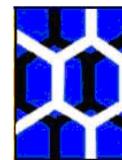




**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - IQB**



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DERIVADOS DE POLIPIRROL PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS

Fred Augusto Ribeiro Nogueira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como requisito para a obtenção do título de mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro

Maceió

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.



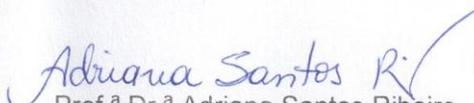
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA

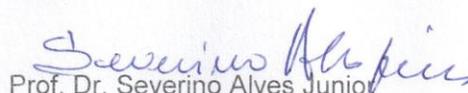


BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1384, Fax: (82) 3214-1384
email: cpgqb@qui.ufal.br

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Fred Augusto Ribeiro Nogueira**, intitulada: “**Síntese e Caracterização de Derivados de Polipirrol para Aplicação em Dispositivos Eletroquímicos**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 11 de maio de 2010, às 9h na Sala de Aulas do PPGQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a Dr.^a Adriana Santos Ribeiro
Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL


Prof. Dr. Severino Alves Junior
DQF/UFPE


Prof. Dr. Cristiano Giacometti
PPGQB/IQB/UFAL

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro, por sua orientação e pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.
- À CAPES pela bolsa concedida;
- À BRASKEM e CNPq pelo apoio financeiro;
- Ao José Ginaldo da Silva Júnior pela realização das análises por **AFM**;
- Ao professor Marcelo Navarro pela doação do monômero **APD** e pela realização das análises por **FTIR**;
- Aos meus pais, irmãos e namorada pelo apoio e incentivo aos estudos;
- Aos amigos do grupo de polímeros: Ana Júlia, Gustavo, Richardson, Rosanny, Marcelo, Wanessa e demais, pelas trocas de conhecimentos e experiências durante nossa convivência.

SUMÁRIO

Agradecimentos	ii
Lista de figuras	v
Lista de tabelas	viii
Lista de abreviaturas e símbolos	x
Resumo	xii
<i>Abstract</i>	xiii
Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	
1 Introdução	1
1.1 Polímeros condutores	1
1.2 Sínteses dos polímeros condutores	4
1.3 Propriedades eletrônicas dos polímeros condutores	7
1.4 Aplicações dos polímeros condutores	13
1.5 Polipirrol	18
1.6 Eletrocromismo de derivados de polipirrol	22
1.7 Propriedades capacitivas de derivados de polipirrol	24
Capítulo 2 - OBJETIVOS	
2 Objetivos	28
Capítulo 3 - EXPERIMENTAL	
3 Experimental	29
3.1 Reagentes e solventes	29
3.2 Preparações auxiliares	29
3.2.1 Limpeza dos eletrodos de trabalho	29
3.2.2 Limpeza dos eletrodos de referência e contra-eletrodo	29
3.2.3 Remoção do oxigênio das soluções	30
3.3 Síntese e purificação dos monômeros	30
3.4 Eletrodeposição dos polímeros	32
3.4.1 Eletrodeposição do PAPD	32

3.4.2 Eletrodeposição do PBRPP	33
3.5 Caracterização dos polímeros	33
3.5.1 Caracterização eletroquímica dos polímeros	33
3.5.2 Caracterização morfológica dos polímeros	34
3.5.3 Caracterização espectroeletroquímica do PBRPP	34
3.5.4 Análise do filme de PAPD por espectroscopia no Infravermelho	35
Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4 Resultados e discussão	36
4.1 Eletrodeposição dos polímeros	36
4.1.1 Eletrodeposição do PAPD	36
4.1.2 Eletrodeposição do PBRPP	39
4.2 Caracterização eletroquímica dos polímeros	41
4.2.1 Voltametria cíclica do PAPD e do PBRPP	42
4.2.1.1 Estudo do comportamento dos filmes de PAPD e PBRPP através da variação da velocidade de varredura	44
4.2.2 Cronopotenciometria dos filmes de PAPD	52
4.2.3 Caracterização espectroeletroquímica do PBRPP	57
4.3 Caracterização morfológica	63
4.3.1 Caracterização morfológica do PAPD	63
4.3.2 Caracterização morfológica do PBRPP	66
4.4 Análise do filme de PAPD por espectroscopia no Infravermelho	68
CONCLUSÕES	71
PERSPECTIVAS	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

Figura 1	Faixa de condutividade elétrica típica de polímeros condutores.	1
Figura 2	Estrutura química dos polímeros condutores mais comuns.	2
Figura 3	Método de deposição potenciodinâmico: Perturbação aplicada (A) e resposta obtida (B).	6
Figura 4	Método de deposição potencioestático: Perturbação aplicada (A) e resposta obtida (B).	6
Figura 5	Método de deposição galvanostático: Perturbação aplicada (A) e resposta obtida (B).	7
Figura 6	Diferença dos materiais isolantes (A), condutores (B) e semicondutores (C).	10
Figura 7	Representação esquemática da estrutura de bandas de: um polímero neutro isolante (a); um polímero com um polaron (b); um polímero com um bipolaron (c) e um polímero com bandas bipolarônicas (d).	12
Figura 8	Estrutura química do polaron e bipolaron para o polipirrol	13
Figura 9	Exemplo de dispositivos produzidos a partir de OLEDs	16
Figura 10	Exemplo de um dispositivo que responde com um movimento mecânico quando se aplica um potencial.	16
Figura 11	Exemplos de aplicações utilizando polímeros condutores com propriedades eletrocromáticas.	18
Figura 12	Crescimento ideal das cadeias do polipirrol.	20
Figura 13	Mecanismo de reação da eletropolimerização do pirrol (NALWA, 1997).	21
 Capítulo 3 - EXPERIMENTAL		
Figura 14	Reação de síntese do 1-(3-bromopropilpirrol).	31
Figura 15	Estrutura do monômero ácido (12-pirrolildodecanóico).	31

- Figura 16** Foto da montagem da cela eletroquímica para os experimentos de espectroeletroquímica: (1) eletrodo de referência, (2) eletrodo de trabalho e (3) contra-eletrodo. 35
- Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**
- Figura 17** Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição potenciodinâmica dos filmes de **PAPD** sobre **ITO** em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: *loop* de nucleação. 37
- Figura 18** Cronoamperograma obtido durante a deposição potencioestática do **PAPD** sobre **ITO** em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $E = 0,9 \text{ V}$ e tempo de aplicação de 30 s. No detalhe: *loop* de nucleação. 38
- Figura 19** Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do **PAPD** sobre **ITO** em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ com $Q_{dep} = 30 \text{ mC cm}^{-2}$. No detalhe: *loop* de nucleação. 39
- Figura 20** Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição potenciodinâmica dos filmes de **PBRPP** sobre **ITO** em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: *loop* de nucleação. 40
- Figura 21** Voltamogramas cíclicos dos filmes de — **PAPD** e --- **PBRPP**, depositados com $Q_{dep} = 60 \text{ mC cm}^{-2}$ em solução de $LiClO_4$ em CH_3CN com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. 43
- Figura 22** Voltametria cíclica do **PAPD** (A) e **PBPP** (B) depositados pelo método galvanostático com $Q_{dep} = 60 \text{ mC cm}^{-2}$ em diferentes velocidades de varredura. 47
- Figura 23** Dependência de ipa versus $v^{1/2}$ para o **PAPD** (A) e **PBRPP** (B). 50
- Figura 24** Dependência de ipa versus v para o **PAPD** (A) e **PBRPP** (B) 51
- Figura 25** Dependência de $ipa/v^{1/2}$ versus $v^{1/2}$ para o **PAPD** (A) e **PBRPP** (B). 52
- Figura 26** Cronopotenciometria do filme de **PAPD** com Q_{dep} de 30 mC cm^{-2} , caracterizado usando $LiClO_4$ e $j = 10 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$. 54

- Figura 27** Capacitância específica em função do número de ciclos de carga/descarga dos filmes poliméricos de **PAPD**. 57
- Figura 28** Voltamograma cíclico (A) e espectros de absorção UV/Vis do **PBRPP** (B) depositado com **Qdep** de $45,0 \text{ mC cm}^{-2}$ em solução de LiClO_4 com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. 58
- Figura 29** Cronoamperogramas do filme de **PBRPP** depositado sobre **ITO** com $E_1 = -0,5 \text{ V}$ e $E_2 = 0,5 \text{ V}$ em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em CH_3CN . No insert: demonstração do cálculo das cargas de oxidação e redução. No detalhe: demonstração da área usada para cálculo das **Qo** e **Qr**. 61
- Figura 30** Variação de transmitância em $\lambda = 500 \text{ nm}$ (—) e 800 nm (---) para filme e **PAPD**. 62
- Figura 31** . Imagens de **AFM** dos filmes de **PAPD** depositados pelos métodos (A) potenciodinâmico, (B) potenciostático e (C) galvanostático com **Qdep** de 27,9; 29,1 e 30 mC cm^{-2} , respectivamente. 65
- Figura 32** Imagens de **AFM** dos filmes de **PBRPP** depositados com **Qdep** de 30 mC cm^{-2} (A), 45 mC cm^{-2} (B) e 60 mC cm^{-2} (C). 67
- Figura 33** Espectro de FTIR de **APD** (A) e **PAPD** (B). u. a. = unidade arbitrária. 70

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

Tabela 1	Propriedades eletrocromicas dos derivados do polipirrol.	25
-----------------	--	----

Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 2	Potencial e corrente do APD e BRPP obtidos durante a deposição.	41
-----------------	---	----

Tabela 3	Potenciais de pico anódico (Epa) e catódico (Epc) dos filmes de PAPD e PBRPP .	44
-----------------	--	----

Tabela 4	Testes diagnósticos em voltametria cíclica para processos reversíveis e irreversíveis e quase-reversíveis	48
-----------------	---	----

Tabela 5	Parâmetros voltamétricos do PAPD .	49
-----------------	---	----

Tabela 6	Parâmetros voltamétricos do PBPP .	49
-----------------	---	----

Tabela 7	Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de PAPD obtidos através do método de cronopotenciometria com Qdep de 30 mC cm ⁻² .	55
-----------------	--	----

Tabela 8	Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de PAPD obtidos através do método de cronopotenciometria com Qdep = 45 mC cm ⁻² .	55
-----------------	---	----

Tabela 9	Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de PAPD obtidos através do método de cronopotenciometria com Qdep = 60 mC cm ⁻² .	56
-----------------	---	----

Tabela 10	Valores de comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) e energia de <i>gap</i> do polímero no estados reduzido e oxidado do PBRPP .	60
------------------	---	----

Tabela 11.	Valores de rugosidade média quadrada e área superficial relativa para os filmes de PAPD pelos métodos de deposição potenciodinâmico, potenciostático e galvanostático.	66
-------------------	---	----

Tabela 12.	Valores de rugosidade média quadrática (Rms) e área superficial	
-------------------	--	--

relativa dos filmes de **PBRPP** depositados com diferentes **Qdep**.

68

Tabela 14. Frequências características (cm^{-1}) para o monômero **APD** e o polímero **PAPD**.

69

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Ampères
AFM	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopic</i>)
APD	Ácido (12-pirrolildodecanóico)
BRPP	1-(3-bromopropilpirrol)
c	Velocidade da luz
Cesp	Capacitância específica
cm	Centímetros
E	Potencial
e	Número de elétrons
EC	Eficiência coulômbica
E _g	Energia de <i>gap</i>
E _{pa}	Potencial de pico anódico
E _{pc}	Potencial de pico catódico
eV	Eletrovolts
F	Constante de <i>Faraday</i>
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
g	Grama
h	Constante de Planck
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
j	Corrente
kHz	Kilohertz
LED	Diodo emissor de luz (<i>Light Emitting Diode</i>)
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
m	Metro
mA	Miliampères

mC	Milicoulomb
mg	Miligrama
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MM	Massa molecular do polímero
mmol	Milimol
mV	Milivolts
N	Newton
nm	Nanômetro
°C	Grau Celsius
OLED	Diodo Emissor de Luz Orgânico
PAPD	Poli [ácido (12-pirrolildodecanóico)]
PBRPP	Poli [1-(3-bromopropilpirrol)]
Q	Carga
Qdep	Carga de deposição
Qo	Cargas de oxidação
Qr	Cargas de redução
Rms	Rugosidade média quadrática
Rs	Resistência da superfície
S	Siemens
s	Segundos
t	Tempo
V	Volts
$\Delta\%T$	Contraste cromático
ΔE_p	Diferença de potencial
λ	Comprimento de onda
μA	Microampères
μm	Micrômetro
v	Velocidade de varredura de potencial

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades capacitivas de filmes de poli [ácido (12-pirolildodecanóico)] e as propriedades eletrocromicas de filmes de poli [1-(3-bromopropilpirrol)] preparados por métodos eletroquímicos e depositados sobre ITO. Os polímeros foram obtidos através dos métodos eletroquímicos e caracterizados por técnicas eletroquímicas, morfológicas e ópticas. Os voltamogramas cíclicos de ambos os polímeros evidenciaram a presença de um par redox atribuído ao processo de dopagem-desdopagem do polímero. As análises por espectroscopia de infravermelho para os filmes poliméricos de poli [ácido (12-pirolildodecanóico)] sugeriram o acoplamento dos monômeros através das posições alfa. As propriedades capacitivas do filme de poli [ácido (12-pirolildodecanóico)] foram investigadas através de cálculos da eficiência coulômbica (86,6%) e da capacitância específicas (291 F g^{-1}) obtidas a partir das curvas de carga-descarga dos filmes obtidos pelo método galvanostático. Os valores obtidos para esses parâmetros demonstraram a possibilidade de aplicações destes filmes em dispositivos capacitivos. Os espectros por UV-Vis para os filmes de poli [1-(3-bromopropilpirrol)] mostraram bandas de absorção em $\lambda = 335$ e 500 nm . Os filmes de poli [1-(3-bromopropilpirrol)] apresentaram variações de coloração conforme o potencial aplicado. As propriedades eletrocromicas destes filmes foram investigadas através de cálculos do contraste cromático (18,97 e 20,46 %), eficiência coulômbica (61,1 %) e eletrocromica ($248,6$ e $470,2 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$). Os valores obtidos para esses parâmetros demonstraram a possibilidade de aplicações destes filmes em dispositivos eletrocromicos.

ABSTRACT

In this study was studied the capacitive properties of films poly (12-pyrrol-1' yl dodecanoic acid) and electrochromic properties of films poly [1 - (3-brominepropylpyrrole)] prepared by electrochemical methods and deposited on ITO. The polymers were obtained using electrochemical methods and characterized by electrochemical, morphological and optical techniques. Cyclic voltammograms of both polymers showed the presence of a redox couple attributed to the doping-undoped process the polymer. The analysis by infrared spectroscopy for poly (12-pyrrol-1' yl dodecanoic acid) suggested the coupling of the monomers through the alpha positions. The capacitive properties of a poly (12-pyrrol-1' yl dodecanoic acid) were investigated by calculation of the coulombic efficiency (86.6%) and specific capacitance (291 F g^{-1}) obtained from the charge-discharge curves of films obtained by galvanostatic method. The values obtained for these parameters demonstrated the possibility of applications of these films in capacitive devices. The UV-Vis spectra for films of poly [1 - (3-brominepropylpyrrole)] showed absorption bands at $\lambda = 335$ and 500 nm . The films of poly [1 - (3-brominepropylpyrrole)] show variations in color depending on the applied potential. The electrochromic properties of these films were investigated by calculation of chromatic contrast (18.97 and 20.46 %), coulombic efficiency (61.1%), and electrochromic (248.6 and $470.2 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$). The values obtained for these parameters demonstrated the possibility of applications of these films in electrochromic devices.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros condutores

A descoberta dos polímeros condutores mudou dramaticamente a visão que se tinha dos materiais poliméricos e, principalmente as suas possíveis aplicações. Os polímeros condutores são materiais que apresentam propriedades ópticas e elétricas dos metais e semicondutores mantendo as propriedades mecânicas atrativas e as vantagens de processamento dos polímeros. Esta combinação levou a substituição de peças metálicas por componentes poliméricos em muitas aplicações (WALLACE et al., 2003; ARSLAN et al., 2007). Como indicado na figura 1, os polímeros condutores podem apresentar condutividade elétrica desde a típica de materiais isolantes até a de metais, passando pelos semicondutores (HALL, 2004).

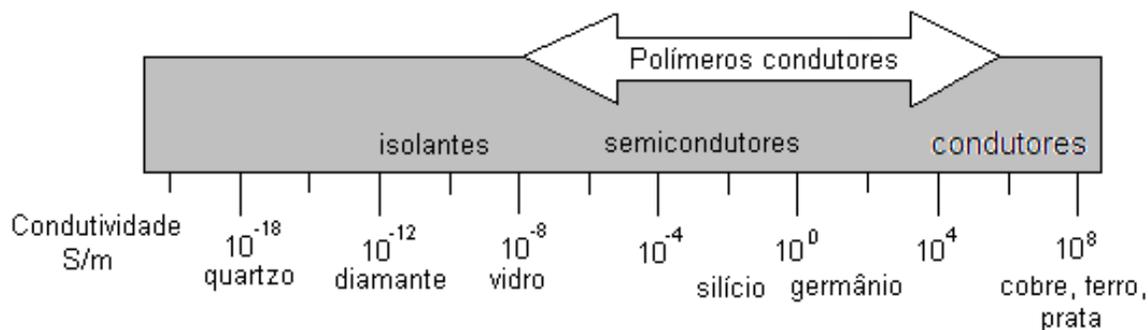


Figura 1. Faixa de condutividade elétrica típica dos polímeros condutores.

Os polímeros condutores são diferentes dos polímeros sintéticos convencionais porque eles respondem a um determinado estímulo de forma reproduzível e específica (WALLACE et al., 2003), assim, um estímulo elétrico poderá provocar mudança de cor (dispositivos eletrocromáticos), contração com movimento mecânico (dispositivos eletromecânicos, músculos artificiais) ou uma reação de redução ou oxidação (armazenamento químico de energia - baterias ou capacitores). Um estímulo com luz poderá provocar o aparecimento de um potencial elétrico (células fotoeletroquímicas). Um estímulo com variação de pH poderá provocar a mudança de cor (sensor de pH)

(DE PAOLI, 2001; YIGITSOY et al., 2007). Dessas aplicações as mais revolucionárias são as do campo da biomedicina, dentre as quais podemos destacar a sua utilização em engenharia de tecidos, próteses musculares, biossensores para a determinação de glicose e sistemas de liberação de fármacos (PENG et al., 2009; WONG e WANG 2006).

Devido às suas propriedades elétricas, ópticas e pelo seu potencial em aplicações tecnológicas, os polímeros condutores tornaram-se uma importante classe de materiais e estão sendo introduzidos em uma ampla gama de dispositivos que são flexíveis, de baixo custo, finos e leves em comparação com seus análogos tradicionais (ATWANI et al., 2008; LOCK et al., 2007).

Os polímeros condutores são constituídos de cadeias de átomos de carbono com ligações duplas (C=C) alternadas com ligações simples (C-C), ou seja, ligações duplas conjugadas. Dentre as famílias de polímeros condutores mais estudados podemos citar o poliacetileno, a polianilina, o polipirrol e o politiofeno (Fig. 2) (PENG et al., 2009; AMADO et al., 2008).

A característica mais importante dos polímeros eletricamente condutores não é somente a sua condutividade, mas, a possibilidade de variar rápido e reversivelmente o seu estado de oxidação e, conseqüentemente, a sua condutividade, desde níveis muito baixos (estados reduzidos) a níveis moderadamente altos (estados oxidados) (LUZ et al., 2006; PENG et al., 2009).

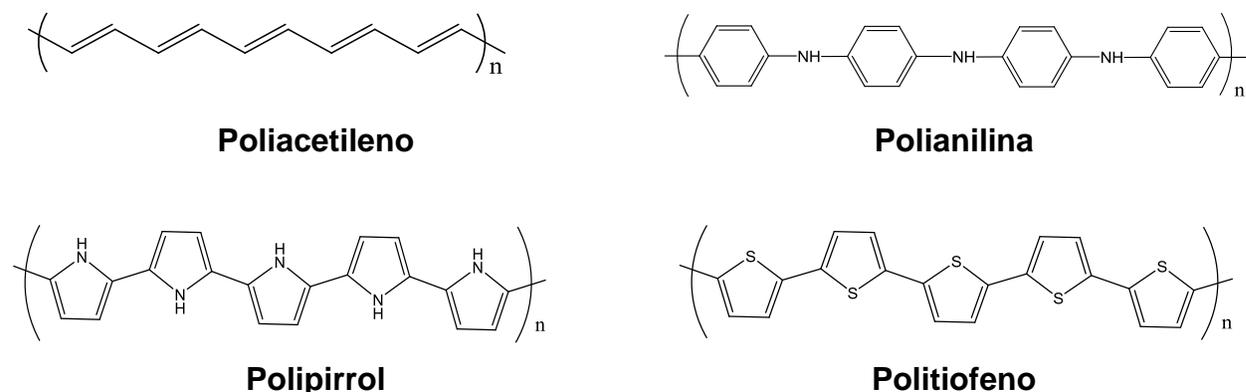


Figura 2. Estrutura química dos polímeros condutores mais comuns.

O primeiro polímero condutor foi obtido em 1977, pela exposição do poliacetileno na forma isolante (condutividade = 10^{-5} S cm⁻¹) a agentes dopantes, oxidantes ou redutores, tornando-o condutor elétrico (condutividade = 10^5 S cm⁻¹). O poliacetileno, no entanto, é muito pouco estável ao ambiente e reage rapidamente com o oxigênio do ar (SKOTHERM, 1998; BAGOTSKY, 2006).

O politiofeno e seus derivados apresentam características eletrônicas, além de demonstrarem estabilidade notável na forma condutora oxidada (dopado) e na forma neutra (desdopado) e relativa facilidade de modificação da estrutura do monômero. A condutividade do politiofeno pode variar entre 10^{-11} S cm⁻¹ na forma neutra (não condutora) e 10^2 S cm⁻¹ na forma condutora (YIGITSOY et al., 2007).

A polianilina caracteriza-se pelo arranjo de unidades repetitivas, as quais contêm quatro anéis separados por átomos de nitrogênio, apresentando três estados de oxidação bem definidos que apresentam propriedades físicas e químicas distintas (LIN e HO, 2006; LIN et al., 2009). A polianilina pode ser obtida pela polimerização química ou eletroquímica em meio ácido e foi sintetizada pela primeira vez por Lethby em 1862 através da oxidação eletroquímica da anilina em ácido sulfúrico. Sua grande importância deve-se principalmente à estabilidade da sua forma condutora em condições ambientes, baixo custo do monômero, facilidade de polimerização e de dopagem (AMADO et al., 2008; KUMAR e SHARMA, 1998; MOLINA et al., 2009).

Uma grande atenção é voltada para os polipirróis devido à combinação de suas propriedades elétricas, versatilidade estrutural, estabilidade ambiental e térmica (KIM et al., 2009). Estas características foram propriedades chaves para o uso desses polímeros em diversos dispositivos eletroluminescentes, eletrocromicos, *lasers*, diodos, transistores, sensores de gás e etc (HAN e LU, 2009). Devido a estas características e propriedades apresentadas pelo polipirrol, foram escolhidos derivados do polipirrol para a realização deste trabalho e suas propriedades serão tratadas com mais detalhes na seção 1.5.

1.2 Sínteses de polímeros condutores

Um dos maiores desafios para melhorar e garantir o desempenho dos polímeros condutores consiste na busca de polímeros com maior estabilidade, baixa concentração de defeitos, maior organização entre as cadeias, reprodutibilidade e maiores valores de condutividade. A síntese dos polímeros condutores pode ser realizada principalmente via síntese química e eletroquímica. A escolha por um método de síntese ocorre em função da aplicação final prevista (LUZ et al., 2006; BAGOTSKY, 2006).

A polimerização química é útil para a preparação de grandes quantidades de polímeros condutores. Na polimerização química ocorre a oxidação direta dos monômeros envolvidos por um oxidante químico apropriado levando à formação de um cátion radical. Muitos agentes oxidantes químicos iniciam a polimerização via oxidação dos monômeros (ARSLAN et al., 2007). Alguns dos agentes oxidantes usados para a polianilina são $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 e H_2O_2 , para o polipirrol usa-se Br_2 , I_2 , CuCl_2 e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e para o politiofeno pode ser usado FeCl_3 ou CuClO_4 (DAVIS, 2004).

A polimerização eletroquímica é geralmente realizada em uma célula com um único compartimento equipado com um eletrodo de trabalho (o eletrodo onde o filme do polímero vai ser depositado), um contra-eletrodo e um eletrodo de referência (ARSLAN et al., 2007). Estes são imersos em uma solução que contém o monômero e o eletrólito em um solvente apropriado. O meio reacional pode ser aquoso ou orgânico, dependendo da solubilidade do precursor polimérico e da estabilidade do produto. As dimensões do filme formado são limitadas pela área geométrica do eletrodo e pela densidade de carga utilizada na síntese (FAEZ et al., 2000; TOPPARE et al., 2009; ROCCO et al., 2008).

A polimerização eletroquímica apresenta vantagens interessantes, tais como fácil controle da espessura dos filmes através da carga de deposição; formação de filmes com boa aderência e propriedades mecânicas, além disso, variáveis como concentração do monômero, solvente, natureza e concentração do eletrólito dopante, bem como a perturbação eletroquímica programada pode ser controlado durante a polimerização. Já que as condições de síntese eletroquímica influenciam as

características estruturais e morfológicas do filme formado bem como as suas propriedades. Tudo isto torna possível adaptar o material polimérico final com determinada estrutura e morfologia (VALLE et al., 2008; PENG et al., 2009; ROCCO et al., 2008).

A polimerização eletroquímica pode ser realizada sob condições potenciodinâmicas (varredura de potencial em ciclos múltiplos à velocidade controlada), potenciostáticas (aplicação de um potencial constante) e galvanostáticas (passagem de uma corrente constante) (RIBEIRO 2005; VALLE et al., 2008).

O método de deposição potenciodinâmico baseia-se na aplicação da técnica da voltametria cíclica que consiste em uma varredura de potencial, onde o potencial varia de forma linear de um potencial inicial (E_1) até atingir o potencial final desejado (E_2), com uma velocidade constante e então a direção da varredura é invertida e o potencial volta ao seu valor inicial (E_1) (Fig. 3A). Como resposta à técnica de voltametria cíclica origina os voltamogramas, curvas de corrente em função do potencial que varia a uma velocidade determinada (Fig. 3B) (SKOOG et al., 2002; BRETT e BRETT, 1993).

A voltametria cíclica no caso da caracterização dos polímeros condutores pode ser aplicada para realizar uma caracterização preliminar do sistema polimérico, tais como potenciais de oxidação e redução do polímero, potencial de degradação, estimativa da estabilidade, número de processos redox envolvidos e avaliar a possibilidade de aplicação do material (mudança de cor, resposta capacitiva, etc) (RIBEIRO, 2005).

O método de deposição potenciostático baseia-se na aplicação da técnica de cronoamperometria que consiste de uma técnica na qual se aplica um salto de potencial no eletrodo de trabalho em função do tempo (Fig. 4A). Como resposta a este potencial aplicado, obtém-se um gráfico da corrente em função do tempo (Fig.4B) onde a carga envolvida no processo pode ser calculada através da área sob a curva (SKOTHELM, 1998; GIROTTO e DE PAOLI, 1999).

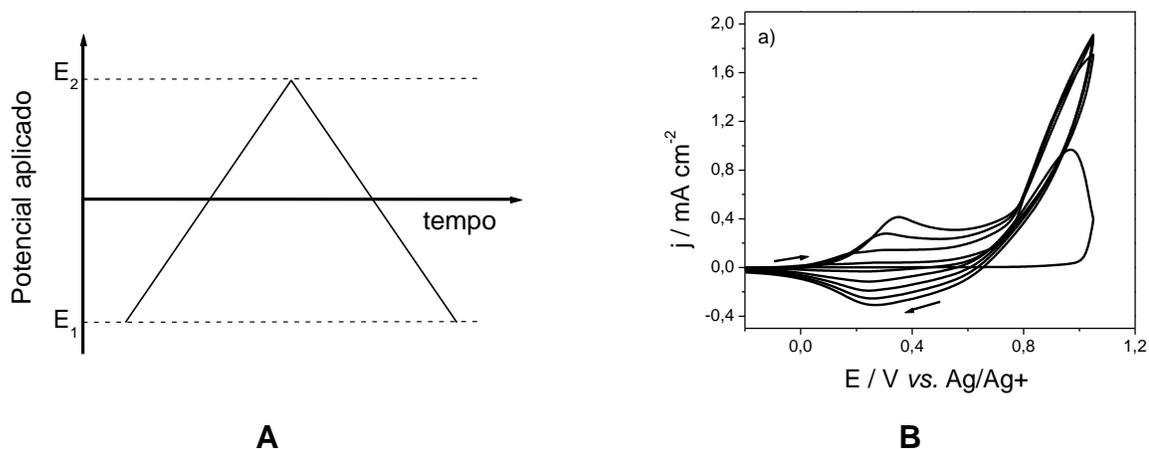


Figura 3. Método de deposição potenciodinâmico: Perturbação aplicada (A) e resposta obtida (B).

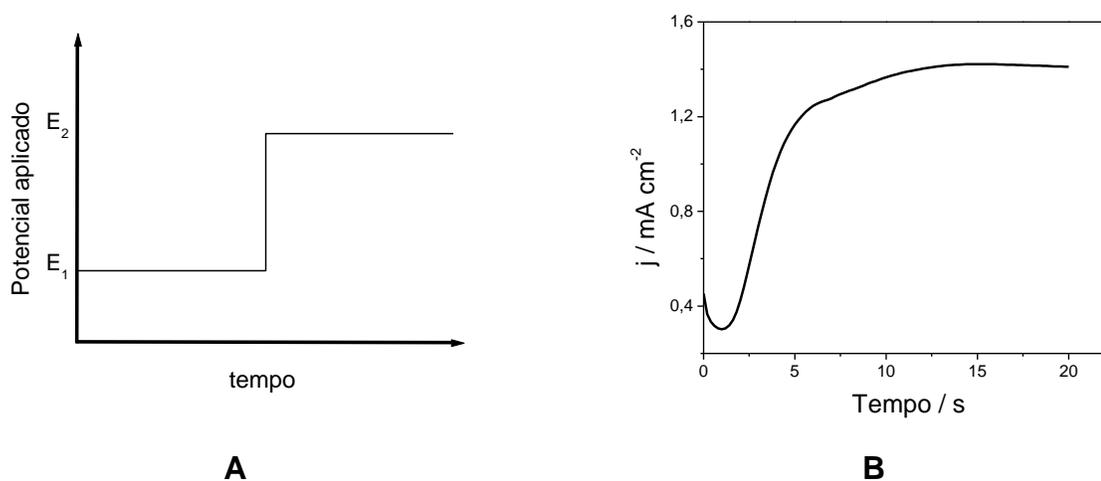


Figura 4. Método de deposição potenciostático: Perturbação aplicada (A) e resposta obtida (B).

O método de deposição galvanostático baseia-se na aplicação da técnica de cronopotenciometria que consiste em aplicar uma densidade de corrente e medir o potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência (Fig. 5A). Como resposta obtém-se um gráfico de potencial em função do tempo (Fig. 5B). (SKOTHERM, 1998; BRETT e BRETT, 1993).

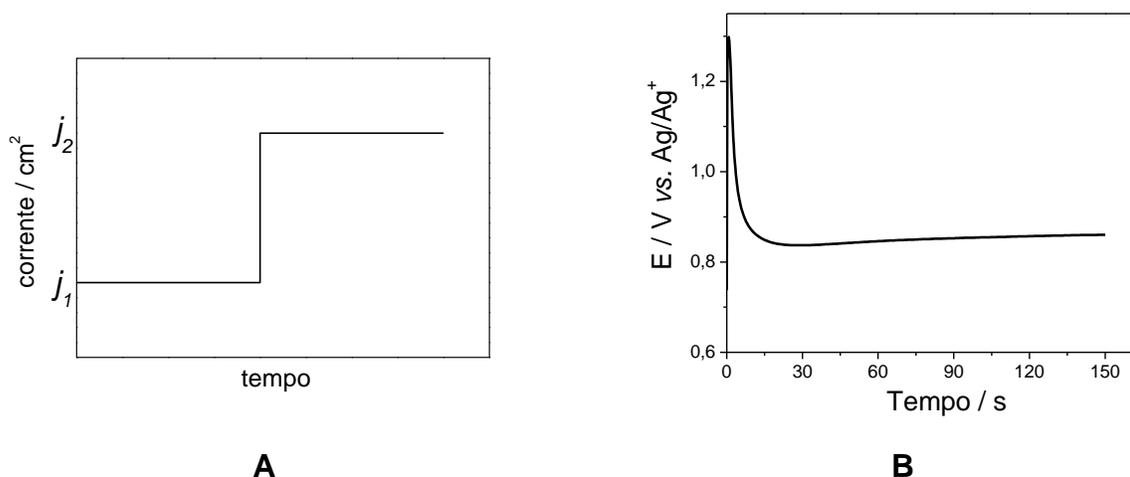


Figura 5. Método de deposição galvanostático: Perturbação aplicada (A) e resposta obtida (B).

1.3 Propriedades eletrônicas dos polímeros condutores

Os polímeros condutores apresentam uma distribuição alternada de ligações simples e duplas carbono-carbono ao longo de suas moléculas e este fato permite uma deslocalização considerável dos elétrons de valência ao longo do sistema π da cadeia polimérica, que é responsável pelas propriedades eletrônicas dos polímeros condutores tais como condutividade elétrica, baixo potencial de ionização e alta afinidade eletrônica (TOPPARE e AK, 2009). Para que os sistemas com elétrons π conjuguem entre si, é necessário que estejam no mesmo plano, uma vez que a conjugação é um fator que aumenta a condutividade dos compostos orgânicos e o aumento da deslocalização de elétrons através da conjugação na cadeia polimérica melhora as propriedades ópticas e elétricas dos polímeros (YILDIRIM et al., 2008; MARINHO, 2005).

Na hibridização sp^2 do carbono, o orbital remanescente, p_z , encontra-se numa direção perpendicular aos orbitais sp^2 . Estes orbitais p_z sobrepostos geram a deslocalização das ligações π estendendo-se ao longo de toda a cadeia polimérica. A configuração mais estável deste sistema é a planar, obtendo-se o máximo de sobreposições de orbitais p_z , formando materiais rígidos e insolúveis, quando esta configuração se repete em longas sequências. Em sistemas reais, grandes torções

angulares entre as ligações diminuem a deslocalização do sistema π -conjugado, interrompendo a conjugação e assim diminuindo a condução (DAVIS, 2004; AKCELRUD, 2007).

A condutividade de um polímero pode ser aumentada muitas vezes pelo processo de dopagem, utilizando substituintes que podem ser agentes oxidantes ou redutores, ou ainda radicais doadores ou aceptores de elétrons (DAVIS, 2004; KUMAR e SHARMA, 1998). Os processos de dopagem e desdopagem, os quais induzem a transição entre os estados isolantes e condutores, são reações de oxi-redução envolvendo o transporte de íons para dentro e para fora da matriz polimérica, este processo é reversível e geralmente não provoca qualquer degradação no polímero (ARSLAN et al., 2007; BAGOTSKY, 2006).

Em um polímero condutor o processo de dopagem ocorre através da inserção de ânions oriundos do eletrólito no polímero oxidado, para compensar a carga positiva originada pela oxidação. Ao ser reduzido, o polímero retorna ao seu estado neutro através da expulsão dos ânions (RIBEIRO, 2005). Ambos os processos de dopagem e desdopagem podem ser realizados quimicamente ou eletroquimicamente. A dopagem tipo p é a oxidação do sistema π de um polímero orgânico enquanto que a dopagem tipo n é a redução parcial do sistema π de um polímero orgânico (ARSLAN et al., 2007).

O processo de dopagem dos polímeros condutores envolve a dispersão aleatória ou agregação de dopantes em toda a cadeia. Os agentes dopantes podem ser moléculas neutras, compostos ou sais inorgânicos que podem facilmente formar íons, dopantes orgânicos e poliméricos. A natureza do dopante tem papel importante na estabilidade e condutividade dos polímeros condutores, desta forma a estrutura eletrônica e morfologia do polímero dependem não só do método de síntese que determina a pureza e a linearidade da cadeia principal, mas também do processo de dopagem (natureza do dopante e nível de dopagem) (REYNOLDS et al., 2006; ZARBIN et al., 1999). Este processo de dopagem leva à formação de defeitos e deformações na cadeia polimérica conhecidos como polarons e bipolarons, os quais são responsáveis pelo aumento da condutividade (PENG et al., 2009)

Os elétrons deslocalizados em sistemas π ao longo da cadeia polimérica presentes nas estruturas dos polímeros condutores, são os que conferem propriedades

condutoras ao polímero e proporcionam habilidade para suportar os portadores de carga positivos e/ou negativos com alta mobilidade ao longo da cadeia (PRON e RONNOU, 2002). O aumento na condutividade observada com a dopagem desses polímeros é resultante da formação de bandas eletrônicas desocupadas. Em consequência, um critério a ser considerado na seleção de polímeros condutores com possibilidades condutoras é a sua facilidade de oxidar-se ou reduzir-se. A utilização de polímeros heterocíclicos, tais como politiofeno e polipirrol, permite trabalhar com materiais com baixo potencial de ionização (fácil oxidação) e/ou alta afinidade eletrônica (fácil redução) (BRILLAS et al., 2000; REYNOLDS et al., 2006; TOPPARE et al., 2005).

Do ponto de vista da teoria de bandas, as propriedades elétricas de uma substância são determinadas pela sua estrutura de bandas. E, mais especificamente, pela diferença de energia entre a sua banda de valência (formada pelos orbitais que contém os elétrons de maior energia) e a sua banda de condução (formada pelos orbitais vazios de menor energia) (MARINHO, 2005; BREDAS e STREET, 1985).

Segundo a teoria de bandas os inúmeros níveis de energia localizam-se muito próximos uns dos outros formando uma “banda”. Estes níveis de energias forma duas bandas: banda de condução e banda de valência. Dependendo do material analisado a banda de valência e a banda de condução estão separadas por uma região onde não é possível existir elétrons, chamada de banda proibida ou *gap*. Comparando com a teoria do orbital molecular a banda de valência seria o HOMO (orbital molecular de maior energia ocupado) e a banda de condução seria o LUMO (orbital molecular de menor energia desocupado) (KITTEL, 1996; AKCELRUD et al., 2006). Na teoria de bandas, a oxidação ou a redução das moléculas poliméricas provoca o aparecimento de estados eletrônicos no *gap*, que facilita o processo de condução (PRON e RONNOU, 2002).

De acordo com a teoria de bandas a diferença fundamental entre materiais isolantes, semicondutores e condutores (Fig. 6) está baseada na existência e na magnitude da diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução (AKCELRUD et al., 2006).

Nos materiais isolantes (Fig. 6A) existe um *gap* entre a banda de condução e a banda de valência e este *gap* possui um valor de energia muito alto (superior à 4 eV) sendo necessário grande quantidade de energia para excitar os elétrons da banda de

valência para a banda de condução, por isso, praticamente não há elétrons na banda de condução (MARINHO, 2005). Esta grande distância entre as bandas de valência e de condução evita que se tenha uma condutividade elétrica significativa nos materiais isolantes. Se os elétrons da banda de valência receber energia suficiente para atingirem os níveis da banda de condução eles tornam-se livres. Alguns exemplos de materiais isolantes são diamante, quartzo e polietileno (HALL, 2004).

Nos polímeros convencionais, a diferença de energia entre as duas bandas é grande (Fig. 6A). Quando a temperaturas normais se aplica um campo elétrico sobre um polímero isolante, a energia adicional que adquirem os seus elétrons não é suficiente para permitir a saída dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Assim sendo, os elétrons não podem circular livremente no interior do material (CASANOVAS et al., 2005).

Nos materiais condutores (Fig. 6B) existe uma sobreposição das bandas de valência e de condução, desta forma não existe o *gap*, ou seja, a banda de condução encontra-se diretamente acima da banda de valência. Esta ausência de *gap* faz com que os seus elétrons possuam energia suficiente para saltar para a banda de condução e a presença destes elétrons na banda de condução torna o material condutor de corrente elétrica. Os metais como prata, cobre, ferro, ouro e alumínio são classificados como materiais condutores (FINKLEA, 1998).

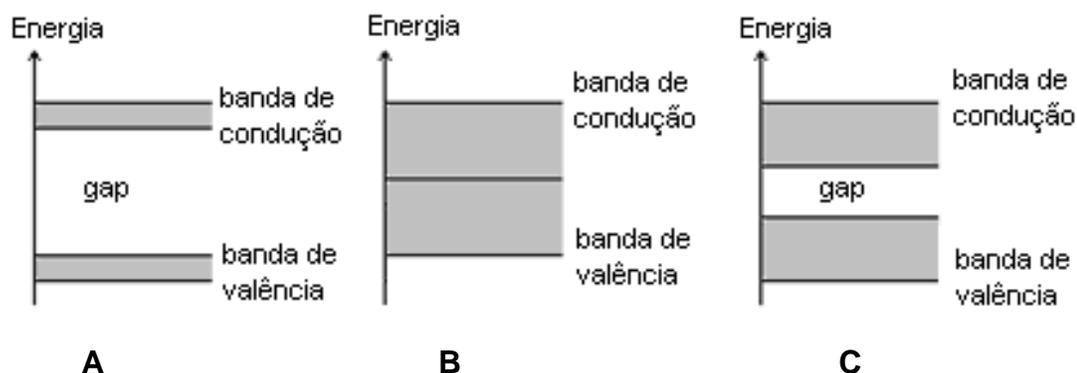


Figura 6. Diferença dos materiais isolantes (A), condutores (B) e semicondutores (C).

Um material semicondutor (Fig. 6C) é um caso intermediário entre um material isolante e um condutor, os materiais semicondutores possuem condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes. Nestes materiais existe um *gap* entre a banda de valência e a banda de condução, o comprimento da banda proibida é relativamente pequeno. A baixa temperatura, os materiais semicondutores são praticamente isolantes, porque não é possível passar um elétron da banda de valência para a de condução. Por aumento da temperatura é possível a transição de alguns elétrons da banda de valência para a de condução e esta presença de elétrons na banda de condução torna o material ligeiramente condutor ou semicondutor. Alguns exemplos de materiais semicondutores são estanho, germânio, silício e carbono (TOMA, 1997).

Entretanto, a condutividade nos polímeros condutores não pode ser totalmente explicada pela teoria de bandas, os polímeros condutores apresentam características peculiares, uma vez que conduzem corrente mesmo não tendo a banda de valência parcialmente vazia ou uma banda de condução parcialmente ocupada. Para explicar esses fenômenos, alguns conceitos físicos, como polarons e bipolarons, têm sido aplicados aos polímeros condutores desde o início dos anos 80 do século XX (KANATZIDIS, 1990; PRON e RONNOU, 2002).

Quando um elétron é removido do topo da banda de valência de um polímero conjugado, um buraco (ou cátion radical) é criado. No entanto, este cátion radical não deslocaliza-se completamente pela cadeia, como esperado pela teoria de bandas. Ocorre somente uma deslocalização parcial sobre algumas unidades monoméricas causando uma distorção estrutural local, o nível de energia associado a este cátion radical encontra-se no *gap* do material e este cátion radical recebe o nome de polaron (Fig. 7b) (PRON e RONNOU, 2002; PENG et al., 2009)

Se um segundo elétron é removido de um polímero já oxidado, duas situações podem ocorrer: este elétron pode ser retirado de um segmento diferente da cadeia polimérica, criando um novo polaron independente, ou o elétron é retirado de um nível polarônico já existente (remoção do elétron desemparelhado), levando à formação de um dicátion radical, chamado de bipolaron (Fig. 7c) (KANATZIDIS, 1990; PRON e

RONNOU, 2002). Na figura 8 observa-se a estrutura química do polaron e do bipolaron para o polipirrol.

A energia necessária para a criação de um bipolaron é exatamente igual à energia necessária para a formação de dois polarons independentes. Entretanto, a formação de um bipolaron leva a uma diminuição da energia de ionização do polímero, motivo pelo qual um bipolaron é termodinamicamente mais estável que dois polarons. Tanto polarons como bipolarons podem mover-se ao longo da cadeia polimérica através de um rearranjo das ligações duplas e simples que ocorre em um sistema conjugado, quando exposto a um campo elétrico (KANATZIDIS, 1990). Ao aumentar o nível de dopagem, forma-se mais estados bipolarônicos que se sobrepõem dando origem a bandas bipolarônicas no *gap* (Fig. 7d) (BARISCI et al., 2000). Devido à presença de polarons e bipolarons, alguns dos elétrons "livres", podem deixar a banda de valência por mediante transições eletrônicas que requerem menos energia que o valor da banda *gap*. Vários parâmetros controlam a energia de *gap* dos polímeros condutores, inclusive a manipulação da alternância do comprimento de ligação e efeitos do substituinte (ATWANI et al., 2008; CASANOVAS et al., 2005; BARISCI et al., 2000).

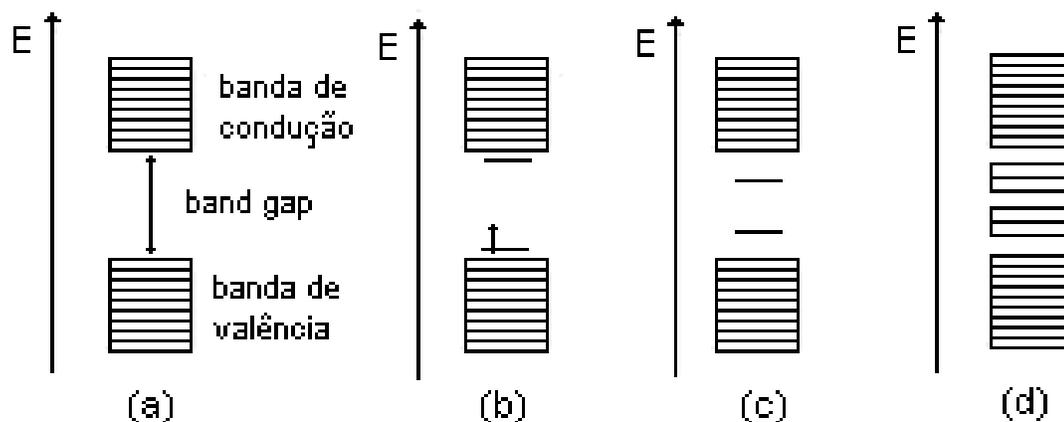


Figura 7. Representação esquemática da estrutura de bandas de: um polímero neutro isolante (a); um polímero com um polaron (b); um polímero com um bipolaron (c) e um polímero com bandas bipolarônicas (d).

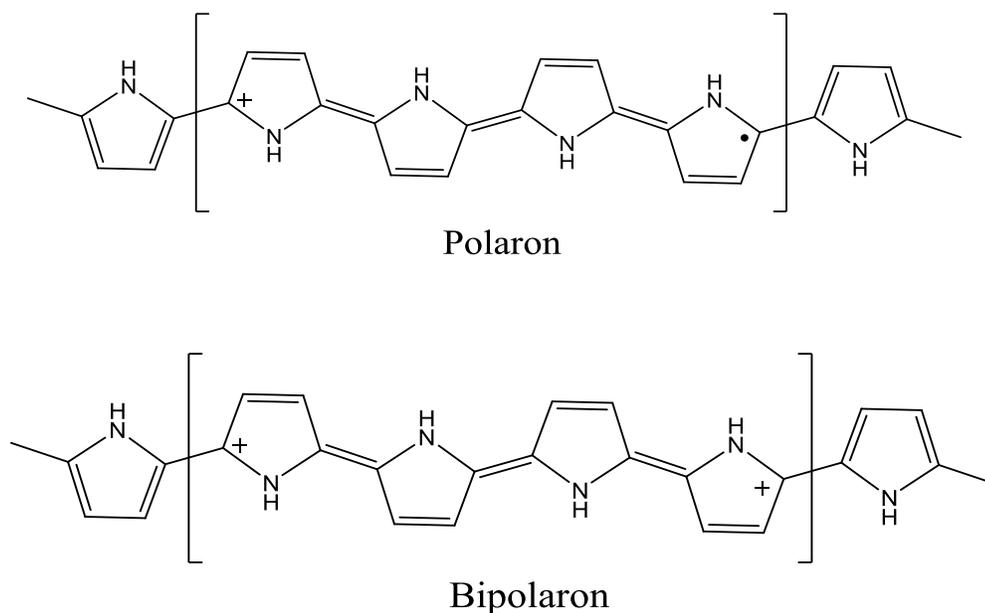


Figura 8. Estrutura química do polaron e bipolaron para o polipirrol.

1.4 Aplicações dos polímeros condutores

Com o grande avanço tecnológico, a elaboração e desenvolvimento de novos materiais tornaram-se imprescindíveis, proporcionando aos mais variados setores da indústria e da pesquisa a busca por substâncias que apresentem novas propriedades físico-químicas, menor impacto ambiental e menor custo de produção. Entre estes materiais encontram-se os polímeros condutores, que desde a descoberta da condutividade elétrica no poliacetileno, têm despertado um enorme interesse entre os cientistas tanto na indústria como nas pesquisas de universidades. Uma grande parte da atenção foi centrada em polímeros condutores, devido ao amplo leque de aplicações para as quais eles são potencialmente úteis (SAHIN et al., 2006; LUZ et al., 2006).

A procura por novos materiais poliméricos tem como primeiro estágio a escolha da rota de síntese química e a possibilidade de obtenção de filmes finos que é de fundamental importância para um estudo sistemático das suas propriedades ópticas e eletrônicas. A morfologia da superfície dos filmes poliméricos é um parâmetro importante a ser controlado no momento de se montar um dispositivo, pois a qualidade

dos contatos elétricos depende essencialmente da uniformidade da superfície, neste caso o polímero. Os polímeros condutores são apresentados como materiais potenciais para a fabricação de dispositivos eletrocromáticos, sensores, baterias e capacitores e diodos emissores de luz (**LEDs**) (PIOVESAN et al., 2006).

Os dispositivos de armazenamento de energia elétrica são utilizados nas mais diversas áreas, tais como em dispositivos de telecomunicação, veículos elétricos híbridos, computadores portáteis, e outros dispositivos eletrônicos portáteis (NEVES et al., 2006). O dispositivo de armazenamento de energia mais comum é a bateria, devido à possibilidade de estocar grande quantidade de energia em um volume (e peso) relativamente pequeno, além de suprir níveis adequados de potência nas mais diversas aplicações (WALLACE et al., 2003).

Os capacitores eletroquímicos pertencem a outro tipo de dispositivos de armazenamento de energia. De modo geral, a capacidade específica de acúmulo de carga (carga acumulada por quantidade de material) de um capacitor eletroquímico é maior que a de um capacitor eletrolítico convencional, e os níveis de potência gerados são superiores àqueles fornecidos pelas baterias. Portanto, as propriedades eletroquímicas destes capacitores estão localizadas entre as propriedades dos capacitores eletrolíticos e das baterias. Sendo assim, os capacitores eletroquímicos podem ser usados quando se requer altos potenciais elétricos e quando se necessita estender o tempo de descarga da bateria (WALLACE et al., 2003; NEVES et al., 2006).

As principais especificações para os vários tipos de dispositivo de armazenamento de energia são: a energia estocada, a potência máxima alcançada, o custo e o tempo de vida útil. Para se adequar um dispositivo de armazenamento a uma aplicação em particular, todos esses parâmetros devem ser observados. As densidades de energia alcançadas pelos capacitores eletroquímicos são muito maiores que as apresentadas pelos capacitores convencionais, mas tipicamente menores que as obtidas pelas baterias mais avançadas (WALLACE et al., 2003; NEVES et al., 2006).

Os materiais mais utilizados como eletrodos na construção de capacitores eletroquímicos são: o carbono (carvão ativado, fibras de carbono, nanotubos de carbono), óxidos metálicos (RuO_2 , IrO_2) e polímeros condutores (polianilina, polipirrol, politiofeno e seus derivados). Os polímeros condutores têm despertado interesse na

aplicação como eletrodos para capacitores eletroquímicos devido à combinação de fatores como a alta densidade de carga, quando comparados ao carbono, e baixo custo, se comparados aos óxidos metálicos. Esses materiais podem alcançar altas densidades de energia devido ao fato de que o processo de carregamento ocorre também através do volume do material (matriz polimérica porosa) e não apenas na superfície externa do eletrodo. Além disso, os polímeros condutores apresentam um processo de dopagem/desdopagem rápido durante os ciclos de carga-descarga do capacitor, boa capacitância específica ($100 - 300 \text{ F.g}^{-1}$) e facilidade de síntese a partir de rotas químicas e eletroquímicas (WALLACE et al., 2003; NEVES et al., 2006).

Os polímeros eletroluminescentes formam uma classe de materiais, denominados semicondutores orgânicos, com grande potencial de aplicação tecnológica, principalmente, na indústria de diodos emissores de luz. O fenômeno da eletroluminescência em polímeros semicondutores foi relatado pela primeira vez em 1990 usando o poli (p-fenileno vinileno): um filme deste polímero colocado entre dois eletrodos emite luz amarelo-esverdeada (PIOVESAN et al., 2006; BAGOTSKY, 2006).

Os **LEDs** de múltiplas cores são dispositivos emissores de luz, eles emitem luz ao receber um impulso elétrico, a cor do **LED** depende da diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução do semicondutor usado em sua construção (DE PAOLI, 2001). Os **LEDs** de polímeros são conhecidos como **OLEDs**, pois são orgânicos em vez de baseados em semicondutores extrínsecos inorgânicos. Como os **OLEDs** são emissores de luz, seu uso em mostradores é vantajoso em relação aos cristais líquidos, pois estes requerem uma fonte emissora de luz independente. Por outro lado, os **OLEDs** requerem menor potência, são capazes de alto brilho e possibilitam uma grande diversidade de cores (ROCHA-FILHO, 2000). Os **OLEDs** são usados em equipamento eletrônicos como telas flexíveis para laptops, telefones celulares, televisores e máquinas fotográficas (Fig. 9).

Uma das aplicações mais extraordinárias dos polímeros condutores é a montagem de dispositivos onde o estímulo de uma corrente elétrica seja respondido com um movimento mecânico, da mesma forma como nos músculos de animais. A figura 10 mostra um exemplo de um dispositivo usando o polímero poliácrlonitrila que responde com um movimento mecânico, se contraindo ou se expandindo em função do

potencial aplicado. Estes materiais podem substituir os motores que movimentam os braços de robôs industriais e utilizados em próteses. O funcionamento destes sistemas ocorre devido o processo de oxidação e redução de um polímero condutor que cria cargas positivas e/ou negativas no seio do material. Estas cargas têm que ser compensadas com a inserção ou expulsão de íons (cátions ou ânions). Esse movimento de íons se dá com a expansão (inserção) e a contração (expulsão) dos íons do volume livre do polímero, originando seu movimento (DE PAOLI, 2001).



Figura 9. Exemplo de dispositivos produzidos a partir de **OLEDs**.

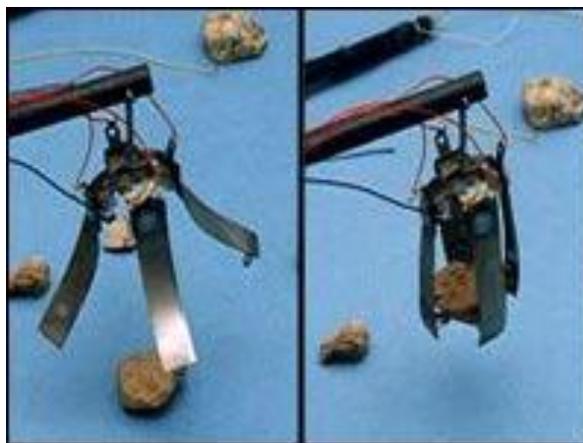


Figura 10. Exemplo de um dispositivo que responde com um movimento mecânico quando se aplica uma diferença de potencial.

O eletrocromismo inerente aos polímeros condutores constitui-se como uma alternativa muito promissora que pode superar as deficiências dos dispositivos a base de cristais líquidos, visto que os polímeros condutores possuem várias vantagens em relação aos compostos inorgânicos. Estas incluem excelente eficiência cromática, facilidade de síntese, flexibilidade, rápida capacidade de mudança, múltiplas cores com o mesmo material e modificação da banda *gap* através de modificação da estrutura química (TOPPARE et al., 2008b; GONZALO, et al., 2007). O fenômeno de eletrocromismo refere-se à mudança reversível e visível na transmissão e/ou reflexão que está associado com uma reação de oxidação induzida eletroquimicamente após a aplicação de um potencial adequado (ZHANG et al., 2010; WALLACE et al., 2009).

O fenômeno de eletrocromismo é o resultado da geração de bandas de absorção em diferentes regiões eletrônicas visíveis após mudança entre estados redox. A mudança de cor é normalmente entre um estado transparente (branco) e um estado colorido ou entre dois estados coloridos (SAHIN et al., 2006). Em caso onde mais que dois estados redox são eletroquimicamente disponíveis, os materiais eletrocromáticos podem apresentar várias cores e pode ser denominado como poli-eletrocromáticos (LIN et al., 2009).

Todos os polímeros condutores, tais como os derivados de polianilina, politiofeno e polipirrol são potencialmente eletrocromáticos na forma de um filme fino. Os requisitos para o alto desempenho dos dispositivos eletrocromáticos são: alta eficiência eletrocromática; baixo tempo de resposta; boa estabilidade; memória óptica, definida como a estabilidade de cor sob condições de circuito aberto, alto contraste óptico e cor uniforme (GONZALO, et al., 2007; FABRETTO et al., 2007; REYNOLDS et al., 2006).

Estes dispositivos eletrocromáticos podem ser aplicados em uma vasta área de materiais, tais como na indústria óptica e da comunicação; indústria da construção civil (janelas de vidros para controle da energia e redução de reflexos); indústria automobilística (retrovisores anti-reflexos) (Fig. 11), calculadoras, computadores, espelhos de veículos, óculos escuros, relógios e outros equipamentos que anteriormente utilizavam displays de cristais líquidos (WEN et al., 2006; UDUM et al., 2008).



Figura 11. Exemplos de aplicações utilizando polímeros condutores com propriedades eletrocromáticas.

Os dispositivos eletrocromáticos operam basicamente em dois modos, o modo reflexivo que é usado para exibir ou para diminuir a luz refletida, por exemplo, em um espelho retrovisor de carro. Nestes dispositivos, um dos contatos elétricos deve ser coberto com uma camada refletora como um espelho e o modo de operação transmissivo que é muito similar, mas todas as camadas devem ser totalmente transparentes, por esta razão, eletrodos opticamente transparentes devem ser utilizados (SAHIN et al., 2006). Para este efeito, óxido de índio dopado com estanho (ITO) tem sido amplamente utilizado como uma camada condutora transparente, devido a sua e alta transmitância e alto índice refrativo (KIM et al., 2008; TOPPARE et al., 2008b).

1.5 Polipirrol

O polipirrol é um dos polímeros condutores que mais tem atraído a atenção de pesquisadores, tanto do ponto de vista fundamental quanto aplicado, devido a sua alta condutividade, estabilidade química e ambiental, síntese relativamente simples em meios aquosos ou orgânicos por métodos químicos e eletroquímicos e suas propriedades ópticas e elétricas o torna potencial para diversas aplicações (ROCCO et al., 2008; LIU e OLIVEIRA, 2007).

O polipirrol pode ser obtido por diferentes métodos, incluindo polimerização eletroquímica em substrato condutor (eletrodo) e oxidação química em vários solventes orgânicos e em solução aquosa pelo uso de oxidantes químicos. Na polimerização química, os agentes oxidantes mais utilizados são persulfato de amônio, peróxidos de hidrogênio, além de vários sais de metais de transição (LIN et al., 2009). A oxidação química usualmente produz polipirrol em forma de pó, enquanto a síntese eletroquímica forma filmes depositados no eletrodo de trabalho (WALLACE et al., 2003; LIU e OLIVEIRA, 2007).

Os filmes de polipirrol na forma oxidada são obtidos através de síntese eletroquímica, com a incorporação de contra-íons para manter a eletro-neutralidade do sistema, as propriedades do material são fortemente influenciadas pela natureza do contra-íon incorporado, tornando possível sua modulação de acordo com a aplicação desejada (ROCCO et al., 2008). A síntese eletroquímica do pirrol é um processo vantajoso para formar filmes de polipirrol, o polímero é formado e depositado sobre a superfície do eletrodo em apenas um processo e as propriedades físicas e químicas do filme podem ser controladas pelo ajuste de parâmetros da eletrosíntese (LIU e OLIVEIRA, 2007; LIU e SUN, 2008).

O mecanismo de eletropolimerização do polipirrol ainda não foi totalmente elucidado. Sabe-se que a etapa inicial envolve a oxidação do pirrol a um cátion radical, intermediário extremamente reativo, o qual pode ligar-se a outro cátion radical ou com uma molécula de monômero, seguida de uma transferência de carga. Após a eliminação de dois prótons e re-aromatização forma-se um dímero neutro. O dímero é mais facilmente oxidado do que o monômero e a reação continua como uma extensão desse oligômero, levando ao crescimento das cadeias poliméricas (LUZ et al., 2006; REYNOLDS et al., 2006).

O crescimento ideal das cadeias do polipirrol resultante de uma polimerização eletroquímica apresenta preferencialmente acoplamento nas posições 2 e 5 dos átomos de carbono do anel do pirrol (Fig. 12), onde é assumido que os anéis do pirrol alternam as faces. Desta maneira, a conjugação entre as ligações duplas e simples seria maximizada, uma vez que aumentam a mobilidade dos portadores de carga. Contudo, um grande número de acoplamentos em outros átomos de carbono do anel é verificado,

diminuindo a mobilidade dos portadores de carga. Estima-se que cerca de 30% das ligações C-C entre os anéis pirrólicos não são do tipo ideal 2,5 (WALLACE et al., 2003).

A simples modificação do pirrol com grupos ligados, seja pelo átomo de nitrogênio ou carbono, pode alterar as propriedades físicas e químicas de um desejado material (BEAUJUGE P e REYNOLDS, 2010; RIBEIRO et al., 2005). Assim, o conhecimento dos mecanismos que levam a sua estabilidade é importante para compreender uma posterior polimerização e aplicação (SKOMPASKA et al., 2009).

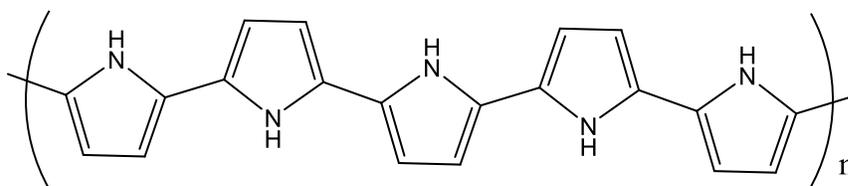


Figura 12. Crescimento ideal das cadeias do polipirrol.

A sobreoxidação é um processo de degradação irreversível que resulta na redução do comprimento da cadeia polimérica e/ou formação de defeitos ao longo da cadeia de polipirrol. Este fato ocorre quando o potencial aplicado ultrapassa o potencial necessário para a oxidação do monômero ocasionando assim a quebra da cadeia polimérica formada (LIU e OLIVEIRA, 2007).

O mecanismo de eletropolimerização para o polipirrol (Fig. 13) considera a formação de um cátion radical do monômero (passo eletroquímico, E), seguida de acoplamento $\alpha - \alpha'$ de dois cátions radicais, com desprotonação e reconstituição do sistema aromático (passo químico, C). A reação continua com acoplamento $\alpha - \alpha'$ de cátions radicais do monômero e cátions radicais do oligômero que se formam. A eletropolimerização procede então através de sucessivos passos eletroquímicos e químicos de acordo com o mecanismo $E(CE)_n$, até o oligômero tornar-se insolúvel no meio eletrolítico e precipitar sobre a superfície do eletrodo (WALLACE et al., 2003; DAL TAMIR et al., 2000). A primeira etapa (oxidação do monômero) é lenta; o acoplamento radical-radical, desprotonação e subsequente oxidação são etapas

rápidas, convém ainda ressaltar que a formação do polímero ocorre através do acoplamento α das unidades monoméricas, pois se sabe que o pirrol α -substituído não polimeriza, enquanto que a substituição β não impede a formação do polímero (WALLACE et al., 2003).

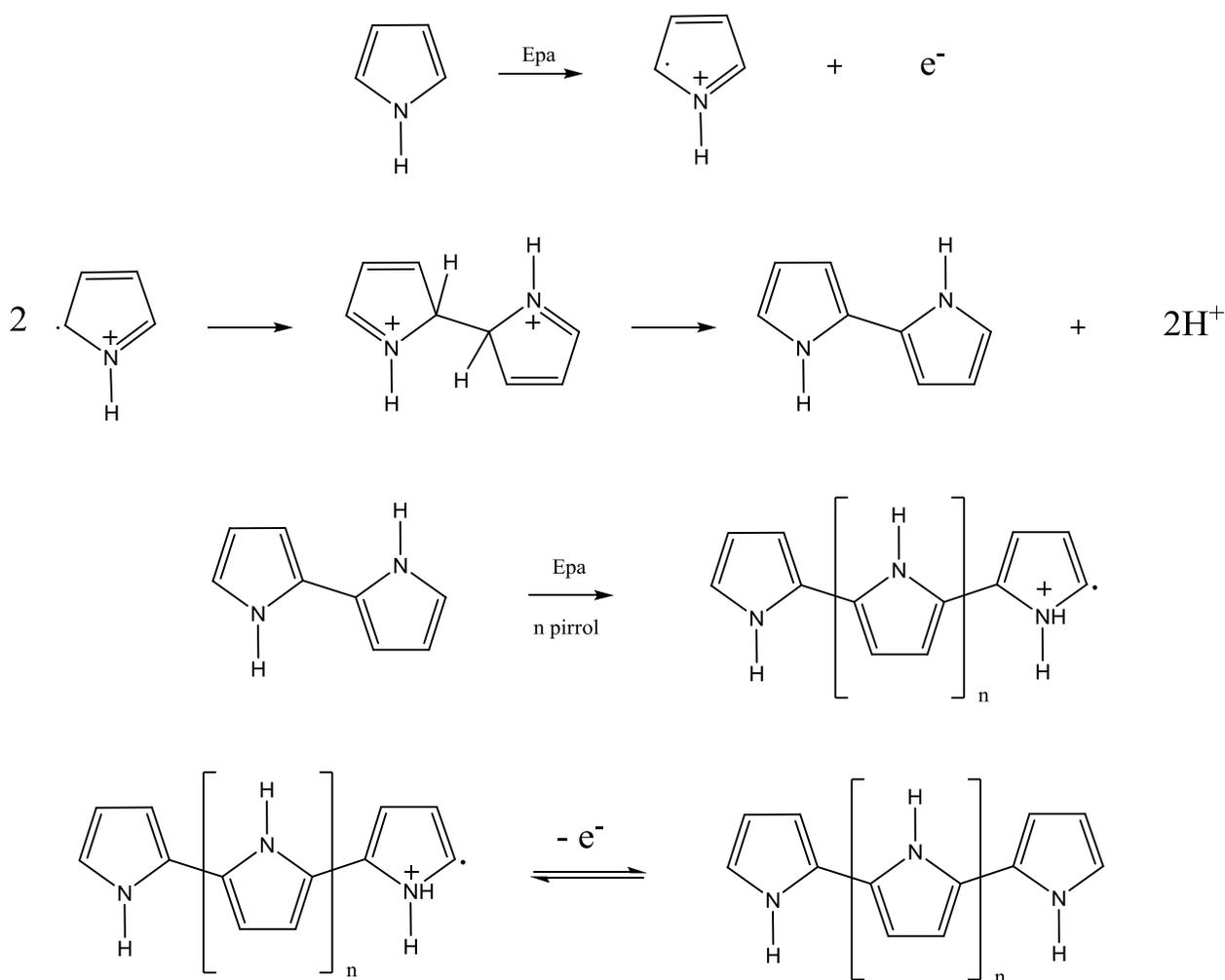


Figura 13. Mecanismo de reação da eletropolimerização do pirrol (NALWA, 1997).

Com base no que foi abordado a respeito dos polímeros condutores e especialmente para o polipirrol, este foi o polímero condutor escolhido como objeto de estudo deste trabalho, devido principalmente as suas características físicas e químicas e o amplo leque de possíveis aplicações usando derivados de polipirrol. Diante disto,

dois diferentes derivados do polipirrol foram escolhidos para síntese e análise de suas características eletroquímicas, ópticas e morfológicas.

1.6 Eletrocromismo de derivados de polipirrol

Na literatura é possível encontrar uma série de derivados de polipirrol que apresentam propriedades eletrocromicas e que são de interesse na construção de dispositivos eletrocromicos. Os requisitos mais importantes que um filme polimérico deve possuir para ser usado como materiais eletrocromicos são: alto contraste cromático, alta eficiência eletrocromica, baixo tempo de resposta, boa estabilidade e memória óptica (ZHANG et al., 2010).

A eficiência coulômbica (**EC**) é definida pela razão entre as cargas de redução (**Q_r**) e de oxidação (**Q_o**) do polímero (Equação 1) (RIBEIRO et al., 2004). O comportamento ideal para um material eletroativo é que a **EC** seja igual ou próxima a 100 %, ou seja, que a carga utilizada durante o processo de oxidação seja igual à carga utilizada no processo de redução, garantindo deste modo total reversibilidade do processo (TOPPARE et al., 2008a; REYNOLDS E BEAUJUGE, 2010).

$$EC = \frac{Q_r}{Q_o} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Sendo, **EC**: eficiência coulômbica (%), **Q_r**: carga de redução (C cm⁻²) e **Q_o**: carga de oxidação (C cm⁻²).

O contraste cromático (**Δ%T**) corresponde a diferença de transmitância entre o estado redox. Para aplicação em janelas inteligentes, o filme polimérico deve apresentar **Δ%T** ≥ 30 % de contraste cromático e os filmes com **Δ%T** ~ 15% podem ser aplicados na construção de dispositivos como displays (ZHANG et al., 2010; RIBEIRO et al., 2004).

O tempo de resposta eletrocromática é o tempo necessário para realizar a mudança entre o estado neutro e o estado oxidado do polímero em resposta a um pulso de potencial (ZHANG et al., 2010). O tempo de resposta está relacionado à cinética do processo de dopagem e deve ser o menor possível (em torno de 1 s ou menos). Não se deve esperar uma resposta eletrocromática muito rápida em eletrodos modificados com polímeros condutores, devido ao processo de inserção de íons na matriz polimérica (TOPPARE et al., 2007; REYNOLDS E BEAUJUGE, 2010).

A eficiência eletrocromática (η), expressada em $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$, em um determinado comprimento de onda, é definida como a razão entre a variação de absorbância e a variação de carga usada para induzir a mudança de cor por unidade de área e está relacionada com a carga injetada no material para haver mudança de coloração quanto certa carga é fornecida, por unidade de área (RIBEIRO et al., 2004). Embora a eficiência eletrocromática seja uma medida do desempenho de um material eletrocromático, esta deve ser analisada juntamente com a variação de contraste cromático, pois é possível encontrar materiais com valor alto de eficiência eletrocromática, porém com baixos valores de contraste, o que não é interessante do ponto de vista comercial. A eficiência eletrocromática pode ser calculada de acordo com a equação 2, usando os dados obtidos nos experimentos de espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial para os máximos de absorção da forma reduzida (η_{red}) e da forma oxidada (η_{oxi}). Os valores de η relatados na literatura para derivados de pirrol são entre 100 e 250 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ (RIBEIRO et al., 2004).

$$\eta = \frac{\Delta \text{Abs}}{Q}$$

Equação 2

Sendo, η : eficiência eletrocromática ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$), ΔAbs : variação de absorbância e Q : carga total envolvida no processo (C cm^{-2}) (oxidação ou redução).

Na tabela 1 estão representados alguns parâmetros eletrocromáticos obtidos na investigação das propriedades de derivados de polipirrol, tais como o comprimento de

absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$), o contraste cromático, a eficiência eletrocromica, o tempo de resposta e a energia de gap (**Eg**). As propriedades eletrocromicas dos polímeros apresentados na tabela 1 serviram de comparação com as propriedades eletrocromicas obtidos para o polímero sintetizados neste trabalho. Dentre os derivados de polipirrol, observa-se que o contraste cromático varia entre 18 e 36 % para grande maioria dos polímeros com algumas exceções. A eficiência eletrocromica dos polímeros é da ordem de 100 a 250 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$. O tempo de resposta ideal para um dispositivo eletrocromico seria em torno de 1,0 s ou menos, mas podemos observar na tabela que o valor encontra-se na faixa de 1,0 à 3,0 s para os polímeros condutores.

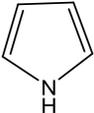
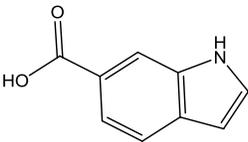
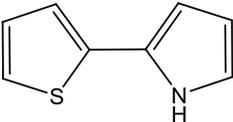
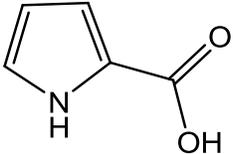
Como evidenciado na tabela 1 grande parte dos materiais sintetizados para a aplicação em dispositivos eletrocromicos são copolímeros, formados principalmente pelos monômeros de pirrol e tiofeno. Este processo de copolimerização entre diferentes unidades monoméricas conferem propriedades eletrocromicas diferenciadas do produto final em relação aos homopolímeros.

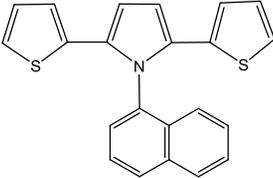
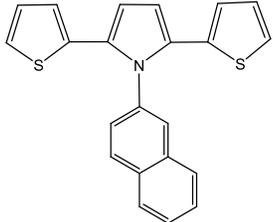
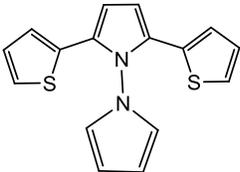
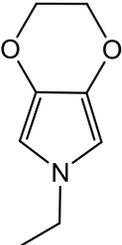
1.7 Propriedades capacitivas de derivados de polipirrol

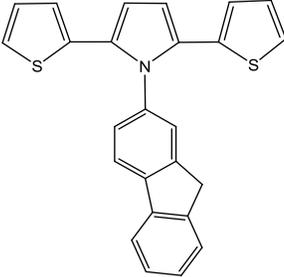
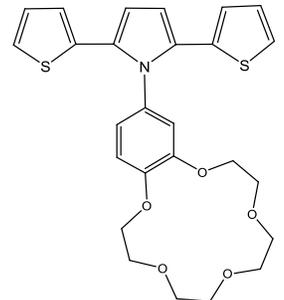
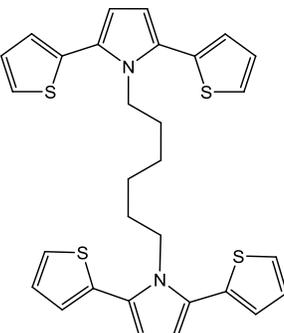
No que diz respeito à utilização dos derivados de polipirrol em dispositivos capacitivos ainda não se encontra na literatura muitos relatos sobre as propriedades de derivados semelhantes ao estudado em nosso trabalho. Muitos dos artigos tratados na literatura mostram as propriedades de compósitos de polipirrol em nanotubos de carbono ou outro tipo de matriz. De acordo com Xu (2007) a capacitância específica do polipirrol possui um valor da ordem de 200 F g^{-1} . Outro derivado de polipirrol sintetizado por Ribeiro (2008) o [(R)-(-)-3-(1-pirrolol)propil-N-(3,5-dinitrobenzoil)- α -fenilglicinato] apresentou durante os primeiros ciclos uma capacitância específica com valor de 102 F g^{-1} quando sintetizado usando tetrafluoroborato de tetrabutilamônio como eletrólito suporte e 15,8 F g^{-1} quando sintetizado em perclorato de lítio. Este derivado apresentou uma eficiência coulômbica entre 90 e 100 % nos primeiros 75 ciclos.

Em vista disso, estamos buscando novos materiais derivados de pirrol que apresentem características capacitivas apropriadas para o uso em dispositivos do tipo capacitores, sem que haja a necessidade de utilização de matrizes.

Tabela 1. Propriedades electrocrômicas dos derivados do polipirrol.

Nome do polímero	Estrutura do monômero	$\lambda_{\text{máx}}$ Red/ox i (nm)	Contraste cromático (%)	Eficiência electrocrômica Red/Oxi ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)	Tempo Resposta Oxi/Red	E_g (eV)	Referência
Polipirrol		351 730	17,0 30,0	175,0	1,1 s	3,2	TOPPARRE, 2008 GIROTTI, 2006
Poly(indole-6-carboxylic acid)		410 740	39,0 ---	102,0 ---	2,0 s / 0,7 s	2,99 1,65	ZHANG, 2010
Poly(2-(2-thienyl)-1H-pyrrole)		450 730	19,0 36,0	233,0 ---	1,8 s / 1,3 s	2,76 1,70	GONZALO, 2007
Polipirrol-2-ácido carboxílico		340 370 410 475	---	---	---	3,35	FOSCHINI, 2009

1-(1-Naphthyl)- 2,5-di(thiophen-2- yl) -1H-pyrrole		423	18,2	102,0	----	2,33	CIHANERA, 2008
1-(2-Naphthyl)- 2,5-di(thiophen-2- yl) -1H-pyrrole		400	10,5	95,0	---	2,40	KRAFT, 2007
1-(1H-pyrrol-1-yl) -2,5-di(thiophen-2- yl) -1H-pyrrole		444 661 1000	18,0 33,0 45,0	--- --- ---	1,0 s / 1,0 s	2,21	DEMIR, 2009
N-ethyl-3,4- ethylenedioxy pyrro- le		827 550	55,8 26,6	44,6 40,7	----	2,1	TOPPARE, 2007

1-(9H-fluoren-2-yl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole		445	21,7	107,0	4,5 s / 1,4 s	2,18	KRAFT, 2007
1-(Benzo-15-crown-5)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole		444	17,8	101,0	---	2,14	KRAFT, 2007
1,6-bis(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)hexane		335	28,0	---	5,0 s / 1,2 s	2,16	AK, 2008

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

- Obtenção de polímeros com propriedades eletrocromicas e capacitivas para serem aplicados em dispositivos eletroquímicos.

Objetivo Específicos:

- Polimerizar eletroquimicamente os monômeros: ácido (12-pirrolidodecanóico) (**APD**) e 1-(3-bromopropilpirrol) (**BRPP**), através dos métodos eletroquímicos de deposição potenciodinâmico, potenciostático e galvanostático.
- Caracterizar os filmes eletrodepositados pelas técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, cronopotenciometria, cronoamperometria, espectrovoltametria cíclica e espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial.
- Caracterizar morfologicamente, através da técnica de microscopia de força atômica (**AFM**), os filmes poliméricos obtidos nas diferentes condições experimentais.
- Definir as melhores condições de polimerização para que sejam obtidos filmes poliméricos adequados à aplicação em um capacitor eletroquímico e um dispositivo eletrocromico.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e solventes

Nos estudos eletroquímicos e nas preparações auxiliares foram utilizados reagentes e solventes grau P.A. (Aldrich, Merck e Vetec).

3.2 Preparações auxiliares

3.2.1 Limpeza dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos **ITO** (*Delta Technologies*, $R_s \leq 10 \Omega \text{ cm}^{-2}$) usados como eletrodos de trabalho foram imersos em uma solução 10 % de Extran alcalino (solução de limpeza biodegradável) e mantidos na solução por 30 minutos, em seguida os eletrodos foram lavados com água destilada e deixados imersos em água destilada por mais 30 minutos. Em seguida os eletrodos foram imersos em isopropanol, mantidos por mais 30 minutos no solvente e secos ao ar.

Após a secagem foi utilizado um multímetro para identificar a superfície condutora do eletrodo, que foi delimitada em uma área de $1,0 \text{ cm}^2$, usando uma fita adesiva, os **ITO** foram então devidamente armazenados em dessecador à vácuo. Após a deposição eletroquímica dos polímeros, o eletrodo modificado **ITO**-polímero foi lavado com acetonitrila (CH_3CN) para a retirada do excesso do eletrólito e de monômero/oligômero na superfície da matriz polimérica.

3.2.2 Limpeza dos eletrodos de referência e contra-eletrodo

Os eletrodos utilizados nos experimentos eletroquímicos foram limpos antes e depois da realização dos experimentos, o eletrodo de platina utilizado como contra eletrodo foi limpo com um feltro umedecido com alumina, o eletrodo de cobre utilizado como contato elétrico do eletrodo de trabalho (**ITO**) foi limpo com uma lixa d`água e o

eletrodo de Ag/Ag^+ em CH_3CN utilizado como eletrodo de referência foi lavado com água e CH_3CN .

3.2.3 Remoção do oxigênio das soluções

O oxigênio dissolvido em solução é facilmente reduzido em potenciais catódicos em um eletrodo, desta forma a presença de oxigênio interfere, muitas vezes, na determinação precisa de outras espécies nos experimentos eletroquímicos, então a remoção do oxigênio é geralmente o primeiro passo nos procedimentos eletroquímicos realizados na região catódica por desaeração da solução por vários minutos com um gás inerte. Os gases inertes utilizados são o nitrogênio e o argônio, este último tem a vantagem de ser mais pesado que o ar e não escapa facilmente da célula (BRETT e BRETT, 1993; SKOOG et al., 2002). Para eliminação do oxigênio contido nas soluções foi borbulhado argônio por cerca de 5 - 10 minutos.

3.3 Síntese e purificação dos monômeros

O monômero **BRPP** foi sintetizado utilizando o procedimento descrito por Ribeiro et al., (1999) (Fig. 14). Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados os seguintes reagentes: hidrobrometo de 3-bromopropilamina (2,53 g; 11,5 mmol), 2,5-dimetoxitetrahydrofurano (1,5 mL; 11,5 mmol) e acetato de sódio (2,0 g; 24,4 mmol), sob agitação, a uma solução de ácido acético/água destilada 1:1 (10 mL). A mistura reacional foi mantida a 90 – 100 °C durante 1,5 horas e o óleo preto resultante foi resfriado à temperatura ambiente e extraído com diclorometano (CH_2Cl_2) (4 x 10 mL). A solução foi seca com sulfato de sódio anidro, deixado por 15 minutos, filtrada e o solvente foi removido em um evaporador rotatório a uma temperatura de aproximadamente 35 °C. O acompanhamento da síntese foi realizado com o auxílio de cromatografia em camada delgada usando diclorometano como eluente, realizada no início da reação, a 100 °C e no final da reação .

A separação e/ou purificação dos produtos da síntese foram realizadas utilizando técnica de cromatografia em coluna, onde foi empregada sílica gel 60 vetec (0,04 –

0,063 mm) (230 – 400 *mesh*), como fase estacionária e uma mistura de hexano:acetato de etila (7:3) como fase móvel. O acompanhamento da coluna foi efetuado por cromatografia em camada delgada utilizando-se cromatoplaças *Baker-Flex* de 20 x 20 cm da *J. T. Baker chemical* que foram eluídas com diclorometano e reveladas com iodo.

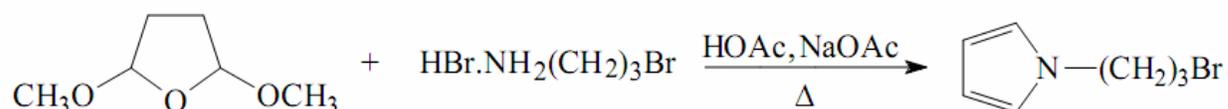


Figura 14. Reação de síntese do 1-(3-bromopropilpirrol).

O monômero **APD** (Fig. 15) foi cedido pelo Prof. Marcelo Navarro (Laboratório de Eletrossíntese Orgânica, Universidade Federal de Pernambuco) (RIBEIRO, 2009).

A escolha deste polímero está baseada no fato de que polímeros condutores contendo um grupo funcional ácido terminal ligado a uma cadeia alquílica flexível são particularmente atraentes para diversas aplicações (RONCALI et al., 1989). Estudos recentes demonstram a influência de diferentes substituintes alquílicos ligados ao nitrogênio do polipirrol sobre as propriedades do polímero e demonstram que uma cadeia alquílica de comprimento com cerca de 10 à 12 carbonos induz a formação de estruturas em camadas no polipirrol e que uma cadeia alquílica com comprimento adequado contribui para tornar o polímero mais solúvel, ampliando a possibilidade de usá-lo em aplicações tecnológicas, além de neutralizar os efeitos eletrônicos do grupo terminal em relação ao anel pirrólico, permitindo um acréscimo na conjugação do polímero e uma maior planaridade da cadeia principal (RIBEIRO et al., 2009; RONCALI et al., 1989).

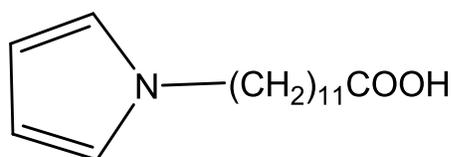


Figura 15. Estrutura do monômero ácido (12-pirrolildodecanóico).

3.4 Eletrodeposição dos polímeros

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em triplicata em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 onde a aquisição dos dados e o gerenciamento do potenciostato/galvanostato foram realizados por um microcomputador usando o software fornecido pela Autolab.

Os filmes foram obtidos através dos métodos de deposição potenciodinâmico, galvanostático e potencioestático em eletrodos transparentes de **ITO**. Inicialmente as tentativas de obtenção do polímero foram realizadas através do método de deposição potenciodinâmico, onde a faixa de potencial foi aumentado gradativamente até a obtenção do polímero. A eletrodeposição foi realizada em uma célula de um único compartimento, utilizando uma placa de platina ($1,0 \text{ cm}^2$) como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/Ag^+ em CH_3CN como eletrodo de referência. Como eletrólito suporte foi usado tetrafluoroborato de tetrabutílamônio $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4]$ em CH_3CN .

As condições de eletrodeposição de ambos os polímeros como velocidade de varredura, corrente, concentração dos monômeros e eletrólito foram otimizadas para uma melhor comparação dos filmes formados.

3.4.1 Eletrodeposição do PAPD

Para os experimentos de eletrodeposição dos filmes de **APD** em **ITO** foram preparadas soluções do monômero **APD** com concentração otimizadas de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito de suporte.

Os filmes de poli [ácido (12-pirrolildodecanóico)] (**PAPD**) foram depositados em **ITO** através dos métodos potenciodinâmico ($0,0 \leq E \leq 0,9 \text{ V}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$), potencioestático ($E_{\text{aplicado}} = 0,9 \text{ V}$ e $t = 30 \text{ s}$) e galvanostático ($j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $20 \leq t \leq 80 \text{ s}$). As condições experimentais foram variadas para obter diferentes cargas de deposição em uma escala de 20 a 80 mC cm^{-2} , produzindo assim filmes com diferentes espessuras.

3.4.2 Eletrodeposição do PBRPP

Para os experimentos de eletrodeposição dos filmes de **BRPP** foram preparadas soluções do monômero **BRPP** com concentração de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito de suporte. Os filmes de poli [1-(3-bromopropilpirrol)] (**BRPP**) foram depositado em **ITO** através dos métodos potenciodinâmico ($0,0 \leq E \leq 0,85 \text{ V}$, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$), potenciostático ($E_{\text{aplicado}} = 0,85 \text{ V}$ e $t = 30 \text{ s}$) e galvanostático ($j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $30 \leq t \leq 60 \text{ s}$). As condições experimentais foram variadas para obter diferentes cargas de deposição em uma escala de 30 a 60 mC cm^{-2} , produzindo assim filmes com diferentes espessuras.

3.5 Caracterização dos polímeros

3.5.1 Caracterização eletroquímica dos polímeros

Os filmes de **PAPD** eletrodepositados pelos métodos galvanostático, potenciodinâmico e potenciostático foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica ($-0,5 \leq E \leq 0,5 \text{ V}$; $\nu = 5, 10, 20, 35, 50, 75, 100$ e 200 mV s^{-1}) e cronopotenciometria ($j = \pm 10,0 \mu\text{A cm}^{-2}$, $E_{\text{corte}} = 0,0$ e $0,5 \text{ V}$). Como eletrólito suporte foi usado perclorato de lítio (LiClO_4) em CH_3CN .

Os filmes de **PBRPP** eletrodepositados pelos métodos galvanostático, potenciodinâmico e potenciostático foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica ($-0,5 \leq E \leq 0,5 \text{ V}$; $\nu = 5, 10, 20, 35, 50, 75, 100$ e 200 mV s^{-1}), cronoamperometria de duplo salto de potencial ($E_1 = -0,5 \text{ V}$ e $E_2 = 0,5 \text{ V}$; $t = 30 \text{ s}$), espectrovoltametria cíclica ($-0,5 \leq E \leq 0,5 \text{ V}$, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $300 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) e espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial ($E_1 = -0,5 \text{ V}$ e $E_2 = 0,5 \text{ V}$ e $t = 30 \text{ s}$). Como eletrólito suporte foi usado LiClO_4 em CH_3CN .

3.5.2 Caracterização morfológica dos polímeros

As imagens da superfície dos filmes de **PBRPP** e **PAPD** foram adquiridas em um microscópio de força atômica *Shimadzu* SPM – 9500 J3 usando uma sonda de Si_3N_4 e *cantilever Olympus* de 200 μm de comprimento, no modo contato. Para a obtenção das imagens no modo contato foi utilizada uma frequência de ressonância de 24 kHz e constante elástica de $0,15 \text{ N m}^{-1}$.

3.5.3 Caracterização espectroeletroquímica do PBRPP

Os espectros na região UV/visível foram registrados em um espectrofotômetro *Shimadzu Multispec* 1501 com **arranjo de diodos** onde a cela eletroquímica utilizada nos experimentos espectroeletroquímicos foi montada usando uma cubeta de vidro óptico com secção de 1,0 x 3,0 cm com uma tampa de teflon. A figura 16 mostra a montagem da cela eletroquímica. O eletrodo de trabalho (**ITO**) foi colocado no caminho óptico do espectrofotômetro, o contra-eletrodo (fio de platina) foi colocado paralelo e a uma distância fixa do eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência foi fixado fora do caminho do feixe de luz do espectrofotômetro.

Os experimentos de espectroeletroquímica do polímero **PBRPP** depositado em **ITO** foram realizados em uma solução de LiClO_4 em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Os espectros foram adquiridos pela variação do comprimento de onda na faixa de 300 - 800 nm. Nestes experimentos foram realizadas voltametrias cíclicas e cronoamperometrias de duplo salto de potencial, juntamente com a aquisição de espectros na região UV/visível, com o objetivo de acompanhar as modificações cromáticas do filme de acordo com a variação do potencial aplicado. Nos experimentos o espectrofotômetro foi ajustado para registrar a variação de absorbância em intervalos de tempo de 5 s para a obtenção de espectros nos estados reduzido e oxidado dos polímeros, e durante estes experimentos o **ITO** foi utilizado como branco.

3.5.4 Análise do filme de PAPP por espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker IFS66. Os espectros de transmissão no infravermelho do monômero **APD** foi obtido em pastilha de KBr e do filme de **PAPP** depositado sobre **ITO** usando $(C_4H_9)_4NBF_4$ como eletrólito.

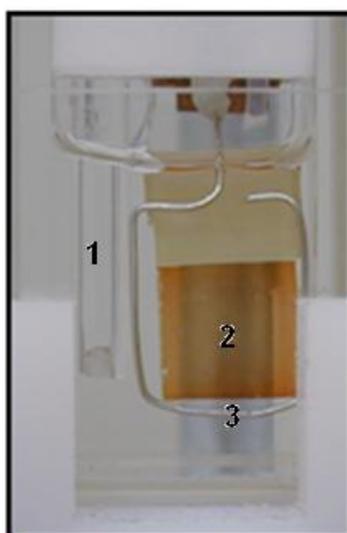


Figura 16. Foto da montagem da cela eletroquímica para os experimentos de espectroeletrólise: eletrodo de referência (1), eletrodo de trabalho (2) e contra-eletrodo (3).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Eletrodeposição dos polímeros

Os monômeros: **APD** e **BRPP** foram eletrodepositados através de métodos eletroquímicos potenciodinâmico, potenciostático e galvanostático formando os polímeros poli [ácido (12-pirrolildodecanóico)] e poli [1-(3-bromopropilpirrol)].

4.1.1 Eletrodeposição do PAPD

Os experimentos de eletrodeposição do **APD** pelo método potenciodinâmico foram realizados usando $E_1 = 0,0$ e $E_2 = 0,9$ V em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), com velocidade de 20 mV s^{-1} . Durante o experimento de deposição potenciodinâmica a formação dos filmes de **PAPD** sobre a superfície do **ITO** foi evidenciada pela presença do *loop* de nucleação do polímero (Fig. 17) (HEINZE et al., 2007).

Os voltamogramas cíclicos do **PAPD** evidenciam a oxidação do monômero em potencial de $0,9$ V com a subsequente formação do polímero. O aumento súbito da corrente neste potencial é indicativo do processo de polimerização, visto que, como ilustrado no mecanismo de polimerização do pirrol, há formação do cátion radical que prontamente acopla com outro cátion radical formando um dímero. Como o potencial de oxidação do dímero é menor que o potencial de oxidação do monômero, há formação de trímero e assim sucessivamente (mecanismo ECE) neste mesmo potencial, sendo assim a corrente neste potencial aumenta abruptamente. Quando o potencial começa a decrescer ainda há polimerização e a corrente permanece elevada ocorrendo o *loop* de nucleação. No segundo ciclo e também nos subsequentes o potencial de oxidação é menor em virtude de já haver um filme eletroativo de **PAPD**.

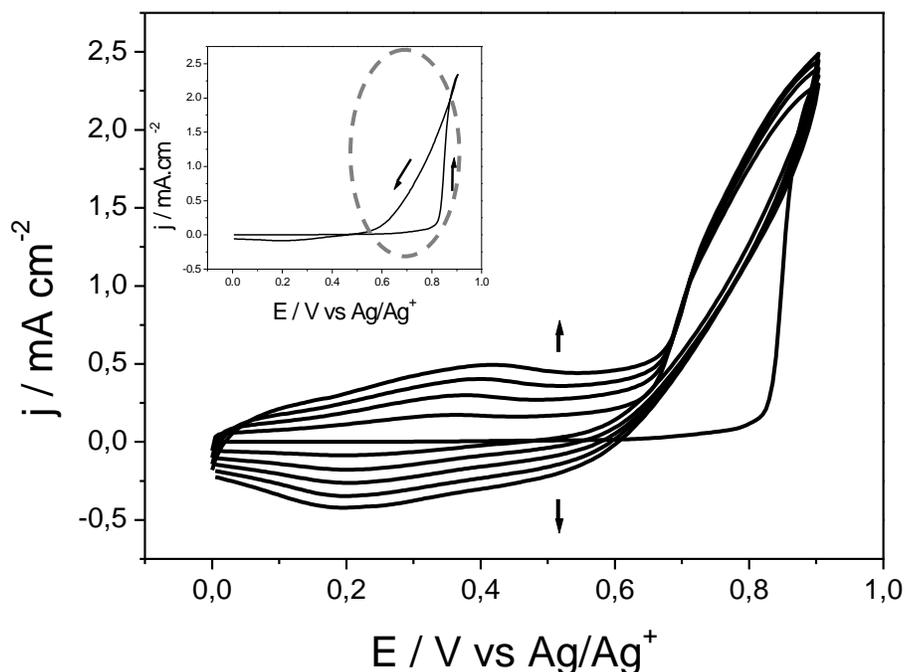


Figura 17. Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição potenciodinâmica dos filmes de **PAPD** sobre **ITO** em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ molL}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: *loop* de nucleação.

A figura 18 mostra o cronoamperograma obtido durante a deposição potencioestática dos filmes de **PAPD** aplicando um potencial de 0,9 V e tempo de aplicação de 30 s. Os resultados obtidos nos experimentos de cronoamperometria fornecem indícios do valor de densidade de corrente a ser aplicado nos experimentos de deposição galvanostática. É possível observar que, em todos os casos, o valor limite alcançado pela corrente é de aproximadamente $2,25 \text{ mA cm}^{-2}$, portanto, a densidade de corrente a ser utilizada nos experimentos de deposição do **PAPD** pelo método galvanostático deverá ser igual ou inferior a este valor. Acima disto, corre-se o risco de causar sobreoxidação do filme. No cronoamperograma da figura 18 observa-se que ocorre inicialmente uma diminuição do valor da corrente e em seguida ocorre o aumento, esta diminuição inicial está relacionada com a polarização do eletrodo.

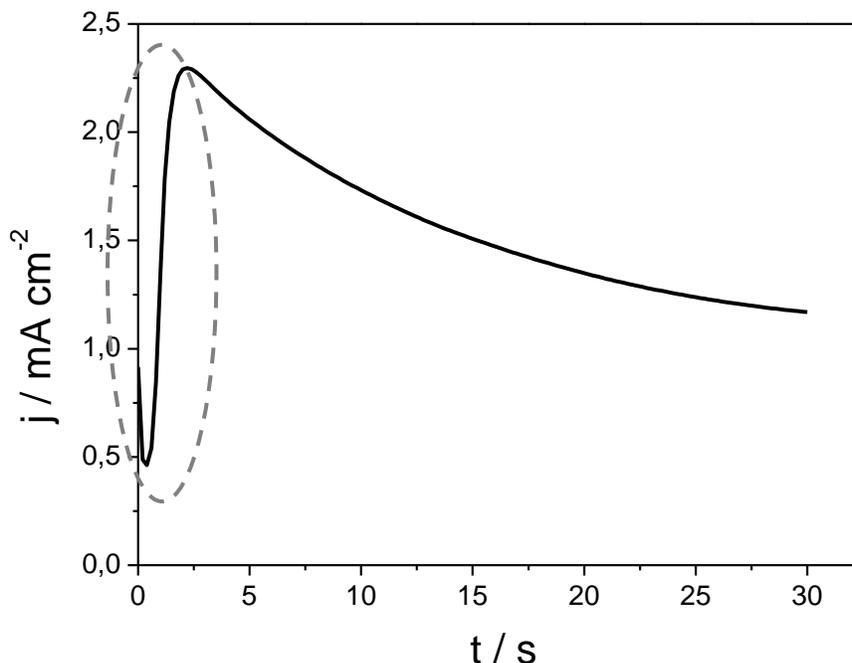


Figura 18. Cronoamperograma obtido durante a deposição potencioestática do **PAPP** sobre **ITO** em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $E = 0,9 \text{ V}$ e tempo de aplicação de 30 s. No detalhe: *loop* de nucleação.

Usando o método de deposição galvanostática, os filmes de **PAPP** foram obtidos com aplicação de densidade de corrente constante de 1,0 mA, controlando-se o tempo de polimerização para obter filmes com diferentes densidades de cargas de deposição (**Qdep**) na faixa de 30 a 60 mC cm^{-2} , obtendo-se assim filmes com diferentes espessuras. A figura 19 mostra a curva obtida durante a deposição galvanostática do filme de **PAPP** com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} .

Durante o seu processo inicial de polimerização observa-se um aumento no valor do potencial até 0,975 V, devido à formação do cátion radical. Esse potencial inicial maior é necessário para que ocorra a oxidação dos monômeros do **APD**. Em seguida, a curva tende rapidamente a estabilizar em uma faixa média de potencial de 0,725 V, ou seja, o potencial necessário para o crescimento da cadeia polimérica (acoplamento dos dímeros, trímeros, etc.).

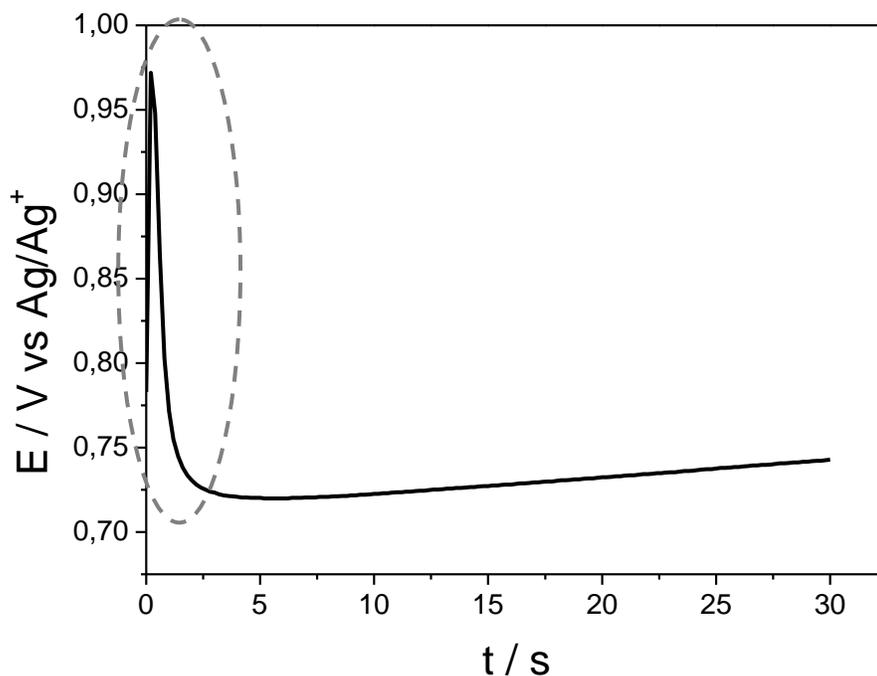


Figura 19. Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do **PAPP** sobre **ITO** em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ com $Q_{dep} = 30 \text{ mC cm}^{-2}$. No detalhe: *loop* de nucleação.

4.1.2 Eletrodeposição do **PBRPP**

Os experimentos de eletrodeposição do **PBRPP** pelo método potenciodinâmico foram realizados usando $E_1 = 0,0$ e $E_2 = 0,85 \text{ V}$ em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), com velocidade de 20 mV s^{-1} . A formação dos filmes de **PBRPP** sobre a superfície do eletrodo **ITO** foi evidenciada pela presença do *loop* de nucleação do polímero (Fig. 20 - *insert*) (HEINZE et al., 2007). Os voltamogramas cíclicos do **PBRPP** (Fig. 20) evidenciam a formação do polímero, com potencial de oxidação em $0,85 \text{ V}$. Os filmes de **PBRPP** também foram depositados através dos métodos potencioestático e galvanostático com carga de deposição variando entre 20 e 60 mC cm^{-2} .

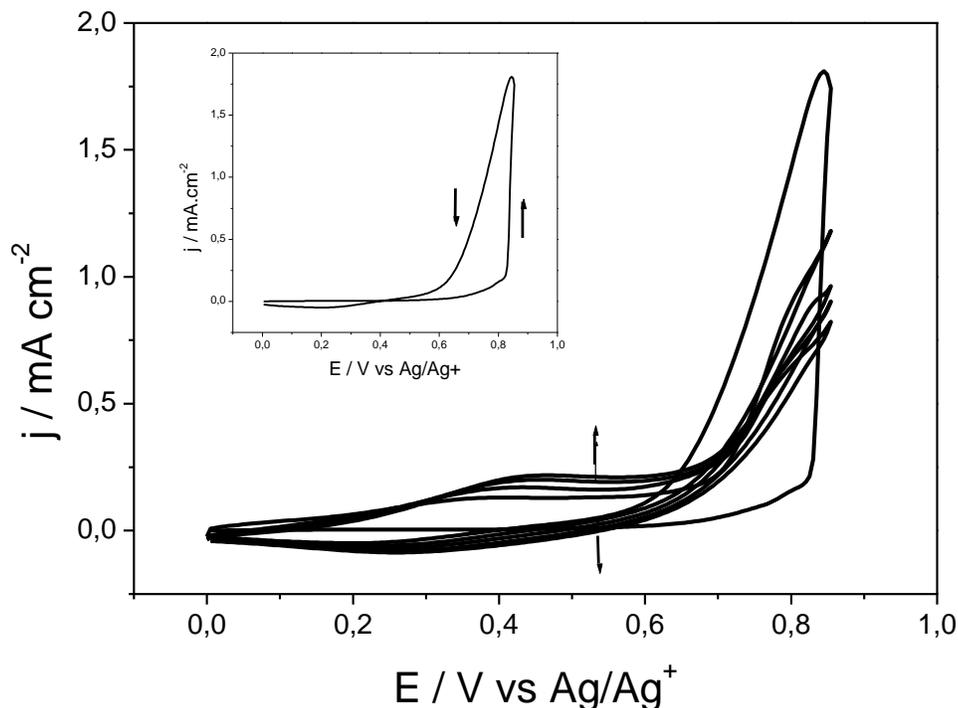


Figura 20. Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição potenciodinâmica dos filmes de **PBRPP** sobre **ITO** em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: *loop* de nucleação.

A tabela 2 apresenta uma síntese dos valores de potencial de oxidação e densidade de corrente máxima (**j_{max}**) obtidos para os monômeros durante o processo de deposição. Podemos comparar o potencial de oxidação obtido para o **APD** e **BRPP** com o potencial de oxidação do pirrol (0,8 V) (SKOTHEIM, 1986) e verificar que ocorre um deslocamento anódico no potencial de oxidação para o **APD** (em torno de 100 – 175 mV) e para o **BRPP** (em torno de 50 a 165 mV). Este aumento no valor do potencial de oxidação dos monômeros **APD** e **BRPP**, quando comparado ao pirrol, pode ser explicado devido ao fato de que o átomo de bromo e o grupo ácido carboxílico serem volumosos e provocarem um impedimento estérico o que dificulta a aproximação dos anéis do polipirrol nas posições em que ocorre a polimerização (posições 2 e 5).

Tabela 2. Potencial e corrente do **APD** e **BRPP** obtidos durante a deposição.

	PAPD		PBRPP	
	E oxidação	<i>j</i> máx	E oxidação	<i>j</i> máx
Potenciodinâmico	0,900 V	2,40 mA cm ²	0,850 V	1,75 mA cm ²
Potenciostática	0,900 V	2,25 mA cm ²	0,850 V	1,90 mA cm ²
Galvanostático	0,975 V*	1,00 mA cm ²	0,965 V*	1,00 mA cm ²

* Potencial inicial para a oxidação do monômero.

4.2 Caracterização eletroquímica dos polímeros

Ambos os polímeros foram inicialmente estudados por voltametria cíclica e a partir dos resultados obtidos com esta técnica, como mudança de coloração ao aplicar o potencial e feição dos voltamogramas, os polímeros são então direcionados aos estudos das técnicas para caracterização dos polímeros.

Os filmes de **PAPD** foram caracterizados através das técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronopotenciometria, pois apresentou um voltamograma com característica de material capacitivo e os filmes de **PBRPP** foram caracterizados através das técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, cronoamperometria de duplo salto de potencial e espectrovoltametria cíclica e espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial, pois este polímero durante a voltametria cíclica apresentou mudança significativa de coloração demonstrando propriedades electrocrômicas.

A natureza do eletrólito utilizado durante a eletropolimerização e caracterização pode influenciar as propriedades eletroquímicas, elétricas e morfológicas do polímero resultante (RIBEIRO, 2005). MARK (1985) mostrou alguns valores de condutividade de filmes de polipirrol eletropolimerizado com diferentes eletrólitos, com o uso do eletrólito de LiClO₄, que apresentou condutividade elétrica da ordem de 200 – 400 S cm⁻¹, enquanto que usando o (C₄H₉)₄NBF₄) como eletrólito foi encontrado para o polipirrol uma condutividade de 100 S cm⁻¹. RIBEIRO (2008) demonstrou as diferenças das propriedades morfológicas utilizando o poli[(R)-(-)-3-(1-pirrolil)propil-N-(3,5-dinitrobenzoi)-α-fenilglicinato] usando os dois eletrólitos para deposição e foi

constatado que a presença de $(C_4H_9)_4NBF_4$ e subsequente caracterização com $LiClO_4$ fornece as melhores condições para carregamento capacitivo do filme polimérico. Isto pode ser explicada pela diferença de volume dos dois eletrólitos incorporados na matriz polimérica durante a eletropolimerização, onde $[(C_4H_9)_4NBF_4] > LiClO_4$. A movimentação do ânion dentro da estrutura polimérica está diretamente relacionada às propriedades do polímero. O tamanho do ânion que está sendo utilizado tem uma grande influência na sua velocidade de difusão dentro da estrutura (RIOS, 2007).

4.2.1 Voltametria cíclica do PAPD e do PBRPP

Após a eletrodeposição dos filmes de **PAPD** e **PBRPP** foram realizadas medidas de voltametria cíclica desses filmes usando como eletrólito $LiClO_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) variando o potencial de $-0,5$ à $0,5 \text{ V}$ e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Os voltamogramas obtidos são para o primeiro ciclo de varredura do **PAPD** e **PBRPP** são apresentados na figura 21. O voltamograma cíclico do filme de **PAPD** depositado pelo método galvanostático com **Qdep** de 60 mC cm^{-2} mostra um único par redox, com potencial de pico anódico (**Epa**) em $0,33 \pm 0,02 \text{ V}$ e potencial de pico catódico (**Epc**) em $0,22 \pm 0,02 \text{ V}$, atribuído ao processo de dopagem/desdopagem.

O voltamograma cíclico do filme de **PBRPP** depositado pelo método galvanostático com **Qdep** de 60 mC cm^{-2} (Fig. 21) mostra um único par redox, com **Epa** em $0,58 \pm 0,02 \text{ V}$ e **Epc** em $0,26 \pm 0,02 \text{ V}$ atribuído ao processo de dopagem/desdopagem.

Os valores da diferença entre **Epa** e **Epc** (ΔE_p) comumente observados para polímeros condutores são entre $0,15$ e $0,20 \text{ V}$, sendo atribuído aos processos de reorganização estrutural dentro do filme (RIBEIRO et al., 2006). Os valores de ΔE_p para o **PAPD** e **PBRPP** são apresentados na tabela 3.

A comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos para cada um dos filmes poliméricos mostra que o **PAPD** apresentou menor potencial de oxidação em relação ao **PBRPP**. Este comportamento apresentado pelos dois polímeros indica a influência de efeitos estéricos e eletrônicos do substituinte nas propriedades dos polímeros investigados, oriundo da variação no tamanho da cadeia alquílica e do tipo de

substituinte e efeitos relacionados as conformações das cadeias poliméricas devido a existência dos grupos funcionais.

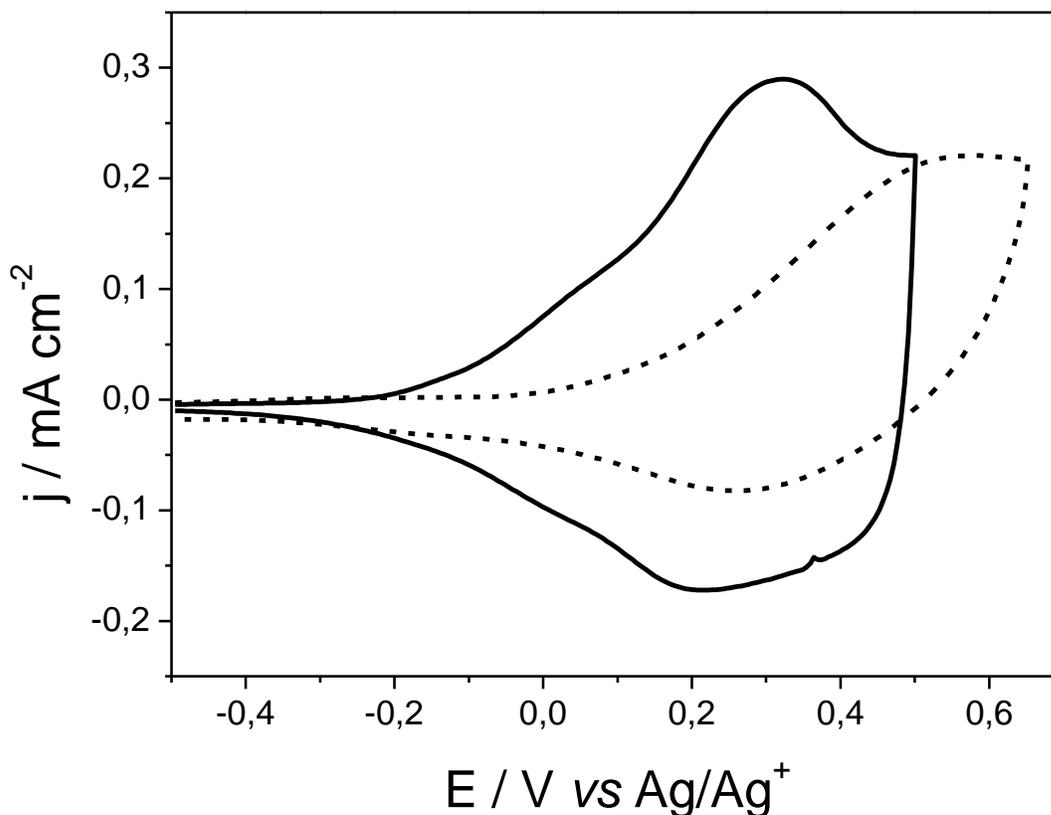


Figura 21. Voltamogramas cíclicos dos filmes de — **PAPD** e --- **PBRPP**, depositados com $Q_{\text{dep}} = 60 \text{ mC cm}^{-2}$ em solução de LiClO_4 em CH_3CN com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

O efeito do substituinte pode ser discutido em termos de interações estéricas considerando-se que, em geral, quanto maior o substituinte, maior será a distorção da cadeia, ou seja, menor será a planaridade e devido a isso menos condutor será o polímero. Ou ainda em relação ao caráter eletrofílico do substituinte, que dificulta a oxidação do polímero, deslocando o potencial redox para valores mais anódicos. Desta forma a introdução de um grupo eletrofílico como o bromo ligado a uma cadeia alquílica que por sua vez está ligado ao nitrogênio do anel pirrólico induz um aumento no

potencial de oxidação devido ao efeito de retirada de elétrons provocado pelo átomo de bromo (SHANG et al., 2009).

Tabela 3. Potenciais de pico anódico (**E_{pa}**) e catódico (**E_{pc}**) dos filmes de **PAPD** e **PBRPP**.

Polímero	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	ΔE _p (V)
PAPD	0,33	0,22	0,11
PBRPP	0,58	0,26	0,32

No caso do **PAPD** podemos observar que este possui uma cadeia alquílica com 12 átomos de carbonos que neutraliza os efeitos eletrônicos do grupo terminal em relação ao anel. Devido a esta característica o **PAPD** possui uma maior organização estrutural, já que o grupo substituinte mantém distante do anel pirrólico, desta forma é mais fácil a retirada de elétrons do **PAPD** do que do **PBRPP**.

A feição dos voltamogramas cíclicos de **PAPD** e **PBRPP** mostra que o voltamograma cíclico do filme de **PAPD** apresenta uma maior característica de material capacitivo. Devido a estas características os filmes de **PAPD** foram escolhidos para serem estudados com o propósito de sua aplicação em um dispositivo capacitivo. Durante o processo de caracterização eletroquímica por voltametria cíclica do **PBRPP** foi observada variação significativa na cor do filme que estava sendo caracterizados, desta forma os filmes de **PBRPP** foram escolhidos para serem estudados com o propósito de sua aplicação em um dispositivo eletrocromico.

4.2.1.1 Estudo do comportamento dos filmes de **PAPD** e **PBRPP** através da variação da velocidade de varredura

O estudo do comportamento voltamétrico dos filmes obtidos em função da variação da velocidade de varredura permite determinar, entre outros parâmetros o coeficiente de difusão aparente através de aproximações matemáticas.

No caso de um material polimérico depositado sobre um substrato condutor, são consideradas duas interfaces distintas: a interface eletrodo/polímero, onde ocorre a

transferência eletrônica, e a interface polímero/eletrólito, onde ocorre o transporte de massa. O transporte de massa consiste na inserção ou expulsão dos contra-íons no material eletroativo fazendo a compensação da carga, ou ainda um terceiro processo que ocorre no filme polimérico, que consiste na difusão dos contra-íons no seio do próprio polímero. O transporte de carga em polímeros condutores está diretamente relacionado à condutividade destes materiais, por isso a importância de se conhecer detalhadamente tais fenômenos que obviamente estarão ligados às suas aplicações. A condutividade depende, portanto do tipo e do número desses transportadores de carga (GIROTTI e DE PAOLI, 1999).

Para análise dos parâmetros eletroquímicos de polímeros condutores utiliza-se, de um modo geral, a aproximação dos modelos matemáticos usados para descrever o comportamento de espécies eletroativas dissolvidas em uma solução (BARD E FAULKNER, 1980).

Em uma voltametria cíclica, onde a cinética da reação é controlada pela difusão de espécies do seio da solução para a superfície do eletrodo, o modo de transporte é chamado de difusão semi-infinita e a corrente de pico (I_p) é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura, de acordo com a equação de Randles-Sevcik (Equação 3) (RIBEIRO, 2005; VIEIL, 1991).

Quando a distância a ser percorrida pelas espécies eletroativas é muito pequena, o transporte de massa pode ser considerado desprezível, sendo caracterizado como uma reação superficial com difusão apenas no filme depositado na superfície do eletrodo. Este modo de transporte é chamado difusão em camada fina e a corrente de pico é proporcional à velocidade de varredura (RIBEIRO, 2005; RUSLING, 1994) (Equação 4).

A multiplicação das equações 3 e 4 por $v^{-1/2}$ e a construção de um gráfico deste produto em função de $v^{1/2}$, torna possível distinguir o modo de transporte em uma determinada reação redox. Se a cinética do processo redox for controlada por difusão semi-infinita, $I_p.v^{-1/2}$ será uma constante, Por outro lado, se o modo de transporte for difusão em camada fina, o produto $I_p.v^{-1/2}$ aumentará linearmente com o valor de $v^{1/2}$. Os polímeros condutores podem apresentar uma situação intermediária entre os dois

modos de transporte, e isto pode ser observado através de um gráfico de $I_p \cdot v^{-1/2}$ vs. $v^{1/2}$, que mostra duas regiões definidas com inclinações diferentes. Com isso, pode-se estimar a velocidade de transição entre os dois processos e o coeficiente de difusão das espécies iônicas no filme polimérico (RIBEIRO, 2005; DAVID e GOSSER, 1993).

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} c_{ox} * D^{1/2} A v^{1/2} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo: I_p = densidade de corrente de pico ($A \text{ cm}^{-2}$), n = número de elétrons envolvidos, C_{ox} = concentração das espécies em solução (mol cm^{-3}), D = coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e v = velocidade de varredura ($V \text{ s}^{-1}$)

$$I_p = \left[\frac{(nF)^2 C_{ox} v l A}{4 RT} \right] \quad \text{Equação 4}$$

Sendo: I_p = densidade de corrente de pico ($A \text{ cm}^{-2}$), n = número de elétrons envolvidos, C_{ox} = concentração das espécies em solução (mol cm^{-3}), v = velocidade de varredura ($V \text{ s}^{-1}$) e l é a espessura do filme aderido à superfície do eletrodo de trabalho.

Para caracterizar o modo de transporte de massa dos filmes de **PAPD** e **PBRPP** e para calcular o coeficiente de difusão dos ânions estudados no polímero, foram registrados voltamogramas cíclicos em diversas velocidades de varredura ($v = 5, 10, 20, 35, 50, 75, 100$ e 200 mV s^{-1}) de filmes depositados pelo método galvanostático $Q_{dep} = 60 \text{ mC cm}^{-2}$. Na análise de um voltamograma cíclico, os parâmetros eletroquímicos importantes utilizados na caracterização de um sistema são o pico anódico (**Epa**), o potencial de pico catódico (**Epc**), a corrente de pico anódica (**Ipa**) e corrente de pico catódica (**Ipc**).

Os valores de **Epa**, **Epc**, **Ipa** e **Ipc** para os polímeros foram obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos registrados nas diferentes velocidades de varredura (Fig. 22). A figura 22A mostra os voltamogramas cíclicos para o **PAPD** em diferentes velocidades

de varredura ($v = 5, 10, 20, 35, 50, 75$ e 100 mV s^{-1}) e a figura 22B mostra os voltamogramas cíclicos para o **PBRPP** em diferentes velocidades de varredura ($v = 20, 35, 50, 75$ e 100 mV s^{-1}) onde podemos observar que ambos os polímeros apresentam comportamento similar com aumento de I_p em função do aumento da velocidade de varredura.

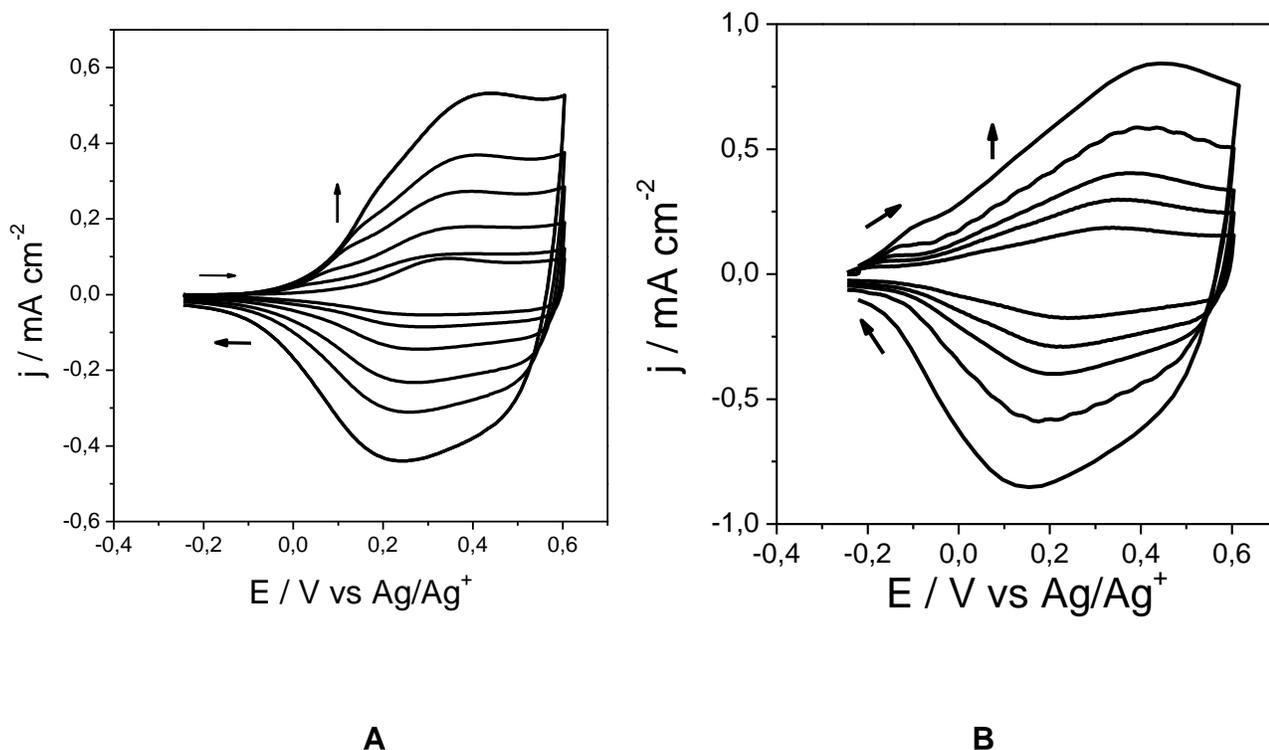


Figura 22. Voltametria cíclica do **PAPP** (A) e **PBPP** (B) depositados pelo método galvanostático com $Q_{\text{dep}} = 60 \text{ mC cm}^{-2}$ em diferentes velocidades de varredura.

A dependência do potencial e da corrente com a variação da velocidade de varredura permite a obtenção de informações importantes como reversibilidade e irreversibilidade do processo, presença de reações químicas acopladas, adsorção e fenômenos catalíticos. Um processo eletroquímico pode ser reversível, irreversível, ou ainda 'quase-reversível'. A tabela 4 apresenta as condições necessárias à caracterização dos processos eletroquímicos (BRETT E BRETT, 1993).

As ondas do **PAPD** (Fig. 22A) e **PBPP** (Fig. 22B) mostraram características de comportamento quase-reversível, conforme evidenciado pelos valores de I_{pa}/I_{pc} próximos a 1,0. Em baixas velocidades de varredura, os valores de ΔE_p podem ser considerados relativamente próximos ao esperado ($59/n$ mV). Os parâmetros voltamétricos como **E_{pa}**, **E_{pc}**, **I_{pa}** e **I_{pc}** obtidos para a **PAPD** e **PBPP** são apresentados na tabela 5 e 6, respectivamente.

Tabela 4. Testes diagnósticos em voltametria cíclica para processos reversíveis e irreversíveis e quase-reversíveis.

Processos Reversíveis	Processos Irreversíveis	Processos Quase-reversíveis
$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ $\Delta E_p = 59/n$ mV	Ausência do pico reverso	$\Delta E_p > 59/n$ mV e aumenta com o aumento de v
$ I_{pa}/I_{pc} = 1$	E_{pc} desloca $-30/\alpha n$ mV por década de aumento de v	$ I_{pa}/I_{pc} = 1$ se $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$
$I_p \propto v^{1/2}$	$I_p \propto v^{1/2}$	I_p aumenta com $v^{1/2}$, mas não é proporcional

A reversibilidade do sistema foi verificada através dos gráficos de corrente de pico anódico em função da velocidade de varredura. A figura 23, 24 e 25 apresenta os gráficos de **I_{pa}** em função da velocidade de varredura para os polímeros **PAPD** e **PBRPP**. Os valores de **I_{pc}** apresentam comportamento semelhante ao **I_{pc}**, desta forma para uma melhor visualização foram construídos apenas gráficos de **I_{pa}** em função da velocidade de varredura.

Tabela 5. Parâmetros voltamétricos do **PAPD**.

v ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE_p (mV)	i_{pc} (mA)	i_{pa} (mA)	$ i_{pa}/i_{pc} $
5	0,310	0,248	61,9	- 0,058	0,067	1,153
10	0,335	0,230	105,4	- 0,203	0,202	0,992
20	0,341	0,235	105,9	- 0,184	0,177	0,964
35	0,351	0,220	131,3	- 0,308	0,273	0,885
50	0,377	0,210	168,0	- 0,425	0,371	0,872
75	0,420	0,18	243,1	- 0,607	0,555	0,913
100	0,428	0,148	281,1	- 0,988	0,611	0,620
200	0,483	0,060	423,1	- 1,653	1,087	0,657

Tabela 6. Parâmetros voltamétricos do **PBRPP**.

v ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE_p (mV)	i_{pc} (mA)	i_{pa} (mA)	$ i_{pa}/i_{pc} $
5	0,341	0,298	42,5	- 0,060	0,051	0,848
10	0,337	0,277	60,3	- 0,094	0,093	0,989
20	0,360	0,267	92,8	- 0,153	0,167	1,095
35	0,370	0,273	96,7	- 0,243	0,259	1,064
50	0,407	0,256	151	- 0,338	0,338	0,999
75	0,399	0,258	141,7	- 0,471	0,485	1,028
100	0,455	0,205	249,7	- 0,607	0,624	1,028
200	0,527	0,158	369,4	- 0,953	1,241	1,301

A figura 23 mostra a dependência da i_{pa} com a $v^{1/2}$ para o **PAPD** e **PBRPP**. A partir da figura 23 é possível observar que ambos os polímeros apresentaram comportamento similar e uma variação não linear de i_{pa} com a $v^{1/2}$, indicando que a transferência eletrônica não é regida pela equação de Randles-Sevcik.

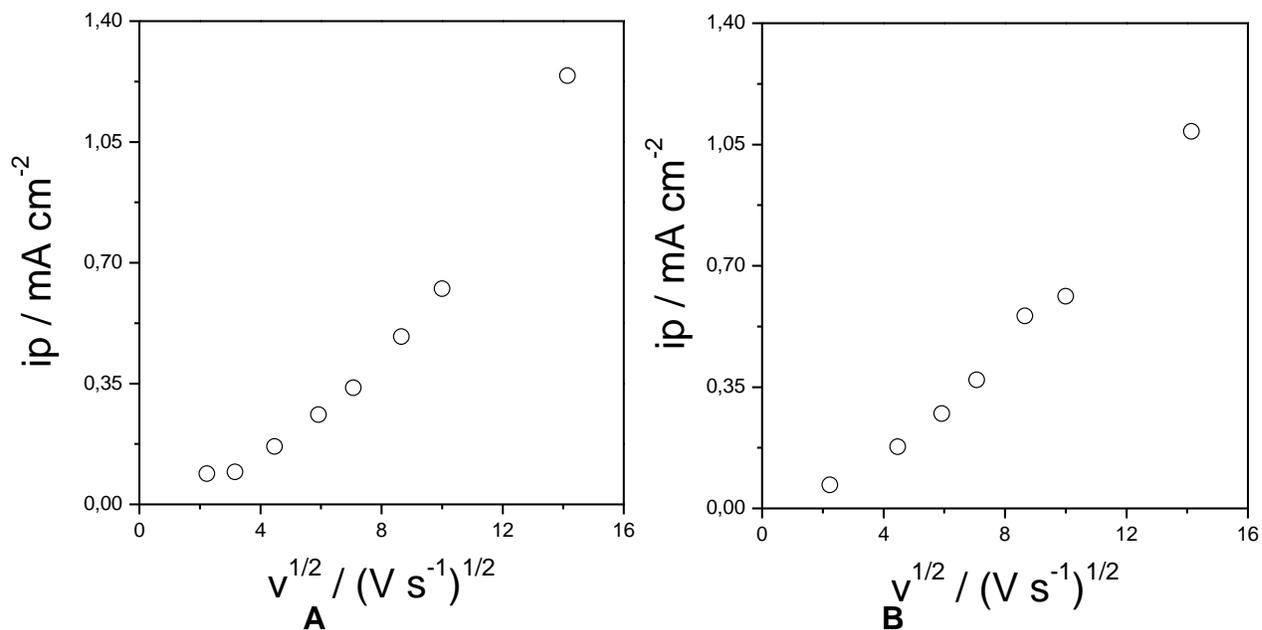


Figura 23. Dependência de i_{pa} versus $v^{1/2}$ para o **PAPD** (A) e **PBRPP** (B).

A figura 24 mostra a dependência da corrente de pico anódico com a velocidade de varredura para o **PAPD** e **PBRPP**. A partir da figura 24 é possível observar que ambos o **PAPD** apresentaram comportamento linear em toda a faixa de velocidade estudada e o **PBRPP** apresenta um comportamento linear apenas em baixas velocidades.

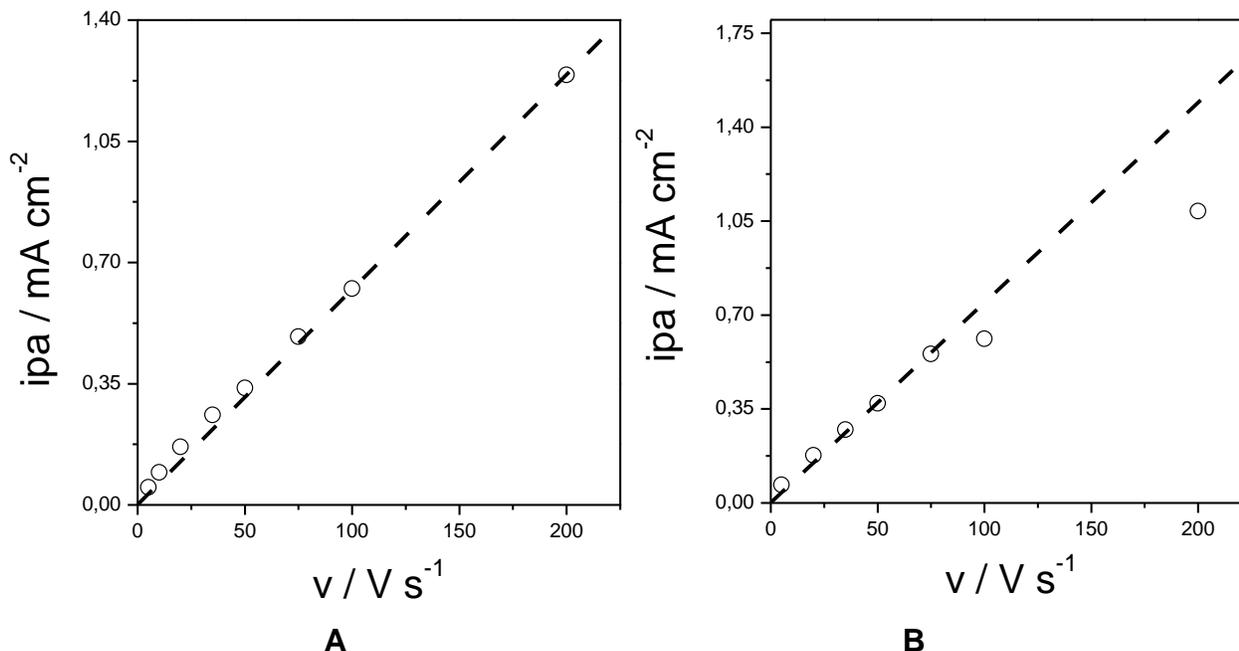


Figura 24. Dependência de **ipa** versus **v** para o **PAPD** (A) e **PBRPP** (B).

Como observado nos gráficos de $ipa/v^{1/2}$ versus $v^{1/2}$ (Fig. 25) nesta faixa de velocidade investigada (5 à 200 $mV s^{-1}$) não foi possível observar a velocidade de transição, provavelmente este valor da velocidade encontra-se acima de 200 $mV s^{-1}$ não sendo possível o cálculo do coeficiente de difusão através desse método, sendo necessário realizar experimentos na faixa intermediária entre 100 e 200 $mV s^{-1}$ e estender até valores de v acima de 200 $mV s^{-1}$ para uma melhor análise destes resultados.

Além da voltametria cíclica podem ser usadas outras técnicas para obtenção de informações do movimento dos íons através dos filmes poliméricos, dentre as técnicas utilizadas para o estudo do fenômeno de transporte de massa, as mais usadas são as técnicas como a cronopotenciometria, microbalança de cristal de quartzo e espectroscopia de impedância eletroquímica (MATENCIO et al., 1995; GIROTTO e DE PAOLI, 1999; PERNAUT e MATENCIO, 1999).

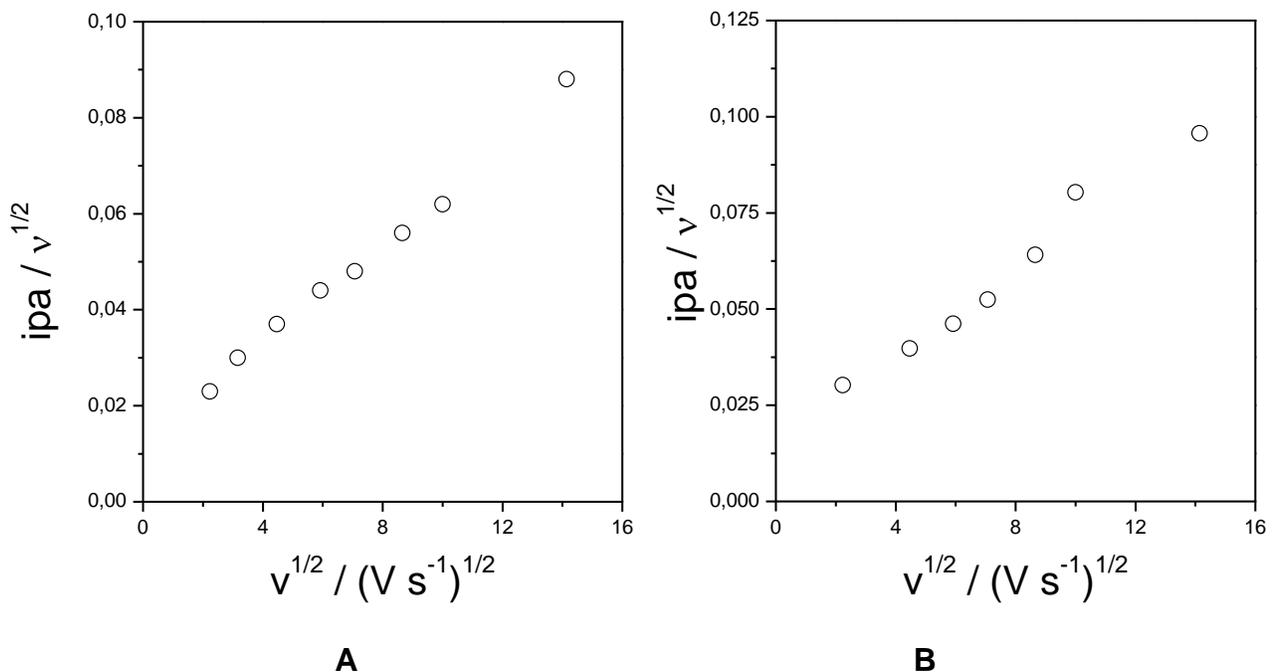


Figura 25. Dependência de $ipa/v^{1/2}$ versus $v^{1/2}$ para o **PAPP** (A) e **PBRPP** (B).

4.2.2 Cronopotenciometria dos filmes de PAPP

Foram usados testes de carga e descarga para caracterizar o comportamento capacitivo dos filmes de **PAPP**. A partir dos resultados obtidos nos experimentos de cronopotenciometria, foi possível determinar os valores dos tempos de carga e descarga dos filmes estudados e estes valores foram usados para calcular a capacitância específica (**Cesp**) dos filmes. A figura 26 mostra os parâmetros de carga e descarga do filme de **PAPP** com **Qdep** de 30 mC cm^{-2} eletrodepositado usando o eletrólito $(C_4H_9)_4NBF_4$ e caracterizado em $LiClO_4$. O potencial de corte foi de 0,0 V e 0,5 V, com uma densidade de corrente de $10 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Os dados obtidos a partir da figura 26 fornecem o tempo de carga e descarga em cada ciclo, onde:

T_1 = tempo de carga do 1° ciclo

$T_2 - T_1$ = tempo de descarga do 1° ciclo

$T_4 - T_5$ = tempo de carga do 5° ciclo

$T_5 - T_4$ = tempo de descarga do 5° ciclo

Os valores de tempo de carga e descarga também permitiram calcular o valor da capacitância específica obtida de acordo com a equação 5:

$$C_{\text{esp}} = \frac{I \times t}{\Delta V \times m} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo a, **C_{esp}**: capacitância específica (F g⁻¹), I: corrente capacitiva de carga (A), t: tempo de carga e descarga referente a cada ciclo (s), ΔV: variação de potencial (V), m: massa do polímero (g).

A massa do polímero (Γ) foi calculada a partir da carga de deposição de acordo com a equação 6.

$$\Gamma = \frac{MM \times Q}{F \times e} \quad \text{Equação 6}$$

Sendo a, MM: massa molecular do polímero (g mol⁻¹), Q: carga de deposição (mC cm⁻²), F: constante de Faraday (C mol⁻¹), e: número de elétrons.

A eficiência coulômbica (**EC**) foi calculada com a mesma corrente usada na carga e descarga através da equação 7.

$$EC = \frac{T_{\text{desc}}}{T_{\text{carga}}} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

Sendo a, **EC**: eficiência coulômbica (%), **T_{desc}**: tempo de descarga (s) e **T_{carga}**: tempo de carga (s).

Com os resultados obtidos a partir dos cálculos das equações descritas foi possível construir tabelas com os valores de tempo de carga/descarga, capacitância

específica e eficiência coulômbica para os filmes estudados de **PAPD** com **Qdep** de 30 mC cm^{-2} (Tabela 7), 45 mC cm^{-2} (Tabela 8), 60 mC cm^{-2} (Tabela 9).

A partir dos valores das tabelas 7, 8 e 9 foi construído um gráfico de capacitância específica *versus* número de ciclos (Fig. 27). Pelas tabelas e gráfico foi possível observar que a **Cesp** de carga e descarga foi maior nos primeiros ciclos e o filme com **Qdep** de 60 mC cm^{-2} foi o que apresentou maior **Cesp**. Isto se deve a um maior espaçamento entre as cadeias poliméricas ocasionado pelo volume do $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$, o que facilita a entrada/saída dos íons Li^+ . Com a ciclagem, ocorre um “aprisionamento” dos ânions comprometendo os processos de carga/descarga (RIBEIRO e col, 2005).

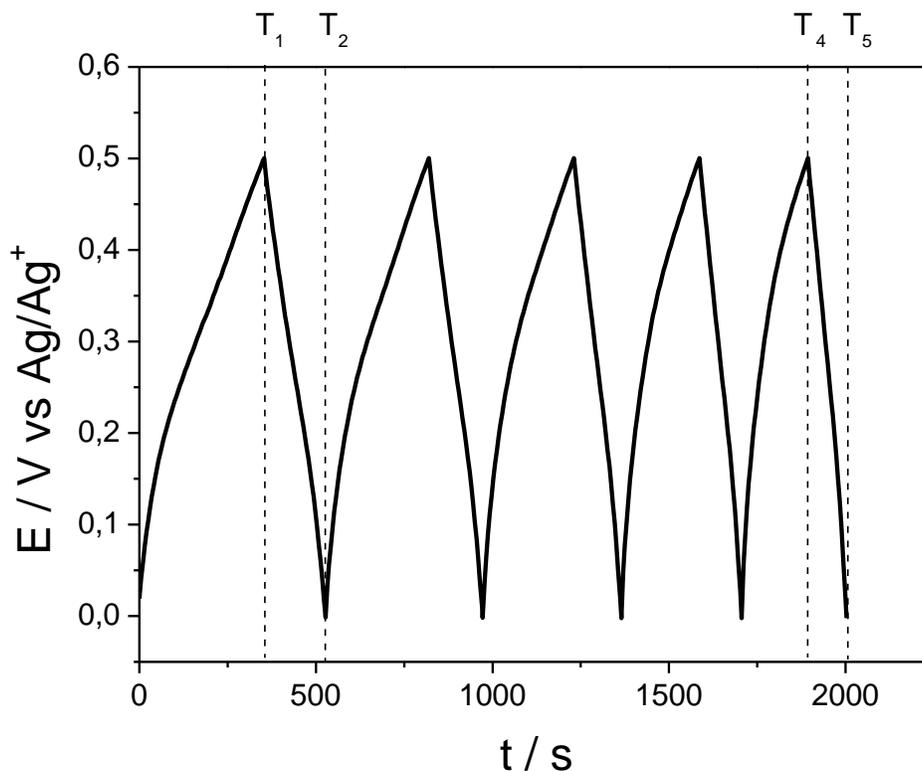


Figura 26. Cronopotenciometria do filme de **PAPD** com **Qdep** de 30 mC cm^{-2} , caracterizado usando LiClO_4 e $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Tabela 7. Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de **PAPD** obtidos através do método de cronopotenciometria com **Qdep** de 30 mC cm⁻².

Ciclos	t _{carga} (s)	t _{desc} (s)	C _{esp. carga} (F g ⁻¹)	C _{esp. desc} (F g ⁻¹)	EC (%)
1	679,3	96,6	219,5	31,2	14,2
2	112,4	62,7	36,3	20,3	55,8
3	96,7	55	31,2	17,8	56,8
4	80	49,7	25,8	16,1	62,1
50	20,1	17,4	6,5	5,6	86,6

Tabela 8. Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de **PAPD** obtidos através do método de cronopotenciometria com **Qdep** = 45 mC cm⁻².

Ciclos	t _{carga} (s)	t _{desc} (s)	C _{esp. carga} (F g ⁻¹)	C _{esp. desc} (F g ⁻¹)	EC (%)
1	1157,7	80,8	249,4	17,4	7,0
2	164,2	61,7	35,4	13,3	37,6
3	111,7	52,2	24,1	11,2	46,7
4	88,6	46,3	19,1	10,0	52,3
5	18,6	15	4,0	3,2	80,6

Tabela 9. Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de **PAPD** obtidos através do método de cronopotenciometria com $Q_{dep} = 60 \text{ mC cm}^{-2}$.

Ciclos	$t_{carga} \text{ (s)}$	$t_{desc} \text{ (s)}$	$C_{esp. carga} \text{ (F g}^{-1}\text{)}$	$C_{esp. desc} \text{ (F g}^{-1}\text{)}$	EC (%)
1	1800,6	60,2	291	9,7	3,3
2	139,9	47,2	22,6	7,6	33,7
3	96,9	41,1	15,7	6,6	42,4
4	78,4	37,2	12,7	6,0	47,4
50	17,8	13,9	3,0	2,2	78,1

A figura 27 mostra os valores de **Cesp** dos filmes de **PAPD** com Q_{dep} de 30, 45 e 60 mC cm^{-2} , obtidos a partir dos experimentos de carga-descarga. A maior **Cesp** de carga (291 F g^{-1}) foi observada para o filme com Q_{dep} de 60 mC cm^{-2} que é o filme com maior espessura entre os estudados. Quando comparado com polipirrol ($C_{esp} = 200 \text{ F g}^{-1}$), o **PAPD** apresenta propriedades capacitivas similares. Na caracterização dos filmes foi observado que os filmes com Q_{dep} de 30 mC cm^{-2} apresentaram uma maior eficiência coulômbica com valor de 86,6%. Esse comportamento está relacionado à morfologia **PAPD**, que apresenta maior área superficial devido a sua organização estrutural causada pela presença do grupo ácido dodecanóico.

Na figura 27 é possível observar que ocorre uma contínua diminuição do valor de **Cesp** em função do número de ciclos, com um valor final na faixa de 3 F g^{-1} , indicando uma baixa estabilidade eletroquímica desses filmes. A baixa estabilidade pode ser atribuída à presença do substituinte (COOH) ou ainda a metodologia seguida durante o processo de deposição (utilização de solvente contendo traços de água e/ou eletrólito, sem tratamento/secagem prévia).

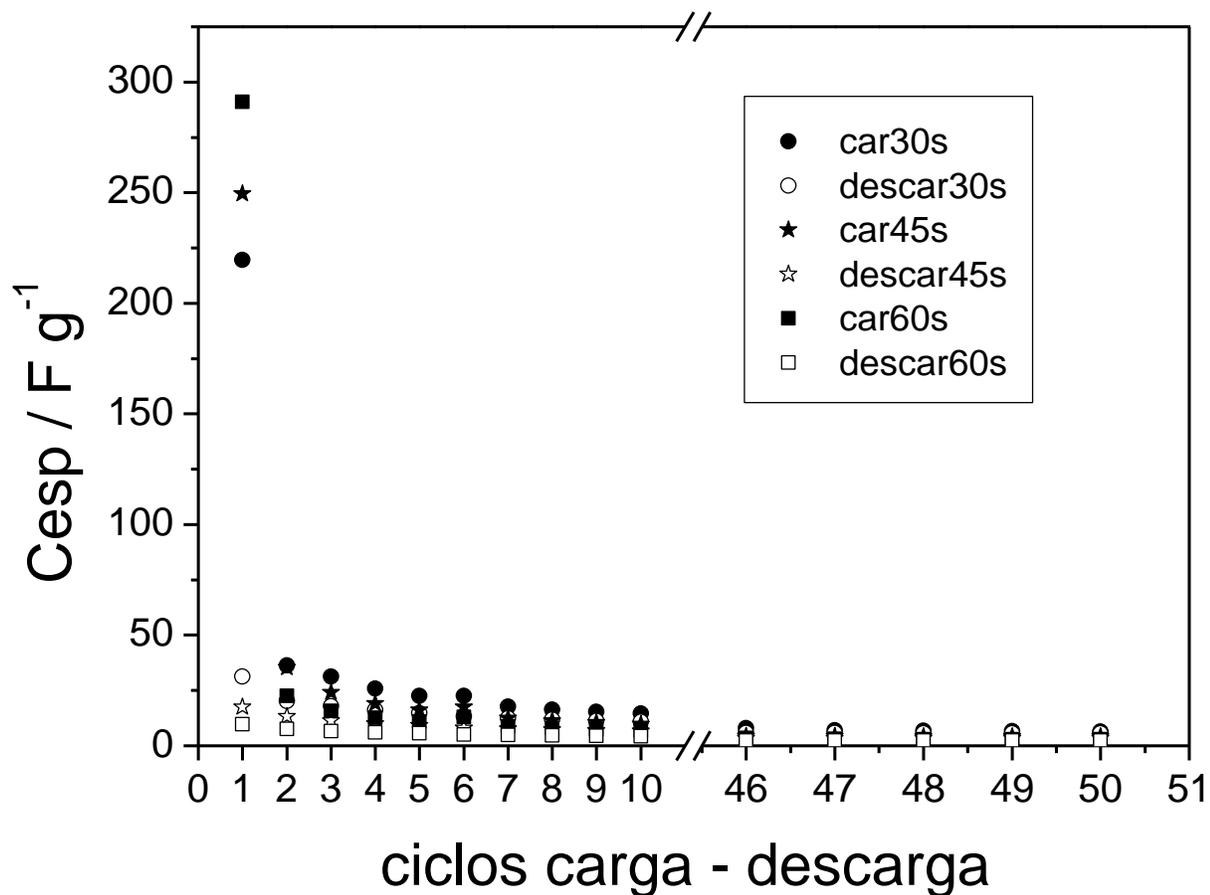


Figura 27 Capacitância específica em função do número de ciclos de carga/ descarga dos filmes poliméricos de **PAPD**.

4.2.3 Caracterização espectroeletroquímica do PBRPP

A espectroeletroquímica combina técnicas espectroscópicas aliadas aos experimentos de eletroquímica (espectrovoltametria cíclica ou espectrocronoamperometria) e a aquisição dos resultados é realizada de forma simultânea. Isto permite a aquisição de parâmetros eletroquímicos e ópticos dos filmes de polímeros condutores depositados sobre **ITO**, fornecendo informações adicionais sobre o que está ocorrendo durante a reação eletródica (RIBEIRO et al., 2004; HÄRTINGER et al., 1998).

Os dados de espectroeletroquímica foram adquiridos utilizando uma cubeta de vidro usada como uma célula eletroquímica com configuração de três eletrodos. Os espectros com comprimento de onda na faixa de 300 a 800 nm foram registrados simultaneamente com a caracterização eletroquímica por voltametria cíclica e/ou cronoamperometria de duplo salto de potencial. Nos estudos de caracterização espectroeletroquímica os filmes de **PBRPP** depositados sobre **ITO** foram caracterizados por espectrovoltametria cíclica e espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em CH_3CN . Nos espectros mostrados na figura 28 (B), o conjunto **ITO** + solução de eletrólito + cubeta de vidro com caminho óptico de 1,0 cm foi usado como “branco”.

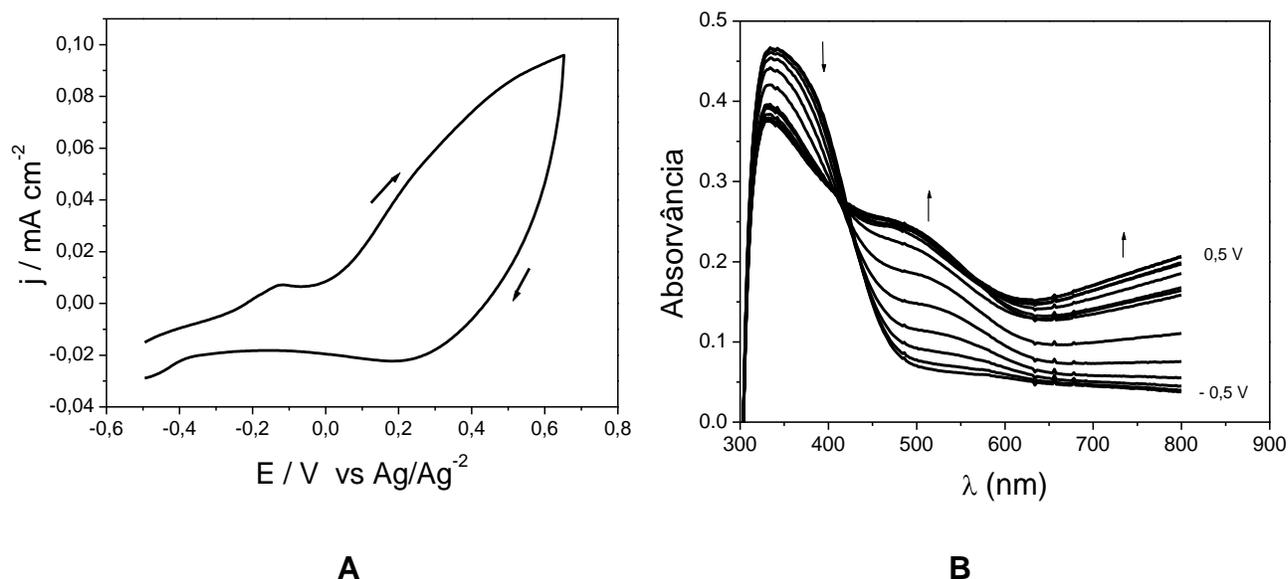


Figura 28. Voltamograma cíclico (A) e espectros de absorção UV/Vis do **PBRPP** (B) depositado com **Qdep** de $45,0 \text{ mC cm}^{-2}$ em solução de LiClO_4 com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A figura 28 mostra o espectro de absorção do filme de **PBRPP** quando se aplica uma varredura de potencial entre - 0,5 e 0,5 V. Foi observado que os filmes de **PBRPP** apresentaram comportamento electrocrômico quando submetidos a ciclos redox, pois ocorrem diferenças de absorção significativas do filme na forma oxidada e na forma neutra.

Os espectros registrados durante a varredura de potencial, durante o processo de caracterização por espectrovoltametria cíclica do **PBRPP** (Fig. 28), mostram a formação de bandas de absorção em $\lambda = 335$ nm quando o polímero encontra-se no estado neutro (- 0,5 V) referente a transição $\pi-\pi^*$ do polipirrol e em $\lambda = 500$ nm quando o polímero encontra-se no estado oxidado (0,5 V), os espectros registrados mostram uma diminuição da absorção da banda em 335 nm e o aumento simultâneo da absorção da banda em 500 nm durante o processo de oxidação/redução. Um ponto isobéstico em 415 nm, relacionado a transição do estado reduzido para o oxidado (polaron/bipolaron) também foi observado no espectro.

A partir da figura 28 (B) foi possível obter o valor do comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) nos estados reduzido e oxidado do filme de **PBRPP** que estão apresentados na tabela 8. Outro importante valor que se pode calcular através do espectro de absorção, é a energia do *gap* (**Eg**). O valor da energia de *gap* do **PBRPP** foi calculado a partir do comprimento de onda correspondente à absorção máxima (λ_{max}) no espectro (TOPARRE et al., 2007) usando a equação 8 e estão apresentados na tabela 10. Na tabela 10 observa-se que quando o polímero encontra-se no estado neutro possui um *gap* de 3,71 eV, quando ocorre a formação do polaron ocorre uma limitação para um valor de 2,48 eV. E como só foi possível analisar o comprimento de onda até 800 nm devido as restrições do equipamento realizamos a medida da energia de *gap* supondo que esta é a banda correspondente ao bipolaron que possui valor de 1,55 eV.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

Equação 8

Sendo, **Eg**: valor da energia de *gap*, h: constante de Planck ($4,14 \times 10^{-15}$ eV s), c: velocidade da luz ($3,0 \times 10^8$ m s⁻¹) e λ : comprimento de onda de absorção máxima.

Comparando os dados obtidos da energia de *gap* do **PBRPP** com outros derivados do polipirrol encontrados na literatura observa-se que o **PBRPP** encontra-se em uma faixa semelhante a outros polímeros.

O comportamento dos filmes de **PBRPP** depositados pelo método potencioestático com potencial aplicado de 0,85 V com tempo de deposição de 60 s foi acompanhado pela variação da absorção nos comprimentos de onda de 500 e 800 nm. Este comprimento de onda corresponde ao λ_{\max} do polímero no estado oxidado.

Tabela 10. Valores de comprimento de onda de máxima absorção (λ_{\max}) e energia de *gap* do polímero nos estados reduzido e oxidado do **PBRPP**.

Estado	λ_{\max} (nm)	Eg (eV)
neutro	335	3,71
oxidado	500	2,48
	800	1,55

Os estudos por espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial foram realizados aplicando-se saltos duplos de potencial com $E_1 = -0,5$ V e $E_2 = 0,5$ V com duração de 30 s. Os valores de E_1 , E_2 e λ usados nos experimentos foram estimados a partir dos estudos realizados previamente por voltametria cíclica para avaliar a faixa de potencial em que ocorrem as variações cromáticas e os comprimentos de onda onde ocorrem as maiores variações nos valores de absorção destes filmes. Os valores máximos de absorção dos estados reduzido e oxidado do **PBRPP** ($\lambda = 500$ nm e 800 nm) foram registrados simultaneamente aos saltos de potencial. As respostas eletroquímicas e ópticas obtidas nos experimentos de espectrocronoamperometria de duplo salto de potencial dos filmes de **PBRPP** são mostradas nas figuras 29 e 30, respectivamente.

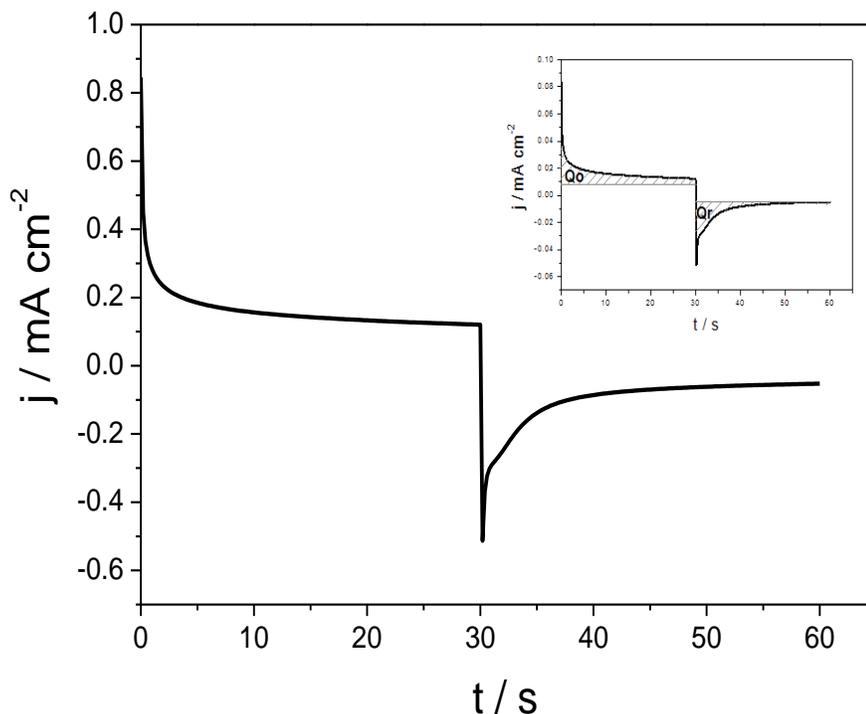


Figura 29. Cronoamperogramas do filme de **PBRPP** depositado sobre **ITO** com $E_1 = -0,5$ V e $E_2 = 0,5$ V em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em CH_3CN . No insert: demonstração do cálculo das cargas de oxidação e redução. **No detalhe:** demonstração da área usada para cálculo das Q_o e Q_r .

As cargas de oxidação e de redução dos filmes de **PBRPP** foram calculadas a partir da integração (área sob a curva) dos gráficos de corrente *versus* tempo obtido nos experimentos de cronoamperometria de duplo salto de potencial (Fig. 29). Os valores obtidos de **EC** para os filmes de **PBRPP** foram de 61,1 % correspondente ao primeiro ciclo. Segundo os resultados, os valores de **EC** obtidos nos experimentos encontram-se abaixo de 100% (valor esperado). Sendo possível observar que a $Q_o > Q_r$. Isto se deve a diferenças na cinética do processo de inserção/deinserção de íons do dopante, ou seja, que nem todos os ânions dopantes que entram em sua estrutura estão saindo durante a redução.

A partir dos gráficos de transmitância (Fig. 30) foi obtido o parâmetro de $\Delta\%T$ para o filme de **PBRPP**. Foi observado que a partir dos valores de transmitância registrados simultaneamente aos saltos de potencial os filmes de **PBRPP** apresentaram contraste cromático da ordem de 20 % no primeiro ciclo tanto nos comprimentos de onda de 500 nm, quanto em 800 nm.

Comparando os dados apresentados na tabela 1 com os dados obtidos para o **PBRPP** pode-se observar que o **PBRPP** apresentou valores de contraste cromático abaixo dos encontrados para alguns autores como TOPPARE (2007) e AK (2008), porém o **PBRPP** apresenta valores superiores aos obtidos por CIHANERA (2008) e KRAFT (2007) o que torna o **PBRPP** um material promissor para aplicações em dispositivos eletrocromicos. Não foi possível obter uma comparação do valor da **EC** do **PBRPP** (61,1 %) com os derivados do polipirrol, pois não constam estes valores nos artigos explorados para a revisão das propriedades eletrocromicas.

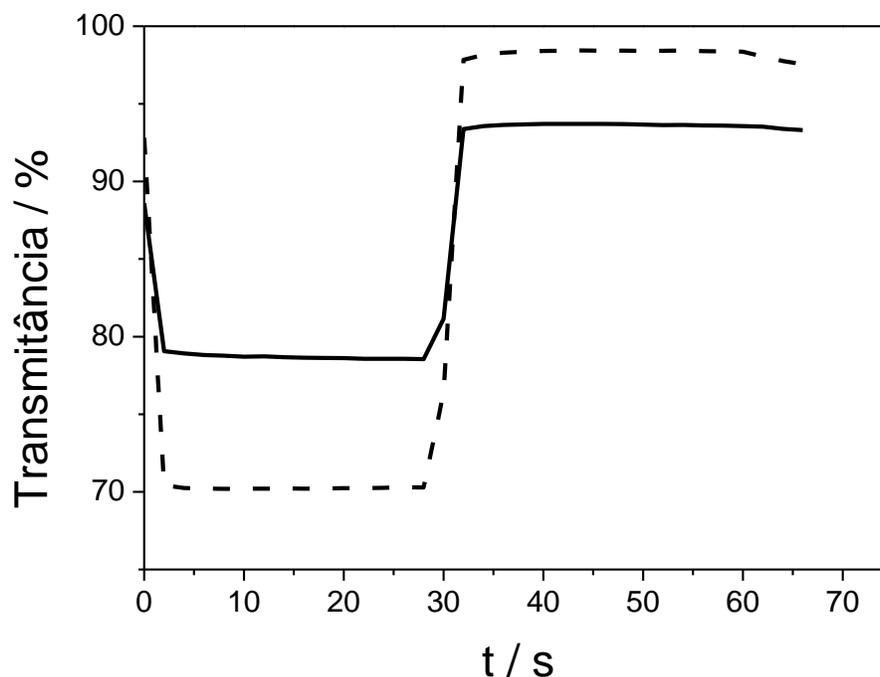


Figura 30. Variação de transmitância em $\lambda = 500$ nm (—) e 800 nm (---) para o filme e **PAPD**.

Os valores de η relatados na literatura para derivados de pirrol são entre 100 e 250 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$ (RIBEIRO et al., 2004). Os valores de η calculados para o **PAPD** ($\eta_{\text{red}} = 248,6 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$ e $\eta_{\text{oxi}} = 470,2 \text{ cm}^2 \text{C}^{-1}$) estão de acordo com os valores relatados na literatura para derivados de pirrol indicando que o **PBRPP** é um material promissor para aplicação em dispositivos eletrocromicos no que se refere ao consumo de energia, visto que é necessária uma pequena quantidade de carga injetada por área para que ocorra a mudança de coloração. Comparando os dados apresentados na tabela 1 pode-se observar que o **PBRPP** apresenta bons valores de eficiência eletrocromica acima dos valores encontrados na literatura para os polímeros expostos na tabela 1.

4.3 Caracterização morfológica

4.3.1 Caracterização morfológica do PAPD

A técnica de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscope*) é uma técnica onde uma sonda de dimensões nanométricas varre a superfície da amostra em um movimento X-Y e o sinal resultante da interação da sonda com o objeto é adquirido e interpretado para formação de uma imagem. Esta técnica pode ser operada em três regimes diferentes: contato, sem contato e contato intermitente.

O modo contato é o modo mais simples em AFM, onde a ponta é colocada em contato com a amostra, este modo funciona em qualquer meio, sendo muito eficiente em ambientes aquosos. A força atuante é fortemente repulsiva. No método sem contato a distância da sonda à superfície é de dezenas de nm, e a força atuante é atrativa (MANNHEIMER, 2002).

A superfície dos filmes de **PAPD** foi mapeada e seus parâmetros morfológicos determinados utilizando a técnica de **AFM**. As medições foram realizadas utilizando filmes desdopados, após lavagem com CH_3CN e secos. Esta análise por **AFM** tem por objetivo observar a qualidade da superfície dos filmes depositados em função do método de deposição.

O efeito do método de deposição sobre a morfologia dos filmes de **PAPD** pode ser observado através da comparação das imagens da superfície dos filmes. Na figura

31 pode-se observar que a geometria básica dos filmes de **PAPD** depositados utilizando os métodos potenciodinâmico, potenciostático e galvanostático foram muito semelhantes e apresentam grãos globulares. O tamanho dos grãos, o valor de **Rms** e a área superficial relativa variaram em função do método de deposição (Tabela 11), com os filmes formados pela deposição potenciodinâmica apresentando grãos mais definidos e maiores do que os obtidos pelo método potenciostático e galvanostático.

Geralmente, para aplicação de polímeros condutores na construção de baterias e capacitores, é importante que a superfície apresente uma grande área superficial, como é o caso de materiais bastante porosos ou com alto grau de rugosidade que tendem a exibir melhores propriedades capacitivas, uma vez que o eletrólito apresenta maior contato com o material e conseqüentemente esse apresentará uma maior eficiência eletroquímica (AEGERTER et al., 1997; RIBEIRO et al., 2009).

Portanto, foi possível observar que os filmes de **PAPD** preparados usando $(C_4H_9)_4NBF_4$ como eletrólito e investigados em $LiClO_4$ são apropriados para uso em tais aplicações e que as imagens mostram que o tamanho dos poros aumenta com o uso da carga de deposição pelo método galvanostático.

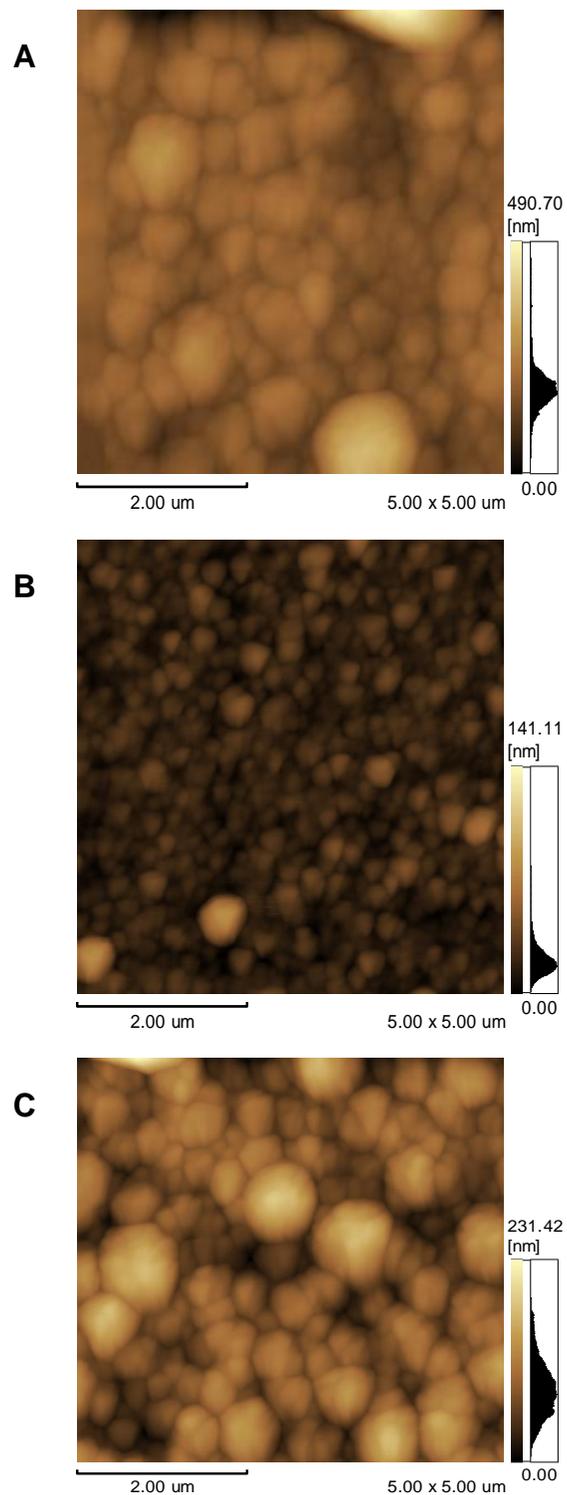


Figura 31. Imagens de **AFM** dos filmes de **PAPD** depositados pelos métodos (A) potenciodinâmico, (B) potenciostático e (C) galvanostático com **Qdep** de 27,9; 29,1 e 30 mC cm^{-2} , respectivamente.

Tabela 11. Valores de rugosidade média quadrada e área superficial relativa para os filmes de **PPDA** pelos métodos de deposição potenciodinâmico, potenciostático e galvanostático.

Método	Qdep (mC cm ⁻²)	Rms (nm)	Área superficial relativa (μm ²)
Potenciodinâmico	27,8	9,15	1,031
Potenciostático	29,1	5,53	1,018
Galvanostático	30,0	11,89	1,036

4.3.2 Caracterização morfológica do PBRPP

As propriedades morfológicas da superfície dos filmes poliméricos foram analisadas através de imagens obtidas por **AFM**. Esta análise tem por objetivo observar a qualidade da superfície dos filmes depositados sobre **ITO** e a influência do método e das cargas de deposição usada durante a eletropolimerização.

As imagens de **AFM** características de duas dimensões dos filmes de **PBRPP** obtidas dos filmes depositados com **Qdep** = 30, 45 e 60 mC cm⁻² são mostradas na figura 32. A superfície dos filmes de **PBRPP** foi mapeada e seus parâmetros morfológicos determinados utilizando a técnica de **AFM**. As medições foram realizadas utilizando filmes de **PBRPP** desdopados, após lavagem com CH₃CN e secos.

O efeito da carga sobre a morfologia dos filmes de **PBRPP** depositados pelo método galvanostático pode ser verificada através da comparação das imagens da superfície destes filmes. A caracterização dos filmes poliméricos obtidos através da técnica de **AFM** mostrou que, apesar de todos os filmes investigados apresentarem morfologia semelhante de superfície globular e bastante homogênea, o tamanho dos grãos, os valores de rugosidade média quadrática variam em função da carga de deposição. Os valores de rugosidade média quadrática (**Rms**) e da área superficial relativa para os filmes de **PBRPP** são apresentados na tabela 12.

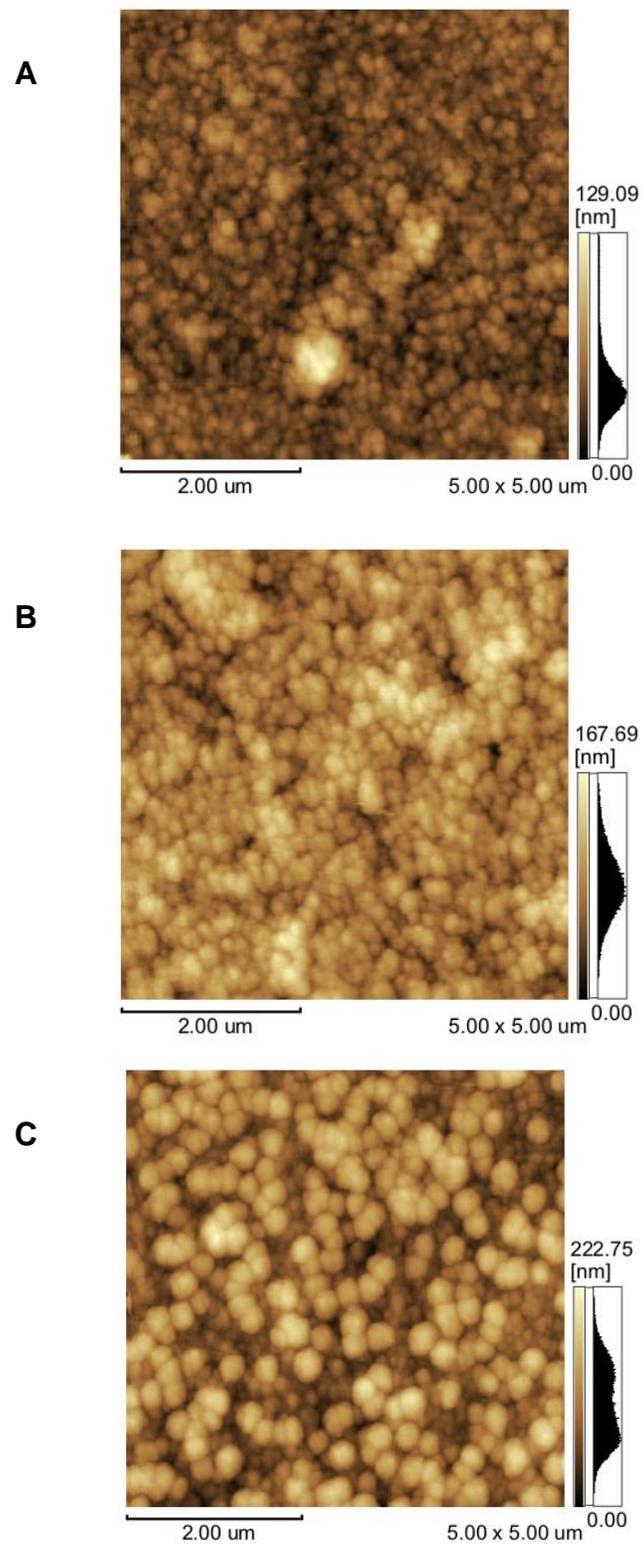


Figura 32. Imagens de **AFM** dos filmes de **PBRPP** depositados com **Q_{dep}** de 30 mC cm^{-2} (A), 45 mC cm^{-2} (B) e 60 mC cm^{-2} (C).

Tabela 12. Valores de rugosidade média quadrática (**Rms**) e área superficial relativa dos filmes de **PBRPP** depositados com diferentes **Qdep**.

Qdep (mC cm⁻²)	Rms (nm)	Área superficial relativa (μm²)
30	13,759	1,043
45	23,064	1,092
60	37,108	1,118

4.4 Análise do filme de **PAPD** por espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica instrumental simples e rápida que pode evidenciar a presença de vários grupos funcionais (SOLOMONS e FRYHLE, 2000). A análise por espectroscopia no infravermelho dos filmes de **PAPD** foi realizada pelo Prof. Marcelo Navarro (Laboratório de Eletrossíntese Orgânica, Universidade Federal de Pernambuco).

Os resultados provenientes dos espectros de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (**FTIR**) do monômero **APD** e do polímero **PAPD** servem para comprovar que ocorreu a polimerização e os compostos apresentam a composição esperadas. A figura 33 mostra os espectros de transmissão no infravermelho do monômero **APD** em pastilha de KBr e do filme de **PAPD** depositado sobre **ITO** usando $(C_4H_9)_4NBF_4$ como eletrólito.

Os espectros no infravermelho registrados para os polímeros apresentaram bandas características dos grupos funcionais existentes, o que comprova que estes foram preservados durante a polimerização. O espectro do monômero mostra bandas características em 3200-3400 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H, bandas em 3100 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações C-H_α do anel do pirrol, as bandas 2931-2854 cm^{-1} típicas do estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H do grupamento CH₂, uma banda em 1707 cm^{-1} característica do grupamento carbonila do ácido carboxílico (C=O), uma banda em 1130 cm^{-1} atribuída a ligação carbono nitrogênio (–C–N) e em 721 cm^{-1} uma banda característica da ligação C – H do anel do

pirrol. No espectro do polímero não foi possível observar a banda em 3100 cm^{-1} , indicando que houve acoplamento α - α das unidades monoméricas. O acoplamento dos anéis através da posição α é preferível pois diminui a presença de defeitos e ocorre a formação de cadeias lineares durante o processo, o que resulta em maior deslocalização da carga e portanto, maior condutividade e estabilidade do polímero. As principais bandas com as frequências características para distinguir **APD** e do **PAPD** e confirmar a polimerização **PAPD** são ilustradas na tabela 13.

Tabela 13. Frequências características (cm^{-1}) para o monômero **APD** e o polímero **PAPD**.

APD	PAPD	atribuição
3100	-	estiramento C-H $_{\alpha}$ pirrol
2923	2931	estiramento assimétrico CH $_2$
2850	2854	estiramento simétrico CH $_2$
1695	1707	estiramento C = O
1600 - 1465	1500 - 1375	estiramento C = C pirrol
721	723	deformação angular C – H pirrol

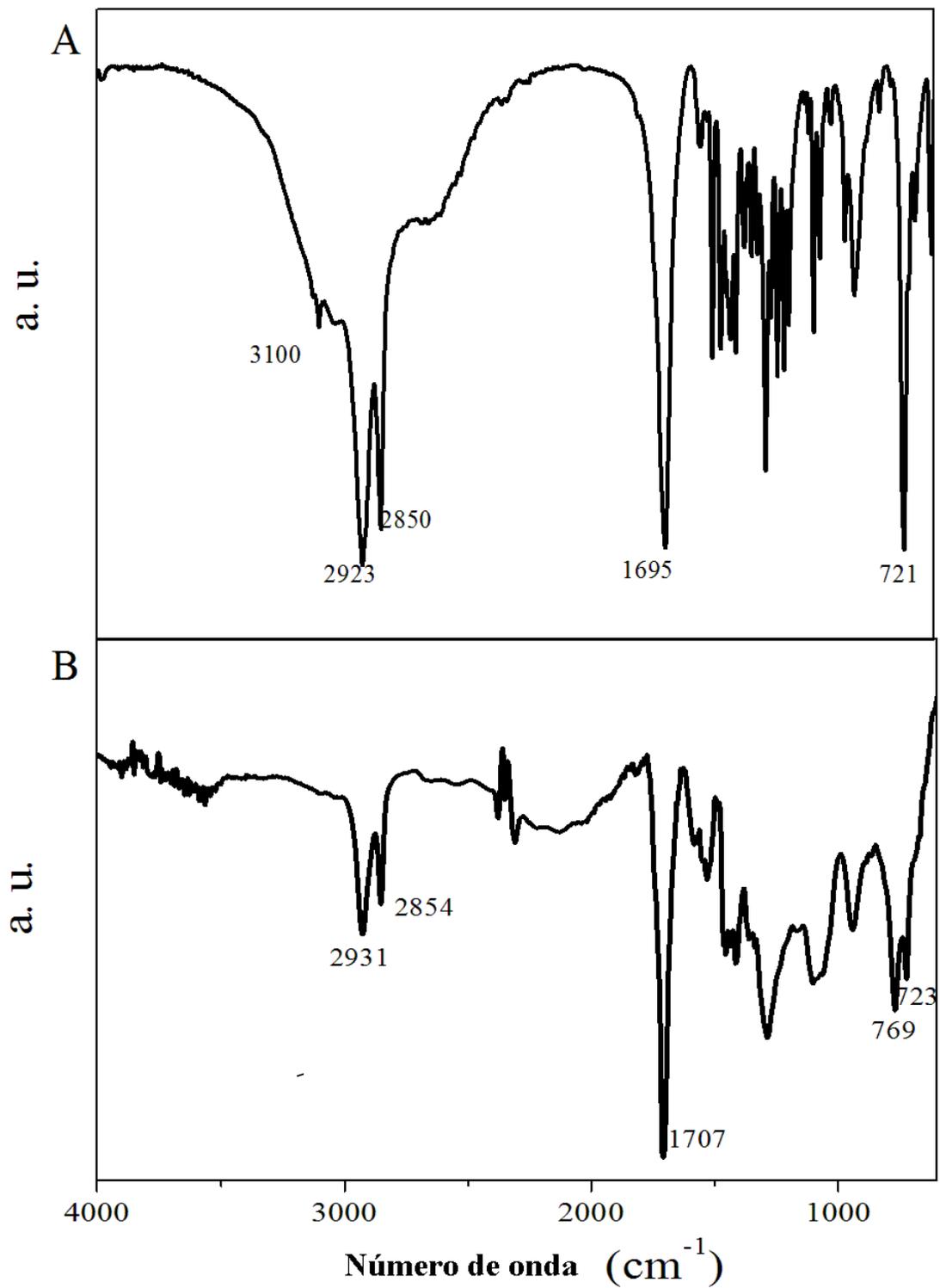


Figura 33. Espectro de FTIR de **APD** (A) e **PAPD** (B). u. a. = unidade arbitrária.

CONCLUSÕES

A formação do **PAPD** e do **PBRPP** na superfície do eletrodo foi obtida pelos métodos de deposição potenciodinâmico, potenciostático e galvanostático. Os filmes de **PAPD** também foram caracterizados através da técnica de **FTIR**. Durante a deposição dos polímeros foi confirmado que a natureza do substituinte e o tamanho da cadeia alquílica é um fator importante no processo de eletrodeposição, desta forma o **PAPD** foi mais facilmente polimerizado do que o **PBRPP**.

Durante a caracterização eletroquímica por voltametria cíclica dos polímeros foi decidido estudar o polímero **PAPD** para aplicações em dispositivos capacitores devido a este apresentar um voltamograma característico de um dispositivo capacitivo e o polímero **PBRPP** para aplicações em dispositivos eletrocromicos devido a mudança de coloração ocorrida durante a caracterização.

Dos filmes de **PAPD** estudados por cronopotenciometria os filmes com carga de $60,0 \text{ mC cm}^{-2}$ apresentaram os melhores valores de capacitância específica e os filmes com 30 mC cm^{-2} apresentaram os melhores valores de eficiência coulômbica com valor de 86,6 %. Diante destes resultados obtidos os filmes de **PAPD** mostraram boas propriedades capacitivas e são promissores para aplicações deste tipo de dispositivos

Os filmes de **PBRPP** caracterizados por técnicas espectroeletroquímicas apresentaram uma eficiência coulômbica de 61,1 %, contraste cromático da ordem de 20 % e eficiência eletrocromica na faixa de $250 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ para a redução e $470 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ para a oxidação, comparando estes valores com dados da literatura pode-se confirmar que os filmes de **PBRPP** mostraram boas propriedades eletrocromicas e são promissores para aplicações em dispositivos eletrocromicos. Diante destes resultados obtidos os filmes de **PBRPP** mostraram boas propriedades eletrocromicas e são promissores para aplicações em dispositivos eletrocromicos.

Os filmes de **PAPD** e **PBRPP** caracterização por **AFM** apresentaram estrutura granular com diferenças no tamanho dos grãos dependente da quantidade de cargas de deposição.

Diante dos resultados obtidos para os filmes de **PAPD** e **PBRPP** foi possível confirmar a viabilidade da utilização dos materiais poliméricos propostos para o

desenvolvimento de dispositivos capacitivos e eletrocromicos, embora ainda exista a necessidade de ajuste dos parâmetros a fim de melhorar os resultados obtidos.

PERSPECTIVAS

Com relação a trabalhos futuros envolvendo os derivados de polipirrol e os polímeros investigados neste trabalho, existem algumas metas ainda a serem desenvolvidas.

Para dar continuidade ao estudo para avaliar a influência do grupo substituinte nas propriedades finais dos polímeros será realizado sínteses de outros derivados substituídos com diferentes grupamentos e com variação do tamanho da cadeia ligada ao grupamento e ao nitrogênio do anel pirrólico para adequar as propriedades dos polímeros obtidos à sua aplicação. Após a obtenção dos polímeros com os diferentes derivados do polipirrol eles serão avaliados para definir o melhor derivado a ser utilizado como dispositivos de armazenagem de energia do tipo bateria ou capacitor e dispositivos eletrocrômicos.

No caso dos polímeros **PAPD** e **PBPP** o desempenho destes polímeros será otimizado a fim de melhorar os resultados obtidos. No caso do **PAPD** o objetivo é realizar uma copolimerização utilizando o poli (3,4-etilenodioxitiofeno) esperando obter melhores propriedades capacitivas e realizar a simulação do circuito por espectroscopia de impedância.

Os resultados esperados ao final da execução deste trabalho é a obtenção de dispositivos com características viáveis à sua aplicação tecnológica na área de armazenamento de energia ou um dispositivo eletrocrômico construído a partir de um novo material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEGERTER, M. A.; AVELLANEDA, C. O.; PAWLICKA, A.; MOHAMED, A. Electrochromism in Materials Prepared by the Sol-Gel Process, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, V.8, p. 689, 1997.

AK, M.; GACAL, B.; KISKAN, B. TOPPARE, L. Enhancing electrochromic properties of polypyrrole by silsesquioxane nanocages, **Polymer**, V. 49, p. 2202, 2008.

AKCELRUD, L.; OLIVEIRA, H. P. M.; COSSIELLO, R. F.; ATVARIS, T. D. Z. DISPOSITIVOS poliméricos eletroluminescentes. **Química Nova**, V. 29, p. 277, 2006.

AKCELRUD, L.; **Fundamentos da ciência dos polímeros**, Ed. Manole, São Paulo, p. 5-10, 2007.

AMADO, F. D. R.; SILVEIRA, C. C.; FERREIRA, C. A.; MENEGUZZI, A. Estudo da Obtenção através de Síntese Eletroquímica de Poliaminonaftalenos e Poliaminoantracenos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, V. 18, p. 244, 2008.

ARSLAN, A.; TURKARSLAN, O.; TANYELI, C.; TOPPARE, L. Electrochromic properties of a soluble conducting polymer: Poly(1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole). **Materials Chemistry and Physics**, V. 104, p. 410, 2007.

ATWANI, O.; BARISTIRAN, C.; ERDEN, A.; SONMEZ, G. A stable, low band gap electroactive polymer: Poly(4,7-dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazole). **Synthetic Metals**. V. 158, p. 83, 2008.

BEAUJUGE P. M. E REYNOLDS, J. R. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 268, 2010.

HEINZE J.; RASCHE, A.; PAGELS, M. GESCHKE, M. On the Origin of the So-Called Nucleation Loop during Electropolymerization of Conducting Polymers, **Journal Phys. Chem. B**, v. 111, 2007.

MOLINA, J.; A. I. DEL RÍO; BONASTRE, J.; CASES, F. Electrochemical polymerisation of aniline on conducting textiles of polyester covered with polypyrrole/AQSA. **European Polymer Journal**. V.45, p. 1302–1315, 2009.

NEVES, S.; FONSECA, C. P.; BENEDETTI, J. E. Poly(3-methyl thiophene)/PVDF composite as an electrode for supercapacitors. **Journal of Power Sources**. V. 158, p. 789, 2006.

PENG, H.; ZHANG, L.; SOELLER, C.; TRAVAS-SEJDIC, J.; Conducting polymers for electrochemical DNA sensing. **Biomaterials**. V. 30, 2132, 2009.

PIOVESAN, E.; HIDALGO, A.; MARLETTA, A.; VEGA, M. L. INFLUÊNCIA DA ESPESSURA NAS PROPRIEDADES DE ABSORÇÃO E EMISSÃO E NA MORFOLOGIA DE FILMES AUTOMONTADOS DE POLI(P-FENILENO VINILENO). **Química Nova**. V. 29, p. 916-921, 2006.

PRON, A.; RONNOU, P. Processible conjugates polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress in polymer science**. V. 27, p. 135, 2002.

REYNOLDS, J. R.; MORTIMER R. J.; DYER, A. L. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. **Displays**. V. 27, p. 2, 2006.

RIBEIRO, A. S.; DA SILVA, A. U.; RIBEIRO, L. M. O.; NAVARRO, M.; TONHOLO, J. Electrochemical and morphological characterization of poly[(R)-3-(1-pyrrolyl)propyl-N-(3,5-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate] films deposited on ITO electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. V. 580, p. 313–319, 2005.

RIBEIRO, A. S. **Síntese de Tiofenos Substituídos e Eletrodeposição de Filmes poliméricos para Aplicação em Dispositivos Eletrocromicos**. São Paulo, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

RIBEIRO, A. S.; KANAZAWA, A.; J. C. MOUTET, J. C.; NAVARRO, M. Synthesis of (R)-(-) and (S)-(+)-3-(1-pyrrolyl)propyl-N-(3,5-dinitrobenzoyl)-phenylglycinate and

derivatives. A suitable chiral polymeric phase precursor. **Tetrahedron: Asymmetry**, V. 10, p. 3735, 1999.

RIBEIRO, A. S.; NOGUEIRA, V. C.; FILHO, P. F. S.; DE PAOLI M.-A. Electrochromic properties of poly{3-[12-(p-methoxyphenoxy)dodecyl]thiophene}. **Electrochimica Acta**, V. 49, p. 2237, 2004.

RIBEIRO, A. S.; RIBEIRO, L. M. O.; TONHOLO, J. NAVARRO, M. The effect of the conditionc of electrodeposition on the capacitive properties of dintrobenzoyl-derivative polypyrrole films. **Journal of Power Sources**, V. 177, p. 669, 2008.

RIBEIRO, A. S.; RIBEIRO, L. M. O.; NAVARRO, M.; TONHOLO, J. Electrochemical polymerisation of thiophene derivative induced by Lewis acid: Electrosynthesis of poly[(R)-(-)-2-(3'-thienyl)ethyl-(3',5''-dinitrobenzoyl)- α -phenylglycinate]. **Polymer**, V. 47, p. 8430, 2006.

RIBEIRO, A. S.; Tonholo, J. Silva, A. J. C. Nogueira, F. A. R. Electrochemical and morphological characterization of poly(12-pyrrol-1 α -yl dodecanoic acid), **Synthetic Metals**, V. 159, p. 2269, 2009.

RIOS, E. C. **Dispositivo Eletrocrômico Baseado No Poli(3-Metiltiofeno)**, dissertação mestrado Pós-Graduação em Química do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná CURITIBA, 2007.

ROCCO, M. L. M.; ARANTES, C. DA CRUZ, A. G. B.; ROCCO, A. M. Dessorção iônica e degradação de filmes de polipirrol dopado com dodecilsulfato induzidas por elétrons de alta energia. **Química Nova**, Vol. 31, p. 61, 2008.

ROCHA-FILHO, R. C. Atualidades em química: Nobel 2000 polímeros condutores: descoberta e aplicações. **Química Nova na escola**, N° 12, 2000.

RONCALI, J.; GARREAU, R.; DELABOUGLISE, D.; GARNIER, F. **Modification of the structure and electrochemical properties of poly(thiophene) by ether groups.** **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 679,1989.

RUSLING, J. F.; SUIB, S. L.; **Advanced Materials**. v. 6, p. 922, 1994.

SAHIN E.; ERDEN, A.; TOPPARE, L. Synthesis, characterization and electrochromic properties of copolymer of 3-[[4-(thien-3-yl-methoxy)phenoxy]methyl] thiophene with thiophene. **European Polymer Journal**, V.42, p. 1866, 2006.

SKOMPASKA, M.; TARAJKO, A.; CYBULSKI, H.; BUKOWSKA, J. Electrochemical and spectroscopic characterization of poly(1,8-diaminocarbazole). **Electrochimica Acta**, 2009.

SHANG, X.; XIE, L.; JIANG, F.; XU, J. Electrosyntheses and characterization of poly(9-bromophenanthrene) in boron trifluoride diethyl etherate. **European Polymer Journal**. V. 45, p. 418, 2009.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**, 5ª edição, Ed. Bookman, p. 507, 2002.

SKOTHERM, T. A.; REYNOLDS, J. R.; ELSEEN, R. L. **Handbook of conducting polymer**. Ed. Marcel Dekker. 2ª ed. p. 277, 531, 1998.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. 7ª. Edição, V. 1, Ed. LTC, Rio de Janeiro, p. 64, 2000.

TOMA, H. E. Ligação Química. **Química nova na escola**, V. 6, 1997.

TOPPARE, L.; YAGCI, Y.; YILMAZ, F. Synthesis and characterization of thiophene-capped polytetrahydrofuran conducting copolymers. **Materials Chemistry and Physics**, V. 91, p. 261, 2005.

TOPPARE, L.; ARSLAN A.; TURKARSLAN, O.; TANYELI, C. Electrochromic properties of a soluble conducting polymer: Poly(1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole). **Materials Chemistry and Physics**, v. 104, P. 410, 2007.

TOPPARE, L.; GUNBAS G. E.; CAMURLU, P.; AKHMEDOV, I. M. A fast switching, low band gap, p- and n-dopable, donor–acceptor type polymer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. V. 615, p. 75, 2008a

TOPPARE, L. AK, M.; TANYELI, C.; AKHMEDOV, I. M. Optoelectrochemical properties of the copolymer of 2,5-di(4-methylthiophen-2-yl)-1-(4-nitrophenyl)-1H-pyrrole monomer with 3,4-ethylenedioxythiophene. **Thin Solid Films**. V. 516 p. 4334, 2008b.

TOPPARE, L.; AK, M.; Synthesis of star-shaped pyrrole and thiophene functionalized monomers and optoelectrochemical properties of corresponding copolymers. **Materials Chemistry and Physics**, V. 114, p. 789, 2009.

TOPPARE, L.; TUNCAGIL, S.; ODACI, D.; YILDIZ, E.; TIMURB, S. Design of a microbial sensor using conducting polymer of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole-1-yl) benzenamine. **Sensors and Actuators B**. V. 137, p. 42-47, 2009.

UDUM, Y. A.; DÜDÜKCÜ, M.; KOLELI, F. Electrochemical polymerization and spectroscopic investigation of 2-methylindoleReactive. **Reactive & Functional Polymers**, V. 68, p. 861–867, 2008.

VALLE, M. D.; SOTO, G. M.; CANALES, L. I.; DÍAZ, F. R. First application of electrosynthesized polyterthiophene to organic solar cells. **e-Polymers**, V. 60, 2008.

VIEIL, E. **Journal Electroanalytical Chemistry**. V. 297, p. 61, 1991.

WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; KANE-MAGUIRE, L. A. P.; TEASDALE, P. R. Conductive electroactive polymers. **Intelligent Materials Systems**. 2^a ed. CRC Press, Nova Yorque, Cap. 2, 2003.

WALLACE, G. G.; LITTLE, S. RALPH, S. F.; TOO, C. O. Solvent dependence of electrochromic behavior of polypyrrole: Rediscovering the effect of molecular oxygen. **Synthetic Metals**, V. 159 p. 1950, 2009.

WEN, T. C.; HUANG, L. M.; CHEN, C. H. Development and characterization of flexible electrochromic devices based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonic acid). **Electrochimica Acta**. V. 51, p. 5858, 2006.

WONG, K. I.; WANG, X. J. Effects of a base coating used for electropolymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on indium tin oxide electrode. **Thin Solid Films**, V. 515, p. 1573, 2006.

XU, Y.; WANG J.; CHEN, X.; SUN X. Capacitance properties of single wall carbon nanotube/polypyrrole composite films. **Composites Science and Technology** v. 67 p, 2981, 2007.

YIGITSOY B.; VARIS, S. TANYELI, C. TOPPARE,L. Electrochromic properties of a novel low band gap conductive copolymer. **Electrochimica Acta**, V. 52, p. 6561, 2007.

YILDIRIM, A.; TARKUC, S.; AK M.; TOPPARE, L. Syntheses of electroactive layers based on functionalized anthracene for electrochromic applications. **Electrochimica Acta** V. 53, p. 4875, 2008.

ZARBIN, A. J. G.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L. Nanocomposites glass conductive polymers. **Synthetic Metals**, V. 99, p. 227, 1999.

ZHANG, S.; NIE, G.; ZHOU, L.; GUO, Q. A new electrochromic material from an indole derivative and its application in high-quality electrochromic devices. **Electrochemistry Communications**, V. 12, p. 160, 2010.

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](#)