 5.15 pode ser um exemplo de como a resposta pode variar com as variações nas concentrações de água. Podemos observar que a capacidade em níveis baixos de água também forma um patamar, e este varia dependentemente das constantes dielétricas dos solventes, como observado na Figura 5.17, exceto para o CH. Pois,

para o CH a água é provavelmente repelida, facilitando assim a interação com o filme (material polimérico), como sugerido pelos valores de capacidade a altas e/ou baixas concentrações de água.

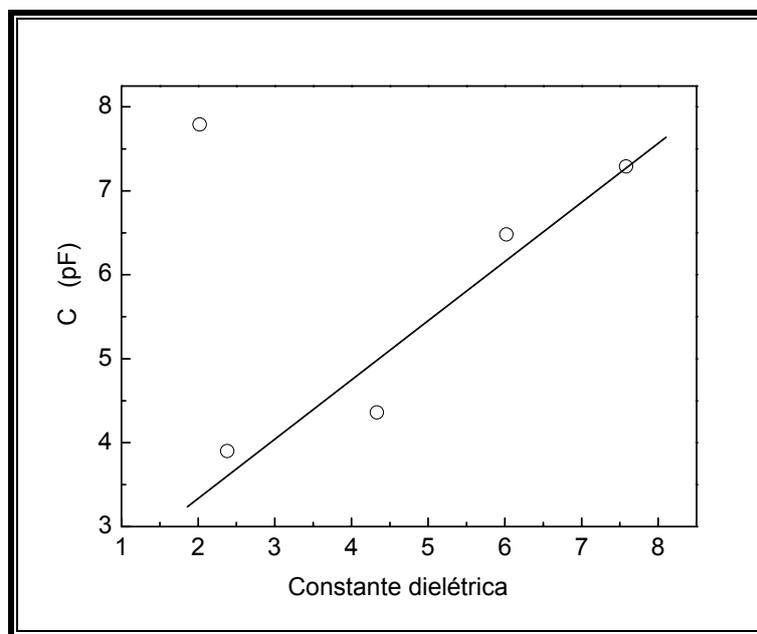


Figura 5.17 - Valores de capacidade medidos a baixas concentrações de água em função da constante dielétrica dos solventes, valores obtidos com o sensor Z155.

O comportamento ilustrado na Figura 5.17 indica o ponto inicial na sensibilidade para o sensor Z155, baseado na mobilidade iônica conferida ao material através do PE para os solventes que apresentam uma alta constante dielétrica, como ilustrado na Figura 5.16. Isto significa que para os solventes que apresentam altas constantes dielétricas as moléculas de água podem ficar retidas no solvente devido a existência de interações mais forte que ocorrem entre estas espécies (solvente/água) uma vez que com o aumento da constante dielétrica tem-se também uma variação na polaridade do solvente. Desta forma a água quando em altas concentrações interagem preferencialmente com o material polimérico.

Um esquema simplificado pode representar os mecanismos de interação da água na interface polímero/solvente, o esquema pode representar a interação de uma finíssima camada de água interagindo na superfície sólida do filme.

Entretanto este esquema poderá ser aplicado quando a atividade de interação entre água e polímero (absorção de água pelo polímero) for considerada constante.

Para um PE em equilíbrio com RH% do ar, podemos descrever as equações através das relações que seguem:

Para o mesmo PE em equilíbrio com o solvente contendo traço de água, no início da curva que representa a tendência de um crescimento da Σ /concentração de água podemos fixar o equilíbrio como sendo representado pelos equilíbrios: $\{[POL]-[POL \cdot H_2O]\} \approx [POL]$ e $\{[SOLV]-[SOLV \cdot H_2O]\} \approx [SOLV]$, onde $[SOLV]$ e $[POL]$ é a atividade do polímero em equilíbrio com água interação através do processo de solvatação. Senso assim as equações podem ser descritas da seguinte forma.



$$4) K_{sc} = \frac{[SOLV][POL \cdot H_2O]}{[POL][SOLV \cdot H_2O]}$$

$$5) K'_{sc} = \frac{[POL \cdot H_2O]}{[SOLV \cdot H_2O]}$$

$$6) [POL \cdot H_2O] = \varphi(K_p)$$

$$7) [SOLV \cdot H_2O] = f(\varepsilon)$$

$$8) K'_{sc} = \frac{[POL \cdot H_2O]}{[SOLV \cdot H_2O]} = \frac{\varphi(K_p)}{f(\varepsilon)}$$

Esta aproximação esta baseada na hipótese que a (equação 8) pode absorver água através do polímero, em uma forma crescente em função de φ , e do equilíbrio constante de K_p em ar (equações 1 e 2), além de que a água retida pelo solvente e uma dependência crescente do (f) e da constante dielétrica do próprio solvente.

A suposição posterior pode ser considerada razoável, pois a água possui uma alta constante dielétrica e uma excelente solubilidade em solventes polares. A influencia da constante dielétrica na solubilidade de moléculas de água em solventes e descrito na literatura^[219].

Além disso, referente à região da interface, este tratamento pode ser aplicado apenas quando a difusão das moléculas de água para a interface é muito baixa, *i.é.*, quando é estabelecido um estado de equilíbrio. A equação 8 indica que as concentrações de água no solvente esta em equilíbrio com o polímero, estas aumentam simultaneamente com o aumento da constante dielétrica dos solventes.

As mesmas conclusões podem ser alcançadas, assumindo que a variação de energia livre para a equação 3 é proporcional à diferença entre as constantes dielétricas do polímero e do solvente. Esta hipótese pode ser considerada razoável, pois a energia de solvatação da água pode ser controlada pela variação da constante dielétrica media. Dessa forma pode-se postular que:

$$9) DG = k_1 \Delta \epsilon$$

onde k_1 é uma constante e $\Delta \epsilon$ é a diferença entre as constantes dielétricas do eletrólito polimérico e do solvente. Para cada eletrólito polimérico a constante de equilíbrio pode ser expressa K'_{SC} , onde este poderá ser variada para cada solvente, dependente então do ϵ_{sol} , isto se dá através da equação 10.

$$10) K'_{SC} = k_2 \exp(-K_3 \epsilon_{sol})$$

Como o material polimérico apresenta a mesma condutividade quando a quantidade de água absorvida é a mesma independentemente do solvente, a concentração de água em ppm (C_w) a qual a condutividade é atingida podem ser expressa em função da constante dielétrica do solvente.

$$11) c_w = k_4 \exp(k_3 \epsilon_{sol})$$

$$12) \ln c_w = \ln k_4 + k_5 \epsilon_{sol}$$

A Figura 5.18 ilustra as concentrações de água na qual as condutâncias de 10^{-5} S foram alcançadas para o sensor Z155 em função das constantes dielétricas dos solventes, isto exceto para o CH. Os dados apresentados podem ser expressos em função logarítmica, como mostrada na Figura 5.18, a condutância é dependente da concentração de água do meio. De acordo com os resultados ilustrados na Figura 5.18 os mesmos também vão de acordo com a equação 12.

Os valores de condutâncias obtidos para o CH não foram comparados na Figura 5.18 com os demais solventes testados, isso pelo fato que este solvente apresenta uma constante dielétrica considerada baixa o que acarreta algumas dificuldades na preparação de amostras com grandes quantidades de água, *i.e.* a fixa de trabalho ficou comprometida, pois as concentrações de água foram restritas entre 8 e 80 ppm. Além disso, de acordo com a equação 8 a concentração de água no polímero é uma função crescente do K_p , ou seja, da capacidade do PE em absorver água. E podemos ainda calcular a quantidade de água absorvida pelo PE em função do RH% do ar.

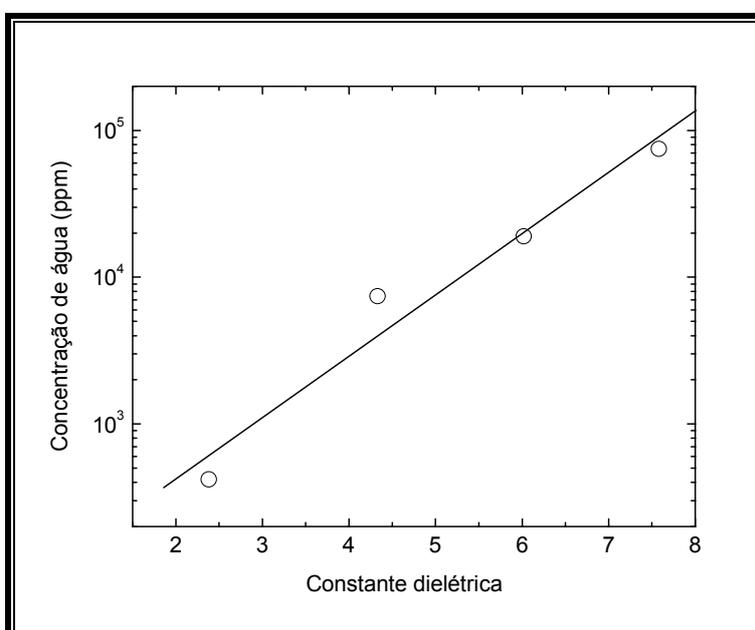


Figura 5.18 - Concentração de água na qual a condutividade de $\Sigma = 10^{-5} S$ foi atingida, com o sensor Z155, em função da constante dielétrica do solvente.

Em sensores resistivos sensíveis a umidade, uma característica importante do material obtido é a habilidade do polímero em responder às pequenas variações de umidades, esta e uma característica atribuída ao polímero (material final) devido às concentrações e mobilidade dos íons, isso tudo em função da quantidade de água absorvida. Dessa forma podemos considerar que a sensibilidade de um PE (S_p) como sensores resistivos para determinação de umidade em solventes orgânicos, podem ser expressos através da equação 13.

$$13) S_p = \frac{F(K_p, c_i, \mu_i)}{f(\varepsilon)}$$

Onde $f(\varepsilon)$ possui o comportamento do termo da direita da Equação 12, e F é uma função crescente correspondente à condutividade do polímero em função do RH% do ar. Entretanto este depende ainda de K_p , e das concentrações de íons (C_1) e mobilidade (μ_i) no material polimérico.

A equação 13 sugere que, para sensores resistivos baseados em PE, a sensibilidade na determinação de quantidades crescentes de água em solventes, pode variar de acordo com o PE, uma vez que este material apresenta boa sensibilidade, pode apresentar uma alta condutividade nas variações do próprio RH% do ar. Ou seja, para um único solvente a sensibilidade do sensor baseado em PE para medir traços de água dependerá exclusivamente das características do PE. Este efeito pode ser avaliado através das isotermas de absorção, obtidas através das medidas de condutância realizadas em ar, com a variação do RH%. Estas curvas estão ilustradas na Figura 5.19, que ilustram o logaritmo da condutância em função da concentração de água em AE, a qual pode ser comparada com os resultados de condutâncias obtidos em função do RH% para os três sensores Figura 5.20. Embora possa ser difícil obter conclusões quantitativas dos dados obtidos nas Figura 5.19 e Figura 5.20, podemos considerar que os resultados demonstrados pelos sensores de umidade apresentam uma tendência na sensibilidade, *i.é.*, apresenta uma variação de condutância quando expostos em solventes que apresentam traços de água. Estes resultados seguem a mesma tendência para as medidas de umidade RH% em ar, o que está de acordo com os tratamentos apresentados previamente na equação 13. Podemos confirmar esta hipótese através da Figura 5.20, através desta figura podemos observar a dependência da condutividade com a umidade relativa (RH%) foi observada em toda a extensão de umidade relativa monitorada.

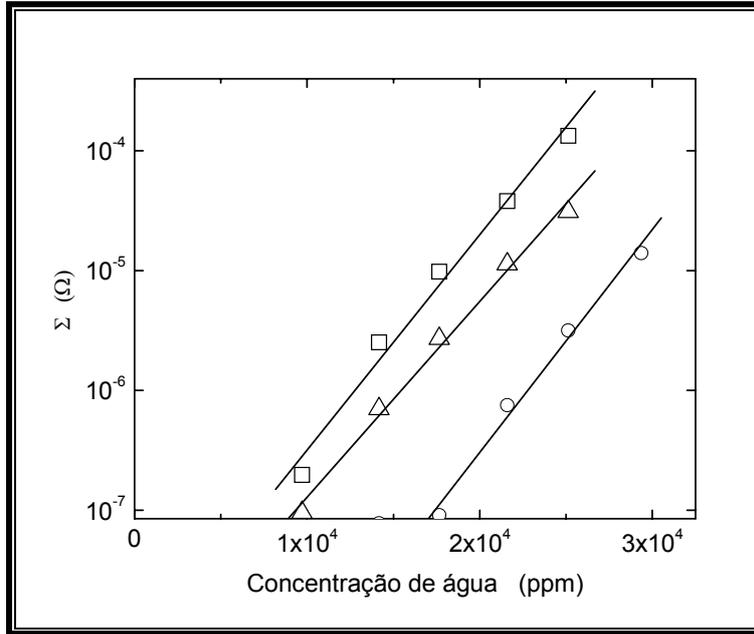


Figura 5.19 - Apresenta a condutividade em função da concentração de água em AE para os sensores Z139, triângulos, Z152, quadrados e Z155, círculos.

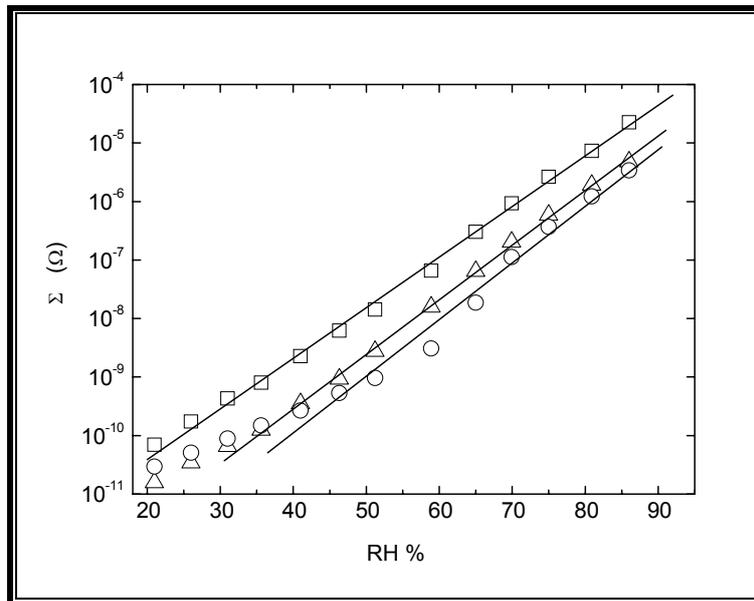


Figura 5.20 - Condutividade em função do RH% em ar para os três sensores. Z139 triângulos, Z152 quadrados e Z155 círculos.

Podemos observar que o sensor Z152 apresenta uma maior sensibilidade. Para explicar este fenômeno, podemos nos basear nas diferenças de concentração de sítios (ou cargas) iônicas presentes em cada material sensitivo. A

ordem crescente de aumento de sítios iônicos nos sensores é $Z139 < Z152 < Z155$. Assim, seria esperada uma maior sensibilidade para o sensor Z155, o que não foi observado. Para tentar explicar este tipo de fenômeno iremos recorrer às interpretações existentes na literatura para eletrólitos sólidos poliméricos, por tratarem-se de sistemas similares. Sabe-se que a condutividade iônica é uma função da mobilidade de cátions e ânions, cujo transporte é auxiliado pelo movimento segmental das cadeias poliméricas; desta forma, os fatores descritos abaixo procuram relacionar a diminuição observada nos valores da condutividade iônica após uma determinada concentração do sal eletrolítico^[220] (em nosso caso, esse “sal eletrolítico” corresponde aos sítios iônicos no polímero). É importante destacar que até o presente momento existe uma controvérsia na literatura sobre esta questão.

Os heteroátomos, aos quais os cátions se coordenam, podem pertencer a mais de uma cadeia polimérica. Assim, algumas cadeias são temporariamente ligadas umas às outras devido a uma ligação em comum com o cátion; o termo “reticulação transiente” tem sido muitas vezes utilizado para este mecanismo. Estas interações diminuem a mobilidade das cadeias poliméricas, tornando o sistema mais rígido. De acordo com Le Nest e cols.^[221] o efeito de três pares iônicos do sal sobre a temperatura de transição vítrea em um polímero qualquer é similar a um processo de reticulação neste polímero. Entretanto, French e cols.^[222] confirmaram recentemente através de estudos de espectroscopia vibracional que para o eletrólito polimérico $\text{PEO}_3:\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ a fase amorfa (onde o transporte iônico ocorre) apresenta um arranjo estrutural de conformação em hélice à curta distância similar ao arranjo da fase cristalina. É evidente que uma certa ordem à curta distância, similar à fase cristalina, ainda persistente na fase amorfa. Baseado nestas observações, esses autores relatam que não existe a “reticulação transiente” intercadeias ou que esta ocorre de forma menos significativa que uma reticulação intracadeias. Eles propõem que o aumento da concentração do sal na matriz polimérica “carrega” cada cadeia na fase amorfa com mais íons, aumentando a densidade de reticulação intracadeia, reduzindo o movimento segmental, suprimindo a condutividade iônica. Assim a diminuição da

condutividade iônica após uma determinada concentração de sal pode ser atribuída às interações íon-dipolo intercadeias ou intracadeias introduzidas pela presença do cátion e ainda pode ser um problema de solubilidade do sal na matriz polimérica, com formação de pares iônicos, agregados e posteriormente micro cristais.

Em nosso caso, podemos sugerir que um aumento na concentração de sítios iônicos quando passamos do sensor Z139 para Z152 gera uma situação na qual a mobilidade iônica (considerando íons livres e movimento segmental de cadeias) é aumentada, levando a um aumento da condutividade quando os íons são solvatados ou entram em contato com o solvente. Para o sensor Z155 sugere-se que ocorre a situação descrita anteriormente, ou seja, há a formação efetiva de “reticulações transientes” inter e intracadeias levando à (i) uma maior rigidez da cadeia polimérica do polieletrólito e (ii) perda de mobilidade iônica de íons potencialmente móveis como o Br^- , o que tem como consequência uma diminuição na condutividade do material sensível. Vale a pena ressaltar que o efeito de “reticulação transiente” é tão forte que faz com que a condutividade do sensor Z155 seja não só inferior ao Z152, mas também ao Z139.

5.5. – Conclusão

Neste trabalho foram utilizados sensores baseados em polieletrólitos IPN, contendo grupos de amina quaternárias, para determinar traços de água em solventes orgânicos. Os limites de detecção obtidos nos sensores utilizados alcançam valores da ordem de 10 ppm e apresentam uma variação dependente com a constante dielétrica do solvente. A dependência no limite de detecção característica do polieletrólito IPN sugere que é possível aprimorar o desempenho dos sensores, a fim de otimizar suas respostas para cada tipo de solvente.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO GERAL

As blendas apresentaram um aumento nas propriedades térmicas e elétricas quando comparadas aos materiais puros (isolantes). Os valores de condutividade obtidos para as blendas binárias e ternárias foram suficientes para considerá-las como materiais com propriedades semelhantes aos semicondutores. Como esperado, a condutividade elétrica é atribuída à presença do polimérico condutor nas blendas (PEDOT-PSS) e a estabilidade térmica pode ser atribuída a um efeito sinérgico provocado pelo PEO^[127]. A flexibilidade das blendas obtidas não foi perdida com a variação da concentração do polímero condutor. As espectroscopias Raman e FTIR confirmaram a presença do PEDOT-PSS no material formado, sugerindo que esteja ocorrendo uma provável interação química entre os materiais. As análises de Raman com resolução espacial indicaram que o polímero condutor está sendo expelido do interior das esferulitas, entretanto permanecem em sua superfície, mantendo assim uma mistura pseudo-homogênea.

Os sistemas discutidos nesta etapa são obtidos por um sistema polimérico fotopolimerizado a partir de irradiação UV (254 nm). Este processo pode ser aplicado na obtenção de blendas poliméricas a partir de polímeros isolantes e monômeros condutores, formando o polímero condutor na matriz isolante. Além disto, ferramentas como irradiação UV ou lasers podem ser considerados fortes aliados no desenvolvimento de novos materiais fotopolimerizáveis, podendo gerar formas ou caminhos condutores através da exposição direta à luz de misturas pré-estabelecidas. A fotopolimerização do PPI contendo ferroceno, em fase sólida, em matrizes de PVC, não é iniciada através do ferroceno, como observado por outros autores, os quais sugerem o mesmo mecanismo que ocorre em fase líquida. Através de nossos estudos, sugere-se que a polimerização é foto-iniciada através dos radicais formados por átomos de cloro, gerados através da exposição do PVC à irradiação UV. Porém, o ferroceno desempenha um importante papel relativo à cinética de polimerização. A reação de polimerização é acompanhada pela halogenação do PPI e esta espécie formada apresenta uma baixa atividade eletroquímica devido ao baixo comprimento de conjugação do PPI obtido.

Os sensores estudados foram baseados em polieletrólitos IPN, contendo grupos de aminas quaternárias, para determinar traços de água em solventes orgânicos. Os limites de detecção obtidos nos sensores utilizados alcançam valores da ordem de 10 ppm e apresentam uma variação dependente com a constante dielétrica do solvente. A dependência no limite de detecção característica do polieletrólito IPN sugere que é possível aprimorar o desempenho dos sensores, a fim de otimizar suas respostas para cada tipo de solvente.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mano, E. B.. *“Introdução a Polímeros”*. Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo – SP – Brasil, 4a Reimpressão, **1990**.
- [2] Elias, H. G.. *“An Introduction to Plastics”*. VCH 1st edition, **1993**.
- [3] Zisman, W. A.. *“Influence of Constitution on Adhesion”*. *Industrial and Engineering Chemistry*, **1963**, 55, (10), 19.
- [4] Haridos, S.; Perlman, M. M.. *J. of Applied Physics*. **1984**, 55(5), 1332.
- [5] [www.saofrancisco.edu.br/laboratorios/campus_it/\(24/08/05\)](http://www.saofrancisco.edu.br/laboratorios/campus_it/(24/08/05)).
- [6] Sessler, G. M.. *Topics in Applied Physics* 33, Ch 5 e 7, 2nd Ed., Springer – Verlag **1987**.
- [7] Sessler, G. M.. *Topics in Applied Physics* 33, Ch 2, 5 e 7, 2nd Ed., Springer – Verlag, **1987**.
- [8] Chiang, C. K.; Finger, C. R.; Park, Y. W.; Heegar, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G.. *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 33, 1098.
- [9] De Paoli, M. A.; Menescal, R. K.. *Quím. Nova*, **1986**, 9, 133.
- [10] Letheby, H.. *J. Am. Chem. Soc.*, **1862**, 15, 161.
- [11] Giroto, E. M.. *Tese de Doutorado*, Instituto de Química – Unicamp, **2000**.
- [12] Wilson, A. G. Jr.. *Tese de Doutorado*, Instituto de Química – Unicamp, **1998**.
- [13] Kumar, D. E.; Sharma, R. C.. *Eur. Polym. J.*, **1998**, 34, 1054.
- [14] Brédas, J. L.. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, 118, 49.
- [15] Brédas, J. L.; Street, G. B.. *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 18, 309.
- [16] Morrison, S. R.. *“Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes”*, Plenum Press, Nova Iorque, **1980**.
- [17] Su, W. P.; Schrieffer, J. R.; Heeger, A. J.. *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, 42, 1698.
- [18] Chance, R.; Bourdeaux, D.; Brédas, J. L.; Silbey, R.. em *“Handbook of Conducting Polymers”*, T. A. Skotheim (ed.), Marcel Dekker Inc., **1986**, vol. 2, Nova Iorque, Cap. 24.
- [19] Bredas, J. L.; Scott, J. C.; Yakushi, K.; Street, G. B.. *Phys. Rev.*, **1984**, 30, 1023.
- [20] Demets, G. J. F.. *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, **2001**.

-
- [21] Michalska, A.; Ivaska, A.; Lewenstam, A.. *Anal. Chem.* **1997**, 69, 4060.
- [22] Coinil, J.; Dos Santos, D. A.; Silbey, R.; Brédas, J. L.. *Synth. Met.* **1999**, 101, 492.
- [23] Kim, I. W.; Lee, J. Y.; Lee, H.. *Synth. Met.* **1996**, 78, 177.
- [24] Matos, R.. *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Maringá, **2005**.
- [25] MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.. *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, **1993**, 544.
- [26] Kiattibutr, P.; Tarachiwin, L.; Ruangchuay, L.; Sirivat, A.; Schwank, J.. *Reactive & Functional Polymers*, **2002**, 53, 29.
- [27] Haba, Y.; Segal, E.; Narkis, M.; Titelman, G. I.; Siegmann, A.. *Synth. Met.*, **2000**, 110, 189.
- [28] Vikki, T.; Ikkala, O. T.. *Synth. Met.*, **1995**, 69, 235.
- [29] Laska, J.; Pron, A.; Zagórska, M.; Lapkowski, M.; Lefrant, S.. *Synth. Met.*, **1995**, 69, 113.
- [30] Pron, A.; Laska, J.; Osterholm, J. E.; Smith, P.. *Polymer*, **1995**, 34, 4235.
- [31] MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.*, **1995**, 69, 85.
- [32] Angelopoulos, M.; Asturias, G. E.; Ermer, S. P.; Ray, A.; Scherr, E. M.; MacDiarmid, A. G.; Akhtar, M.; Kiss, Z.; Epstein, A. J.. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1988**, 160, 151.
- [33] Zotti, G.; Gallazzi, M. C.; Zerbi, G.; Meille, S. V.. *Synth. Met.*, **1995**, 73, 217.
- [34] Kaeriyama, K.. em “*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*”, H. S. Nalwa (ed.), vol. 2, John Willey & Sons Ltda, Nova Iorque, **1997**, Cap. 7.
- [35] Berggren, M.; Inganas, O.; Gustafsson, G.; Rasmusson, J.; Anderson, M. R.; Hjertberg, T.; Wennerstrom, O.. *Nature*, **1994**, 372, 444.
- [36] R.F. Lundberg, F.E. Bailey e R. W. Callard, *J. Polym. Sci., A1*, **1966**, 4, 1563
- [37] D.E. Fenton, J.M. Parker e P.V. Wright, *Polymer*, **1973**, 14, 589.
- [38] M. B. Armand, J. M. Chabagno e M.J. Duclot, em “*Fast Ion Transport in Solids*”, Editado por P. Vashisha, J.N. Mundy e G.K. Shenoy, (**1979**) (North Holland, Nova Iorque, EUA).
- [39] M.B. Armand, *Solid State Ionics*, **1994**, 69, 309.

-
- [40] P.V. Wright, *Electrochim. Acta*, **1998**, 43, 1137.
- [41] M.B. Armand em “*Polymer Electrolyte Reviews-1*”, Editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent (**1987**), (Elsevier, Essex, Inglaterra).
- [42] G.C. Farrington e R. G. Linford em “*Polymer Electrolyte Reviews-2*”, Editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent (**1987**), (Elsevier, Essex, Inglaterra).
- 43 M. Watanabe e N. Ogata em “*Polymer Electrolyte Reviews-1*”, Editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent (**1987**), (Elsevier, Essex, Inglaterra)
- [44] J.R. MacCallum e C.A. Vincent em “*Polymer Electrolyte Reviews-1*”, Editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent (**1987**), (Elsevier, Essex, Inglaterra).
- [45] Y. Marcus, “*Ion Solvation*”, (**1985**) (John Willey & Sons., Chichester, Inglaterra).
- [46] L.A. Dominey, V.R. Koch e T.J. Blakely, *Electrochim. Acta*, **1992**, 37, 1551.
- [47] D. Benrabah, D. Baril, J.-Y.Sanchez, M. Armand e G.G. Gard, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, 89, 355
- [48] W. H. Meyer, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 439.
- [49] B. Scrosati e R. J. Neat, em “*Applications of Electroactive Polymers*”, Editado por B. Scrosati, (**1993**) (Chapman & Hall, Londres, Inglaterra).
- [50] C. Arbizani, M. Mastragostino e B. Scrosati, em “*Organic Conductive Molecules and Polymers*”, Editado por H. S. Nalwa, (**1977**) (John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra).
- [51] W. A. Gazotti, G. Casalbori-Miceli, A. Geri e M-A. De Paoli, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 60.
- [52] O. Ingänas, C. Carlberg e T. Yohannes, *Electrochim. Acta*, **1998**, 43, 1615.
- [53] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang e A. J. Heeger, *Science*, **1995**, 269, 1086.
- [54] J. M. Sansiñena, V. Olazábal, T. F. Otero, C. N. Polo da Fonseca e M-A. De Paoli, *J. C. S. Chem. Commun.* **1997**, 2217.
- [55] Patente chinesa número: 200420086596.3.
- [56] K. Tsunemi, H. Ohno e T. Tsuchida, *Electrochim. Acta.*, **1983**, 28, 833.
- [57] J. Owen em “*Comprehensive Polymer Science*”, Editado por C. Booth e C. Price, Volume 2, **1989**, (Pergamon Press, Oxford, Inglaterra).

-
- [58] M.B. Armand em “*Polymer Electrolyte Reviews-1*”, Editado por J. R. MacCallum e C. A. Vincent (1987), (Elsevier, Essex, Inglaterra).
- [59] K. Shigehara, N. Kobayshi e E. Tsuchida, *Solid State Ionics*, **1984**, 14, 85.
- [60] W. Preechatiwong e J.M. Schultz, *Polymer*, **1996**, 37, 5109.
- [61] T. Takeota, H. Ohno e E. Tsuchida, “*Polymer for Advanced Technologies*” Volume 4, (1993) (John Willey & Sons., Chichester, Inglaterra).
- [62] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno e P. Rigaud, *Solid State Ionics*, **1983**, 11, 91.
- [63] Colthup, N. B. H. D. & Wilberley, S. E.. “*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*”. New York: Academic Press. **1964**.
- [64] Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.. “*Spectrometric Identification of Organic Compounds*”. 3th edition, John Willey and Sons, Inc., New York, USA. **1974**.
- [65] Muradian, J.. “*Espectroscopia no Infravermelho*”. Universidade Estadual de Maringá, Dep. Química – Distribuição Interna, **1977**.
- [66] METTLER TOLEDO Collected Applications TA (1997).
- [67] HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X.. “*Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science*”. Copyright © by John Wiley & Sons, Ltd., (1994).
- [68] KANE, P. F. & LARRABEE, F.. “*Characterization of Solid Surface*”. New York: Plenum Press, (1974).
- [69] MADELEINE, D. G.; WARD, T. C.; TAYLOR, L. T.. “*The Role of Colloid Formation, Imidization, and Aggregation in the Structure of BTDA-ODA Polyimide Films Modified with Gold*”. *Journal of Polymer Science*, 26, p. 1641-1655 (1988).
- [70] SANTOS, W. L. F.; PORTO, M. F.; KUNITA, M. H.; MUNIZ, E. C.; POVH, N. P.; RUBIRA, A. F.. “*Use of Supercritical CO₂ in the Incorporation of Disperse Dye in N,N-Dimethylacrylamide Modified Poly(ethylene terephthalate) Fibers*”. Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids. Supercritical Fluids for Sustainable Technology, Atlanta, Georgia – USA, (2000).
- [71] TUKER, J. D.; LEAR, P. L.; ATKINSON, G. S.; LEE, S.; LEE, S. J.. “*Use of Polymeric Compatibilizers in Polypropylene/Calcium Carbonate Composites*”. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 17: (5) p. 506-509 (2000).

-
- [72] LEI J. X.; ZHOU, R.. "*Mechanical Properties and Interfacial Interaction of CaCO₃ Filled HDPE Compatibilized with HDPE Functionalized by Ultraviolet Irradiation*". Polymer Engineering and Science, 40: (7) p. 1529-1533 (2000).
- [73] SONG, L. L.; ZHONG, W. H.; ZHANG, Z. G.; SUN, Z. J.. "*Quasi-Carbon Fibers and the Composites*". Journal of Materials Science & Technology, 16: (5) p. 486-490 (2000).
- [74] GARBASSI, F.; MORRA, M.; OCCHIELLO, E.. "*Polymer Surfaces From Physics to Technology*". Copyright © by John Wiley & Sons Ltd, New York USA p. 92-113, Reprinted (1995).
- [75] CLARK, D. T.; THOMAS, H. R.. "*Applications of ESCA to Polymer Chemistry. XVII. Systematic Investigation of the Core Levels of Simple Homopolymers*". Journal of Polymer Science, 16, p. 791-820 (1978).
- [76] GERENSER, L. J.. "*Photoemission Investigation of Silver/Poly(ethylene terephthalate) Interfacial Chemistry: The Effect of Oxygen-Plasma Treatment*". Journal of Vacuum Science and Technology, 8: (5), p. 3682-3691, (1990).
- [77] STEWART, W. C.; LEU, J.; JENSEN, K. F.. "*FTIR and XPS Studies of Polyimide/Metal Interface Formation*". Materials Research Symposium, 153, p. 285-290 (1989).
- [78] JENKINS, R.; SNYDER, R. L.. "*Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*". John Wiley & Sons, Inc., New York, V. 138 (1996).
- [79] SMITS, F. M.. "*Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe*". The Bell System Technical Journal, (1958).
- [80] UHLIR, A. Jr.. "*The Potentials of Infinite Systems of Sources and Numerical Solutions of Problems in Semiconductor Engineering*". The Bell System Technical Journal, (1955).
- [81] GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A.. "*Medidas de Resistividade Usando a Sonda 4 Pontas (Four-Point Probe Method): como Usá-lo Corretamente*". Química Nova – Submetido.
- [82] Buck, R. P.; Madaras, M.; Mäckel, R.. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 362, 33.
- [83] Lukács, Z.; Fan, F. R.; Bard, A. J.. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129, 1009.
- [84] Heinze, J.. *Synth. Met.* **1991**, 41-43, 2805.

-
- [85] Mercedes, H.; et. al. "Electroquímica: Fundamentos y Aplicaciones em um enfoque interdisciplinario". Argentina editorial Universidad Nacional de Córdoba, **2000**, pp.300.
- [86] Kilmartin, P. A.; Wright, G. A., *Synth. Met.*, **1997**, *88*, 163.
- [87] Kilmartin, P. A.; Wright, G. A., *Synth. Met.*, **1997**, *88*, 153.
- [88] Strixino, F. T., Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos, **2003**.
- [89] De Paoli, M. A.; Waltman, R. J.; Diaz, A. F.; Bargon, J.. *J. Chem. Soc. Commun.*, **1994**, 1015.
- [90] De Paoli, M. A.; Waltman, R. J.; Diaz, A. F.; Bargon, J.. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1985**, *23*, 1687.
- [91] Malmonge, L. F.; Mattowo, L. H. C.. *Polymer*, **1995**, *36*, 245.
- [92] Casalbore-Miceli, G.; Beggiato, G.; Geri, A.; Berlin, A.; Pagani, G.; Zotti, G.; De Paoli, M. A.. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1992**, *219*, 173.
- [93] D. R. Paul, S. Newman, – *Polymer Blends*, v. 1, New York: Academic Press, (**1978**).
- [94] E. B. Mano, *Polímeros como Materiais de Engenharias*. São Paulo: Blucher, (**1991**).
- [95] M. P. Stevens, *Polymer Chemistry*, introduction, Oxford: Oxford University Press, (**1999**).
- [96] J.E. Pereira da Silva, M.L.A. Temperini, S.I. Córdoba de Torresi, *Synth. Met.* **2003**, *135-136*, 136.
- [97] A. R. Hopkins, J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 5221.
- [98] "Modern Plastics, Encyclopedia Handbook", Mc, Graw-Hill, New York, (**1994**) 70.
- [99] Magistis, A.; Singh, K.. *Polymer International*, **1992**, *28*, 277
- [100] Group Business Inorganics, *Marketing Inorganic Specialities / Technical Service*. Bayer, **1995**, 04.
- [101] C. Kvarnström, et al; *Journal of Molecular Structure*, **2000**, *521*, 271.
- [102] *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Ed. Academic Press, v. 8 (**2001**) p.70.

-
- [103] C.S.Lee, J.Y. Kim, D.E.Lee, J. Joo, B.G. Wagh, S. Han, Y.W. Beag, S.K. Koh, Synth. Met. **2003**, 139, 457.
- [104] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds, Adv. Mater. **2000**, 12, 481.
- [105] A. Dkhissi, F. Louwet, L. Groenendaal, D. Belijone, R. Lazzaroni, J.L. Bredas, Chem. Phys. Lett. **2002**, 359, 466.
- [106] J.Y. Kim, et al., Synth. Met. **2002**, 126, 311.
- [107] H.W. Heuer, R. Wehrmann, S. Kirchmeyer, Adv. Funct. Mater. **2002**, 12, 89.
- [108] M. Lapkowski; A. Pron; Synth. Met. **2000**, 110, 79. And references therein.
- [109] F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. Van Luppen, E. Verdonck, L. Leenders, Synth. Met. **2003**, 135-136, 115.
- [110] Q. Pei, G. Zuccafrello, M. Ahlskog, O. Inganas, Polymer. **1994**, 35, 1347.
- [111] F. Jonas, T. Morrison, Synth. Met. **1997**, 85, 1397.
- [112] S. Glesh, O. Inganäs; Electrochemical and Solid-State Letter, **2000**, 3(5), 213.
- [113] G. A. Sotzing, et all; Analytical Chemistry, **2000**, 72, 14, 3181.
- [114] L. Niu; C. Kvarnström, K. Fröberg, A. Ivaska; Synth. Met. **2001**, 122, 425.
- [115] E. M. Giroto, M. A. De Paoli.; *Química Nova*, **1999**, 22, 358.
- [116] R. E. N. Castro, E. A. Toledo, A. F. Rubira, E. C. Muniz, J. Mater. Sci.; **2003**, 38, 699.
- [117] J. Reyes-Labarta, M. Herrero, P. Tiemblo, C. Mijangos, H. Reinecke, Polymer, **2003**, 44, 2263.
- [118] M. Lapkowski, A. Pron, Synth Met., **2000**, 79, 110, and references there in.
- [119] J. L. Duvail, P. Rétho, S. Garreau, G. Louarn, C. Godon, S. Demoustier-Champagne. Synth. Met., **2002**, 131, 123.
- [120] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberly. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed. Boston: Academic Press, **1990**, 399.
- [121] N. Belhaneche-Bensemra, B. Belaabed, A. Bedda,. Ann. Chim. Sci. Mat., **2003**, 28, 77.
- [122] M. H. Kunita, E. M. Giroto, E. Radovanovic, M. C. Gonçalves, O. P. Ferreira, E. C. Muniz, A. F. Rubira, Appl. Surf. Sci., **2002**, 202, 223.

-
- [123] C. Kvarnstrom, H. Neugebauer, A. Ivaska, N. S. Sariciftci, *J. Mol. Struct.*, **2000**, 521, 271.
- [124] H. Lu, S. H. Zheng, *Polymer*, **2003**, 44, 4689
- [125] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4rd ed. New York: John Wiley and Sons, Inc, **1974**, 105.
- [126] Kim, J. Y.; Jung, J. H.; Lee, D. E.; Joo, J.. *Synth Met.*, **2002**, 126, 311.
- [¹²⁷] L. Fan, C-W. Nan, M. Li, *Chem Phys Lett.* (2003), 369, 698.
- [128] M.-A. De Paoli in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol 2, H. S. Nalwa (ed), John Wiley & Sons, Nova Iorque, **1997**.
- [129] W. A. Gazotti, A. F. Nogueira, E. M. Giroto, L. Micaroni, S das Neves, M.-A. De Paoli in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Vol. 10, H. S. Nalwa (ed), Academic Press, **2001**.
- [130] H. Segawa, T. Shimidzu, K. Honda, *J. Chem. Soc. Commun.*, **1989**, 132.
- [131] J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Commun.*, **1989**, 654.
- [132] J. Y. Lee, D. Y. Kim, C. Y. Kim, *Synth. Met.*, **1995**, 74, 103.
- [133] A. N. Aleshin, K. Lee, J. Y. Lee, D. Y. Kim, C. Y. Kim, *Synth. Met.*, **1999**, 99, 27.
- [134] E. J. Oh, K. S. Jang, *Synth. Met.*, **2001**, 19, 109.
- [135] T. Ueno, H. D. Arntz, S. Flesch, J. Bargon, *J. Macromol. Sci.*, **1988**, A25, 1557.
- [136] J. F. Rabek, J. Lucki, M. Zuber, *J. Macromol. Sci. Pure*, **1992**, 29, 297.
- [137] Angelopoulos, M.; Ray, A.; Macdiarmid, A.; Epstein, A.. *Synth. Met.*. **1987**, 21, 21.
- [138] Graeff, C. F.; Onmori, R. K.; Guimaraes, F. E. G.; Faria, R. M.. *Synth. Met.*, **1999**, 105, 151.
- [139] De torresi, S. I. C.; Maranhão, S. L. A.; Torresi, R. M.. *Synth. Met.*, **1999**, 101, 797.
- [140] Mekhalif, Z.; Delhalle, J.; Lang, P.; Garnier, F.; Caudano, R.. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, 146, 2913.

-
- [141] Micaroni, L.; De Paoli, M. A.. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1996**, 43, 79.
- [142] Micaroni, L.; da Fonseca, C. N. P.; Decker, F.; De Paoli, M. A.. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2000**, 60, 27.
- [143] Neill, R. M.; Weiss, D. E.; Willist, D.. *Aust. J. Chem.*, **1965**, 18, 477.
- [144] Dall'Olio, A.; Dascola, Y.; Dacarra, V.; Blochi, V.; Helb, C. R.. *Seances Acad. Scr. Ser.*, **1968**, 267, 433.
- [145] Diaz, A. F.; Kanazawa, W.; Gardini, G. P.. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 635.
- [146] Wernet, W.; Monkenbusch, M.; Wegner, G.. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*. **1985**, 18, 193.
- [147] Fauvarque, J. L.. *J. Chim. Phys. – Chim. Biol.*, **1988**, 86, 5.
- [148] De Paoli, M. A.; Peres, R. C. D.; Panero, S.; Scrosati, B.. *Eletrochimica Acta*. **1992**, 37, 1173.
- [149] Waltman, R. J.; Bargon, J.; Diaz, A. F.. *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 1459.
- [150] Turcu, R.; Brie, M.; Leising, G.; Niko, A.. *Synth. Met.* **1999**, 100, 217.
- [151] Duchet, J.; Legras, R.; Demoustier-Champagne, S.. *Synth. Met.*, **1998**, 98, 113.
- [152] Geffroy, B.; Breivik, L.; Kauppinin, H.; Liskay, L.; Barthe, M. F.. *Synth. Met.*, **1999**, 101, 383.
- [153] Yfantis, A.; Appel, G.; Schmeisser, D.; Yfantis, D.. *Synth. Met.*, **1999**, 106, 187.
- [154] Inoue, T.; Yamase, T.. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, 53, 985.
- [155] Rocco, A. M.. *Tese de Doutorado*, Unicamp, **1994**.
- [156] Heinze, J. H.. *Synth. Met.*, **1991**, 41, 2805.
- [157] Zhou, M.; Heinze, J.. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 8443.
- [158] Jérôme, C.; Labaye, D. E.; Jérôme, R.. *Synth. Met.*, **2004**, 142, 207.
- [159] G. B. Street in *Handbook of Conducting Polymers*, Vol 1, T. A. Skotheim (ed), Marcel Dekker, Nova Iorque, **1986**.
- [160] METTLER TOLEDO Collected Applications TA, **1997**. p. 55.
- [161] Gazzoti, Jr. W. A., *Tese de Doutorado* Unicamp, **1998**.

-
- [162] H. Chang, Y. Chunhe, L. Yongfang, *Synth. Met.*, **2003**, 139, 539. And references there in.
- [163] K. Cheah, M. Forsyth, V.-T. Truong, *Synth. Met.*, **1998**, 94, 215.
- [164] E. M. Giroto, W. A. Gazotti, C. F. Tormena, M. –A. De Paoli, *Electrochimica Acta*, **2002**, 47, 1351.
- [165] J. Joo, J. K. Lee, J. S. Baeck, K. H. Kim, E. J. Oh, J. Epstein, J. Electrical, Magnetic, and Structural properties of chemically and electrochemically synthesized polypyrroles. *Synth. Met.*, **2001**, 117(1-3), 45.
- [166] Street, G. B. *Polypyrrole – from powders to plastics*. Marcel Dekker, **1986**. p. 265.
- [167] Shan, J. Yuan, C. Zhang, H. Morphology and microstructure of polypyrrole formed by electrochemical polymerization. *Thin Solid Films*, **1997**, 301(1-2), 23.
- [168] Fournier, J. Boiteux, G. Seytre, G. Fractal analysis of the percolation network in epoxy-polypyrrole composites. *Phys. Rev. B.*, **1997**, 56(9), 5207.
- [169] Chakraborty, M. Mukherjee, D. C. Mandal, B. M. Interpenetrating polymer network composites of polypyrrole and poly(vinyl acetate) *Synth. Met.*, **1999**, 98(3), 193.
- [170] Rabek JF, Lucki J., Zuber M.. *J Macromol Sci Pure Appl Chem.*, **1992**, 29(4-5), 297.
- [171] Persaud, K.C., Travers, P.J. “*Handbook of Biosensors and Eletronic Noses. Medicine, Food and Environment*”, E. Kress-Rogers (ed), CRC Press, Boca Raton, FL, **1997**, p. 563.
- [172] Partridge, A.C., Harris, P., Andrews, M.K. *Analyst.*, **1996**, 121, 1349.
- [173] Mielle, P. *Trends Food Sci. Technol.*, **1996**, 7, 432.
- [174] Rella, R., Siciliano, P., Quaranta, F., Primo, T., Valli, L., Schenetti, L., Mucci, A., Iarossi, D. *Sens. Actuators B*, **2000**, 68, 203.
- [175] Koul, S., Chandra, R., Dhawan, S.K. *Sens. Actuators B*, **2001**, 75, 151.
- [176] Campos, M., Bulhões, L.O.S., Lindino, C.A. *Sens. Actuators A*, **2000**, 87, 67.
- [177] Tan, C.K., Blackwood, D.J., *Sens. Actuators B*, **2000**, 71, 184.
- [178] Pearce, T.C., Gardner, J.W., Friel, S., Barlett, P.N., Blair, N. *Analyst*, **1993**, 118, 371.

-
- [179] Slater, J.M., Paynter, J., Watt, E.J. *Analyst.*, **1993**, 118, 379.
- [180] Aparício, R., Rocha, S.M., Delgadillo, I., Morales, M.T. *J. Agri. Food Chem.*, **2000**, 48(3), 855.
- [181] Bazemore, R., Rouseff, R. *Semin. Food Anal.*, **1998**, 3, 59.
- [182] Luziriaga, D.A., Balaban, M.O. "Eletronic Noses & Sensor Array Based System, Design and Applications", W.J. Hurst (ed), Technomic: Lancaster, PA, **1999**, p. 219.
- [183] Magan, N., Pavlou, A., Chrysanthakis, I. *Sens. Actuators B.*, **2001**, 72, 28.
- [184] Barisci, J.N., Wallace, G.G., Andrews, M.K., Partridge, A.C., Harris, P.D. *Sens. Actuators B*, **2002**, 84, 252.
- [185] Guadarrama, A.; Rodríguez-Méndez, M.L.; de Saja, J.A.. *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 455, 41.
- [186] Dixit, V.; Misra, S. C. K.; Sharma, B. S.; *Sens. Actuatores B*, **2005**, 104, 90.
- [187] Kondratowicz, B., Narayanaswamy, R., Persaud, K.C. *Sens. Actuators B*, **2001**, 74, 138.
- [188] Dall'Antonia, L.H.; Vidotti, M.E.; de Torresi, S.I.C.; Torresi, R.M.; *Electroanalysis*, **2002**, 14(22), 1577.
- [189] De Marcos, S., Asensio, C., Uruñuela, I., Gallarta, F., Galbán, J., Castillo, J.R. *Química Analítica*, **2000**, 19(1), 99.
- [190] Slater, J.M., Watt, E.J., Freeman, N. J., May, I.P., Weir, D.J. *Analyst.*, **1992**, 117, 1265.
- [191] Saoudi, B., Despas, C., Chehimi, M.M., Jammul, N., Delamar, M., Bessiére, J., Walcarius, A. *Sens. Actuators B*, **2000**, 62, 35.
- [192] Winqvist, F. Lundström, I., Wide, P. *Sens. Actuators B*, **1999**, 58, 512.
- [193] E. Scholz, Karl-Fischer Titration, *Springer:Verlag*, **1984**.
- [194] Sakai, Y.; Matsuguchi, M.; Hurukawa, T. *Sens. Actuators B*, **2000**, 66, 135.
- [195] Gong, M.-S.; Li, M.-H.; Rhee, H.-W *Sens. Actuators B*, **2001**, 73, 185.
- [196] Park, S.-H.; Park, J.-S.; Lee, C.-W.; Gong, M.-S. *Sens. Actuators B*, **2002**, 86, 68.
- [197] Gong, M.-S.; Park, J.-S.; Lee, M.-H.; Ree, H.-W. *Sens. Actuators B*, **2002**, 86, 160.

-
- [198] Chinese patent application number 200420086596.3.
- [199] Casalbore-Miceli, G.; Camaioni, N.; Yang, M.J.; Zhen, M.; Zhan, X. W.; D'Aprano, A. *Solid State Ionics*, **1997**, 100, 217.
- [200] M. J. Yang, G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, C. M. Mari, H. Sun, Y. Li, M. J. Ling.. *J. Appl. Electrochem.*, **2000**, 30, 753.
- [201] Camaioni, N.; Casalbore-Miceli, G.; Li, Y.; Mari, C.M.; Yang, M.-J. *Solid State Ionics*, **2001**, 144, 355.
- [202] Vogt, B.D.; Soles, C.L.; Lee, H.-J.; Lin, E.K.; Wu, W.I. *Polymer*, **2005**, 46, 1635.
- [203] Vogt, B.D.; Soles, C.L.; Lee, H.-J.; Lin, E.K.; Wu, W.I. *Langmuir*, **2004**, 20, 1453.
- [204] Casalbore-Miceli, G.; Yang, M.-J.; Li, Y.; Camaioni, N.; Martelli, A.; Zanelli, A. *Sens. Actuators B*, **2004**, 97, 362.
- [205] Schwarz, B.; Schonhoff, M. *Langmuir*, **2002**, 18, 2964.
- [206] Wong, J. E.; Rehfeldt, F.; Hanni, P.; Tanaka, M.; Klitzing, R. v. *Macromolecules* **2004**, 37, 7285.
- [207] Watar, T.; Wang, H.; Kuwahara, K.; Tanaka, K.; Kita, H.; Okamoto, K. *J. Membr. Sci.*, **2003**, 219, 137.
- [208] Deng, C.; Sammon, C.; Yarwood, J. *Polymer*, **2003**, 44, 2057.
- [209] Kitano, H.; Ichikawa, K.; Ide, M.; Fukuda, M.; Mizuno, W. *Langmuir*, **2001**, 17, 1889.
- [210] Gouma P., Sberveglieri G., Dutta R., Gardner J.W., Hines E.L. Novel materials and applications of electronic noses and tongues MRS BULLETIN, **2004**, 29, 697.
- [211] Swagel T.M., Marcela M.J. "Molecular recognition and chemoresistive materials" *Adv. Mat.*, **1994**, 6, 595.
- [212] František Opekar*, Karel Štulc *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 385, 151.
- [213] Schweiger, H. G.; Multeres, M.; Wietelmann, U.; Panitz, J. C.; Burgemeister, T.; Gores, H. J.. *J. of The Electrochemical Society*, **2005**, 152:(3), A622.
- [214] Archer, M.; Christophersen, M.; Fauchet, P.M.. *Sens. and Actuators B – Chemical*, **2005**, 106(1), 347.

-
- [215] G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, M. J. Yang, M. Zhen, X. W. Zhan and A. D'Aprano, *Solid State Ionics*, **1997**, 100, 217.
- [216] M. J. Yang, G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, C. M. Mari, H. Sun, Y. Li and M. J. Ling. *J. Appl. Electrochem.*, **2000**, 30, 753.
- [217] G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, Y. Li, C. M. Mari, M. J. Yang. *Solid State Ionics*, **2001**, 144, 355.
- [218] G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, Y. Li, A. Martelli, M. J. Yang, A. Zanelli. *Sens. Actuators B*, **2005**, 105, 351.
- [219] F. Shihab, J. Sprowsl, J. Nematollahi. *J. Pharm. Sci.*, **1971**, 60, 56.
- [220] A. F. Nogueira, Tese de Doutorado, Instituto de Química – UNICAMP, **2001**.
- [221] J.-F. Le Nest, A. Gandini, H. Cheradame, *Br. Polymer J.*, **1988**, 20, 253.
- [222] R. French, S. Sangamithra, P. G. Bruce, C. A. Vincent, *Chem. Commun.*, **1997**, 157.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)