

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ELETROSSÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE POLIANILINA

Miguel Gustavo Xavier

São Carlos-SP

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ELETROSSÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE POLIANILINA

Miguel Gustavo Xavier

Tese apresentada
ao Programa de Pós-
Graduação em Química, área
de concentração Físico-
Química, como requisito
parcial à obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS.

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Co-orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira
Agência Financiadora: CNPq

São Carlos-SP

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

X3en

Xavier, Miguel Gustavo.

Eletrossíntese de nanoestruturas de polianilina / Miguel Gustavo Xavier. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
101 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Eletroquímica. 2. Polianilina. 3. Nanofibras. 4. Nanopartículas. I. Título.

CDD: 541.37 (20^a)

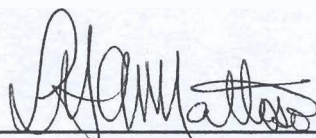
*Dedico este trabalho
com muito amor e carinho aos meus pais
Miguel e Maria Lúcia e ao meu filho Lucas...
Vocês são a minha inesgotável fonte de inspiração!*

AGRADECIMENTOS

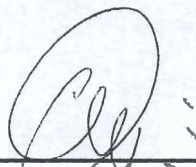
- Ao meu orientador Dr. Luiz H.C. Mattoso e ao meu co-orientador Prof. Dr. Ernesto C. Pereira pelas orientações e oportunidades dadas na Embrapa Instrumentação Agropecuária (CNPDIA) e no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC-UFSCar), respectivamente.
- Ao Prof. Dr. Everaldo C. Venancio (UFABC) e ao Prof. Dr. Fábio L. Leite (UFSCar) pelas discussões científicas e por me ajudar nos momentos mais difíceis deste trabalho.
- Ao CNPq pela bolsa concedida.
- Ao Prof. Dr. Jairo Botelho (UEM), eterno mestre do violão erudito e amigo, por ter me mostrado um dos lados bons e indispensáveis da vida.
- Ao CNPDIA pelo convívio de 6 anos de pós-graduação e pela oportunidade de conhecer a empresa de pesquisa agropecuária do governo brasileiro.
- Ao Prof. Carlos Ventura D'Alkaine pelo excepcional convívio no DQ-UFSCar entre 2005-2010.
- À minha orientadora de mestrado Prof. Dr. Débora Gonçalves (IFSC-USP) pelo apoio até o final do doutorado.
- Às secretárias da pós-graduação da química: Cris, Lu e Ariane pelo trabalho fundamental que vocês desempenham.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

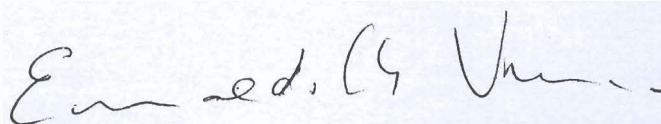
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato Miguel Gustavo Xavier, realizada em 18 de janeiro de 2010:



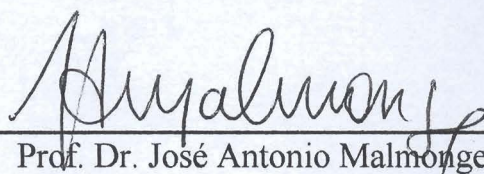
Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso



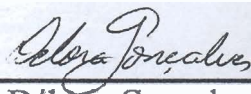
Prof. Dr. Fábio de Lima Leite



Prof. Dr. Everaldo Carlos Venâncio



Prof. Dr. José Antonio Malmonge



Profa. Dra. Débora Gonçalves

RESUMO

Nanopartículas e nanofibras de polianilina (PANI) foram eletropolimerizadas por voltametria cíclica e cronoamperometria sobre eletrodos de Au. Foram analisados os parâmetros concentração do monômero, temperatura, pH, velocidade de varredura de potencial e número de ciclos na formação das diferentes morfologias obtidas. O sistema estudado é constituído de anilina e ácido clorídrico numa célula eletroquímica de três eletrodos (Au, Pt e ECS). Os filmes de PANI foram caracterizados através da técnica eletroquímica de voltametria cíclica, das técnicas microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) e a técnica espectroscópica de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) na investigação da formação das nanopartículas e nanofibras de PANI. Foi realizado também o estudo da influência do número de ciclos da eletrossíntese no estado de oxidação do filme e a comparação de modelos teóricos de nucleação e crescimento de metais com o processo de formação das nanopartículas de PANI. A análise dos parâmetros estudados revelou que a concentração do monômero, a técnica eletroquímica utilizada, temperatura e pH são parâmetros fundamentais na mudança morfológica de nanopartículas para nanofibras. A comparação dos modelos teóricos de nucleação e crescimento de metais com a formação das nanopartículas de PANI apresentou uma melhor correlação com o modelo de nucleação instantânea com crescimento bidimensional.

Palavras-chave: nanofibras, nanopartículas, polianilina, síntese potenciodinâmica, síntese potencioestática.

ABSTRACT

The potentiodynamic and potentiostatic electrochemical synthesis were performed for the eletrosynthesis of nanofibers and nanoparticles of polyaniline on gold electrodes without the use of physical or chemical templates. The electrochemical system used is composed of aniline and hydrochloric acid and the formation of PANI nanostructures was by analyzed by the following parameters: scan rate, concentration of monomer; potential interval; number of cycles, temperature and pH. The films of PANI were characterized by an electrochemical technique (voltammetry cyclic), two microscopic techniques (electron microscopy scanning and atomic force microscopy) and a spectroscopic technique (UV-Vis absorption). It was conducted the study of the influence of the number of cycles in the oxidation state of the polyaniline film and the comparison between models of nucleation and growth of metals with the process of formation of polyaniline nanoparticles. The studies have demonstrated that the variation on the concentration of monomer, the electrochemical technique used in eletrosynthesis, temperature and pH are fundamental steps to determine the morphology of polyaniline. The comparison of theoretical models of nucleation and growth metals with the formation of polyaniline nanoparticles showed a good correlation with instantaneous nucleation with two-dimensional growth.

Keywords: nanofibers, nanoparticles, polyaniline, synthesis potentiodynamic, synthesis potentiostatic.

SUMÁRIO

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
SUMÁRIO.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xii
1. APRESENTAÇÃO.....	1
2. INTRODUÇÃO.....	3
2.1 – Nascimento da Ciência Moderna e os Novos Paradigmas da Nanociência: um contexto histórico.....	3
2.2 – Polímeros condutores.....	11
2.3 – Propriedades dos polímeros condutores.....	12
2.4 – Polianilina.....	15
2.5 – Eletrossíntese da polianilina.....	18
2.5.1 – Voltametria Cíclica.....	19
2.5.2 – Cronoamperometria.....	21
2.6.- Conceito de nucleação e crescimento na eletrossíntese da polianilina.....	23
2.7 – Nanoestruturas de polianilina.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 – Materiais.....	38
3.2 – Métodos experimentais.....	38
3.2.1 – Confecção dos eletrodos de ouro.....	38
3.2.2 – Voltametria cíclica.....	40
3.2.3 – Cronoamperometria.....	42
3.2.4 – Espectroscopia de absorção óptica.....	42

3.2.5 – Microscopia eletrônica de varredura.....	45
3.2.6 – Microscopia de força atômica.....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1 – Estudo da velocidade de varredura de potencial.....	49
4.2 – Efeito da concentração do monômero.....	57
4.2.1 – Efeito de concentrações intermediárias de anilina.....	64
4.3 – Absorção óptica dos filmes de polianilina.....	69
4.4 – Estudo do número de ciclos da eletrossíntese.....	70
4.5 – Deposição potencioestática.....	75
4.6 – Comparação de modelos de nucleação e crescimento de metais com a formação de nanopartículas de polianilina.....	81
4.7 – Efeito da temperatura e pH.....	84
5. CONCLUSÕES.....	89
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 2.1 - Einstein (esquerda) e um cartaz do período da guerra fria escrito: “CIÊNCIA MODERNA – salvará o mundo ou matará a todos nós” (direita).....8
- FIGURA 2.2 - Representação esquemática do mecanismo de condutividade eletrônica de polímeros condutores.....14
- FIGURA 2.3 - Estrutura química da PANI.....17
- FIGURA 2.4 - Equilíbrios redox e ácido-base da PANI.....18
- FIGURA 2.5 - Representação esquemática do experimento de voltametria cíclica mostrando a perturbação proporcionada no sistema eletroquímico (a) e a resposta de corrente do sistema (b).....20
- FIGURA 2.6-Representação esquemática de um experimento de cronoamperometria mostrando a perturbação proporcionada no sistema eletroquímico (a) e a resposta de corrente do sistema (b).....22
- FIGURA 2.7 - Cronoamperograma de eletrossíntese da PANI realizado com 0,02 mol/L de anilina, 1,0 mol/L de HCl e $Q=9,0$ mC.....25
- FIGURA 2.8 - Representação esquemática do princípio de funcionamento de um STM (A) e AFM (B).....28
- FIGURA 2.9 - Diferentes abordagens de síntese quanto ao uso de moldes na obtenção de nanoestruturas de PANI.....31
- FIGURA 2.10 - Modelo proposto por Stejskal e Sapurina para a formação de nanopartículas de PANI.....33
- FIGURA 2.11 – (a,b) Imagens de MEV de filmes de PANI eletrossintetizados com concentração de 0,02 mol/L e 0,5 mol/L de anilina,

respectivamente; (c,d) respectivos voltamogramas cíclicos de crescimento.....	35
FIGURA 3.1 Fluxograma geral do procedimento experimental.....	37
FIGURA 3.2 - Célula eletroquímica de vidro contendo três eletrodos usados na eletrossíntese da PANI.....	40
FIGURA 3.3 - Representação esquemática de um espectrofotômetro de absorção óptica.....	43
FIGURA 3.4 - Representação esquemática dos tipos de interação entre o feixe de elétrons e a amostra no MEV.....	45
FIGURA 3.5 - Representação esquemática dos componentes de um AFM.....	47
FIGURA 4.1 – Voltamograma cíclico de crescimento da PANI realizado com anilina 0,1 mol/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS, 8 ciclos e $v = 50$ mV/s.....	51
FIGURA 4.2 - <i>Esquerda</i> : voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI realizados com anilina 0,1 mol/L e diferentes velocidades de varredura (a-d: 70 mV/s, 50mV/s, 30 mV/s e 10 mV/s, respectivamente); <i>Direita</i> : respostas eletroquímicas dos mesmos processos descritos à esquerda realizadas com HCl 1,0 mol/L e 8 ciclos de eletrossíntese.....	53
FIGURA 4.3 - Voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI realizados com anilina 0,1 mol/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS, 8 ciclos e $v = 70$ mV/s (a) e $v = 10$ mV/s (b).....	55
FIGURA 4.4 - Imagem de MEV de um filme de PANI eletrossintetizado com anilina 0,1 mol/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS, 8	

- ciclos de eletrossíntese e velocidade de varredura de 50mV/s.....56
- FIGURA 4.5 - Resposta eletroquímica de um filme de PANI realizada com anilina 0,5 mol/L, HCl 1,0 mol/L e $v = 50 \text{ mV/s}$58
- FIGURA 4.6 - (a) Imagem de MEV de um filme de PANI eletrossintetizado com anilina 0,5 mo/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs ECS, 8 ciclos e $v=50\text{mV/s}$; (b) Imagem de AFM 3D de nanofibras de PANI eletrossintetizadas sob as mesmas condições apresentadas em (a) e varredura de escaneamento de $1,5 \mu\text{m}$ x.....60
- FIGURA 4.7 - (a) Voltamograma cíclico de crescimento da PANI realizado com anilina 0,02 mo/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E=-0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs ECS, 8 ciclos de eletrossíntese e $v=50\text{mV/s}$; (b) resposta eletroquímica do filme de PANI realizada com HCl 1,0 mol/L.....62
- FIGURA 4.8 - Imagem de MEV de um filme de PANI eletrossintetizado com anilina 0,02 mo/L, HCl=1,0 mol/L, $\Delta E=-0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs ECS, 8 ciclos de eletrossíntese e $v=50\text{mV/s}$63
- FIGURA 4.9 - Voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI realizados com diferentes concentrações de anilina: (a) 0,025 mo/L, (b) 0,03 mo/L e (c) 0,05 mo/L, 1,0 mol/L de HCl, $\Delta E = -0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs ECS, 8 ciclos de eletrossíntese e $v = 50\text{mV/s}$65
- FIGURA 4.10 - Imagem de MEV da superfície do eletrodo de Au sem a presença da PANI.....66
- FIGURA 4.11- Imagens de MEV de filmes de PANI eletrossintetizadas por voltametria cíclica com anilina 0,025 mol/L (a), 0,030 mol/L (b/c) e 0,050 mol/L (d), HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs ECS, 50 mV/s e 8 ciclos.....68

- FIGURA 4.12 - Espectros de absorção UV-Vis dos filmes de PANI desdopados em meio a solução de NH_4OH 0,1 mol/L e eletrossintetizados com anilina 0,5 mol/L e 0,1 mol/L.....70
- FIGURA 4.13 - Voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI em três concentrações de anilina: (a) 0,5 mol/L, (b) 0,1 mol/L e (c) 0,02 mol/L, $[\text{HCl}] = 1,0$ mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS (ciclo 1) e $\Delta E = -0,2$ V a 0,9 V vs ECS (ciclos subsequentes), velocidade de varredura 50 mV/s e 40 ciclos de eletrossíntese.....72
- FIGURA 4.14 - 40^o, 20^o e 12^o ciclo da eletrossíntese da PANI realizada por voltametria cíclica, com anilina 0,5 mol/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 0,9 V vs ECS e $v = 50$ mV/s.....75
- FIGURA 4.15- (a) imagem de MEV de nanofibras de PANI depositadas por cronoamperometria com potencial de polimerização de 1,0 V, anilina 0,1 mol/L, HCl 1,0 mol/L e carga 20 mC; (b) imagem de nanopartículas de PANI depositadas por voltametria cíclica, anilina 0,02 mol/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS (primeiro ciclo) e $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS (ciclos subsequentes), velocidade de varredura de 50 mV/s, 12 ciclos....77
- FIGURA 4.16 - Cronoamperogramas de deposição da PANI realizados potencial de polimerização de 1,0 V, anilina 0,5 mol/L (a), 0,1 mol/L (b) e 0,02 mol/L (c), HCl 1,0 mol/L e $Q = 40$ mC, 20 mC e 9 mC, respectivamente. A Figura inserida mostra o pico máximo de corrente de eletrossíntese da anilina na condição (c).....79
- FIGURA 4.17 - (a) Respostas eletroquímicas de filmes PANI eletrossintetizados por voltametria cíclica e cronoamperometria com anilina 0,1 mol/L e HCl 1,0 mol/L; (b) espectros de absorção UV-Vis de

filmes de PANI eletrossintetizados por voltametria cíclica e cronoamperometria com anilina 0,5 mol/L e desdopados em meio de NH_4OH 0,1 mol/L.....80

FIGURA 4.18 - (a) pico máximo de corrente do cronoamperograma da Figura 4.17(c) plotado com os modelos teóricos de nucleação e crescimento da PANI apresentados nas equações 14 a 17; (b) desvio do pico máximo de corrente experimental obtido em concentração de anilina 0,02 mol/L comparado com os quatro picos máximos de corrente dos modelos teóricos (b).....83

FIGURA 4.19 – Voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI realizados em diferentes valores de pH: 0 (a); 2 (c, d); 3 (e, f); 4 (g, h); diferentes temperaturas: 25 °C (a, c, e, g) e 35 °C (d, f, h); $[\text{ani}] = 0,02 \text{ mol/L}$, $[\text{HCl}] = 1,0 \text{ mol/L}$, $\Delta E = -0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs ECS, 8 ciclos de eletrossíntese, $v = 50\text{mV/s}$; O primeiro ciclo de eletrossíntese é indicado por uma linha tracejada; (b) resposta eletroquímica do eletrodos de Au realizada em $[\text{HCl}] = 1,0 \text{ mol/L}$87

FIGURA 4.20 - Imagens de MEV de filmes de PANI eletrossintetizados com anilina 0,02 mol/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs ECS, 8 ciclos de eletrossíntese, $v = 50\text{mV/s}$; pH 2 a 25 °C (a); pH 2 a 35 °C (b); pH 3 a 25 °C (c); pH 4 a 25 °C (d).....88

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Estrutura química de polímeros conjugados.....	13
TABELA 4.1 - Valores de potencial de circuito aberto (OCP) de filmes de PANI eletrossintetizados por voltametria cíclica em três concentrações de anilina (0,5 mol/L, 0,1 mol/L e 0,02 mol/L), diferentes número de ciclos de eletrossíntese (12, 20 e 40 ciclos), com e sem resposta eletroquímica obtidos durante 30 min.....	74

1. APRESENTAÇÃO

Os polímeros condutores representam um novo ramo da Ciência surgido há cerca de 30 anos¹⁹. Aliado ao advento da Nanociência, o desenvolvimento de pesquisas sobre polímeros condutores, como a polianilina, cresceu rapidamente com abordagens e métodos que buscavam a formação de novos materiais e dispositivos nanoestruturados em diversas aplicações tecnológicas^{1,2}. Atualmente, a pesquisa de novas rotas de síntese que buscam compreender a influência de parâmetros de polimerização nas características resultantes do polímero torna-se cada vez mais patente, uma vez que a demanda social de novas aplicações para estes materiais cresce rapidamente³.

Esta tese de doutorado está inserida no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGQ/DQ-UFSCar) e nas linhas de pesquisa que a Embrapa Instrumentação Agropecuária (CNPDIA) desenvolve. Toda a pesquisa foi desenvolvida no CNPDIA e no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC/DQ-UFSCar) através da co-orientação do Prof. Dr. Ernesto C. Pereira. Neste íterim, contamos com a colaboração do Dr. Alan G. MacDiarmid (*in memoriam*), um dos laureados com o Prêmio Nobel de Química no ano 2000 pela descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutores, na publicação de um artigo com os resultados da pesquisa de alguns parâmetros de eletrossíntese da polianilina.

Os estudos propostos nesta tese buscam avançar no entendimento de temas relacionados à eletrossíntese de polímeros nanoestruturados. Atualmente, existe um grande interesse de várias áreas do conhecimento (química, física, matemática, biológica, engenharias, medicina) na pesquisa relacionada à nanociência e métodos de síntese e análise eletroquímica. O entendimento das questões básicas relacionadas à mudança morfológica ocorrida com a polianilina de nanopartículas para nanofibras torna-se importante para

todas as possíveis aplicações que o polímero terá nestas diversas áreas de pesquisa.

O objetivo geral do trabalho é realizar a eletrossíntese de nanoestruturas de polianilina através de uma técnica potenciodinâmica (voltametria cíclica) e uma potenciostática (cronoamperometria). Os objetivos específicos são apresentados a seguir:

- Caracterizar os filmes de polianilina através de uma técnica eletroquímica (voltametria cíclica), duas técnicas de microscopia (microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica) e uma técnica espectroscópica (absorção UV-Vis);
- Analisar a influência dos parâmetros apresentados abaixo na formação dos filmes de polianilina:
 - velocidade de varredura de potencial;
 - concentração do monômero;
 - intervalo de potencial;
 - número de ciclos da eletrossíntese;
 - temperatura;
 - pH;

2. INTRODUÇÃO

2.1 Nascimento da Ciência Moderna e os Novos Paradigmas da Nanociência: um contexto histórico

O contexto atual em que está inserida a área de polímeros condutores permite-nos uma posição privilegiada frente aos novos paradigmas que a Nanociência trouxe à sociedade no final do século XX. Com o intuito de apresentar um olhar epistemológico sobre o desenvolvimento científico atual a partir do nascimento da Ciência Moderna (séculos XVI), esta introdução apresenta uma reflexão profissional sobre alguns fatos relevantes na História da Ciência e uma reflexão pessoal, descrita por SANTOS⁴, como “a oportunidade de questionar todo o conhecimento científico acumulado ao longo dos séculos no enriquecimento ou no empobrecimento prático das nossas vidas, ou seja, pelo contributo positivo ou negativo da Ciência para a nossa felicidade”.

O Renascimento científico e cultural ocorrido na Europa na transição da Idade Média para a Idade Moderna foi marcado pela revalorização da cultura greco-romana e o desenvolvimento do racionalismo científico. A retomada desta retórica filosófica permitiu a investigação do mundo segundo conhecimentos empíricos e matemáticos, ao contrário do que pensava a Igreja na Idade Média que não tolerava questionamentos sobre a natureza das coisas do mundo. A primeira grande influência desta mudança de cenário veio com a contribuição do astrônomo polonês *Nicolau Copérnico* (1473 - 1543) e o estudo do movimento dos planetas. Em seu livro “Sobre as Revoluções das Esferas Celestes”, *Copérnico* contesta o modelo geocêntrico que perdurava desde o século IV a.C. com as idéias de *Aristóteles*. Ele propõe um novo modelo no qual a Terra estaria em movimento e o Sol ocuparia o centro da esfera celeste. Esta revolução científica, figurada nos dois primeiros séculos por *Copérnico*, *Galileu*, *Newton* e *Descartes*, mudou profundamente os conceitos da ciência ocidental

com a utilização de métodos experimentais, negando o envolvimento subjetivo entre o agente questionador (filósofo) e o assunto a ser questionado, fazendo a total separação entre a natureza e o ser humano. A nova visão de mundo que se estabelecia na época tratava a natureza de forma passiva, eterna e reversível, com mecanismos cujos elementos se podiam desmontar e depois relacionar sob a forma de leis, não tendo qualquer outra qualidade ou dignidade que impedisse o homem de desvendar os seus mistérios. Desvendamento este que não era contemplativo, mas sim ativo, já que visava conhecer a natureza para dominá-la e controlá-la⁵.

No campo da química, particularmente, a ruptura entre a alquimia e a química moderna deixava claro que para a ciência moderna conhecer significava quantificar e o rigor científico passava a ser aferido pelo rigor das medições. A experiência alquímica européia do século XIII, representada pelo alquimista britânico *Roger Bacon*, vivenciava e envolvia a alma do alquimista de forma mística com a obra divina, a fim de captar as relações entre o micro e o macrocosmo. Já seu compatriota contemporâneo *Robert Boyle*, considerado o pai da química moderna, observava, quantificava e analisava um mundo concebido sob o modelo de máquina, manipulável de fato e de direito a partir dos conceitos renascentistas⁶. Em suma, a alquimia e a ciência antiga não participavam mais da nova concepção de mundo o qual o racionalismo científico tratava o sujeito totalmente separado do objeto. Isto caracterizou a ruptura definitiva entre a alquimia e a química. A revolução industrial e o capitalismo que emergiam na sociedade estabeleceram novos conceitos e padrões de consumo que coloram rapidamente em desuso as metodologias e obras alquímicas.

O francês *René Descartes* (1596-1650) em seu livro “Discurso do Método” deixa claro o grande valor da matemática como instrumento de compreensão da realidade, por se tratar de um conhecimento assentado integralmente na razão (daí vem o nome racionalismo científico). Esta obra é a

segunda grande referência no desenvolvimento da nova filosofia da natureza, em detrimento às especulações escolásticas da Idade Média que valorizavam somente o pensamento cristão e procuravam adequar a fé à razão através dos tribunais da “Santa Inquisição”. As heresias eram punidas com penas que variavam desde o confisco de bens, a perda de liberdade e até a pena de morte. *Descartes* criou um sistema geométrico para ilustrar matematicamente as suas considerações filosóficas (sistema cartesiano). Abaixo, são mostrados alguns preceitos de *Descartes*⁷:

- A regra da evidência - receber escrupulosamente as informações, examinando sua racionalidade e sua justificação. Verificar a verdade, a boa procedência daquilo que se investiga e aceitar o que seja indubitável, apenas;

- A regra da análise - dividir o assunto em tantas partes quanto possível e necessário;

- A regra da síntese - sustentar que uma vez realizada a análise devemos ser capazes de reconstituir aquilo que dividimos, revelando assim um real conhecimento do objeto investigado;

- A regra da verificação - enumerar e revisar minuciosamente as conclusões, garantindo que nada seja omitido e que a coerência geral exista;

A influência de *Descartes* foi fundamental no amadurecimento da química e toda a ciência moderna como a conhecemos hoje. Em 1661, *Boyle* publicava o livro “Sceptical Chymist” questionando a composição da matéria sugerida por *Aristóteles* e sugerindo que ao invés de composta por quatro elementos (água, fogo, terra e ar), a matéria teria uma natureza corpuscular, aonde corpúsculos seriam agregados de maneira variada e responderiam, de forma racional, aos questionamentos crescentes que a teoria de *Aristóteles* vinha enfrentando no confronto com a experimentação científica. Estas combinações corpusculares poderiam ser infinitas e resolveriam a questão da diversidade das

inúmeras substâncias do mundo, introduzindo a química na nova ciência mecanicista ao mesmo tempo em que *Boyle* tentava eliminar o já desgastado modelo aristotélico dos quatros “elementos”.

No século seguinte, o alemão *Immanuel Kant* (1724-1804), considerado o último grande filósofo dos princípios da era moderna, alarga os horizontes da nova ciência ao escrever que “o homem pode ser feliz e organizar a sociedade com o uso de sua razão. Não é Deus, através da Revelação, que ordena a sociedade, mas é a própria Razão humana que fornece ao homem os instrumentos políticos para organizar e alcançar a sua felicidade”. Os questionamentos de *Kant* giravam em torno da fundamentação filosófica que deveria ter a nova ciência moderna (Física) e como esta deveria fundamentar a sua moralidade⁸. Nos séculos seguintes a sociedade passou por mudanças importantes ao nível da política, da ciência e das guerras. A revolução industrial ocorrida na Inglaterra e as chamadas “revoluções burguesas” (Revolução Gloriosa inglesa, a Independência dos EUA e a Revolução Francesa) fortaleceram o emergente sistema capitalista com práticas cada vez mais competitivas e o desenvolvimento de máquinas e processos industriais marcou o final do feudalismo e o início de uma nova sociedade de consumo que trabalharia nas linhas de produção e consumiria as novas descobertas e produtos desenvolvidos pela ciência.

Este contexto, construído a partir de mudanças radicais nos hábitos e valores da sociedade, propiciou uma nova revolução científica que viria no início do século XX, figurada pelo alemão *Albert Einstein* (1879-1955), pela Teoria da Relatividade e pela Mecânica Quântica, aonde novas formas de pensamento na ciência e na tecnologia agora consideravam superada a modernidade iniciada no *Renascimento* do século XVI e iniciavam um novo ciclo histórico batizado de pós-modernidade. No início do século XX, enquanto a teoria da mecânica clássica acumulava sucessos, chegou-se a pensar que ela descreveria com precisão absoluta o movimento de todos os corpos. Isto mudou,

no entanto, com a explicação definitiva do efeito fotoelétrico por *Einstein* em 1905, o que lhe renderia o prêmio Nobel de Física em 1913.

A certeza atual de que o mundo é constituído de átomos é muito recente. Há pouco mais de 100 anos era provado experimentalmente a existência do elétron, do raio-X e a descontinuidade da matéria. Os novos processos e máquinas advindos da revolução industrial, as novas formas de energia hidrelétrica e derivada do petróleo, a invenção da locomotiva, do automóvel, do avião e o avanço crescente dos meios de comunicação, da química, da física e da biologia mudaram de forma muito rápida o dia-a-dia das pessoas. Durante a primeira metade do século XX termos como ideologia, guerra mundial, genocídio e guerra nuclear entraram em uso comum e tornaram-se uma influência na vida das pessoas. A Revolução Russa de 1917 tentava oferecer uma alternativa socialista aos problemas que eram entendidos como inerentes à economia capitalista e ao legado do imperialismo e nacionalismo⁹. Em 30 anos, o desenvolvimento de instrumentação bélica proporcionou a morte de quase 100 milhões de pessoas entre a primeira e a segunda guerra mundial, seguidos da recessão mundial de 1929, a intolerância a minorias étnicas e religiosas, como aos judeus, ciganos, deficientes físicos e homossexuais, a supressão das liberdades e dos direitos individuais em vários países subdesenvolvidos e a perseguição às ideologias liberais, socialistas e comunistas, fizeram com que alguns historiadores associassem o século XX a um profundo pessimismo histórico¹⁰.

Em 1945 a segunda guerra mundial acaba de forma inesperada quando os Estados Unidos lançam duas bombas atômicas sobre o Japão. Os estudos de *Einstein* haviam sido comprovados e a bomba atômica, apesar de não conhecido todo o seu poder destrutivo, tinha sido usada contra alvos humanos em duas cidades japonesas, matando mais de 250 mil pessoas e deixando enormes consequências aos sobreviventes. *Einstein*, tendo visto a tragédia provocada pela bomba, se resigna dizendo: “Tudo havia mudado... menos o

espírito humano”¹¹. Logo em seguida é criada a Organização das Nações Unidas (ONU), uma resposta aos anseios dos países de evitar guerras e resolver as pendências entre os povos de forma pacífica e diplomática. Neste momento, o desenvolvimento científico e tecnológico assume uma posição estratégica na disputa pelo poder travada entre capitalistas e socialistas. A industrialização da ciência acarretou o compromisso desta com os centros de poder econômico, social e político, os quais passaram a ter um papel decisivo na definição das prioridades científicas. As trincheiras da guerra agora se davam nos laboratórios de pesquisa com a obtenção de novos processos e produtos, garantindo, desta forma, a supremacia de um dos lados na iminência de uma nova guerra mundial. Era a guerra fria, que duraria até 1991 com o colapso do regime socialista da ex-URSS. A Figura 2.1 mostra Einstein ao lado de um cartaz do período da guerra fria que evidencia o pessimismo histórico do século XX.

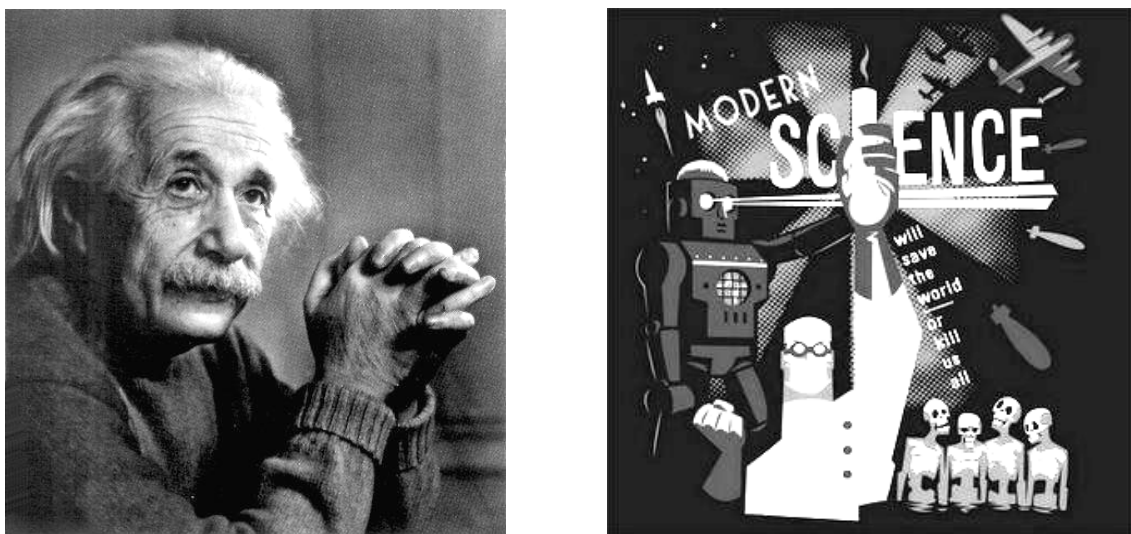


FIGURA 2.1 - *Einstein* (esquerda) e um cartaz do período da guerra fria escrito: “CIÊNCIA MODERNA – salvará o mundo ou matará a todos nós” (direita).

Neste cenário, podemos observar claramente que os paradigmas da Ciência não se misturavam com os paradigmas políticos que permeavam a Ciência. Em meados do século XX, o físico americano *Richard Feynman* fazia previsões sobre o surgimento de uma nanociência, sugerindo que átomos poderiam ser organizados conforme a necessidade do homem, desde que não houvesse violações às leis da Física¹². A ciência e a política passavam por um período de reconfiguração de suas questões e combinavam os dois interesses em um único objetivo composto, o que não garantia a transparência entre ambos¹³. Esta percepção de que a “política pura” e a “ciência pura” ocorrem simultaneamente e são complementares nos permite uma visão ampla das relações políticas que permeiam a ciência e a sociedade, possibilitando desta forma, uma maior compreensão das relações de poder existentes na ciência contemporânea. Neste âmbito podemos enquadrar a época em que os polímeros condutores foram descobertos, aonde a disputa científica e tecnológica representava muito mais do que “ciência pura” e investimentos financeiros, principalmente por parte dos Estados Unidos, aceleraram rapidamente a pesquisa e o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas destes materiais.

A ruptura ocorrida no *Renascimento* com o surgimento da ciência moderna simbolizou um salto qualitativo do conhecimento do senso comum para o conhecimento científico, enquanto que na atual ciência pós-moderna o salto mais importante é dado do conhecimento científico para o conhecimento do senso comum⁴. O conhecimento científico produzido por nós hoje só se realiza enquanto tal na medida em que se converte em senso comum. A ciência pós-moderna gera o conhecimento e produz a tecnologia, mas entende também que, tal como o conhecimento se deve traduzir em autoconhecimento, o desenvolvimento tecnológico deve ser traduzido em sabedoria de vida. Só assim será uma ciência clara que cumpre o pensamento do filósofo alemão *Wittgenstein*, "tudo o que se deixa dizer deixa-se dizer claramente"¹⁴. Esta condição epistemológica do desenvolvimento científico e tecnológico se

repercutiu na condição existencial dos cientistas. A excessiva estratificação do saber científico fez do cientista um ignorante especializado e isso acarretou efeitos negativos, sobretudo, visíveis no campo das ciências aplicadas, aonde a “a ciência e a tecnologia têm revelado as duas faces de um processo histórico em que os interesses militares e os interesses econômicos vão convergindo até quase a indistinção”¹⁵. Por um lado, as relações de poder entre cientistas tornaram-se mais autoritárias e desiguais e a esmagadora maioria dos cientistas foi submetida a um processo de proletarização no interior dos laboratórios e centros de pesquisa. O medo de percalços na carreira, a rejeição de colaborações por parte de periódicos especializados, o corte de verbas e a penalização máxima, a demissão, impediu que estes profissionais se afastassem muito da ortodoxia vigente, pelo menos em público. Por outro lado, o acesso a instrumentos científicos caros tornou impossível o livre acesso aos equipamentos, o que contribuiu para o aprofundamento do fosso, em termos de desenvolvimento científico e tecnológico, entre os países ricos e os países subdesenvolvidos.

O interesse nos novos paradigmas advindos da descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutores durante a transição da guerra fria para o mundo globalizado, aonde a crescente integração das economias e das sociedades do mundo, especialmente no que toca à produção de tecnologia e serviços, aos mercados financeiros e à difusão de informações, trouxe por um lado oportunidades de crescimento aos menos favorecidos, e por outro, o aprofundamento do abismo social entre pobres e ricos. A natureza da revolução científica que atravessamos hoje é estruturalmente diferente daquela que ocorreu no século XVI, pois está numa sociedade ela própria revolucionada pela ciência. O paradigma a emergir dela não pode ser apenas um paradigma científico, tem de ser também um paradigma social⁴. Assim, a rápida mudança de paradigmas envolvendo os polímeros condutores e as novas formas de abordagem que a nanociência e a nanotecnologia trouxeram à pesquisa científica atual nos permite olhar para o processo histórico na construção do conhecimento de forma ativa e

crítica, participando e interferindo na revolução tecnológica que está ocorrendo e fornecendo subsídios e estudos básicos para a compreensão dos fenômenos em escala nanométrica que estão apenas começando.

2.2 Polímeros Condutores

Os materiais poliméricos se tornaram conhecidos mundialmente a partir de 1908 quando foi produzido o primeiro polímero sintético (ou plástico) nos Estados Unidos pelo belga Leo Baekeland: a baquelite. Este produto de baixo custo resultante da reação entre o fenol e do aldeído fórmico apresentou propriedades muito úteis no cotidiano, como resistência ao calor e isolamento elétrico, características que logo foram utilizadas pela incipiente indústria eletroeletrônica na fabricação de rádios, telefones e materiais elétricos¹⁶. Este foi o início da indústria do plástico, que em poucas décadas revolucionou a sociedade e criou um dos maiores problemas ambientais até então.

Após a segunda guerra mundial, durante a década de 1960, a Química Orgânica teve um forte desenvolvimento científico e tecnológico que resultou em novos processos que combinavam as propriedades de moléculas orgânicas conjugadas às propriedades elétricas de metais, através da incorporação de cargas condutoras como o negro de fumo, fibras metálicas e fibras de carbono. Isto possibilitou a condução de corrente elétrica nestes materiais criando os chamados “polímeros condutores extrínsecos”¹⁷. Porém, o desenvolvimento destes materiais foi limitado pela sua intratabilidade extrema, uma vez que a maioria era infusível e insolúvel.

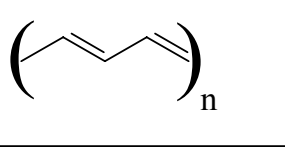
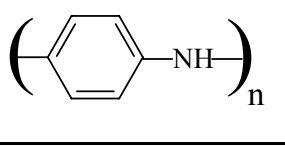
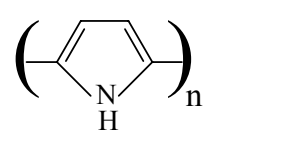
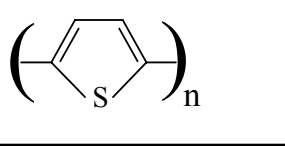
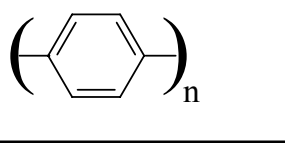
No início da década de 1970, através de um acidente no laboratório do pesquisador japonês Hideki Shirakawa, a história dos materiais poliméricos mudaria definitivamente. O assistente chinês do Dr. Shirakawa apresentava

dificuldades em entender o idioma japonês e realizou a rota de síntese do poliacetileno adicionando uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior do que a necessária, o que resultou na formação inesperada de uma película polimérica brilhante¹⁸. Intrigado, Shirakawa mostrou o material ao colega americano Alan MacDiarmid e em seguida, juntamente com o físico americano Alan Heeger, começaram a estudar o fenômeno nos Estados Unidos. Alguns anos mais tarde descobriram que a exposição do poliacetileno em uma atmosfera de haletos promovia a oxidação parcial do filme polimérico, o que foi chamado de dopagem do poliacetileno. Isto atribuiu ao polímero uma cor brilhante intensa, cuja condutividade elétrica aumentava 12 ordens de grandeza em relação ao material não dopado¹⁹. Este foi o início de uma nova era dos plásticos, aonde processabilidade, estabilidade ambiental e as vantagens em relação ao peso dos polímeros convencionais associaram-se às propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores inorgânicos. Como parte do reconhecimento de suas pesquisas, no ano 2000 Shirakawa, MacDiarmid e Heeger foram laureados com o Prêmio Nobel de Química pela descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutores.

2.3 Propriedades dos Polímeros Condutores

Existem duas características estruturais fundamentais no processo de condução eletrônica dos polímeros condutores: a conjugação entre as ligações simples e duplas da cadeia polimérica, que favorece a formação de um sistema π conjugado, e o processo de dopagem, descoberto por Shirakawa, MacDiarmid e Heeger através do poliacetileno. A Tabela 2.1 mostra a estrutura química de alguns polímeros conjugados.

TABELA 2.1 - Estrutura química de polímeros conjugados.

Poliacetileno	
Polianilina	
Polipirrol	
Politiofeno	
Poli(p-fenileno)	

A condutividade elétrica dos polímeros condutores está associada à existência de alternância entre simples e duplas ligações da cadeia polimérica formando um sistema conhecido como sistema π conjugado. Estas conjugações permitem que os elétrons sejam facilmente removidos ou adicionados à cadeia polimérica para formar produtos de reações de oxidação e redução do polímero (cátions e ânions poliméricos). Estes cátions e ânions poliméricos²⁰, ilustrados na Figura 2.2, são caracterizados pela distorção da cadeia polimérica por onde passa o elétron devido à repulsão entre as cargas do sistema, constituindo uma região de polarização que se movimenta junto à movimentação eletrônica²¹. Por possuírem baixo grau de cristalinidade, os polímeros condutores ainda não têm um modelo próprio que explique como ocorre a sua condutividade elétrica. Aproximações do modelo usado em semicondutores inorgânicos²², como o silício, são utilizadas para explicar os níveis de energia e os estados eletrônicos não localizados (sistema π) de segmentos conjugados de diferentes dimensões

das cadeias poliméricas.

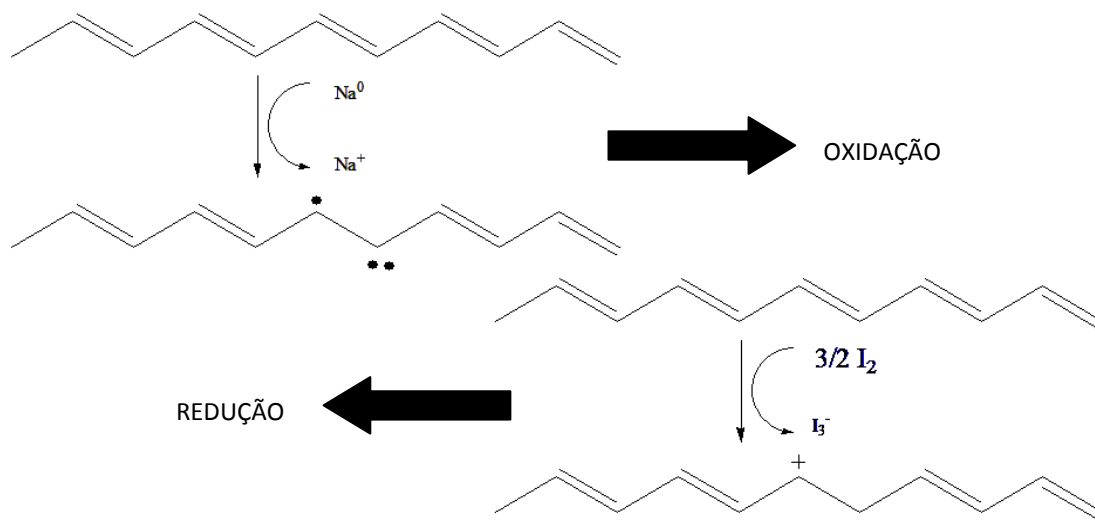


FIGURA 2.2 - Representação esquemática do mecanismo de condutividade elétrica de polímeros condutores.

O processo de dopagem é outro ponto essencial no mecanismo de condução eletrônica dos polímeros condutores e é o que os distingue dos polímeros convencionais. Do ponto de vista eletroquímico²³, um polímero neutro isolante, por meio de reações de oxidação e redução, pode ser convertido em um complexo iônico que consiste na formação de um cátion ou ânion polimérico. A neutralização da carga deste complexo iônico é feita pela inserção de um contra-íon à cadeia polimérica, uma carga negativa ou positiva, chamada de dopante.

A dopagem proporciona alterações nas propriedades do polímero de forma rápida e experimentalmente simples. Os polímeros condutores podem ser dopados através de vários métodos, sendo o mais comum realizado através de reações de oxidação e redução (redox) da cadeia polimérica. Durante o processo de dopagem, os polímeros condutores podem apresentar variações drásticas em

suas propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e estruturais e podem ser convertidos em materiais com condutividade elétrica da ordem de um regime metálico²⁴. O processo inverso, a desdopagem, ocorre reversivelmente forçando a saída do contra-íon da cadeia polimérica. No caso particular da polianilina, os processos de dopagem e desdopagem reversíveis ocorrem por meio do uso de um ácido protônico e tratamento com uma base, respectivamente. Neste caso, não ocorre a remoção ou a adição de elétrons na cadeia polimérica. Um dos dopantes e eletrólitos mais usados na eletrossíntese de polímeros condutores é o ácido clorídrico (HCl), devido, principalmente, à sua alta solubilidade, alto grau de ionização e estabilidade química e eletroquímica, ou seja, o eletrólito não é oxidado nem reduzido na faixa de potencial de interesse a que as interfaces em estudo forem submetidas.

2.4 Polianilina

Após a descoberta do processo de dopagem do poliacetileno vários outros polímeros conjugados começaram a ser estudados intensamente durante a década de 1980 e a pesquisa sobre processos de síntese e propriedades físico-químicas de polímeros condutores tornaram-se recorrentes. Um dos polímeros, a polianilina (PANI), um material formado por unidades monoméricas de anilina, uma substância utilizada ao longo da história como corante azul intenso, tornaria-se um polímero condutor muito pesquisado e utilizado em diversas aplicações.

Inicialmente a anilina era conhecida como índigo e era obtida a partir de plantas do gênero *Indigofera*, comum em regiões tropicais. A sua aplicação foi diversificada durante a revolução industrial quando, em 1856, PERKINS²⁵, que estava tentando sintetizar o quinino, um composto orgânico com propriedades antitérmica e analgésica utilizado contra os sintomas da

malária, acabou produzindo uma substância azulada que mais tarde foi reconhecida como o primeiro corante artificial da História, o que abriu as portas para o nascimento da indústria farmacêutica que surgiria décadas mais tarde com a Bayer na Alemanha e a Ciba na Suíça, em 1884. Esta descoberta não foi atribuída a pura sorte, Perkins havia sido aluno de HOFMANN²⁶, um dos pioneiros no estudo da anilina sintetizada quimicamente. Perkins acreditava que o “cristalino”, substância obtida por UNVERDORBEN²⁷ em 1826 através da destilação do índigo, e o “kyanol” ou “cyanol”, substância isolada a partir do alcatrão por RUNGE²⁸ em 1834 eram a mesma substância: a fenilamina ou aminobenzeno de composição química igual a $C_5H_5NH_2$. Em 1841, FRITZCHE²⁹ tratando o índigo com hidróxido de potássio produziu um óleo o qual ele nomeou de anilina (*anil* é derivado do sânscrito "Neel" ou azul). Depois disso, LETHEBY³⁰ em 1862 realizou a primeira polimerização eletroquímica da anilina à partir da eletrólise do sulfato de anilina. Em 1900, a anilina já era produzida e vendida comercialmente, ampliando o seu uso nas indústrias de vulcanização, farmacêutica e alimentícia, porém, foi somente com a descoberta e o desenvolvimento dos polímeros condutores que a anilina atingiu grande importância científica e tecnológica.

A partir da década de 1980 MacDiarmid reinvestigou os trabalhos de JOSEFOWICZ³¹ sobre os efeitos de ácidos nas propriedades eletroquímicas e na condutividade da PANI, ampliando os estudos e a utilização da PANI em diversas aplicações tecnológicas³². Algumas das principais características da PANI que favoreceram esta crescente demanda foram:

- baixo custo de produção;
- estabilidade ambiental;
- facilidade de eletrossíntese;
- simples dopagem/desdopagem;
- eletrocromismo;

CHIANG E MACDIARMID³³ propuseram que a PANI seria composta por estados de oxidação variados, contendo em sua estrutura química unidades oxidadas (y) e reduzidas ($1-y$), conforme mostrado na Figura 2.3.

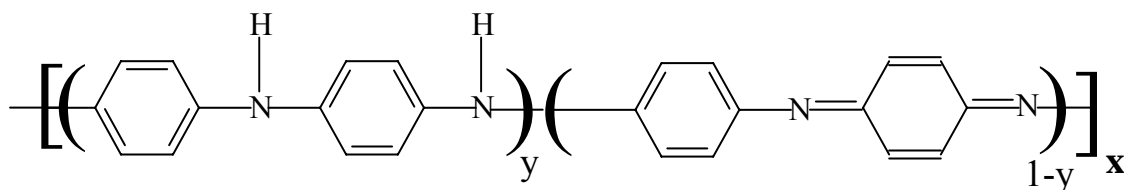


FIGURA 2.3 - Estrutura química da PANI.

Quando o valor de $(1-y) = 0$, o polímero está totalmente reduzido e é composto apenas de grupamentos amina, sendo chamado de leucoesmeraldina. O polímero completamente oxidado, composto apenas de grupamentos imina, correspondente a $(1-y) = 1$, é chamado de pernigranilina e o polímero oxidado parcialmente, ou seja, quando o número de unidades oxidadas e reduzidas são iguais, ou seja $(1-y) = 1/2$, é chamado de esmeraldina.

A Figura 2.4 ilustra os estados de oxidação da PANI e seus equilíbrios redox e ácido-base³⁴. Quando a PANI está em seu estado de oxidação esmeraldina neutro (não dopado) e é colocado em um meio ácido, como por exemplo HCl, os nitrogênios imina podem ser protonados total ou parcialmente, alterando a condutividade elétrica do polímero de acordo com o pH da solução. Neste caso, é possível observar um máximo de condutividade e estabilidade ambiental da PANI quando o valor de pH se aproxima de zero. A leucoesmeraldina e a pernigranilina também podem ser protonadas, porém não levam à formação de espécies significativamente condutoras³⁵.

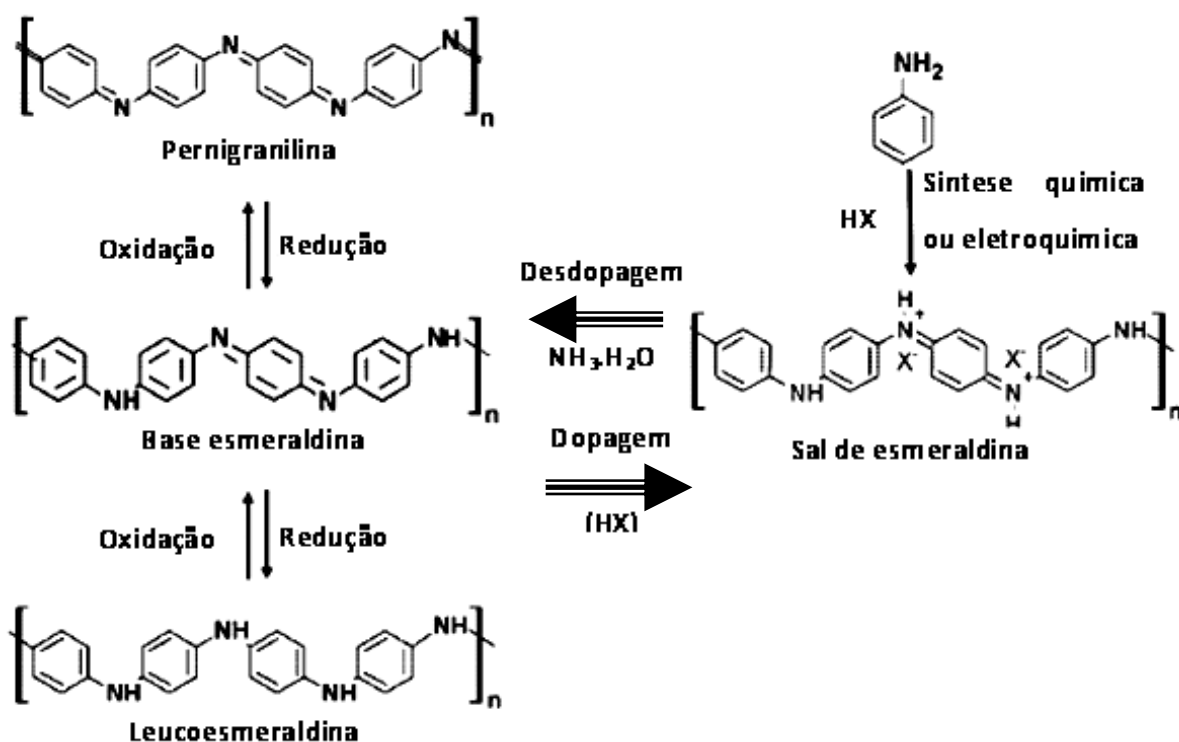


FIGURA 2.4 - Equilíbrios redox e ácido-base da PANI.

2.5 Eletrossíntese da PANI

A PANI pode ser polimerizada, principalmente, através de dois métodos. O método mais utilizado é a polimerização oxidativa, conhecida como método químico, onde um agente oxidante e o monômero são solubilizados separadamente no eletrólito contendo o dopante e misturados lentamente (reação exotérmica) para se processar a reação. Desta forma, o polímero é precipitado no meio reacional e o produto final é obtido sob a forma de dispersão para depois ser isolado, purificado e caracterizado³⁶. Outros métodos utilizados são as técnicas eletroquímicas, que não necessitam utilizar um agente oxidante e o polímero é obtido diretamente na forma de um filme fino sobre a superfície de um substrato condutor. As técnicas eletroquímicas apresentam como principal vantagem, em relação ao método químico, o fato de que o polímero

eletrossintetizado não precisar ser isolado e purificado entre a sua síntese e caracterização. Isto permite que o filme tenha uma menor chance de contaminação e problemas inerentes à manipulação do material. As técnicas eletroquímicas mais usadas em síntese e na investigação de polímeros condutores são técnicas de controle de potencial, como a técnica potenciodinâmica de voltametria cíclica e a técnica potenciostática de cronoamperometria. A seguir, são apresentados, brevemente, alguns fundamentos teóricos relacionados a estas técnicas.

2.5.1 Voltametria Cíclica

A técnica potenciodinâmica de voltametria cíclica³⁷ se baseia em fenômenos de interface que ocorrem entre a superfície de um eletrodo condutor (eletrodo de trabalho) e o seio da solução. No experimento de voltametria cíclica ocorre a medição da corrente elétrica resultante da aplicação de um potencial eletroquímico em um sistema constituído de três eletrodos (trabalho, referência e contra-eletrodo) imersos no meio reacional contendo o monômero, o eletrólito e o dopante.

O potencial aplicado no eletrodo de trabalho atua como força motriz na reação eletroquímica. É o controle do potencial que possibilita que o monômero presente no meio reacional seja oxidado ou reduzido na superfície do eletrodo de trabalho. O valor deste potencial é mudado continuamente como função linear do tempo e a taxa de variação do potencial ao longo do tempo é denominada velocidade de varredura de potencial, v . Um intervalo de potencial é escolhido em uma direção, revertido num certo ponto e terminado no potencial final, ΔE . Assim, a variação de potencial é geralmente obtida sob a forma de um triângulo isóscele, conforme ilustrado na Figura 2.5(a). Isto tem como vantagem analisar o produto da reação de transferência de elétrons que ocorre no final da

primeira varredura e poder analisá-la novamente na varredura reversa³⁸, conforme observado na Figura 2.5(b).

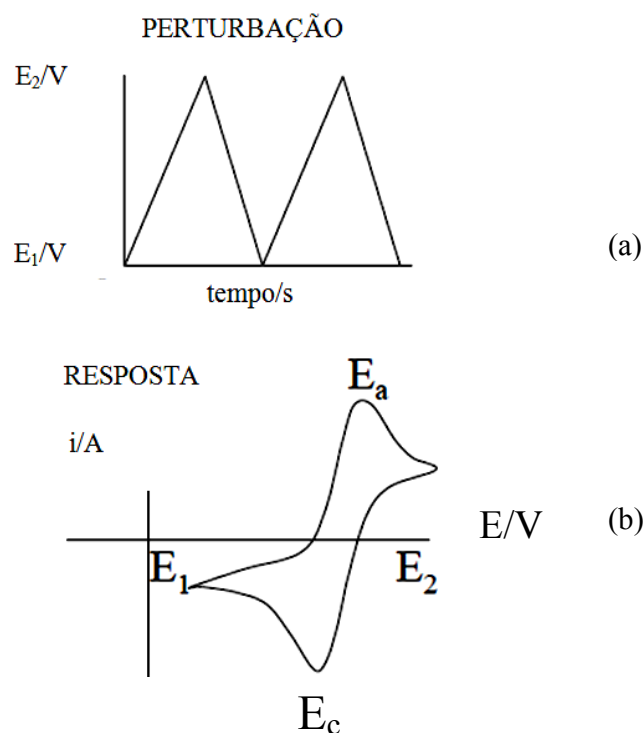


FIGURA 2.5 - Representação esquemática do experimento de voltametria cíclica mostrando a perturbação proporcionada no sistema eletroquímico (a) e a resposta de corrente do sistema (b).

Durante o experimento de voltametria cíclica o eletrodo de trabalho atrai, predominantemente, espécies carregadas que podem reagir na sua superfície ou espécies neutras que interagem com o eletrodo de trabalho através de adsorção. No exemplo mostrado na Figura 2.4 foi assumido apenas que a forma reduzida do analito estava inicialmente presente. Assim, o potencial positivo escolhido na primeira varredura, onde é observado um pico de corrente anódica, oxida o monômero na superfície do eletrodo de trabalho. Durante a varredura reversa, onde é observado um pico de corrente catódica, ocorre a redução do polímero previamente depositado.

2.5.2 Cronoamperometria

A técnica potencioestática de cronoamperometria mede a corrente que flui através do eletrodo de trabalho, em função do tempo, quando um potencial constante é aplicado no eletrodo de trabalho. O fluxo de corrente é correlacionado com o gradiente de concentração das espécies oxidadas ou reduzidas na superfície do eletrodo de trabalho por meio da equação de Cottrell³⁹:

$$i(t) = \frac{nFA D_0^{1/2} C_0}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (1)$$

onde $i(t)$ é a corrente a um tempo t , n é o número de elétrons envolvidos no processo, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo de trabalho, C_0 é a concentração das espécies oxidadas e D_0 é o coeficiente de difusão das espécies oxidadas.

A carga Q , envolvida no processo eletroquímico pode ser calculada através da integração da área sob a curva obtida no experimento de cronoamperometria onde a corrente i durante o intervalo de tempo t obedece à seguinte equação:

$$Q = \int_0^t i dt \quad (2)$$

Algumas aplicações da cronoamperometria são análises químicas qualitativas, estudos de interface polímero/solução e a obtenção de parâmetros cinéticos de nucleação e crescimento. Apesar desta técnica apresentar uma menor sensibilidade do que a técnica de voltametria cíclica, a cronoamperometria permite que sejam estudados processos de eletrossíntese aonde a corrente é lida

de forma direta, em função do potencial constante aplicado no sistema. A Figura 2.6 apresenta a perturbação proporcionada ao sistema eletroquímico e o comportamento da corrente em função do tempo na região de aplicação de potencial constante.

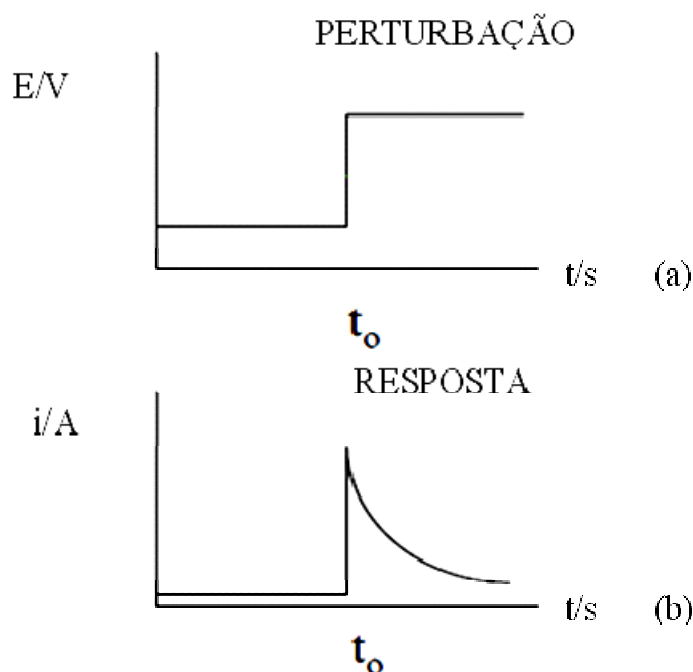


FIGURA 2.6 - Representação esquemática de um experimento de cronoamperometria mostrando a perturbação proporcionada no sistema eletroquímico (a) e a resposta de corrente do sistema (b).

A corrente detectada nos experimentos eletroquímicos é governada por dois processos: a transferência de massa, que corresponde à transferência de espécies do seio da solução para a interface eletrodo-solução, e a transferência de carga, que corresponde à transferência de elétrons na superfície do eletrodo de trabalho. Esta transferência de elétrons pode favorecer que reações químicas simultâneas à eletrossíntese ocorram no sistema, como por exemplo, protonação, adsorção, desorção e cristalização⁴⁰.

Durante a eletrossíntese da PANI alguns fatores são indispensáveis para que o experimento não apresente interferências que poderão dificultar, e até mesmo impossibilitar, a correta interpretação dos resultados. O transporte de massa no meio reacional deve ser contínuo, pois caso contrário a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo de trabalho irá decrescer rapidamente. Há três formas pela qual o transporte de massa pode ocorrer: migração ou movimento de íons através da solução causada pela atração ou repulsão entre as espécies iônicas em solução e o eletrodo de trabalho; convecção, ou movimentação das espécies causadas por perturbação mecânica do fluxo da solução; e difusão, ou o efeito do gradiente de concentração no seio da solução.

Uma forma comum utilizada em experimentos eletroquímicos para minimizar tais interferências é purgar um gás N_2 na solução contendo o monômero e o eletrólito antes de cada eletrossíntese a fim de remover, principalmente, $O_{2(g)}$ dissolvido no meio reacional. As reações eletroquímicas realizadas em meio aquoso apresentam uma competição da adsorção do polímero que está sendo formado no eletrodo de trabalho e o oxigênio dissolvido no meio reacional, além do oxigênio apresentar uma resposta eletroquímica eletroativa na região de potencial de eletrossíntese da PANI, interferindo, desta forma, decisivamente no transporte de massa do meio reacional.

2.6 Conceito de Nucleação e Crescimento na Eletrossíntese

Durante a década de 1960 várias pesquisas tentaram explicar o processo de nucleação e crescimento de polímeros considerando-os materiais cristalinos e, portanto, adequados à nucleação de cristais com nucleação controlada⁴¹. Os primeiros trabalhos encontrados na literatura associaram o

transiente de corrente da síntese potencioestática com o potencial envolvido na eletrossíntese e a sua cinética de nucleação através de observação microscópica direta do eletrodo de trabalho⁴². Em 1974, apesar da dificuldade em explicar como tais fenômenos ocorriam na superfície do eletrodo de trabalho, HILLS, SCHIFFRIN e THOMPSON⁴³ associaram o valor máximo de corrente encontrado no cronoamperograma com equações relacionadas ao modelo de nucleação e crescimento de metais. Alguns trabalhos posteriores realizados por SHARIFKER e HILLS⁴⁴ mostraram que o crescimento dos núcleos metálicos não eram descritos por difusão linear de íons, conforme era pensado anteriormente, mas sim por difusão de núcleos esféricos. Esta descrição do crescimento de núcleos individuais foi posteriormente confirmada por simulação computacional⁴⁵ e pelo acompanhamento do crescimento de núcleos metálicos em microelectrodos⁴⁶, confirmando os estudos preliminares de Hills, Schiffrin e Thompson. Isto permitiu um entendimento aproximado dos processos de nucleação e crescimento de polímeros condutores.

A Teoria Clássica de Nucleação (TCN)⁴⁷ caracteriza uma transição de fase de primeira ordem através do surgimento de uma nova fase, caracterizada pela descontinuidade das variáveis extensivas do sistema, como o volume através de mudanças de estado físico. A transição de fases de primeira ordem é o processo de formação de *clusters* (aglomerados) de uma nova fase apta a crescer irreversivelmente até dimensões macroscópicas. No caso da eletrocristalização de metais, o núcleo metálico crítico aparece na superfície do eletrodo de trabalho através de sucessivas adições de íons (ou eventualmente átomos) e no caso de polímeros condutores como a PANI⁴⁷, geralmente é admitido que o estágio inicial de eletrossíntese começa com a formação de pequenos oligômeros solúveis no eletrólito da solução. Desta maneira, poderia haver pelo menos dois caminhos diferentes para a formação e crescimento irreversível dos aglomerados poliméricos na superfície do eletrodo de trabalho: o crescimento de monômeros oxidados aderindo à superfície do eletrodo de

trabalho através da adição sucessiva de monômeros (ou oligômeros) presentes na solução ou alternativamente através da precipitação de uma grande quantidade de espécies oligoméricas previamente formadas na solução. No primeiro caso, a nucleação do polímero é dependente do potencial aplicado no eletrodo, da mesma maneira como no caso da eletrocristalização de metais, enquanto que no segundo caso o potencial elétrico que atua como força motriz na geração de espécies oligoméricas na solução e a precipitação dos oligômeros não é controlada diretamente pelo potencial elétrico aplicado no eletrodo de trabalho.

A variação típica do transiente de corrente de um cronoamperograma de eletrossíntese da PANI é mostrado na Figura 2.7, onde pode ser observado um pico máximo de corrente associado ao processo de nucleação e crescimento de uma nova camada polimérica formada sobre a superfície do eletrodo de trabalho.

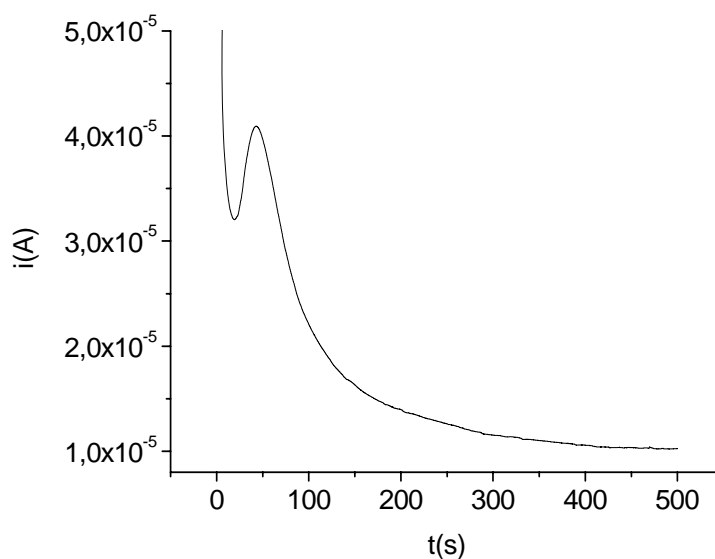


FIGURA 2.7 - Cronoamperograma de eletrossíntese da PANI realizado com 0,02 mol/L de anilina, 1,0 mol/L de HCl e $Q=9,0$ mC.

Para comparar este resultado experimental com os modelos teóricos de nucleação e crescimento de metais a seguir são apresentadas as equações

referentes à da PANI em diferentes modelos de nucleação e crescimento metais^{48, 49, 50}:

- Nucleação progressiva 2D:

$$\frac{I}{I_{\max}} = \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 \exp \left[-0,67 \frac{(t^3 - t_{\max}^3)}{t_{\max}^3} \right] \quad (3)$$

- Nucleação instantânea 2D:

$$\frac{I}{I_{\max}} = \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \exp \left[-0,5 \frac{(t^2 - t_{\max}^2)}{t_{\max}^2} \right] \quad (4)$$

- Nucleação progressiva 3D:

$$\frac{I}{I_{\max}} = 1,2254 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (5)$$

- Nucleação instantânea 3D:

$$\frac{I}{I_{\max}} = 1,9542 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \left\{ 1 - \exp \left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \right] \right\}^2 \quad (6)$$

onde t_{\max} e I_{\max} correspondem, respectivamente, ao tempo máximo na corrente máxima observados no processo cronoamperométrico.

Na TCN o processo de nucleação e crescimento é dividido em:

- Nucleação Instantânea, que é o processo de formação de núcleos que ocorre a uma alta taxa sobre uma pequena quantidade de sítios ativos;

- Nucleação Progressiva, que é um processo que ocorre a uma baixa taxa, mas em uma grande quantidade de sítios ativos;
- Crescimento Tridimensional (3D), onde os núcleos crescem de forma essencialmente igual ou comparável nas direções paralela e perpendicular à superfície do substrato;
- Crescimento Bidimensional (2D), onde os núcleos crescem mais rapidamente na direção paralela do que na direção perpendicular até que ocorra a sobreposição dos núcleos.

Estas equações teóricas relacionadas ao transiente de corrente potencioestático são derivadas da combinação de diferentes cinéticas de nucleação (instantânea e progressiva), cinéticas e geometrias de crescimento^{40,51}. No caso do transiente de corrente para a nucleação progressiva ou instantânea são comumente assumidas uma taxa constante de aparecimento ou um aparecimento instantâneo, respectivamente, de aglomerados poliméricos com crescimento estável sem se referir à origem destes aglomerados. Desta maneira, este modelo de nucleação e crescimento eletroquímico aplicado ao caso específico da PANI é um modelo de crescimento fenomenológico, sendo que o termo nucleação fica relativo ao aparecimento de agregados estáveis e não necessariamente relativo à nucleação termodinâmica abordada pela TCN. Na eletrodeposição de metais, quanto ao estágio de crescimento 2D ou 3D, é assumida uma taxa de crescimento constante, independente do tamanho dos agregados formados. Em contraste, no estágio de crescimento polimérico, o crescimento é muito específico e diferentes segmentos da cadeia polimérica podem crescer com uma estrutura 2D ou 3D.

2.7 Nanoestruturas de PANI

O desenvolvimento dos microscópios de tunelamento (STM) e de força atômica (AFM) em 1981 e 1986, respectivamente, pela equipe de BINNIG⁵² e ROHRER⁵³, proporcionou o desenvolvimento de novos produtos e processos baseados na capacidade destes instrumentos de visualizar estruturas da matéria com dimensão da ordem de $1,0 \times 10^{-9}$ m (um nanômetro), o que favoreceu a criação do termo Nanociência. A Figura 2.8 ilustra este grande avanço na instrumentação científica através da representação esquemática do princípio de funcionamento do STM e do AFM, os quais se diferenciam pelo tipo de sinal de corrente utilizado pelo equipamento, seja gerado por um potencial elétrico (STM) ou por forças de interação entre a ponta de prova do microscópio e a amostra a ser analisada (AFM).

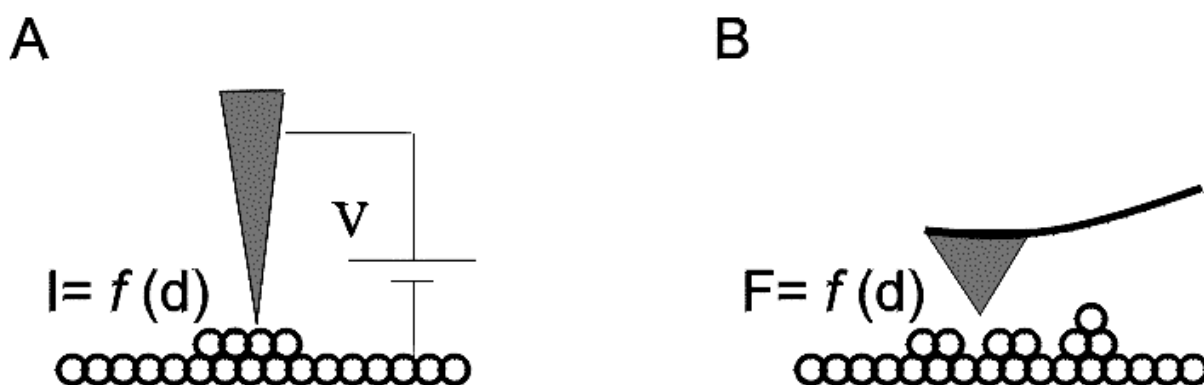


FIGURA 2.8 - Representação esquemática do princípio de funcionamento de um STM (A), gerado por um potencial elétrico (STM), e de um AFM (B), por forças de interação entre a ponta de prova do microscópio e a amostra a ser analisada.

A Nanociência se tornou em pouco tempo uma área de pesquisa muito ampla e interdisciplinar, uma vez que se baseia em diversos tipos de materiais (polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos,

biomateriais) estruturados em escala nanométrica de modo a formar nanopartículas, nanotubos, nanofibras, nanoesferas etc. A principal característica atribuída à Nanociência é a mudança de comportamento da matéria na escala nanométrica. Por exemplo, a estrutura eletrônica, a condutividade elétrica, a reatividade, a temperatura de fusão e as propriedades mecânicas de diversos materiais apresentam mudanças significativas em suas características quando estes materiais são sintetizados e analisados sob a dimensão nanométrica⁵⁴.

A síntese controlada de materiais e o seu subsequente arranjo para formar novos materiais ou dispositivos nanoestruturados constituem os objetivos centrais da Nanociência e da Nanotecnologia. Isto abriu novas e grandes possibilidades de pesquisa e aplicações para os polímeros condutores. Assim, a compreensão dos fenômenos envolvidos sob estes novos paradigmas, mais uma vez, trouxe grandes expectativas de progressos científicos e tecnológicos para a sociedade em diversas áreas do conhecimento (medicina, química, física, engenharias), fomentando o desenvolvimento de novas aplicações⁵⁵, como dispositivos fotovoltaicos, sensores químicos e biológicos, músculos artificiais, dispositivos de liberação controlada de drogas no organismo, dispositivos emissores de luz, baterias solares com fontes de eletricidade renováveis, a eletrônica molecular causando o aumento no tratamento de informação e armazenamento de dados.

O início da década de 1990 foi marcado por investimentos de grandes corporações que desejavam acelerar o desenvolvimento de dispositivos emissores de luz (LED) utilizando camada ativa polímeros condutores em aplicações ligadas às telecomunicações^{56, 57}. Neste contexto, houve também um forte desenvolvimento de aplicações que utilizam a PANI, seja em sensores para analitos líquidos (língua eletrônica)^{58, 59}, gasosos (nariz eletrônico)^{60, 61}, baterias recarregáveis ou dispositivos eletrocromáticos⁶². Atualmente, um dos grandes desafios da pesquisa relacionada a polímeros condutores é aumentar a compreensão de aspectos que envolvem fenômenos eletroquímicos na síntese e

na caracterização destes materiais. Isto é particularmente importante no complexo cenário de interfaces, pois permite a comunicação entre as diferentes abordagens a um tema específico e estabelece ligações entre pesquisadores com interesses comuns, o que facilita o surgimento de novas idéias.

O uso de técnicas eletroquímicas permite uma abordagem que estabelece parâmetros reprodutíveis na obtenção de nanoestruturas de PANI. Através do uso de uma técnica potenciodinâmica (voltametria cíclica) pode-se controlar simultaneamente vários parâmetros da eletrossíntese, como o intervalo de potenciais, número de ciclos da eletrossíntese e a velocidade de varredura de potenciais. Através de um técnica potenciostática (cronoamperometria) pode-se comparar o processo de eletrossíntese da PANI com modelos teóricos de nucleação e crescimento de metais, além de se comparar a formação das nanoestruturas nas mesmas condições através de diferentes técnicas de controle de potencial.

O uso de moldes que favorecessem a formação das nanoestruturas, em geral, é categorizado de acordo com a presença ou ausência de moldes físicos ou químicos utilizados com o intuito de definir a morfologia do polímero. No nosso caso, a utilização do eletrodo de Au como eletrodo de trabalho, por um lado pode ser considerado um molde, pois sabemos que a superfície metalizada do Au é irregular com a presença de defeitos que podem servir de sítios preferenciais para a nucleação e crescimento da PANI. Por outro lado, por ser o próprio substrato em que o polímero irá crescer e não foi utilizado com o intuito de servir como molde físico para a nucleação e crescimento das nanopartículas e nanofibras de PANI, o uso do eletrodo de Au, neste caso, não foi utilizado com o objetivo de definir a morfologia das nanoestruturas de PANI ⁶². A Figura 2.9 mostra como o uso de moldes podem ser categorizados:

- moldes “duros” ou *hard templates*, que são moldes físicos compostos geralmente de membranas porosas ou zeólitos;

- moldes “moles”, *soft templates* ou processo de auto-organização (*self-assembly*), que são substâncias químicas incorporadas ao meio reacional que favorecem a estruturação do polímero em diferentes tipos de morfologias.

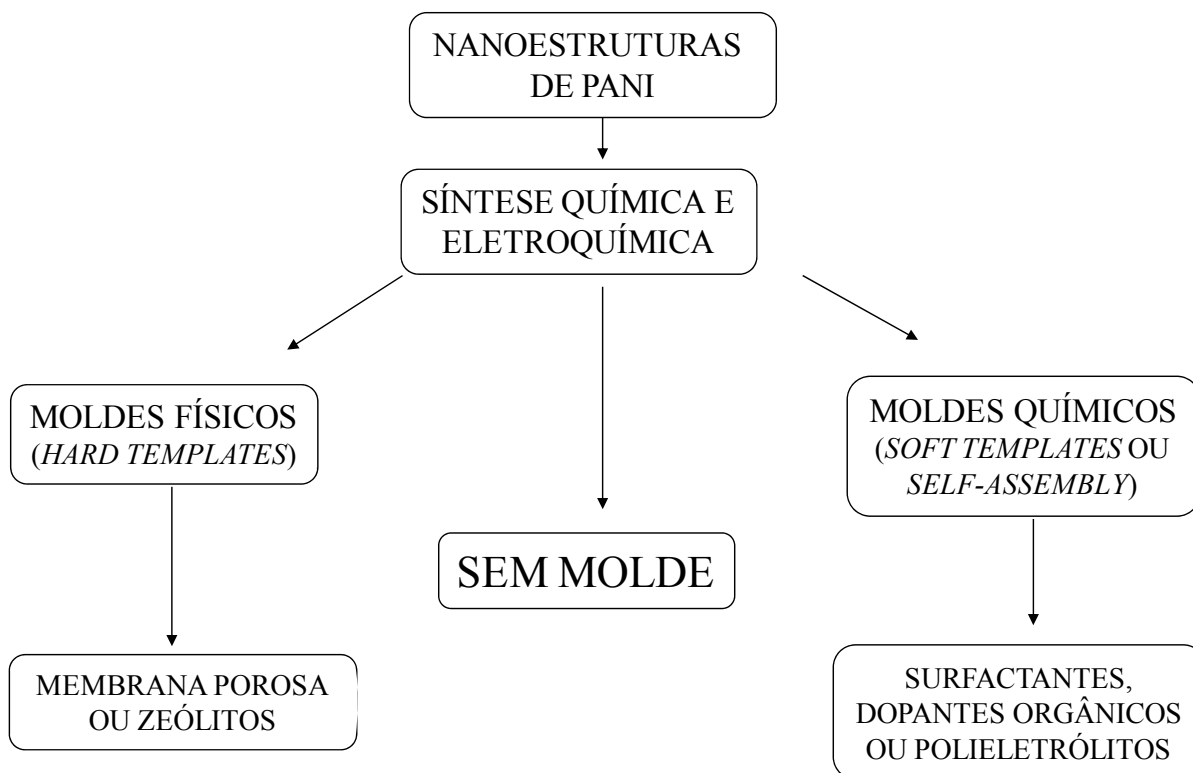


FIGURA 2.9 - Diferentes abordagens de síntese quanto ao uso de moldes na obtenção de nanoestruturas de PANI.

A literatura mostra que a obtenção de nanotubos, nanofibras e nanopartículas de PANI são desejáveis devido às suas propriedades ópticas, eletrônicas e mecânicas, além da grande área superficial apresentada por estas estruturas na confecção de dispositivos elétricos e optoeletrônicos⁶³. Por sua vez, estruturas como esferas ocas e outras estruturas tridimensionais têm grande interesse no uso em medicina, ciência dos materiais e catálise, pois o espaço interno existente nas nanoestruturas pode ser empregado com a finalidade de

distribuição de medicamentos em organismos vivos⁶⁴ e a remoção de contaminantes do meio ambiente⁶⁵. Com este intuito, ZHAN e WAN⁶⁶ utilizaram o processo de auto-organização (*self-assembly*) na polimerização oxidativa de diferentes nanoestruturas de PANI utilizando ácido salicílico (ácido orto-hidroxibenzóico) como dopante. As morfologias obtidas variaram de estruturas de uma dimensão (nanotubos) a estruturas de três dimensões (microesferas ocas) conforme foram variadas as condições de síntese. De acordo com os autores, as ligações de hidrogênio do grupo hidroxila pertencente ao ácido salicílico com o grupo amina da PANI e as ligações de hidrogênio presentes entre os átomos de hidrogênio e oxigênio adjacentes da molécula do ácido salicílico atuam como força motriz no processo de formação dos nanotubos e microesferas ocas de PANI no *self-assembly*, favorecendo a formação das nanoestruturas.

A obtenção de nanopartículas de PANI através de polimerização oxidativa foi realizada por STEJSKAL e SAPURINA⁶⁷. Quando anilina é oxidada em meio aquoso na presença do dopante e estabilizador estérico polivinil pirrolidona (PVP), uma dispersão coloidal é obtida. Segundo os autores, o PVP serviria como sítio para ancoragem de monômeros e oligômeros até a precipitação final do polímero no meio reacional. Esta proposta é baseada na observação que as partículas coloidais são obtidas somente no caso da introdução do estabilizador estérico nas fases iniciais da polimerização, quando oligômeros ainda estão presentes no meio reacional. Desta forma, a formação de partículas coloidais e filmes de PANI obtidos sobre superfícies teriam uma origem comum e o tamanho das partículas em dispersão aumentaria conforme é aumentada a concentração do monômero e mantida constante a concentração de estabilizador. Na Figura 2.10 é apresentado o modelo proposto para o mecanismo de formação das nanopartículas de PANI, sendo visto em (1) os oligômeros (círculos), o dopante PVP (linha) e em (2) os oligômeros adsorvidos no dopante se tornando mais reativos e iniciando a polimerização da anilina

(linha grossa). Em (3) é representada a formação das nanopartículas de PANI sob a forma de dispersão coloidal.

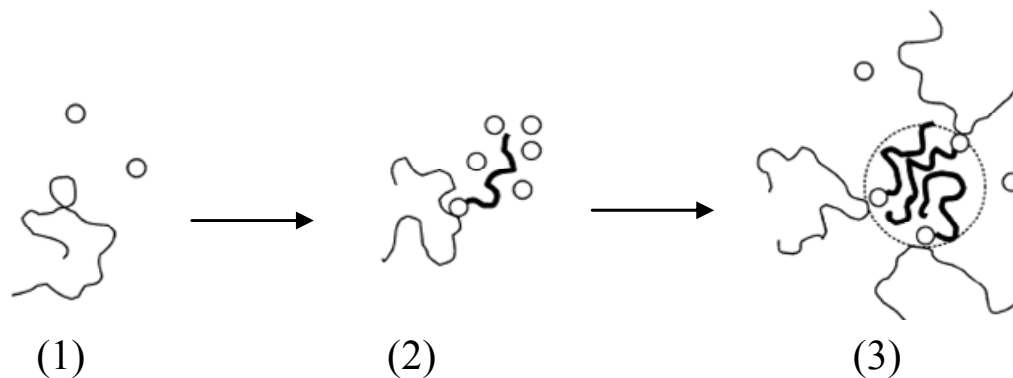


FIGURA 2.10 - Modelo proposto por Stejskal e Sapurina para a formação de nanopartículas de PANI.

A síntese eletroquímica de nanoestruturas de PANI, por sua vez, apresenta uma menor quantidade de trabalhos na literatura devido à dificuldade na compreensão e controle dos processos que ocorrem na interface eletrodo/solução. Na literatura, a obtenção de nanopartículas de PANI ocorre exclusivamente por técnicas potenciostáticas ou através do uso de moldes físicos^{68,69}, sendo que alguns autores consideram que técnicas potenciodinâmicas, como a voltametria cíclica, não sejam capaz de realizar a eletrossíntese de nanopartículas de PANI. WAN e colaboradores⁶⁸ relataram a síntese de nanopartículas de PANI sobre um molde de grafite pirolítico altamente orientado utilizando como dopante o ácido perclórico através da técnica eletroquímica de pulso potenciostático. A concentração e o tamanho das nanopartículas apresentaram grande dependência com a carga utilizada na eletrossíntese potenciostática e apesar do uso do molde, a eletrossíntese não produziu nanopartículas homogêneas. GUPTA e MIURA⁷⁰ pesquisaram a eletrossíntese de nanofibras de PANI sem o uso de moldes através da técnica

potenciostática de cronoamperometria utilizando ácido sulfúrico como dopante. Estes autores afirmam que as nanofibras de PANI não podem ser obtidas através de métodos potenciodinâmicos, como a voltametria cíclica, “porque em tais métodos a oxidação e a redução simultânea do polímero impediria a formação da estrutura fibrilar da PANI”.

Entretanto, a revisão da literatura realizada no decorrer deste trabalho permitiu uma análise crítica dos trabalhos que negavam a possibilidade de obtenção de nanopartículas de PANI através de uma técnica potenciodinâmica (voltametria cíclica)^{68.70}, permitindo, desta forma, que avançássemos no estudo dos parâmetros de eletrossíntese da PANI com a publicação de um artigo⁷¹. A Figura 2.11 apresentada os voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI e as respectivas imagens de MEV de nanopartículas e nanofibras de PANI eletrossintetizadas sob eletrodos de Au, sem o uso de moldes e em diferentes condições de concentração de anilina. Estes resultados, além de evidenciar uma lacuna existente na literatura, revelaram a grande dependência do perfil voltamétrico da eletrossíntese da PANI com a variação de concentração de anilina.

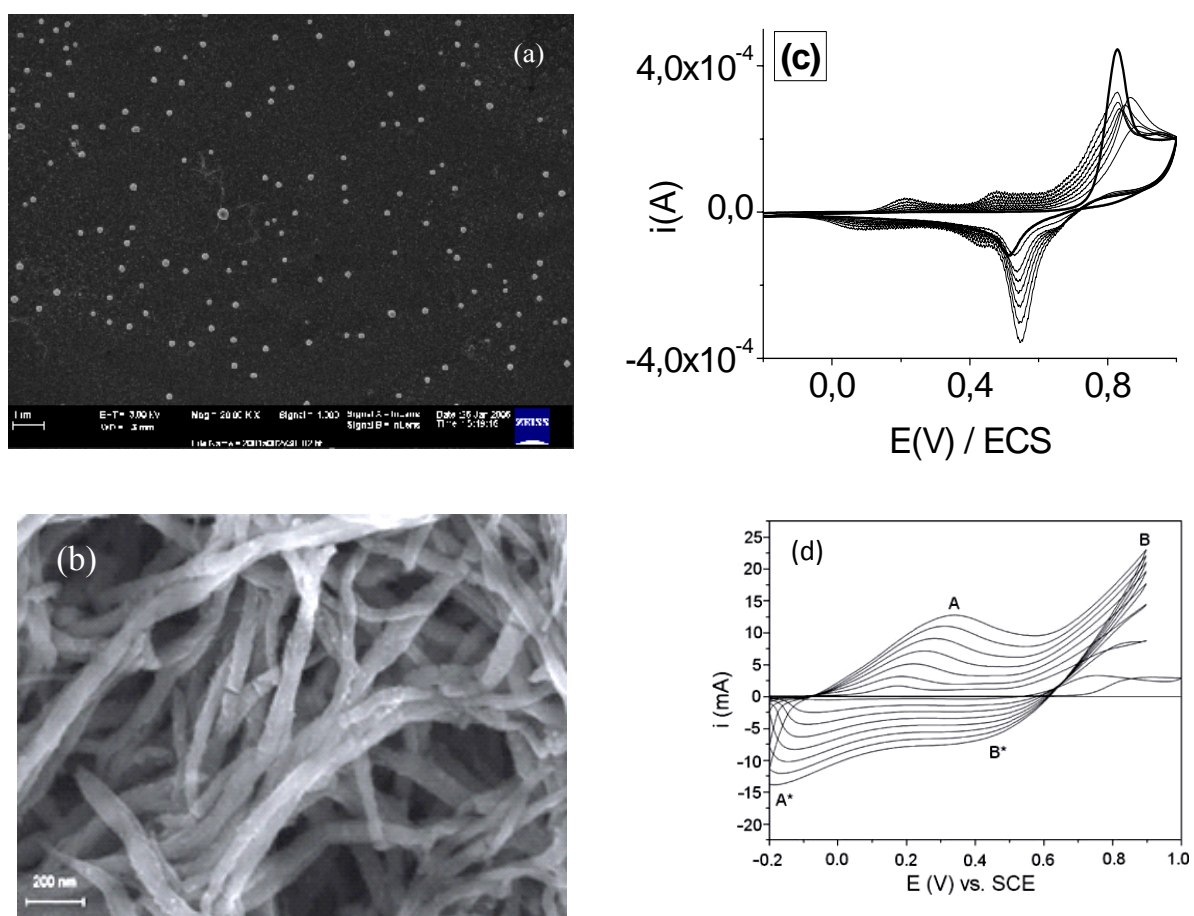


FIGURA 2.11 – Imagens de MEV de filmes de PANI eletrossintetizados com concentração de 0,02 mol/L (a) e 0,5 mol/L de anilina (b) e os respectivos voltamogramas cíclicos de crescimento (c) e (d).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção é apresentado o procedimento experimental utilizado nas eletrossínteses, caracterizações dos filmes de PANI e confecção dos eletrodos de Au. A visão geral dos procedimentos utilizados é apresentada no fluxograma abaixo:

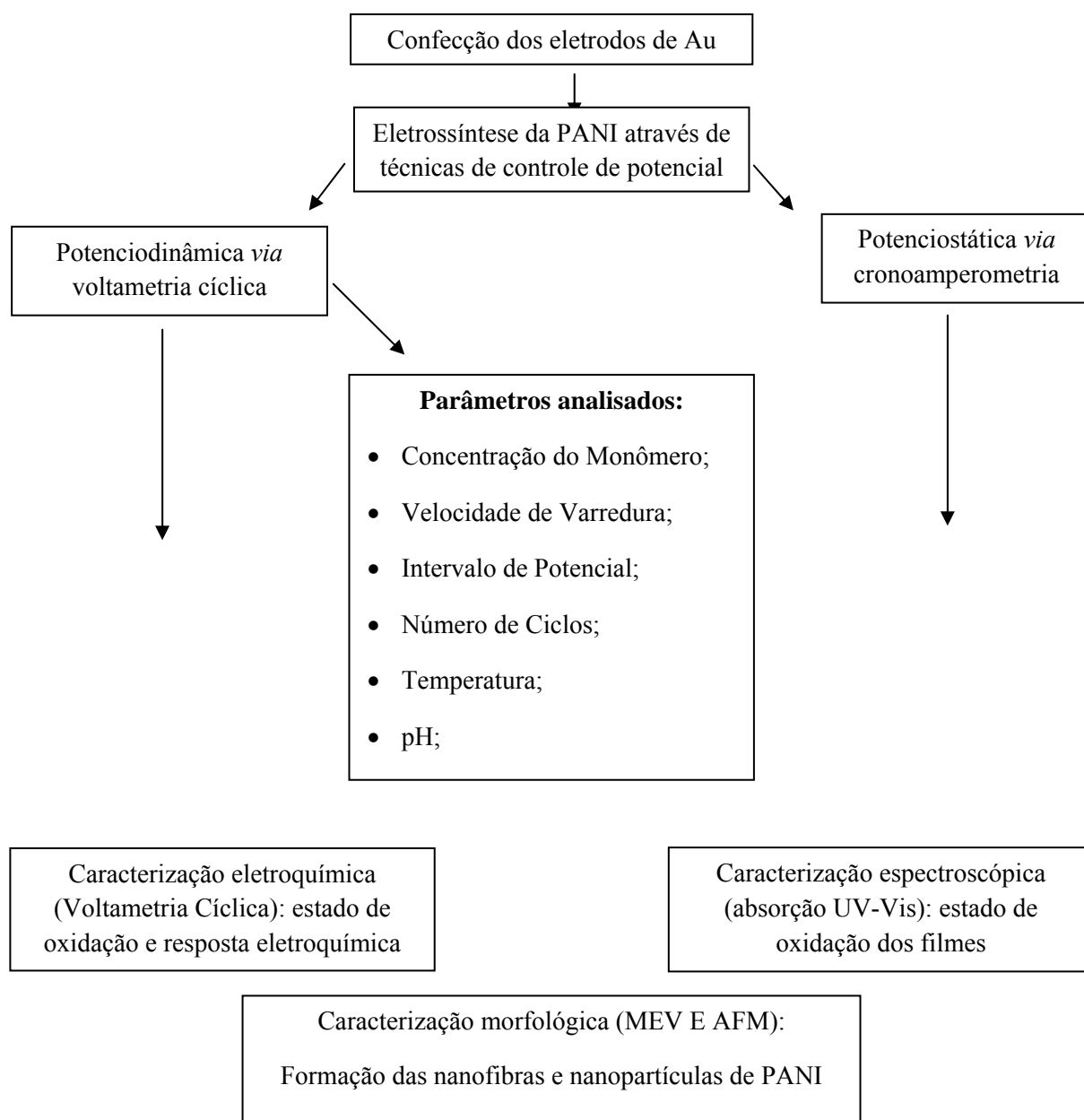


FIGURA 3.1 Fluxograma geral do planejamento experimental.

3.1 Materiais

O monômero anilina (Synth) utilizado na eletrossíntese da PANI foi destilado sob pressão reduzida com zinco metálico como agente redutor e armazenada sob proteção da luz e calor. O dopante ácido clorídrico (HCl, Synth) apresentava grau para análise e foi utilizado conforme foi recebido. O fosfato dissódico (Quimibras) e o ácido cítrico (Arcsul) utilizados na confecção de solução tampão também foram usados conforme recebidos.

3.2 Métodos Experimentais

3.2.1 Confecção dos Eletrodos de Ouro

Para a confecção dos eletrodos de trabalho foram hidrofílicas lâminas de vidro através do método RCA de limpeza de superfícies de sílica⁷². Abaixo são descritas as etapas de limpeza das lâminas de vidro que precederam a sua metalização:

1. Limpeza das lâminas de vidro em etanol (P.A.) através da imersão do porta-amostra de teflon das lâminas em um béquer contendo o álcool a uma temperatura que não ultrapasse o ponto de ebulição do etanol (78,4 °C);

2. Etapa básica da hidrofílicação:

- preparar uma solução contendo cinco partes de H₂O ultrapura, uma parte de hidróxido de amônio 29% (NH₄OH) e uma parte de peróxido de hidrogênio 30% (H₂O₂) em um béquer contendo o porta-amostra das lâminas;

- aquecer as lâminas nesta solução até 80 °C durante 10 min;

- enxaguar as lâminas que estão no porta-amostra em H₂O ultrapura durante 1 min e reservá-lo em H₂O ultrapura durante 5 min para completar o enxágue;

3. Etapa ácida da hidrofilização:

- preparar uma solução contendo seis partes de H₂O ultrapura, uma parte de HCl 37% e uma parte de H₂O₂ 30% em um béquer contendo o porta-amostra das lâminas;

- aquecer as lâminas nesta solução até 80 °C durante 10 a 15 min;

- enxaguar as lâminas que estão no porta-amostra em H₂O ultrapura durante 1 min e reservá-lo em H₂O ultrapura durante 20 min para completar o enxágue;

As lâminas de vidro podem ser mantidas em H₂O ultrapura durante 24h até a sua posterior manipulação. Imediatamente antes de sua utilização, as lâminas no porta-amostra foram adicionadas em um béquer contendo acetona (P.A.) e aquecidas durante 5 min posteriormente sob ultra-som. Em seguida, as lâminas foram transferidas para um béquer contendo álcool isopropílico, aquecidas durante 5 min, levadas ao ultra-som durante 5 min. e secas em fluxo de N_{2(g)} para depois serem metalizadas.

O processo de metalização das lâminas foi realizado em uma evaporadora para deposição de filmes finos por feixe de elétrons Edwards FL400 e consistiu na deposição de uma camada de 60 nm de Cr e uma camada de 100 nm de Au, respectivamente. Após a metalização, os eletrodos de trabalho foram acondicionados individualmente em porta-amostra de polipropileno e ficaram armazenados em dessecador de vidro contendo sílica gel em seu interior para reduzir a umidade do ambiente até o seu posterior uso na eletrossíntese da

PANI.

3.2.2 Voltametria Cíclica

As técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e as medidas de potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas em um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 30 da Autolab e uma célula eletroquímica convencional de vidro contendo três eletrodos, conforme ilustrado na Figura 3.2.

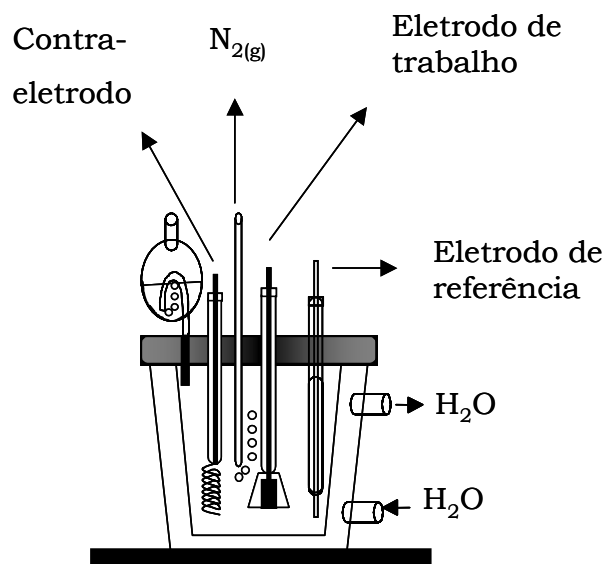


FIGURA 3.2 - Célula eletroquímica de vidro contendo três eletrodos usada na eletrossíntese da PANI.

Uma folha de Pt foi usada como contra-eletrodo, o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e os eletrodos de trabalho foram

confeccionadas usando lâminas de vidro modificadas com uma camada de Cr e Au, conforme descrito anteriormente.

Durante o procedimento experimental até o acondicionamento dos filmes para posterior caracterização teve-se a preocupação em sistematizar o método usado para melhor garantir a reprodutibilidade das amostras. Imediatamente antes de cada experimento foi purgado $N_2(g)$ durante 5 min na célula eletroquímica contendo a solução de anilina dissolvida em uma solução aquosa de HCl a fim de remover gases dissolvidos no meio reacional. Os filmes foram lavados após cada síntese, através de 10 imersões em uma solução aquosa de HCl 1,0 mol/L para remover resíduos de monômeros e oligômeros presentes no filme e manter o grau de dopagem do filme.

A resposta eletroquímica do filme foi padronizada em 4 ciclos com intervalo de potencial entre -0,2 V e 0,5 V, o que permitiu a estabilização da mesma. Nas respostas eletroquímicas sempre serão apresentados o último ciclo desta série. Os filmes foram acondicionados individualmente em porta-amostra de polipropileno e ficaram armazenados em dessecador de vidro contendo sílica gel em seu interior para reduzir a umidade do ambiente até a posterior caracterização.

Todas as sínteses da PANI foram realizadas na presença de uma solução aquosa de HCl 1,0 mol/L contendo o monômero anilina. Os parâmetros usados durante os experimentos de voltametria cíclica foram:

- $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS e $\Delta E = -0,2$ V a 0,9 V vs ECS;
- $v = 10$ mV/s; 30 mV/s; 50 mV/s e 70 mV/s;
- $[ani] = 0,02$ mol/L;
 - 0,025 mol/L;
 - 0,03 mol/L;

- 0,05 mol/L;
- 0,1 mol/L;
- 0,5 mol/L;
- Número de ciclos de eletrossíntese igual a 8, 12, 20 e 40;
- pH=0; 2; 3 e 4;
- T=25 °C; 35 °C; 45 °C e 55 °C;

3.2.3 Cronoamperometria

Os parâmetros usados durante os experimentos de cronoamperometria foram:

- Q=9,0 mC; 20,0 mC e 40,0 mC;
- E=1,0 V
- [ani]=0,02 mol/L;
 - 0,1 mol/L;
 - 0,5 mol/L;
- pH=0
- T=25 °C;

3.2.4 Espectroscopia de Absorção Óptica

A técnica espectroscópica de absorção UV-Vis⁷³ permite relacionar a excitação dos elétrons ligantes das moléculas de PANI, correlacionando o comprimento de onda (λ) do pico de absorção com os tipos de transições eletrônicas observadas no material. Os elétrons que contribuem para esta absorção em moléculas orgânicas são aqueles que participam diretamente do vínculo de formação entre os átomos e estão associados com mais de um átomo (elétrons ligantes) e elétrons não ligantes localizados em átomos, como o nitrogênio no caso da PANI. Desta forma, obtêm-se informações que podem ser relacionadas com o estado de oxidação e o nível de dopagem do polímero. As principais características desta técnica são:

1. Aplicabilidade em sistemas orgânicos e inorgânicos;
2. Sensibilidade de 10^{-4} a 10^{-7} mol/L;
3. Incerteza de 1 a 3%;
4. Fácil e conveniente aquisição de dados;

A Figura 3.3 mostra a representação esquemática de um espectrofotômetro de absorção óptica mostrando as etapas até a aquisição dos dados experimentais:

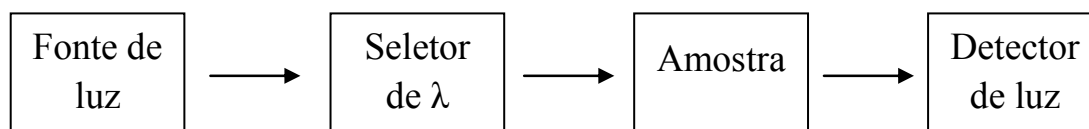


FIGURA 3.3 - Representação esquemática de um espectrofotômetro de absorção óptica.

Os ensaios de absorção óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram realizados utilizando um espectrofotômetro Shimadzu modelo

UV-1601PC. Foram usadas cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico e N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente do filme de PANI, previamente desdopado em uma solução aquosa de NH_4OH 0,1 mol/L, no intervalo entre 280 e 900 nm.

A absorção óptica de um material é a habilidade com que esse é capaz de absorver a luz nele incidente, sendo a intensidade específica para cada comprimento de onda. Geralmente os espectrômetros que operam na região UV-Vis aferem a intensidade de absorção a partir da transmitância, definida pela razão:

$$T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (7)$$

onde I_0 e I são as intensidades da radiação incidente e após atravessar a amostra em função do comprimento de onda (λ) da radiação. A relação entre a transmitância e a concentração da amostra é definida pela *Lei de Beer-Lambert*, onde:

$$I_0(\lambda) = I(\lambda)e^{lc\kappa(\lambda)} = I(\lambda)10^{lc\alpha(\lambda)} \quad (8)$$

onde l (m) é a distância percorrida pela radiação dentro do material; c (mmol/L) é a concentração; $\kappa(\lambda)$ ($\text{m}^2\text{mol/L}$) é o coeficiente neperiano de absorção molar; $\alpha(\lambda)$ ($\text{m}^2\text{mol/L}^1$) é o coeficiente de extinção ou de absorção.

Assim, em relação à transmitância, a lei de *Lambert-Beer* assume a forma:

$$T = 10^{-lc\alpha(\lambda)} \quad (9)$$

A absorvância A é definida como uma grandeza física adimensional é dada por:

$$A = -\log_{10} T \quad (10)$$

Assim, em relação à absorvância, a lei de *Lambert-Beer* é escrita como:

$$A = -\log_{10} T = \log_{10} \frac{1}{T} = \log_{10} 10^{\alpha l c} = \alpha(\lambda) l c \quad (11)$$

onde l (m) é a distância percorrida pela radiação dentro da cubeta contendo o material; c (mmol/L) é a concentração; $\alpha(\lambda)$ ($m^2 mol/L^1$) é o coeficiente de extinção ou de absorção.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica dos filmes de PANI foi realizada através de duas técnicas de microscopia. Uma delas foi a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O microscópio utilizado nas análises foi o FEG-SEM ZEISS modelo SUPRA 35. Devida à PANI ser condutora, não houve a necessidade de recobrimento com Au nos eletrodos contendo os filmes de PANI antes da aquisição das imagens. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi desenvolvido em 1965 pelo professor britânico *Sir Charles Oatley* e seu estudante de pós-graduação *Gary Stewart* após cerca de 30 anos de conhecido o seu princípio de funcionamento. A obtenção da imagem de MEV se dá pelo bombardeamento da amostra a ser analisada por um feixe de elétrons de alta energia. Os elétrons interagem com os átomos da amostra que está sendo analisada e produzem um sinal que contém as informações sobre a superfície topográfica da amostra. A Figura 3.4 ilustra os tipos de interação entre o feixe de elétrons e a amostra.

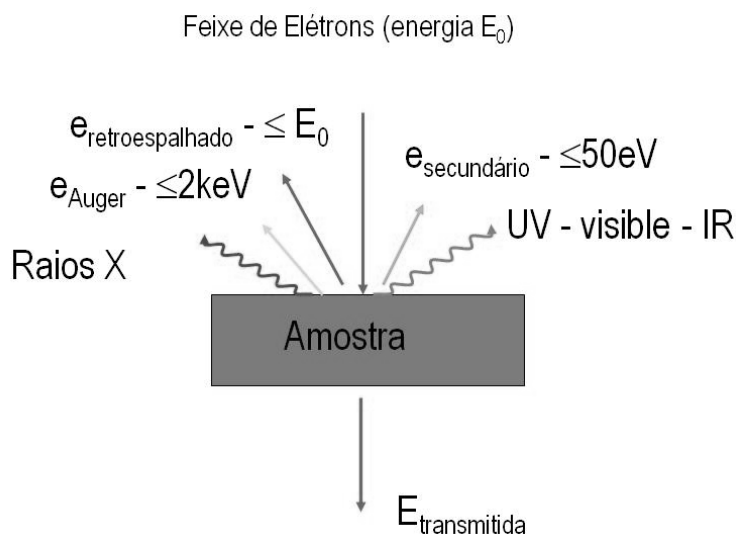


FIGURA 3.4 – Representação esquemática dos tipos de interação entre o feixe de elétrons e a amostra no MEV.

Dentre os componentes de um MEV está a coluna de alto vácuo onde os elétrons são gerados a partir de um filamento de tungstênio e por efeito termiônico são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo de 0,3 kV a 30 kV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. O feixe interage com a região de incidência dependendo da natureza da amostra e esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem, os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados. Para formação da imagem, o fluxo de informação do microscópio para o computador consiste na localização dos pontos de varredura no plano cartesiano (x,y) com o conjunto de intensidades correspondentes, originadas pelo detector de elétrons retroespalhados ou pelo detector de elétrons secundários, que estão localizados dentro da câmara de vácuo.

3.2.6 Microscopia de Força Atômica

A outra técnica utilizada na análise morfológica das nanoestruturas de PANI foi a Microscopia de Força Atômica (AFM), que é uma poderosa técnica de análise superficial de filmes finos. Esta técnica foi desenvolvida em meados da década de 1980⁵³ e é categorizada como pertencente à família das técnicas de microscopia de varredura de sonda, onde uma sonda ou ponta de prova, escaneia a superfície da amostra a ser analisada e responde a pequenas perturbações devido a forças de interação intermolecular de *van der Waals* entre a ponta de prova e a amostra. Seu funcionamento é baseado na varredura da superfície da amostra (nas direções X e Y) com uma ponta de prova com o controle da distância (direção Z) entre a superfície e a ponta de prova. Esta varredura nas três direções é realizada por um dispositivo composto por cerâmicas piezoelétricas, conhecidas como *scanners* ou piezoelétricos de varredura (piezos), conforme ilustrado na Figura 3.5.

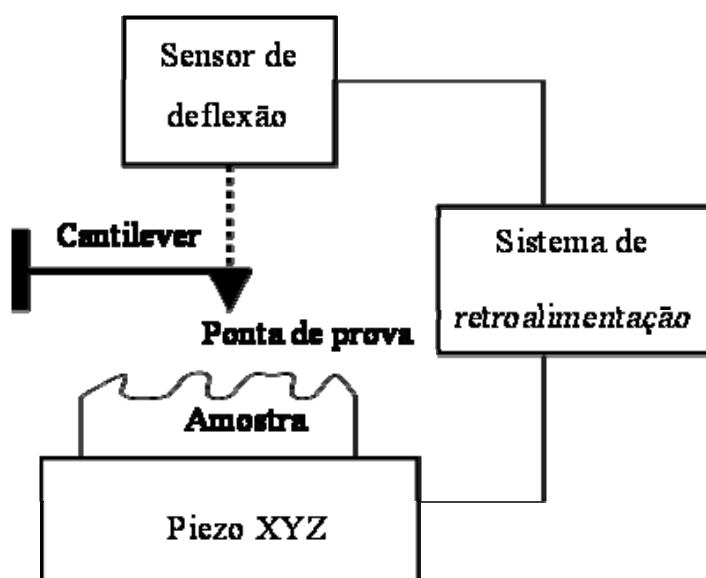


FIGURA 3.5 - Representação esquemática dos componentes de um AFM.

Com o rápido progresso da Nanociência, a técnica de AFM tem sido comumente utilizada na obtenção de imagens topográficas em escala nanométrica. A imagem de AFM fornece ricas informações das estruturas de superfície do material a ser analisado, dentre elas a topografia tridimensional ou bidimensional. Para se obter imagens fidedignas a partir dos dados do AFM é necessário fixar alguns parâmetros na obtenção das imagens como o tamanho da área a ser escaneada, a resolução dos pontos da imagem (*pixel*) e o tipo de ponta de prova a ser utilizada⁷⁴. O AFM pode operar através do modo contato, que ocorre entre a ponta de prova e a amostra, ou através da frequência de ressonância do *cantilever*, conhecida como contato intermitente ou modo *tapping*. Para a caracterização dos filmes de PANI foi utilizado um microscópio de força atômica VEECO modelo NanoMan VS modo *tapping*, com raio de ponta 50 nm e velocidade de varredura de 1 Hz. As imagens de AFM foram analisadas usando o software livre Gwiddion versão 2.9.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante os dois primeiros anos de trabalho, enquanto eram cumpridos os pré-requisitos acadêmico-educacionais do curso de doutorado, foram realizadas as investigações dos parâmetros de eletrossíntese da PANI, inicialmente através da análise da influência da velocidade de varredura de potencial, intervalo de potencial e concentração do monômero.

4.1 Estudo da velocidade de varredura de potencial na eletrossíntese potenciodinâmica

O estudo da velocidade de varredura de potencial na eletrossíntese potenciodinâmica da PANI ajuda na otimização das condições de eletrossíntese do polímero. A cada taxa de varredura de potencial em que o polímero está sendo submetido haverá uma resposta no perfil voltamétrico da PANI, indicando se a varredura é satisfatória quanto ao processo de oxidação do monômero anilina. A densidade de corrente dos voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI apresentados nesta seção foram padronizadas para um eletrodo de trabalho de $0,5 \text{ cm}^2$ e mostram o efeito da velocidade de varredura de potencial na eletrossíntese sob as seguintes condições:

- $[\text{ani}] = 0,1 \text{ mol/L}$;
- $[\text{HCl}] = 1,0 \text{ mol/L}$;
- $\Delta E = -0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs ECS;
- 8 ciclos;
- $v = 70 \text{ mV/s}$;

- 50 mV/s;
- 30 mV/s;
- 10 mV/s;
- T=25 °C;

A Figura 4.1 apresenta o voltamograma cíclico de crescimento da PANI realizado com concentração de anilina 0,1 mol/L e velocidade de varredura de potencial 50 mV/s. Através do perfil voltamétrico observado podem ser obtidas informações sobre o processo de crescimento e propriedades do polímero. Durante o primeiro ciclo da eletrossíntese da PANI é observado um rápido aumento na resposta de corrente do sistema devido à oxidação da anilina. Nos ciclos subsequentes ocorre um aumento no valor de corrente do sistema com a sucessão de ciclos, indicando um aumento gradual da espessura do filme de PANI. Os três pares de picos redox observados (denominados de A-A', B-B' e C-C') caracterizam os estados de oxidação em que se encontra o polímero, sendo que os dois processos redox principais (A-A' e C-C') são atribuídos às reações de interconversão da PANI em seus estados de oxidação leucoesmeraldina/esmeraldina e esmeraldina/ pernigranilina, respectivamente⁷⁵. O aparecimento de um par redox de baixa intensidade de corrente entre os dois processos redox principais (B-B') está relacionado às reações e produtos de degradação oxidativa do polímero quando em seu estado mais oxidado (pernigranilina)^{76, 77, 78}.

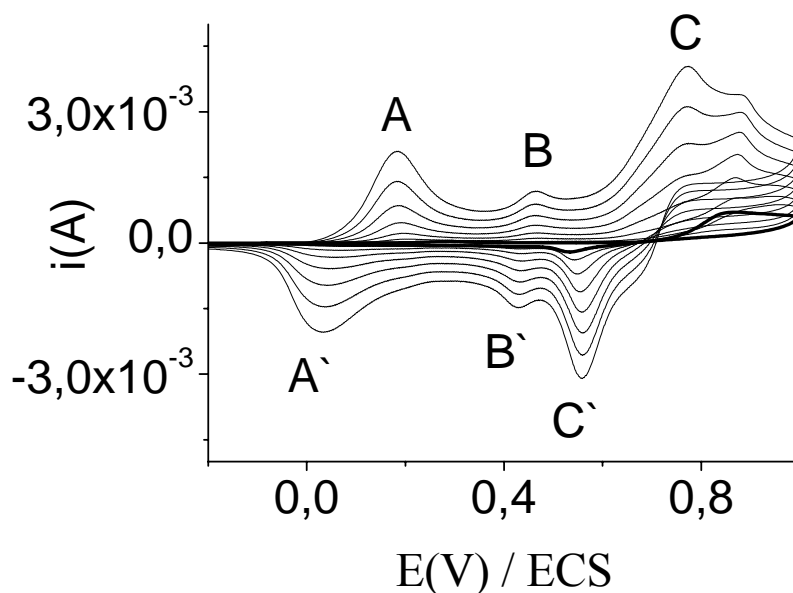


FIGURA 4.1 - Voltamograma cíclico de crescimento da PANI realizado com anilina 0,1 mol/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS, 8 ciclos e $v = 50$ mV/s.

A Figura 4.2 apresenta diferentes perfis voltamétricos de crescimento e as suas respectivas respostas eletroquímicas de filmes de PANI eletrossintetizados sob diferentes velocidades de varredura (70 mV/s, 50 mV/s, 30 mV/s e 10 mV/s). Todos os voltamogramas cíclicos estão mostrados sob a mesma ordem de magnitude afim de facilitar a visualização do efeito das diferentes velocidades de varredura de potencial no perfil voltamétrico. As variações que ocorrem no perfil voltamétrico da eletrossíntese da PANI, seja pelo aumento ou diminuição da intensidade de corrente podem refletir mudanças nas características do polímero, de acordo com as condições impostas ao sistema. A diminuição da velocidade de varredura proporcionou um aumento na intensidade de corrente dos voltamogramas devido à maior exposição do monômero anilina em taxas de varredura de potenciais cada vez menores, o que favoreceu uma maior oxidação da anilina seguida do aumento de sua resposta eletroativa.

Todos os perfis voltamétricos mostrados na Figura 4.2 apresentaram alterações na intensidade de corrente dos picos 1 e 2 em todas as velocidades de varredura analisadas, sendo que em velocidades maiores (70 mV/s, 50 mV/s e 30 mV/s) ocorreu uma diminuição gradual na intensidade de corrente do sistema. Em todos os sistemas analisados podem ser observados os picos de corrente anódico 1 e 2, que representam dois pares de picos redox da PANI descritos na literatura como relacionados à geração de radicais cátions pela oxidação do monômero. Estes picos estão relacionados às transições dos estados de oxidação da PANI leucoesmeraldina/esmeraldina e esmeraldina/ernigralina, respectivamente.

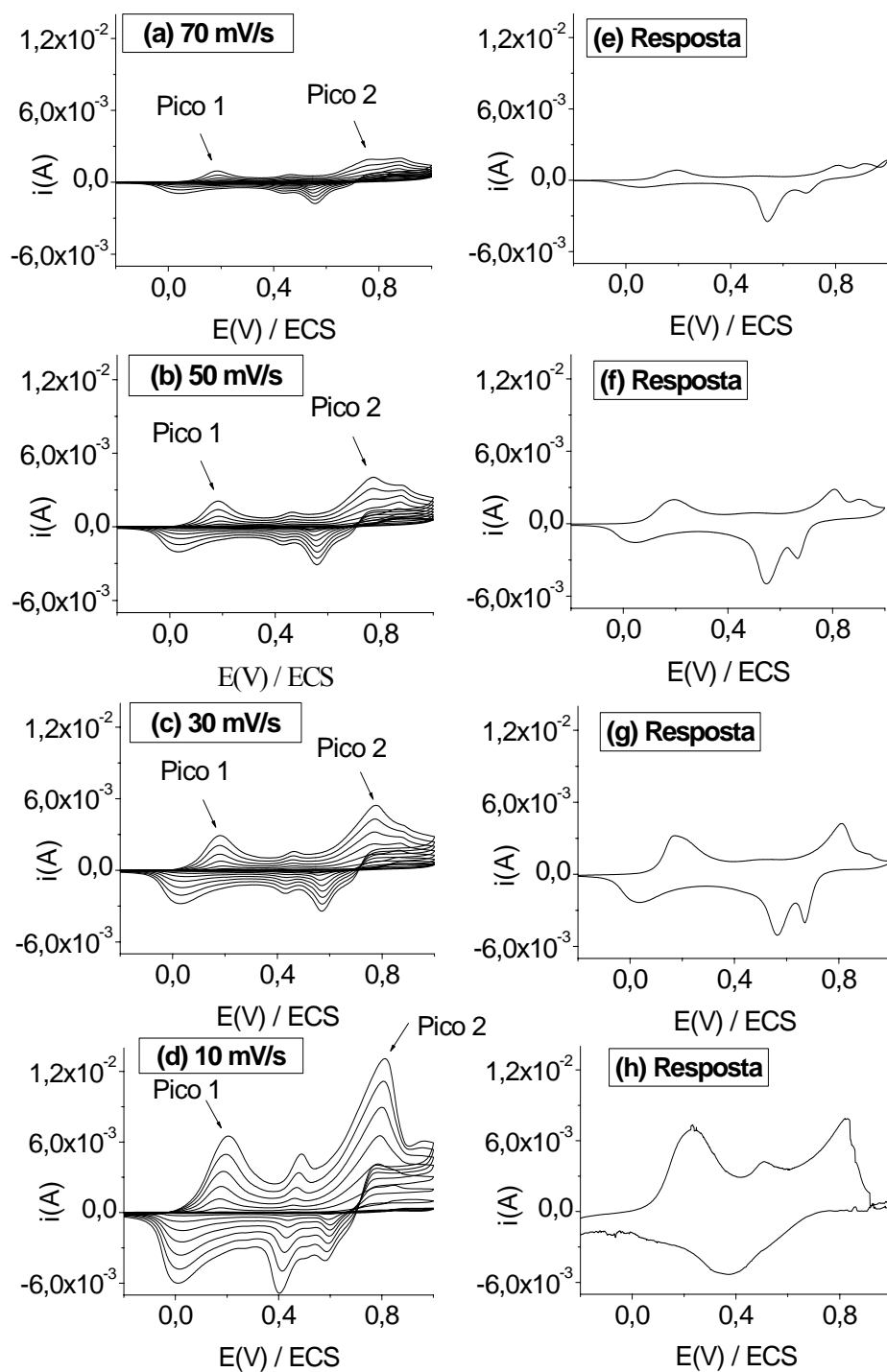


FIGURA 4.2 - *Esquerda*: voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI realizados com anilina 0,1 mol/L e diferentes velocidades de varredura (a-d: 70 mV/s, 50mV/s, 30 mV/s e 10 mV/s, respectivamente); *Direita*: respostas eletroquímicas dos mesmos processos descritos à esquerda realizadas com HCl 1,0 mol/L e 8 ciclos de eletrossíntese.

As respostas eletroquímicas dos filmes de PANI apresentadas na Figura 4.2 estão de acordo com a literatura. À direita permitem observar um comportamento regular referente ao aumento de resposta de corrente dos voltamogramas cíclicos e um aumento significativo de um par redox localizado em altos valores de potencial conforme é diminuída a velocidade de varredura de potencial. Na resposta eletroquímica apresentada na Figura 4.2(h) pode ser observado pico anódico, por volta de 0,5 V, relacionado à formação da PANI em seu estado de oxidação mais oxidado (pernigranilina). Quando a eletrossíntese da PANI é realizada a 10 mV/s, este processo torna-se bem definido devido à maior exposição da anilina a baixa taxa de varredura de potencial, caracterizando uma superoxidação da PANI em sua forma quinóide⁷⁹. Segundo *DINH* e colaboradores⁸⁰ o filme de PANI não pode ser polarizado em potenciais superiores a 0,9 V vs ERH, pois acima deste valor de potencial ocorre a degradação do filme polimérico com a formação de produtos solúveis no eletrólito (benzoquinona/hidroquinona)⁷⁶, grupos quinona-imina terminais que permanecem no eletrodo e a formação de entrecruzamento nas cadeias poliméricas. *GENIES* e colaboradores⁷⁷ atribuem este pico intermediário à presença de um polímero contendo anéis fenazina, enquanto *STIWELL* e *PARK*⁷⁸ propõem que o aparecimento destes picos estejam relacionados à formação de produtos de degradação das reações de oxidação e redução do próprio polímero. Sendo assim, parâmetros como a velocidade de varredura de potenciais e o intervalo de potencial utilizado nas eletrossínteses da PANI ajudam na otimização do perfil voltamétrico sem a ocorrência de superoxidação.

A Figura 4.3 apresenta ampliados os voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI realizados em velocidades de varredura 70 mV/s e 10 mV/s mostrados na Figura 4.2. Devido à distorção apresentada no voltamograma realizado a 10 mV/s, referente à superoxidação da PANI, esta velocidade de varredura foi considerada muito baixa e com efeitos indesejáveis na eletrossíntese do polímero. Em baixas velocidades de varredura ($v=10$ mV/s) o

eletrodo de trabalho permanece polarizado por mais tempo em valores de potencial altos do que as demais velocidades (30 mV/s, 50 mV/s e 70 mV/s). Por outro lado, a eletrossíntese realizada a uma alta taxa de variação de potencial apresentou uma resposta de corrente muito baixa. Sendo assim, as reações de oxidação e redução que ocorrem na interface eletrodo-solução podem não ter se processado completamente devido à não disponibilidade de tempo hábil para que as reações de oxidação do monômero, formação de oligômeros e a consequente formação do polímero ocorram.

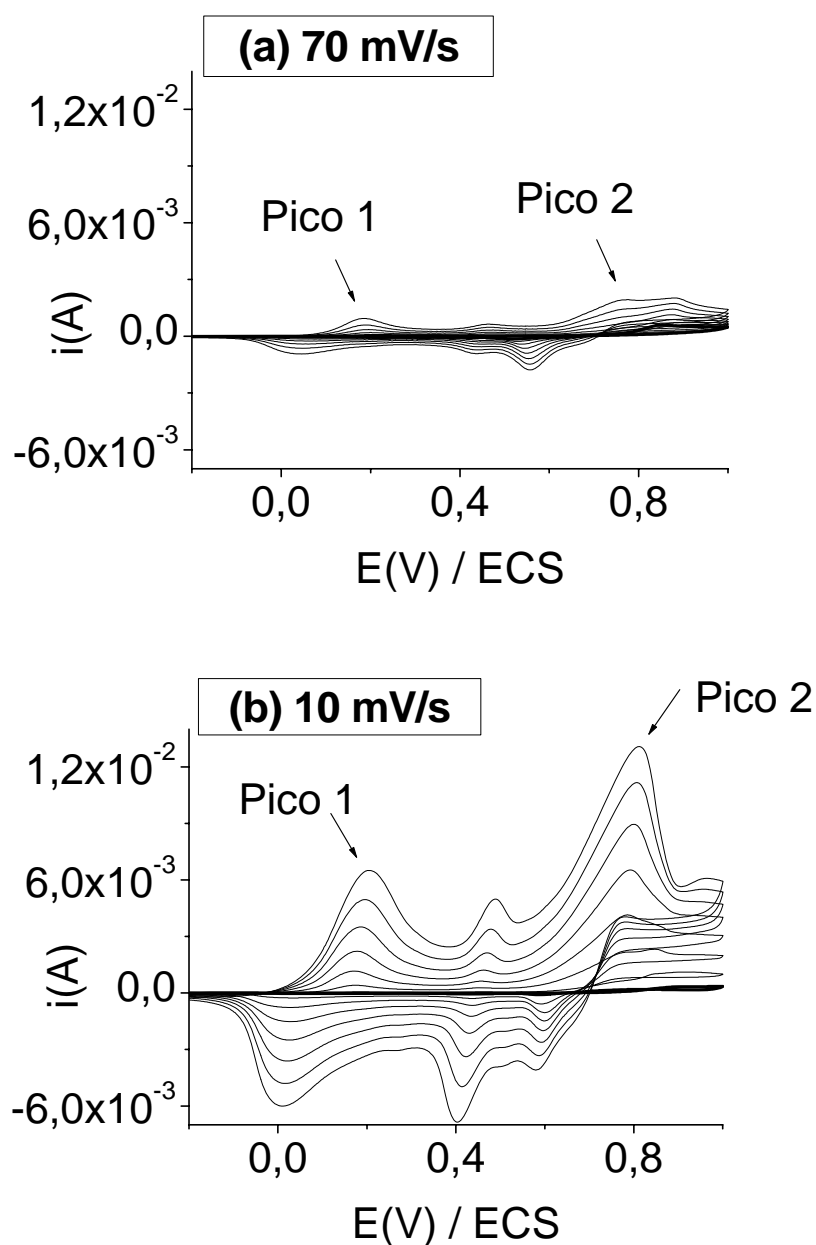


FIGURA 4.3 - Voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI realizados com anilina 0,1 mol/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS, 8 ciclos e $v = 70$ mV/s (a) e $v = 10$ mV/s (b).

A Figura 4.4 mostra uma imagem de MEV do filme de PANI eletrossintetizado com anilina 0,1 mol/L. Através da imagem pode-se inferir que trata-se de uma estrutura fibrilar irregular que assemelha-se a aglomerados de partículas coalescidas. *MANDIC* e colaboradores⁸¹ estudaram os estágios iniciais de crescimento de filmes de PANI e propuseram a formação de dois estágios no processo de nucleação e crescimento da PANI. Foi proposto que num primeiro estágio ocorra a formação de uma camada compacta do polímero, que recobre a superfície do eletrodo de trabalho com uma pequena quantidade do polímero, seguido dos processos de nucleação e crescimento subsequentes. Desta forma, a estrutura da PANI seria formada, inicialmente, pela sua nucleação sobre o eletrodo de Au, seguida de seu crescimento na superfície modificada do mesmo.

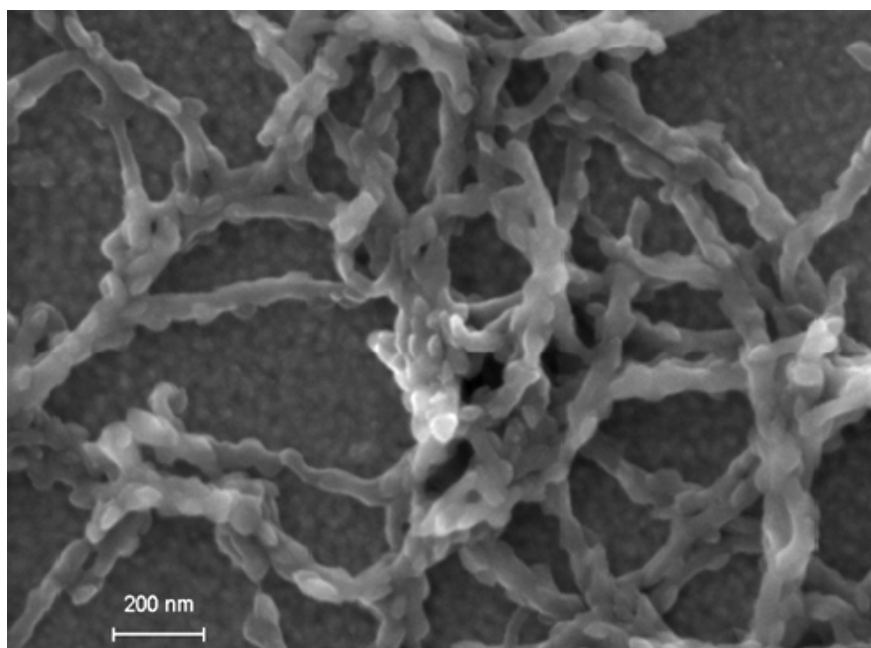


FIGURA 4.4 - Imagem de MEV de um filme de PANI eletrossintetizado com anilina 0,1 mol/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs ECS, 8 ciclos de eletrossíntese e velocidade de varredura de 50mV/s.

Desta forma, o estudo da velocidade de varredura de potencial na eletrossíntese da PANI auxilia na otimização do perfil voltamétrico em estudo, identificando a presença de superoxidação ou oxidação ineficaz na polimerização da anilina. A velocidade de 50 mV/s é indicada a melhor opção devido à taxa média de variação do potencial de polarização do eletrodo de trabalho num tempo suficiente para que as reações de oxidação e redução da PANI ocorram de forma satisfatória.

4.2 Efeito da concentração do monômero

Após concluir que os valores extremos de velocidades de varredura estudadas (10 mV/s e 70 mV/s) mostraram-se inadequadas na continuidade deste estudo, foi escolhido o valor de 50 mV/s para dar sequência ao estudo do efeito da concentração do monômero. Este valor é baseado na maioria dos trabalhos encontrados na literatura que utilizam esta variação média de varredura de potencial na eletrossíntese. Abaixo são mostradas as condições de eletrossíntese da PANI utilizadas na investigação da influência do parâmetro concentração de anilina na formação da PANI:

- $[ani] = 0,5 \text{ mol/L}$;
- $[HCl] = 1,0 \text{ mol/L}$;
- $\Delta E = -0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs ECS
- 8 ciclos de eletrossíntese;
- $v = 50 \text{ mV/s}$;
- $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$;

Na Figura 4.5 é apresentada a resposta eletroquímica típica de um filme de PANI eletrossintetizado com anilina $0,5 \text{ mol/L}$, onde podem ser observados os picos característicos da variação dos estados de oxidação da PANI, conforme descritos anteriormente na seção 4.1

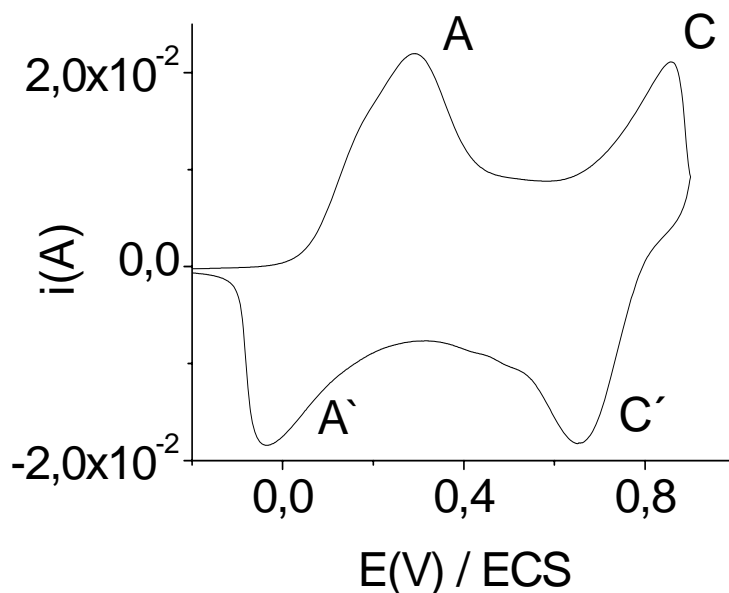
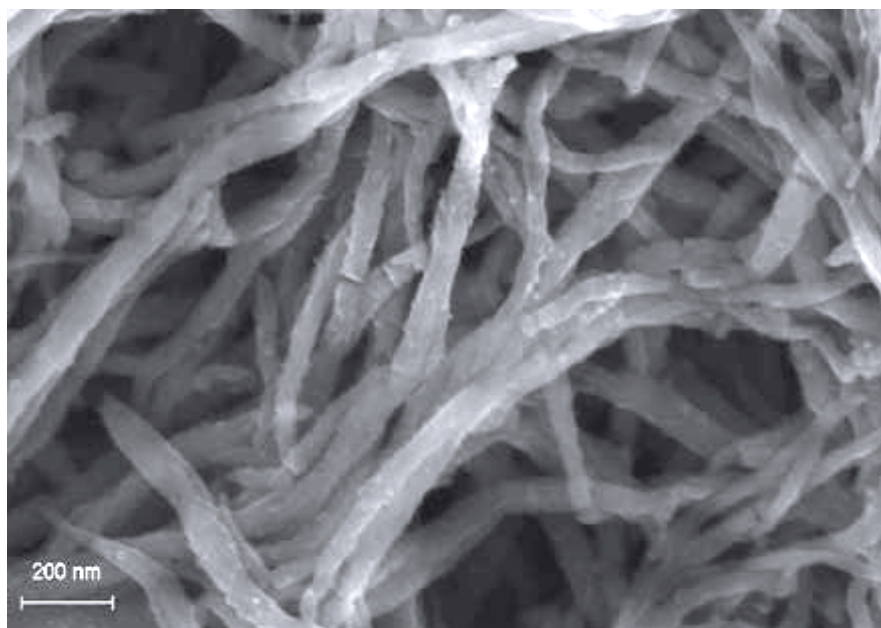


FIGURA 4.5 - Resposta eletroquímica de um filme de PANI realizada com anilina $0,5 \text{ mol/L}$, HCl $1,0 \text{ mol/L}$ e $v = 50 \text{ mV/s}$.

A Figura 4.6(a) mostra uma imagem de MEV de um filme de PANI eletrossintetizado com concentração de anilina 0,5 mol/L. O aumento na concentração de anilina de 0,1 mol/L para 0,5 mol/L proporcionou mudanças significativas na morfologia da PANI, quando comparadas àquelas produzidas com anilina 0,1 mol/L e apresentadas na Figura 4.4. A Figura 4.6(b) mostra uma imagem de AFM 3D realizada no mesmo filme de PANI mostrando a topografia da PANI e o aspecto mais homogêneo do filme. Nestas condições, o parâmetro concentração do monômero mostrou-se fundamental na formação de nanofibras mais homogêneas de PANI.

(a)



(b)

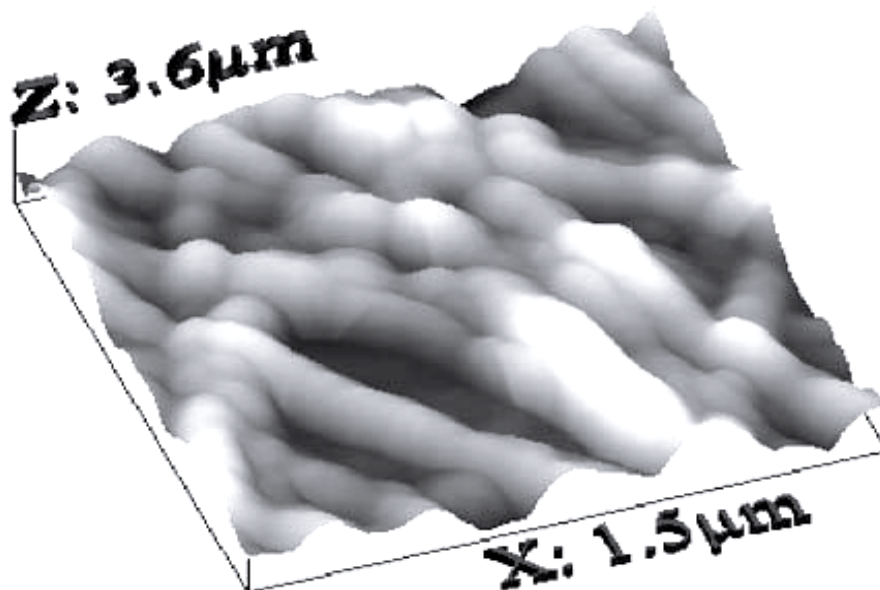


FIGURA 4.6 - (a) Imagem de MEV de um filme de PANI eletrossintetizado com anilina 0,5 mol/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS, 8 ciclos e $v=50$ mV/s; (b) Imagem de AFM 3D de nanofibras de PANI eletrossintetizadas sob as mesmas condições apresentadas em (a) e varredura de escaneamento de $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$.

Em seguida foi realizado um estudo diminuindo a concentração de anilina para 0,02 mol/L, de acordo com as seguintes condições:

- [ani] = 0,02 mol/L;
- [HCl] = 1,0 mol/L;
- $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS;
- 8 ciclos de eletrossíntese;
- $v = 50$ mV/s;

- $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$;

As Figuras 4.7(a) e (b) mostram os voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI utilizando concentração de anilina 0,02 mol/L, conforme descrito acima e a sua respectiva resposta eletroquímica, onde podem ser observados 4 processos redox (A/A*, M/M*, H/H* e o pico G). O deslocamento do potencial final da eletrossíntese para valores de potencial mais positivos indica que a superfície do eletrodo de Au utilizado na eletrossíntese da PANI não foi recoberto completamente pelo filme formado.

Os íons cloreto presentes no meio reacional, originados a partir do HCl, possuem uma forte tendência em formar óxido de Au e complexos com íons metálicos, em particular com os de metais de transição como o Au⁸² (processo irreversível). Isto revela a influência do eletrodo de Au no perfil voltamétrico da PANI nesta condição. O pico de corrente G está relacionado a eletro-oxidação do monômero.

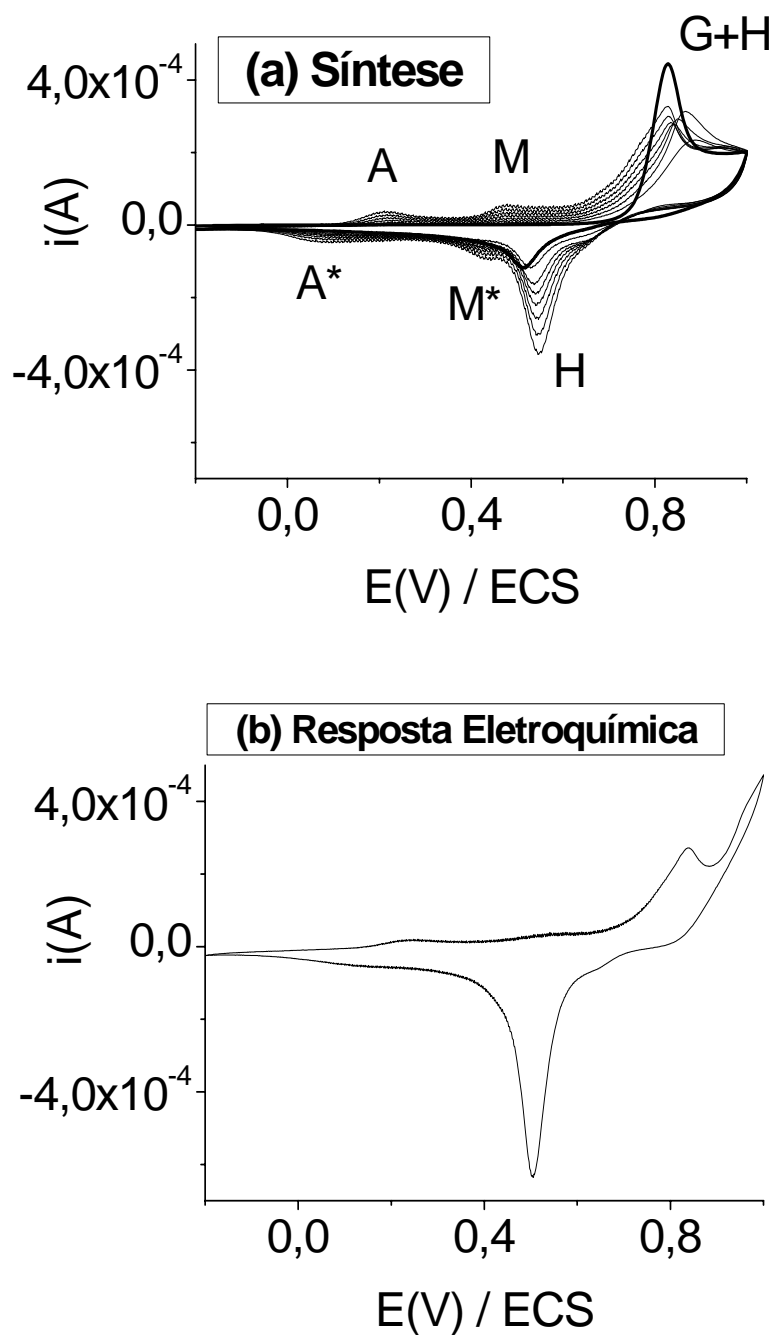


FIGURA 4.7 - (a) Voltamograma cíclico de crescimento da PANI realizado com anilina 0,02 mol/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS, 8 ciclos de eletrossíntese e $v = 50$ mV/s; (b) resposta eletroquímica do filme de PANI realizada com HCl 1,0 mol/L.

A novidade do trabalho ocorreu quando o filme de PANI eletrossintetizado com anilina 0,02 mol/L foi caracterizado através de MEV. Nesta condição de eletrossíntese ocorreu a formação de nanopartículas de PANI com diâmetro médio de 90 nm em toda a superfície analisada (1 μm). Na Figura 4.8 podem ser observadas as nanopartículas de PANI formadas à partir da diminuição da concentração de anilina 0,5 mol/L (nanofibras) para 0,02 mol/L. Isto serviu de estímulo em nossa pesquisa, pois até então, no melhor do nosso conhecimento da literatura, ainda não haviam sido produzidas nanopartículas de PANI através da técnica potenciodinâmica de voltametria cíclica sem a ajuda de moldes. Estes resultados foram publicados no periódico Journal of Nanoscience and Nanotechnology em março de 2009⁷¹ e mostraram que a diminuição na concentração de anilina favoreceu a formação de nanopartículas de PANI.

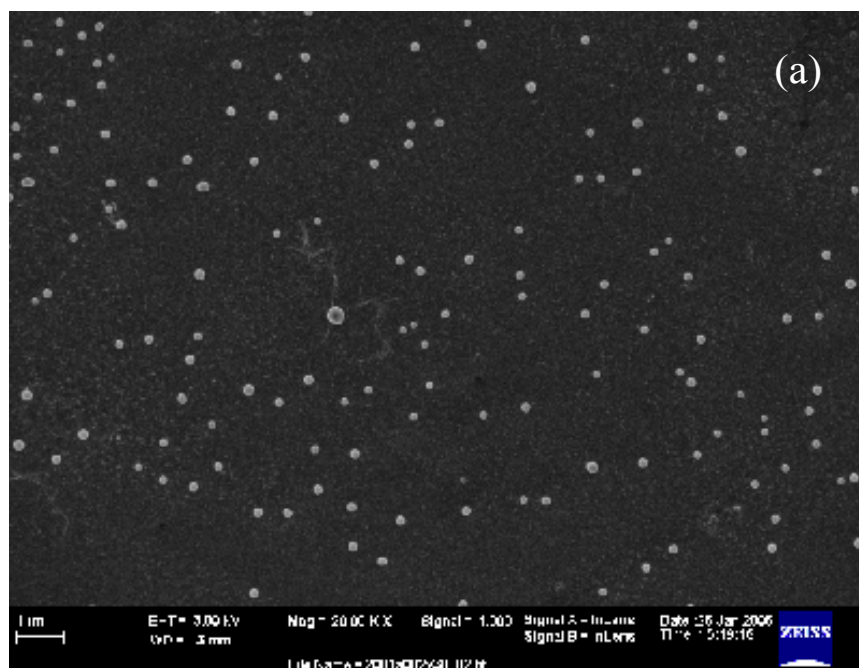


FIGURA 4.8 - Imagem de MEV de um filme de PANI eletrossintetizado com anilina 0,02 mol/L, HCl=1,0 mol/L, $\Delta E=-0,2$ V a 1,0 V vs ECS, 8 ciclos de eletrossíntese e $v=50\text{mV/s}$.

4.2.1 - Efeito de concentrações intermediárias de anilina

A partir dos resultados obtidos com concentração de anilina 0,02 mol/L e 0,1 mol/L (nanopartículas e nanofibras, respectivamente), foram eletrossintetizados filmes de PANI em concentrações intermediárias a estas para tentar analisar como ocorre a mudança da morfologia das nanoestruturas do estágio de partículas para fibras. As condições utilizadas foram:

- $[ani] = 0,025 \text{ mol/L}, 0,03 \text{ mol/L e } 0,05 \text{ mol/L};$
- $[HCl] = 1,0 \text{ mol/L};$
- $\Delta E = -0,2 \text{ V a } 1,0 \text{ V vs ECS};$
- 8 ciclos;
- $v=50 \text{ mV/s};$

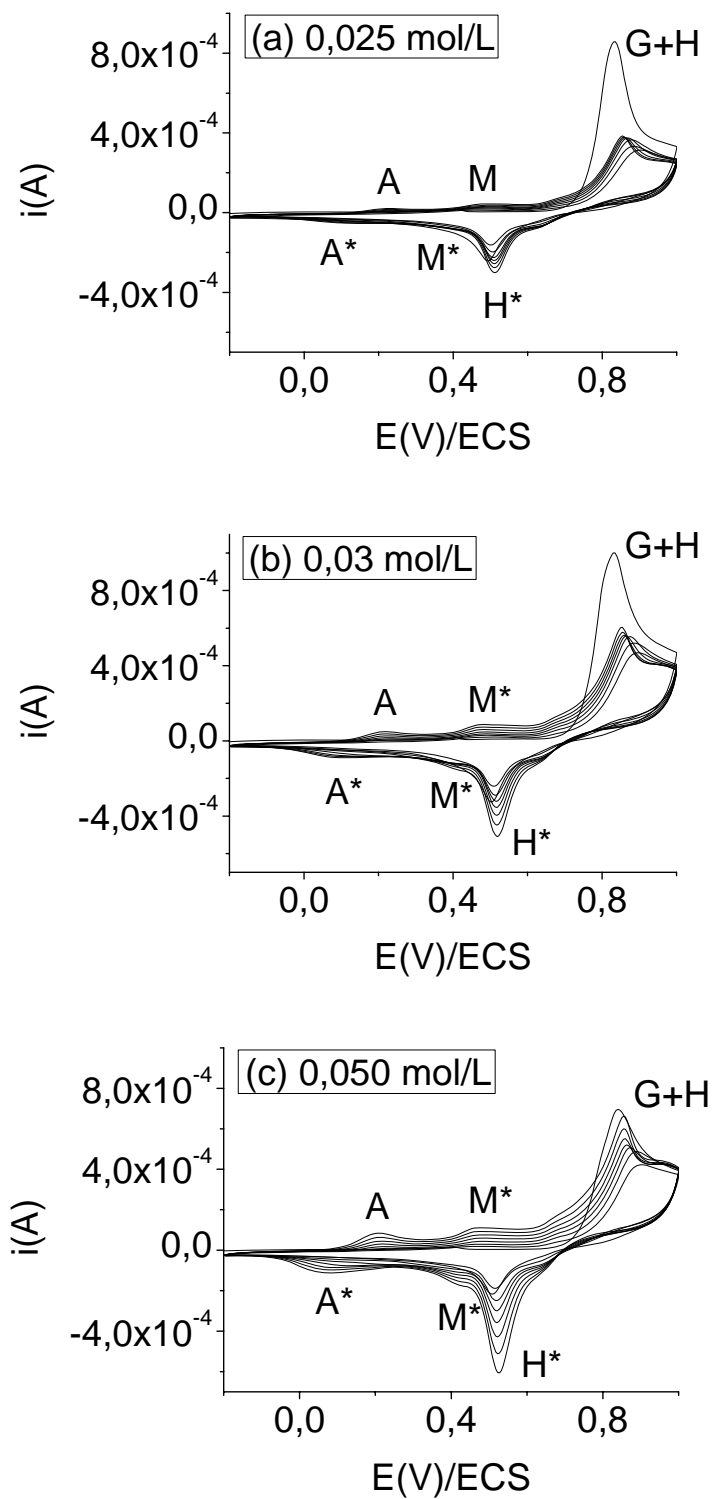


FIGURA 4.9 - Voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI realizados com diferentes concentrações de anilina: (a) 0,025 mol/L, (b) 0,03 mol/L e (c) 0,05 mol/L, 1,0 mol/L de HCl, $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS, 8 ciclos de eletrossíntese e $v = 50$ mV/s.

Nas Figuras 4.9(a,b,c) são apresentados os perfis voltamétricos da eletrossíntese da PANI realizada com anilina 0,025 mol/L, 0,03 mol/L e 0,05 mol/L, respectivamente. Os perfis voltamétricos apresentados possuem as mesmas características daquele realizado com anilina 0,02 mol/L, com picos anódicos e catódicos que representam a variação dos estados de oxidação da PANI (leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina).

A variação de concentração de anilina nas condições intermediárias àquelas que formaram nanopartículas e nanofibras de PANI não alterou o perfil voltamétrico da PANI de forma significativa, conforme observado na Figura 4.10, porém variações morfológicas foram observadas. A Figura 4.10 apresenta uma imagem de MEV do eletrodo de Au sem a presença do polímero, onde pode ser vista uma superfície regular formada de grânulos de Au de aproximadamente 25 nm.

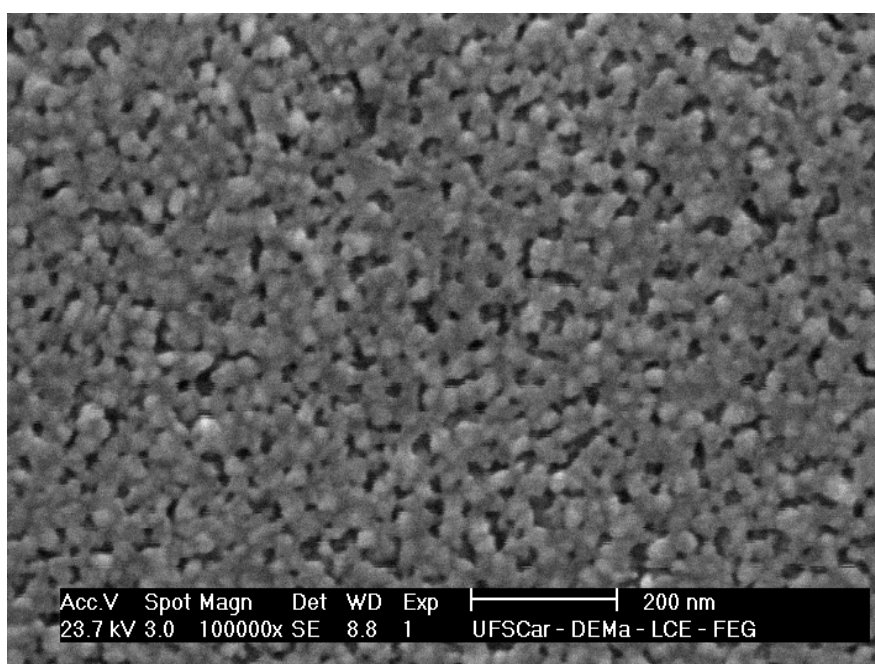


FIGURA 4.10 - Imagem de MEV da superfície do eletrodo de Au sem a presença da PANI.

Na Figura 4.11 podem ser vistas imagens de MEV dos mesmos filmes de PANI. Na menor concentração utilizada (0,025 mol/L) é nítida a formação inicial das nanopartículas nos espaços existentes no eletrodo de Au, conforme observado na Figura 4.13(a). Conforme é aumentada a concentração de anilina para 0,03 mol/L pode ser observada a formação de nanofibras através da sobreposição de núcleos inicialmente formadas nos espaços do eletrodo de Au. Conforme descrito por MANDIC⁸¹, os espaços existentes entre os grânulos de Au podem ter sido usados como sítios de ancoragem para o início do processo de nucleação e crescimento da PANI, favorecendo o processo de coalescência entre as nanopartículas. Esta transição no processo de nucleação e crescimento da PANI pode ser observada na Figura 4.13(b,c). Por fim, quando é aumentada a concentração de anilina para 0,05 mol/L observa-se a formação de um emaranhado de nanofibras de PANI que vai preenchendo gradualmente a superfície do eletrodo de Au conforme a eletrossíntese vai se processando (Figura 4.13 c/d). Isto mostra que, apesar do uso do eletrodo de Au não ter sido usado com o intuito de servir como um molde físico para que os estágios de nucleação e crescimento da PANI ocorram sobre as irregularidades da superfície do eletrodo, o que ocorreu foi que o uso do eletrodo de Au foi fundamental na formação das nanopartículas e nanofibras de PANI.

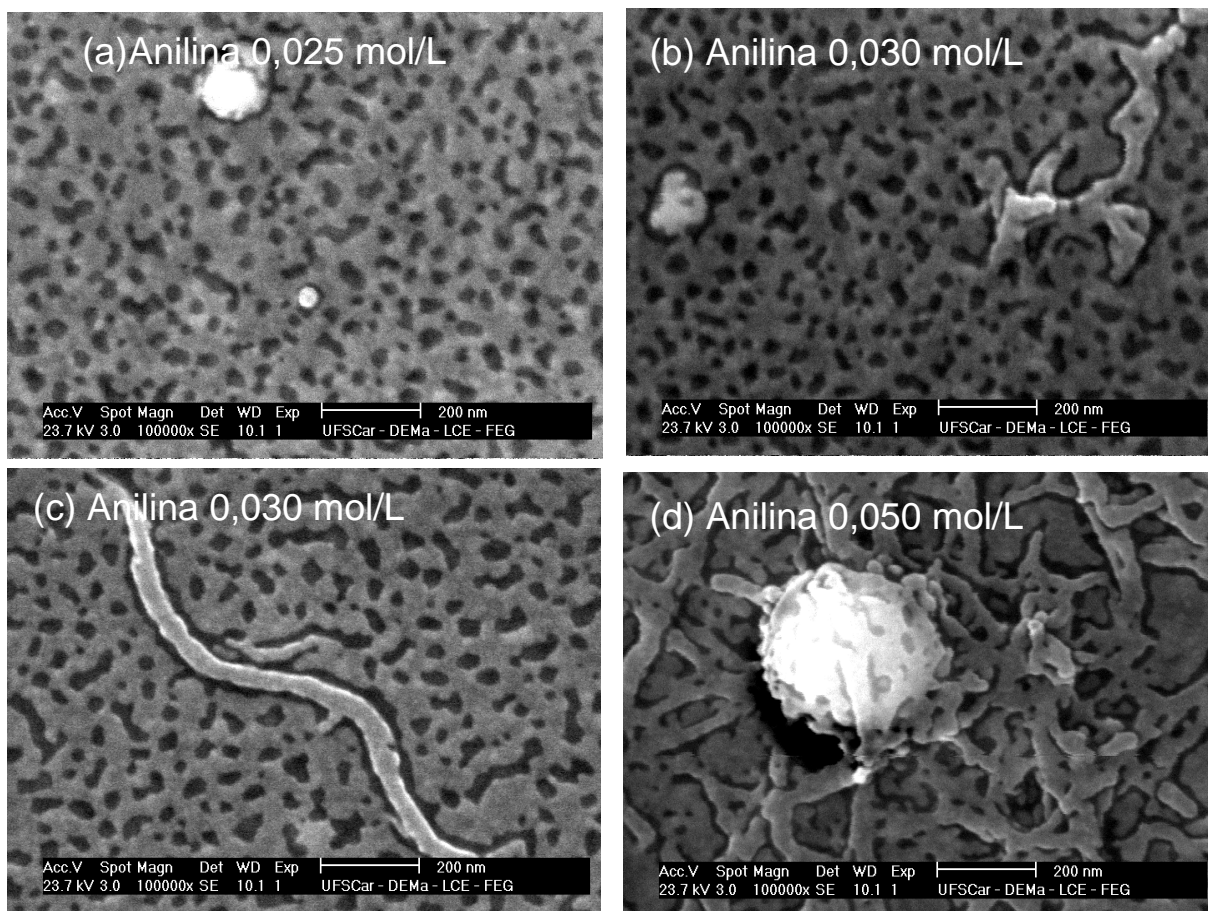


FIGURA 4.11 - Imagens de MEV de filmes de PANI eletrossintetizadas por voltametria cíclica com anilina 0,025 mol/L (a), 0,030 mol/L (b/c) e 0,050 mol/L (d), HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS, 50 mV/s e 8 ciclos.

4.3 Absorção ópticas dos filmes de PANI

Os filmes de PANI eletrossintetizados em concentração de anilina 0,1 mol/L e 0,5 mol/L foram caracterizados por espectroscopia de absorção óptica na região do UV-Vis e apresentados na Figura 4.12. A realização de medidas de absorção óptica de materiais como os polímeros condutores é extremamente importante para predizer o estado de oxidação do polímero, identificando padrões característicos de absorção de espécies conjugadas⁸³. A absorção da radiação UV-Vis corresponde à excitação dos elétrons das camadas mais externas das moléculas de PANI através de transições eletrônicas envolvendo elétrons π , σ e elétrons n. A maioria da absorção espectroscópica de compostos orgânicos é baseada na transição de elétrons n ou π para o estado excitado π^* . Isto ocorre devido à absorção dos picos existentes nos compostos orgânicos ocorrerem em uma região experimentalmente conveniente do espectro de radiação (200-700 nm). Os espectros de absorção óptica da PANI nas duas concentrações estudadas são mostrados na Figura 4.9, onde pode ser observado a presença de duas bandas de absorção intensas, uma em 330 nm, referente às transições π - π^* , e outra na região de 630 nm, referente às transições n- π^* (anéis quinóides)⁸⁴. Quando a molécula de PANI absorve energia, seus elétrons são promovidos do estado fundamental para o estado excitado, levando os átomos da molécula a apresentar rotação e vibração em relação aos outros átomos, o que representa níveis discretos de energia que podem ser considerados parte do nível eletrônico⁷³. Isto mostra que independente da concentração de anilina, o perfil espectroscópico não é alterado.

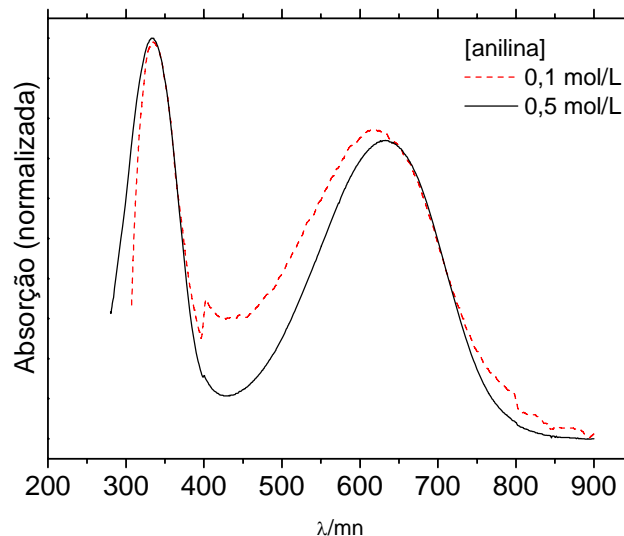


FIGURA 4.12 - Espectros de absorção UV-Vis dos filmes de PANI desdopados em meio a solução de NH_4OH 0,1 mol/L e eletrossintetizados com anilina 0,5 mol/L e 0,1 mol/L.

4.4 Efeito do número de ciclos na eletrossíntese da PANI

Após examinar os efeitos da concentração do monômero e da velocidade de varredura de potencial na eletrossíntese da PANI foi verificada a influência do efeito do número de ciclos da eletrossíntese no estado de oxidação da PANI. A deposição foi feita por voltametria cíclica em três concentrações de anilina (0,02 mol/L, 0,1 mol/L e 0,5 mol/L) e três espessuras de filme (12, 20 e 40 ciclos de eletrossíntese). Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas para averiguar o estado de oxidação dos filmes de PANI nestas condições e o uso de recuo de potencial, variando o primeiro ciclo da eletrossíntese de 1,0 V para 0,9 V, foi utilizado para impedir uma oxidação excessiva do polímero em valores de potencial maiores do que 0,9 V.

As Figuras 4.13(a,b,c) mostram, respectivamente, os voltamogramas cíclicos de polimerização da anilina realizados em três

concentrações de anilina (0,5 mol/L, 0,1 mol/L e 0,02 mol/L) e 40 ciclos de eletrossíntese cada. Em todos os casos podem ser observados dois processos redox principais representados pelos pares A-A* e B-B*, relativos às reações de interconversão da PANI em diferentes estados de oxidação (leucoesmeraldina/esmeraldina e esmeraldina/ernigranilina, respectivamente)^{76,78}. O pico de corrente anódico B está relacionado à oxidação da anilina, à geração de radicais cátions e à origem de radicais dicátions em potenciais mais positivos, que são atribuídos à excessiva oxidação do polímero em sua forma quinóide (bipólaron). Na Figura 4.14(b) aparece um par redox de baixa intensidade (M/M*) entre os processos principais (A e B), atribuído às reações de degradação oxidativa do polímero e formação de ligações cruzadas entre as cadeias do polímero^{77,78}.

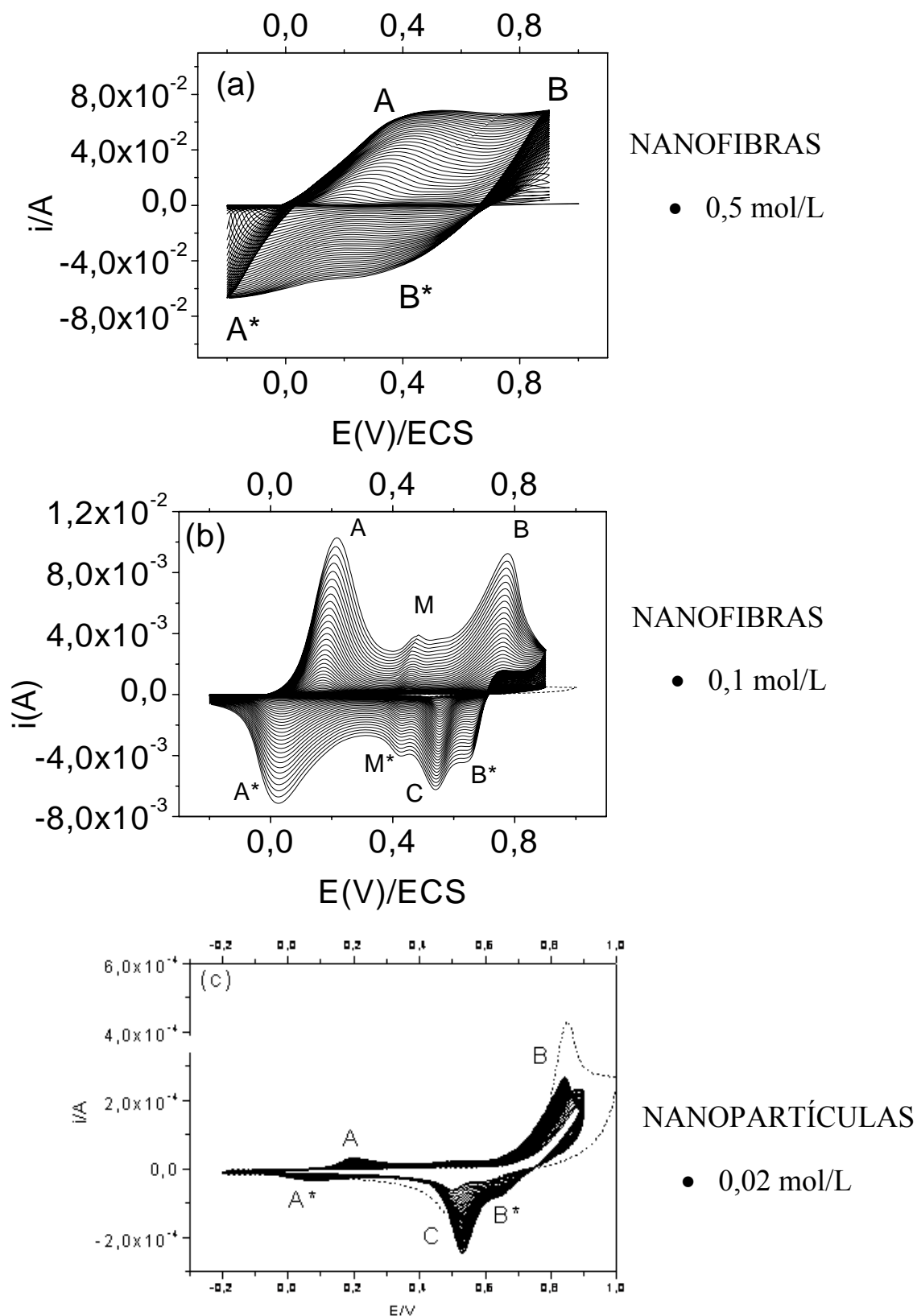


FIGURA 4.13 - Voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI em três concentrações de anilina: (a) 0,5 mol/L, (b) 0,1 mol/L e (c) 0,02 mol/L, $[HCl]=1,0$ mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS (ciclo 1) e $\Delta E = -0,2$ V a 0,9 V

vs ECS (ciclos subsequentes), velocidade de varredura 50 mV/s e 40 ciclos de eletrossíntese.

A Tabela 4.1 mostra os valores de potencial de circuito aberto (OCP) medidos em filmes de PANI eletrossintetizados através de voltametria cíclica em três concentrações de anilina (0,5 mol/L, 0,1 mol/L e 0,02 mol/L), variando o número de ciclos de eletrossíntese (12 ciclos, 20 ciclos e 40 ciclos) durante 30 minutos após o final da síntese sem a realização de resposta eletroquímica ou após a realização dela, conforme indicado. O potencial final utilizado na eletrossíntese e na resposta eletroquímica foi o mesmo utilizado nas medidas de OCP (-0,2 V). Os resultados observados na tabela mostram que não houve variação significativa nos valores de OCP em concentrações de anilina de 0,5 mol/L e 0,1 mol/L nas três condições de número de ciclos estudadas. Na concentração de anilina 0,02 mol/L houve o aumento no valor de potencial em todas as concentrações estudadas. O deslocamento do potencial para valores mais positivos conforme o filme torna-se mais espesso indica que a superfície do eletrodo de trabalho não foi recoberta completamente pelo filme formado, propiciando a formação de subprodutos da oxidação do eletrodo de Au⁸² e alterando o perfil voltamétrico da PANI.

TABELA 4.1 - Valores de potencial de circuito aberto (OCP) de filmes de PANI eletrossintetizados por voltametria cíclica em três concentrações de anilina (0,5 mol/L, 0,1 mol/L e 0,02 mol/L), diferentes números de ciclos de eletrossíntese (12, 20 e 40 ciclos), com e sem resposta eletroquímica, obtidos durante 30 min.

Potencial de Circuito Aberto (V vs ECS)			
Número de Ciclos	Concentração de Anilina		
	0,5 mol/L	0,1 mol/L	0,02 mol/L
<i>12 com resposta</i>	<i>0,09</i>	<i>0,09</i>	<i>0,17</i>
<i>12 sem resposta</i>	<i>0,10</i>	<i>0,10</i>	<i>0,16</i>
<i>20 com resposta</i>	<i>0,08</i>	<i>0,08</i>	<i>0,15</i>
<i>20 sem resposta</i>	<i>0,10</i>	<i>0,08</i>	<i>0,14</i>
<i>40 com resposta</i>	<i>0,10</i>	<i>0,11</i>	<i>0,15</i>
<i>40 sem resposta</i>	<i>0,13</i>	<i>0,09</i>	<i>0,16</i>

A Figura 4.14 mostra o 12º, 20º e 40º ciclos da eletrossíntese da PANI utilizando uma concentração de 0,5 mol/L de anilina, no qual o efeito difusional devido ao aumento da espessura é mais evidente e pode ser observado um deslocamento significativo do pico de corrente anódica A, que varia de 0,55 V para 0,34 V, conforme o número de ciclos e a massa depositada de polímero aumenta, mostrando que o perfil voltamétrico do filme de PANI é influenciado pelo eletrodo de Au e pela quantidade de material depositada nele.

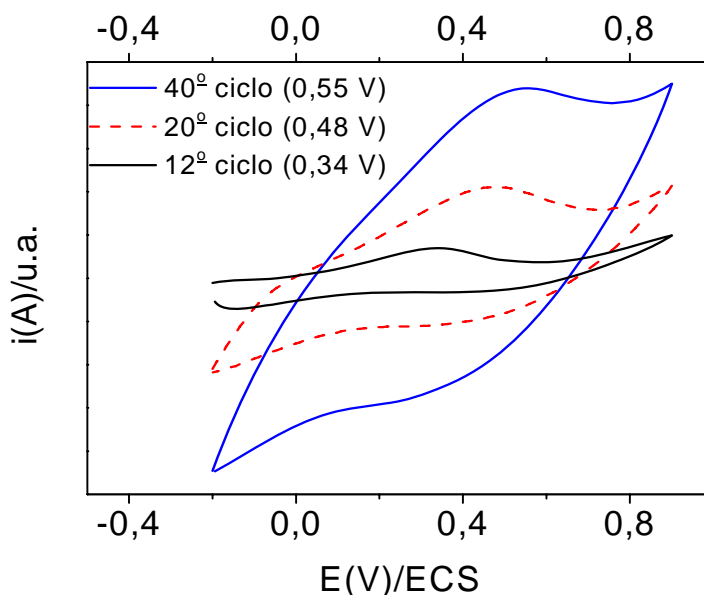


FIGURA 4.14 – 40^o, 20^o e 12^o ciclo da eletrossíntese da PANI realizada por voltametria cíclica, com anilina 0,5 mol/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 0,9 V vs ECS e $v = 50$ mV/s.

4.5 Deposição Potenciostática

Neste estudo foi avaliada a formação das nanoestruturas de PANI através de uma técnica eletroquímica potenciodinâmica (voltametria cíclica) e uma técnica potenciostática (cronoamperometria). Também foi comparado o processo de nucleação e crescimento das nanopartículas de PANI a modelos teóricos baseados na nucleação e crescimento de metais. A eletrossíntese da PANI foi realizada em três concentrações de anilina (0,5 mol/L, 0,1 mol/L e 0,02 mol/L).

Através da técnica potenciostática (cronoamperometria) somente nanofibras de PANI foram formadas, enquanto que através da técnica potenciodinâmica (voltametria cíclica) ocorreu a formação de nanopartículas de PANI com anilina 0,02 mol/L e nanofibras nas demais concentrações (0,1 mol/L e 0,5 mol/L), reproduzindo os resultados apresentados na seção 4.2. A Figura

4.15 mostra imagens de MEV de dois filmes de PANI eletrossintetizados por cronoamperometria e voltametria cíclica, respectivamente, em duas concentrações de anilina (0,1 mol/L e 0,02 mol/L), respectivamente. A Figura 4.15(a) apresenta uma imagem de MEV onde pode ser observado o aspecto das nanofibras de PANI depositadas por cronoamperometria. A característica de maior homogeneidade destas nanofibras, quando comparadas àquelas depositadas por voltametria cíclica, é devido à deposição do filme de PANI ser realizada através do uso de um potencial constante, o que confere ao processo de deposição uma maior homogeneidade. Associado a isto, a característica de irregularidade da superfície do eletrodo de Au, que atua como um molde físico na estruturação das nanopartículas e nanofibras de PANI, favorece um crescimento mais homogêneo de nanofibras de PANI através da técnica potenciostática. A Figura 4.15(b) apresenta uma imagem de MEV de nanopartículas de PANI depositadas por voltametria cíclica, onde, em segundo plano, atrás das nanopartículas, pode ser observada a superfície do eletrodo de Au, que influencia decisivamente no processo de formação das nanopartículas de PANI.

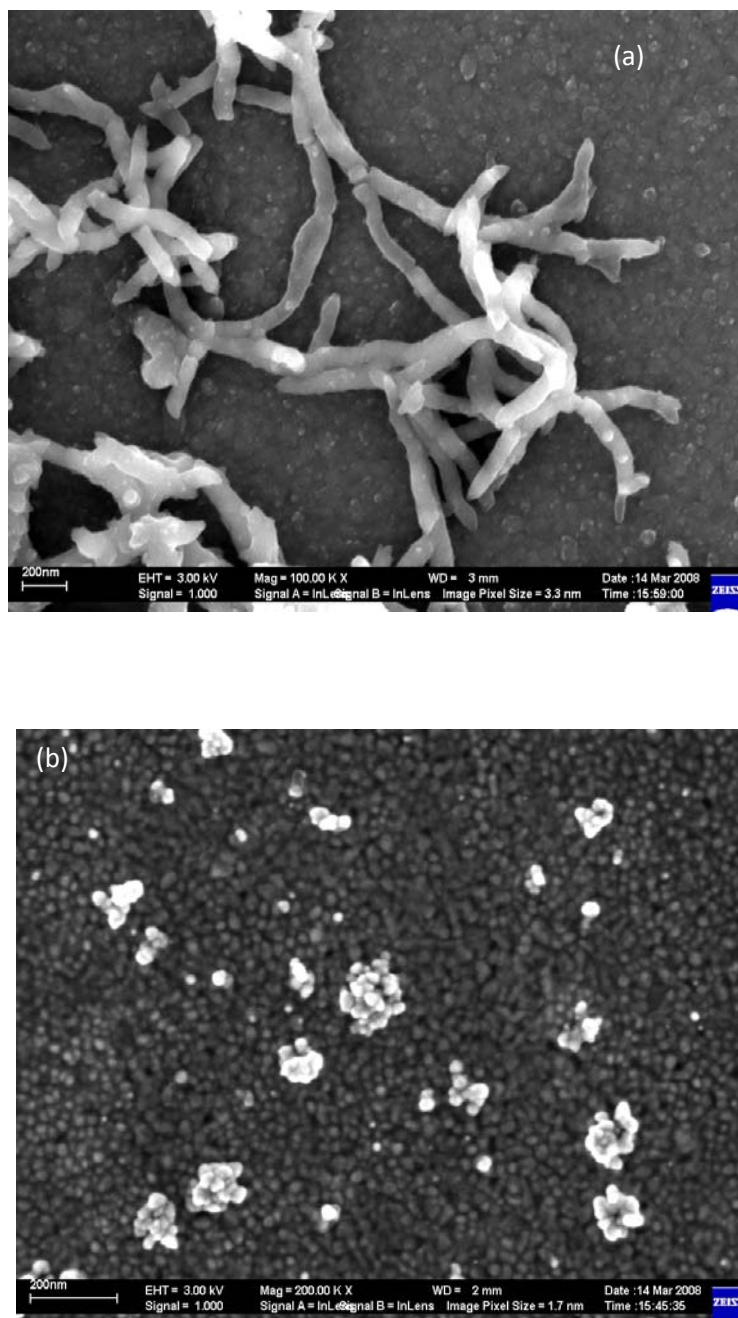


FIGURA 4.15 - (a) imagem de MEV de nanofibras de PANI depositadas por cronoamperometria com potencial de polimerização de 1,0 V, anilina 0,1 mol/L, HCl 1,0 mol/L e carga 20 mC; (b) imagem de nanopartículas de PANI depositadas por voltametria cíclica, anilina 0,02 mol/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS (primeiro ciclo) e $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS (ciclos subsequentes), velocidade de varredura de 50 mV/s, 12 ciclos.

A Figura 4.16 mostra os cronoamperogramas de eletrossíntese da PANI onde podem ser observados diferentes perfis de crescimento do polímero conforme é variada a concentração de anilina. No início do processo é observado um aumento de corrente devido ao carregamento da dupla camada elétrica. Em seguida, conforme o filme de PANI vai sendo depositado, ocorre a diminuição da intensidade de corrente devido à menor condutividade do filme de PANI quando comparado ao eletrodo de Au. Estas variações observados no processo de deposição potenciostática da PANI são influenciadas pelas condições iniciais da eletrossíntese. Neste caso, o eletrodo de Au ficou polarizado no potencial inicial de -0,2 V durante um tempo de indução de 60 s para depois iniciar o processo de deposição a um potencial de oxidação constante. Na mesma figura é mostrada inserida e ampliada a Figura 4.16(c) mostrando o pico de corrente do cronoamperograma de crescimento da PANI, realizado em concentração de anilina 0,02 mol/L, utilizado como referência para se comparar o processo de nucleação e crescimento das nanopartículas de PANI ao processo de nucleação e crescimento de metais.

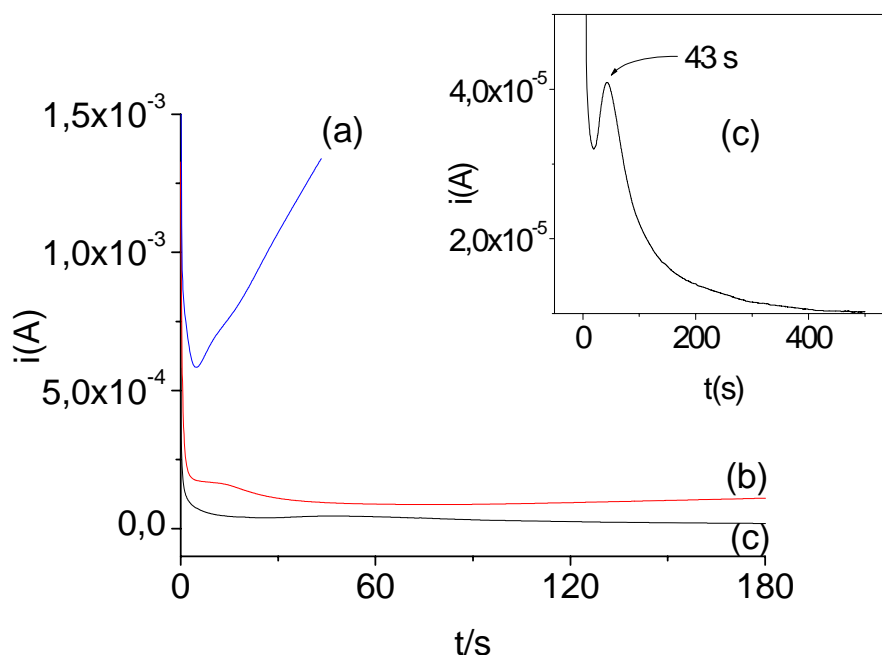


FIGURA 4.16 - Cronoamperogramas de deposição da PANI realizados potencial de polimerização de 1,0 V, anilina 0,5 mol/L (a), 0,1 mol/L (b) e 0,02 mol/L (c), HCl 1,0 mol/L e $Q=40$ mC, 20 mC e 9 mC, respectivamente. A Figura inserida mostra o pico máximo de corrente de eletrossíntese da anilina na condição (c).

Apesar da variação nos perfis voltamétricos apresentados, as propriedades eletroquímicas dos filmes de PANI foram preservadas. A Figura 4.17(a,b) apresenta as respostas eletroquímicas e de absorção óptica de filmes de PANI, depositados nas mesmas condições, através de diferentes técnicas eletroquímicas. Na Figura 4.17(a) pode ser observado em ambos os casos um pico de potencial em torno de 0,2 V (*versus* ECS), característico da conversão da PANI no estado de oxidação leucoesmeraldina para esmeraldina. Na Figura 4.17(b) é mostrado dois espectros de absorção UV-Vis de filmes de PANI desdopados em meio a uma solução aquosa de NH_4OH 0,1 mol/L, eletropolimerizados por voltametria cíclica e cronoamperometria, ambos

realizados com concentração de anilina 0,5 mol/L. Nos dois casos aparecem duas bandas de absorção intensas, uma em 330 nm, referente às transições π - π^* , e outra na região de 630 nm, referente às transições n - π^* (anéis quinóides)⁸⁴. uma forte absorção em torno de 630 nm, característica da base esmeraldina, mostrando que a estado de oxidação do filme formado em condições semelhantes é a mesma, independente da técnica de eletrossíntese utilizada.

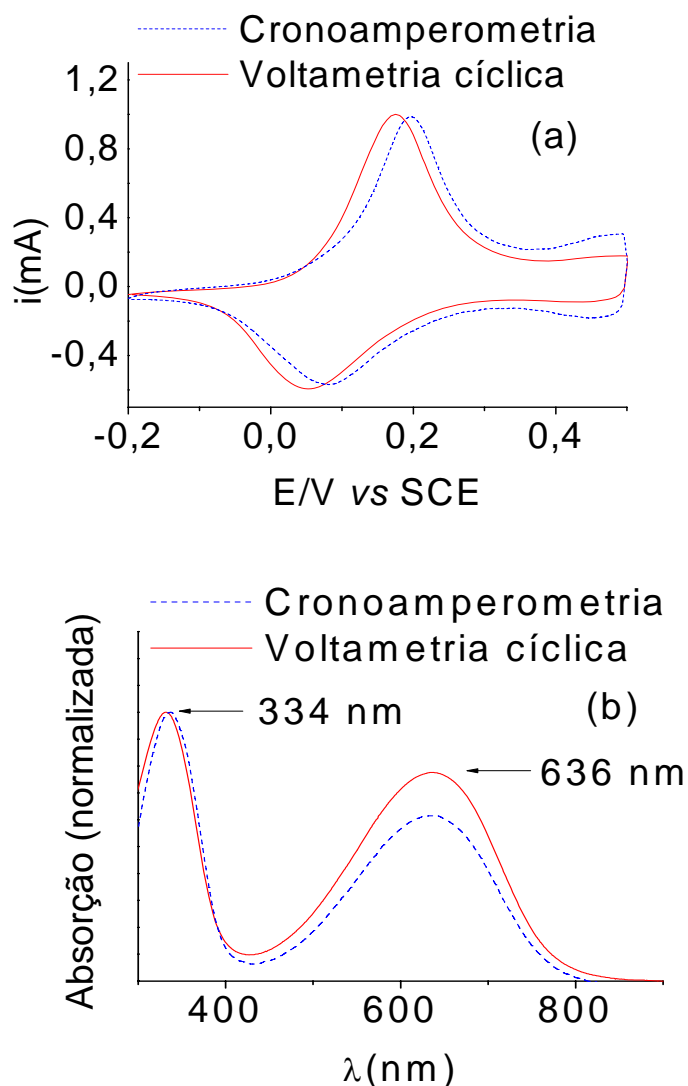


FIGURA 4.17 - (a) Respostas eletroquímicas de filmes PANI eletrossintetizados por voltametria cíclica e cronoamperometria com anilina 0,1 mol/L e HCl 1,0 mol/L; (b) espectros de absorção UV-Vis de filmes de PANI eletrossintetizados por voltametria cíclica e cronoamperometria com anilina 0,5 mol/L e desdopados em meio de NH_4OH 0,1 mol/L.

4.6 Comparação de modelos de nucleação e crescimento de metais com a formação de nanopartículas de PANI

Os modelos teóricos que utilizam aproximações dos modelos de nucleação e crescimento de metais para descrever a existência de dois tipos de nucleação para a PANI, a instantânea e a progressiva, e dois tipos de crescimento, o bidimensional (2-D) e o tridimensional (3-D), foram comparados aos resultados experimentais obtidos no crescimento da PANI através de cronoamperometria na concentração de anilina de 0,02 mol/L.

A Figura 4.18(a) apresenta os picos máximos de corrente das quatro curvas teóricas e o resultado experimental para a eletrossíntese potencioestática da PANI⁸⁵ obtido por cronoamperometria apresentado na Figura 4.16 (c). Esta comparação permite fazer aproximações de modelos utilizados na cristalização de metais com o resultado experimental obtido no cronoamperograma de eletrossíntese da anilina 0,02 mol/L, o qual produziu nanopartículas de PANI. As equações utilizadas foram:

- Nucleação progressiva 2D:

$$\frac{I}{I_{\max}} = \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 \exp \left[-0,67 \frac{(t^3 - t_{\max}^3)}{t_{\max}^3} \right] \quad (14)$$

- Nucleação instantânea 2D:

$$\frac{I}{I_{\max}} = \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \exp \left[-0,5 \frac{(t^2 - t_{\max}^2)}{t_{\max}^2} \right] \quad (15)$$

Nucleação progressiva 3D:

$$\frac{I}{I_{\max}} = 1,2254 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (16)$$

o Nucleação instantânea 3D:

$$\frac{I}{I_{\max}} = 1,9542 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \left\{ 1 - \exp \left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \right] \right\}^2 \quad (17)$$

Para definir o grau de sobreposição dos picos máximos de corrente das curvas teóricas e experimental foram subtraídos os valores absolutos das curvas teóricas do resultado experimental (Figura 4.18b). Desta forma, de acordo com a metodologia e equações encontradas na literatura para o caso da PANI^{48,49,50}, o mecanismo de nucleação e crescimento instantâneo 2D apresentou a melhor correlação com os modelos teóricos apresentados. Isto pode ser associado à análise morfológica realizada nas nanopartículas de PANI, visto que, conforme predito pela TCN, a nucleação e o crescimento ocorreu em uma pequena quantidade de sítios ativos e o crescimento dos núcleos ocorreu mais rapidamente na direção paralela do que na direção perpendicular, o que condiz com o modelo proposto para a formação das nanopartículas de PANI através da precipitação de um grande número de oligômeros de PANI no eletrodo de Au.

Na Figura 4.18 (a) pode ser observado no tempo 1,5 uma possível mudança de regime de nucleação e crescimento da PANI, mudando de instantâneo 2D para progressivo 3D, conforme o tempo evolui. Esta possível mudança não pode ser melhor avaliada e fica como sugestão para trabalhos futuros provenientes desta tese.

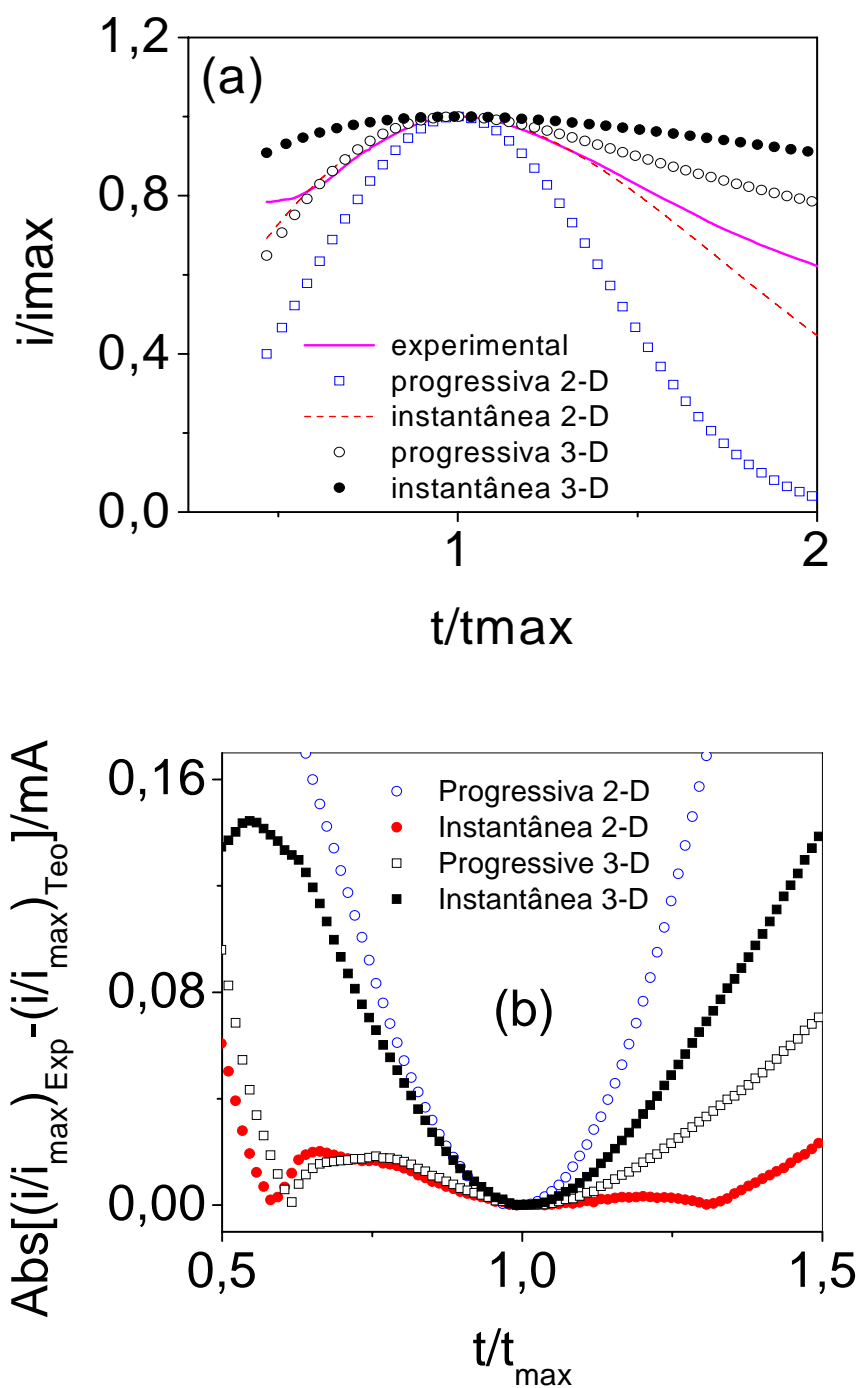


FIGURA 4.18 – (a) pico máximo de corrente do cronoamperograma da Figura 4.17(c) plotado com os modelos teóricos de nucleação e crescimento da PANI apresentados nas equações 14 a 17; (b) desvio do pico máximo de corrente experimental obtido em concentração de anilina 0,02 mol/L comparado com os quatro picos máximos de corrente dos modelos teóricos (b).

4.7 Efeito da temperatura e pH

Parâmetros como a temperatura e o pH fornecem informações importantes sobre a agitação térmica e o grau de acidez do sistema eletroquímico. Estes fatores foram analisados através de voltametria cíclica em quatro temperaturas (25 °C, 35 °C e 45 °C) e três diferentes valores de pH (2, 3 e 4). O restante dos parâmetros utilizados para a realização das eletrossínteses foram:

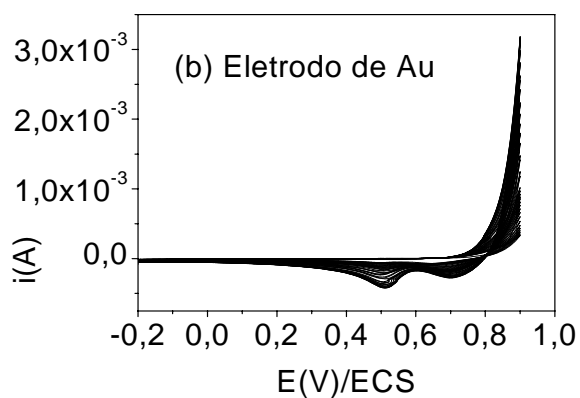
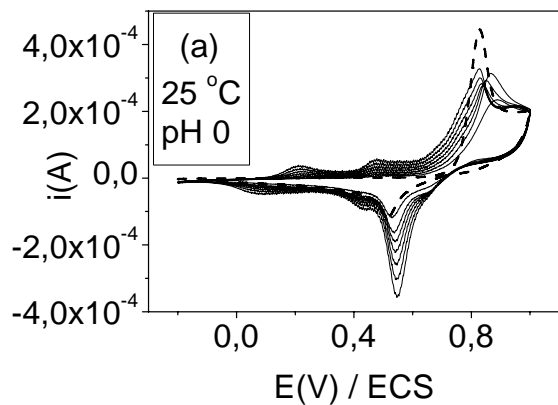
- [ani] = 0,02 mol/L;
- [HCl] = 1,0 mol/L;
- $\Delta E = -0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ vs ECS;
- $v = 50 \text{ mV/s}$;
- 8 ciclos de eletrossíntese;
- pH = 2, 3 e 4 (tampão citrato/fostato);
- T = 25 °C, 35 °C e 45 °C;

Em um trabalho apresentado por MACDIARMID e colaboradores⁸⁶ é mostrado que a natureza do produto da polimerização oxidativa da anilina em meio de uma solução aquosa de HCl é extremamente sensível ao pH do meio reacional. Os autores concluíram que concentrações de HCl com pH variando de 3 a 4 produzem, preferencialmente, microesferas ocas, enquanto que em concentrações de HCl com pH abaixo de 2 ocorria a formação preferencial de fibras e grânulos.

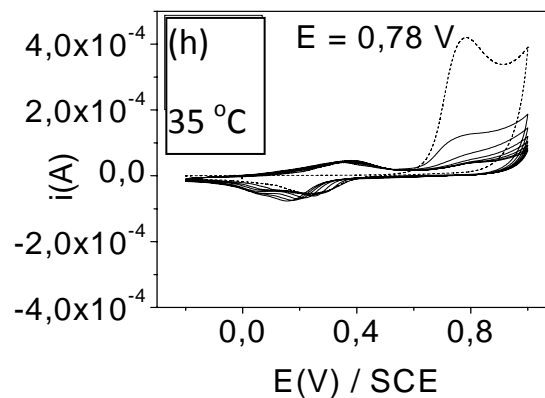
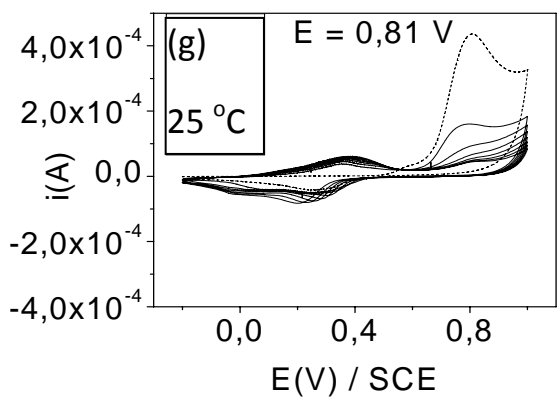
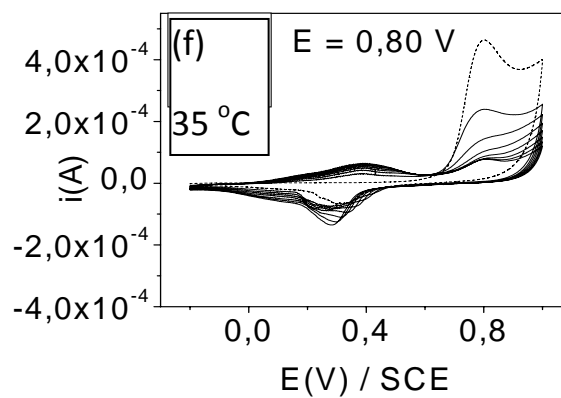
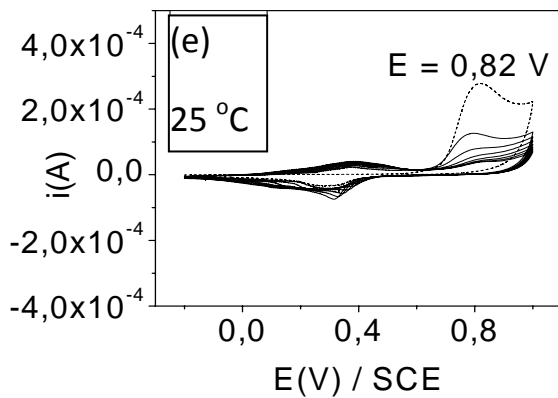
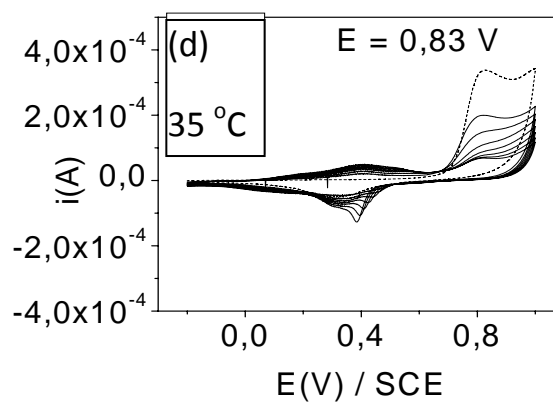
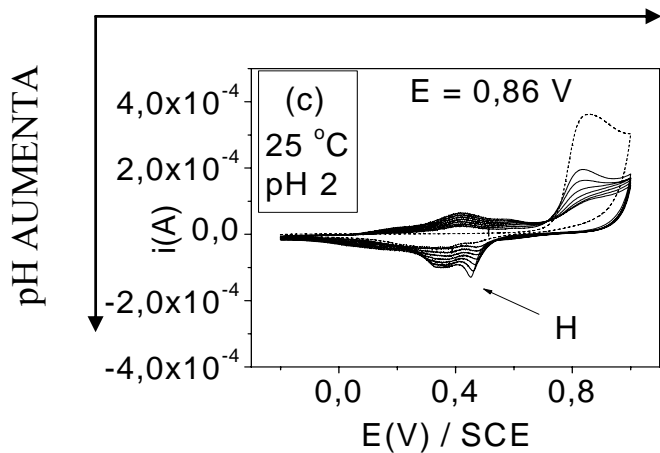
A Figura 4.19 apresenta os voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI realizadas com concentração de anilina 0,02 mol/L, temperatura 25 °C e 35 °C e pH 2 e 3. Para comparar com os resultados obtidos na eletrossíntese de

nanopartículas de PANI, realizada com concentração de anilina de 0,02 mol/L a 25 °C e pH 0, é mostrado novamente o voltamograma cíclico de eletrossíntese na Figura 4.19(a) seguido do voltamograma cíclico de resposta eletroquímica do eletrodo de Au em meio a uma solução de HCl 1,0 mol/L.

Comparando com o perfil voltamétrico da Figura 4.19(a), realizada com concentração de anilina de 0,02 mol/L a 25 °C e pH 0, na Figura 4.19(c) pode ser observada uma diminuição significativa do par redox relativo a produtos da oxidação da PANI quando a eletrossíntese ocorre em potenciais acima de 0,9 V vs ECS⁸⁰, levando à formação do polímero em sua forma mais oxidada (pernigranilina). Isto indica que a diminuição da concentração de prótons do meio reacional favorece uma menor interação entre as cadeias do polímero, o que é refletido no voltamograma cíclico de crescimento da PANI. Os valores de potencial indicados nos voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI realizados nos diferentes valores de pH e temperatura apresentados na Figura 4.19 indicam que houve um deslocamento no valor do pico de corrente anódico referente ao primeiro ciclo de eletrossíntese em todos os valores de pH e temperatura estudadas. Em estudo semelhante, não mostrado, foram realizadas a deposição da PANI com anilina 0,02 mol/L em quatro temperaturas (25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C) em pH 4, mostrando a mesma tendência de deslocamento dos picos anódicos apresentado na Figura 4.19. Isto mostra que o aumento dos valores de pH e temperatura podem alterar as forças intermoleculares existentes entre as ligações de hidrogênio dos prótons do meio reacional e os átomos de nitrogênio da PANI, causando um menor empacotamento das cadeias do polímero⁸⁷, favorecendo a formação de nanofibras.



TEMPERATURA AUMENTA



pH AUMENTA

FIGURA 4.19 - Voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI realizados em diferentes valores de pH: 0 (a); 2 (c, d); 3 (e, f); 4 (g, h); diferentes temperaturas: 25 °C (a, c, e, g) e 35 °C (d, f, h); [ani] = 0,02 mol/L, [HCl] = 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS, 8 ciclos de eletrossíntese, $v = 50$ mV/s; O primeiro ciclo de eletrossíntese é indicado por uma linha tracejada; (b) resposta eletroquímica do eletrodos de Au realizada em [HCl] = 1,0 mol/L.

A Figura 4.20 apresenta imagens de MEV dos filmes de PANI eletrossintetizados nas diferentes temperaturas e valores de pH apresentados na Figura 4.19 onde a influência da alteração do pH e temperatura na eletrossíntese da PANI pode ser observada. Os fatores envolvidos na mudança morfológica dos filmes de PANI podem ser atribuídos, principalmente, ao efeito da diminuição da acidez do meio reacional, que diminui a carga do sistema e aumenta o empacotamento (agregação) das cadeias de PANI, favorecendo a desprotonação das cadeias de PANI através da diminuição da repulsão eletrostática entre as cadeias⁸⁸. Associado a isto, o aumento da energia térmica do sistema pode provocar a desestabilização do sistema π conjugado da PANI, favorecendo também um menor empacotamento das cadeias do polímero.

Quando a eletrossíntese da PANI é realizada a 25 °C e o valor do pH aumentado de 0 para 2 as nanopartículas começam a coalescer e sofrem alterações no pH 2, a 35 °C. Conforme pode ser observado na Figura 4.21, a morfologia das nanopartículas dão lugar a estruturas poliméricas coalescidas que perderam o seu aspecto inicial. Quando o valor do pH é elevado para 3, a 25 °C, conforme observado na Figura 4.20(c), ocorre a formação concomitante de nanopartículas e nanofibras e quando a eletrossíntese é realizada em pH 4 e 25 °C podem ser observadas distorções das estruturas, principalmente das nanofibras, que apresentam um aspecto alongado, enquanto que as nanopartículas permanecem com um aspecto globular, conforme visto na Figura

4.20(d). Isto mostra que o sistema eletroquímico e a consequente formação das nanopartículas e nanofibras de PANI é sensível à variação de energia térmica e acidez do meio reacional, favorecendo ou não na formação das diferentes nanoestruturas.

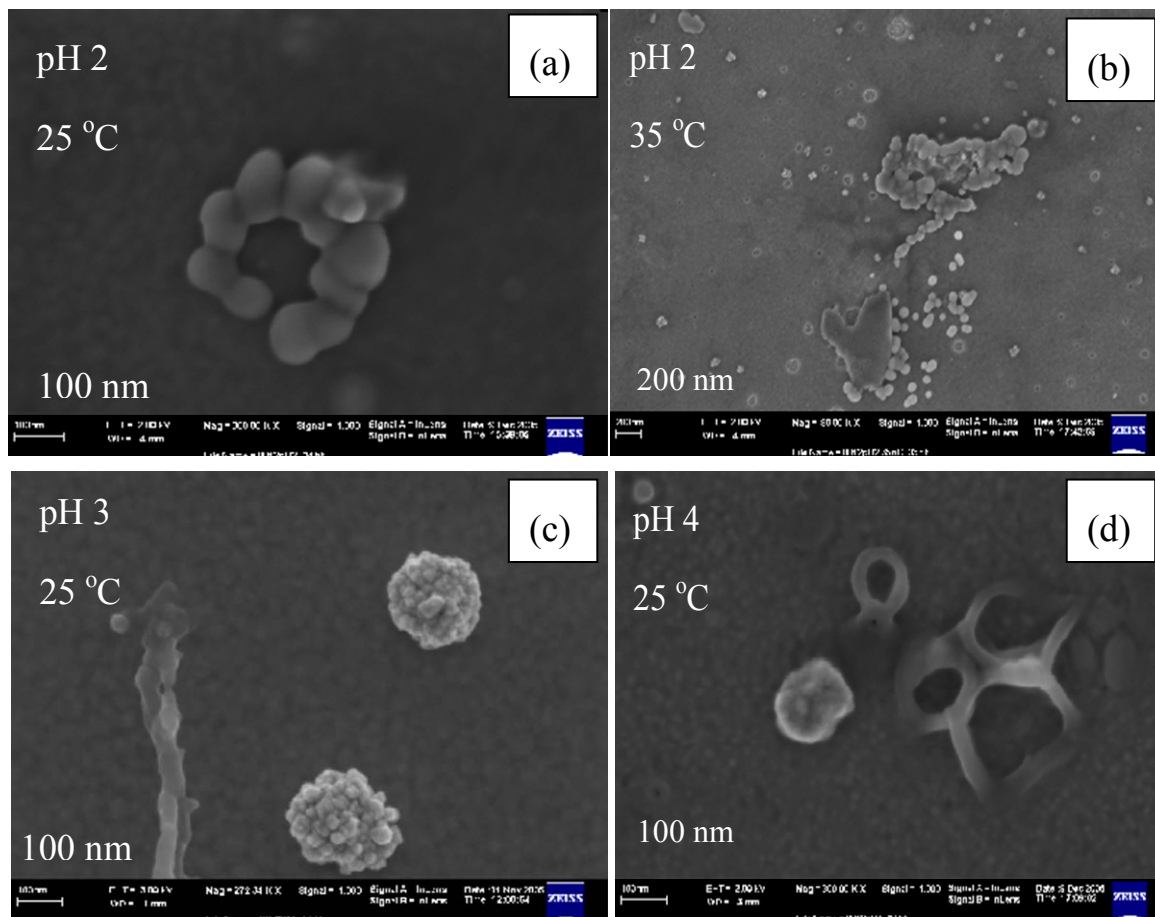


FIGURA 4.20 - Imagens de MEV de filmes de PANI eletrossintetizados com anilina 0,02 mol/L, HCl 1,0 mol/L, $\Delta E = -0,2$ V a 1,0 V vs ECS, 8 ciclos de eletrossíntese, $v = 50$ mV/s; pH 2 a 25 °C (a); pH 2 a 35 °C (b); pH 3 a 25 °C (c); pH 4 a 25 °C (d).

5 - CONCLUSÕES

O uso de uma técnica eletroquímica potenciodinâmica (voltametria cíclica) e uma técnica potenciostática (cronoamperometria) resultaram na formação de nanopartículas e nanofibras de PANI, respectivamente. Após a realização de freqüentes revisões bibliográficas e no melhor do nosso conhecimento, a eletrossíntese de nanopartículas de PANI através de uma técnica potenciodinâmica sobre eletrodos de Au não havia sido relatada na literatura.

O estudo dos parâmetros da eletrossíntese sugeridos neste trabalho revelou que a concentração do monômero e o tipo de técnica utilizada nas sínteses tiveram uma grande influência na morfologia resultante do polímero. Através da técnica potenciodinâmica de voltametria cíclica foram obtidas nanopartículas na menor concentração de anilina estudada (0,02 mol/L) e nanofibras nas demais concentrações. A técnica potenciostática, por sua vez, eletrossintetizou somente nanofibras de PANI em todas as concentrações estudadas. A caracterização realizada nos filmes de PANI através de resposta eletroquímica e absorção UV-Vis mostraram que as características do polímero foram preservadas, independente da técnica e condições utilizadas nas eletrossínteses.

O uso de eletrodos de Au na eletrossíntese da PANI serviu de sítio para a etapa inicial de nucleação e crescimento das nanopartículas de PANI e subsequente crescimento de nanofibras.

Os estudos da variação da concentração de anilina nas cercanias

daquelas que resultaram na obtenção de nanopartículas de PANI e o estudo da variação de temperatura e pH revelou que em concentrações de anilina superior a 0,02 mol/L as nanopartículas começam a coalescer até a formação de uma rede de nanofibras. As interações químicas e físicas existentes no processo de eletrossíntese da PANI, seja através do aumento da energia térmica do sistema ou através da variação de acidez do meio reacional, influenciaram de forma decisiva no empacotamento das moléculas de PANI, desestabilizando o sistema π conjugado do polímero o levando a variações morfológicas.

O estudo dos parâmetros velocidade de varredura de potencial, intervalo de potencial e número de ciclos de eletrossíntese auxiliaram na otimização do perfil voltamétrico da PANI, principalmente referente ao estado de oxidação do polímero, que pode variar de superoxidado até condições que não permitem a completa oxidação e redução do polímero.

Por fim, os resultados experimentais obtidos pela técnica de cronoamperometria mostraram-se apropriados na comparação entre modelos teóricos de nucleação e crescimento de metais e a melhor correlação encontrada para o processo de nucleação e crescimento da PANI foi a nucleação instantânea com crescimento bidimensional (2D).

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros acredito ser importante explorar os estágios de nucleação e crescimento das nanoestruturas de PANI através do uso da técnica de AFM eletroquímico (microscópio eletroquímico de varredura) para esclarecer o mecanismo de formação das nanopartículas e nanofibras de PANI;

O uso de outros eletrodos de trabalho, como por exemplo o de platina, pode apresentar diferenças importantes no entendimento dos sítios de nucleação e crescimento da PANI e na transição entre as morfologias apresentadas (nanopartículas e nanofibras);

Ampliar o estudo sobre a influência de parâmetros como a concentração de anilina, temperatura e pH;

Realizar um estudo mais aprofundado sobre a eletrossíntese potencioestática da PANI que permita avaliar se ocorre uma mudança no regime de nucleação e crescimento da PANI de nucleação instantânea com crescimento bidimensional para nucleação progressiva com crescimento tridimensional em função do tempo de eletrossíntese;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ RAHMAN, Md.A., P. KUMAR, D. PARK, Y. SHIM, *Electrochemical Sensors Based on Organic Conjugated Polymers*. *Sensors* 8, 118-141, 2008.
- ² SIMÕES, F.R., MATTOSO, L.H.C, VAZ, C.M.P., *Conducting Polymers as Sensor Materials for the Electrochemical Detection of Pesticides*. *Sensor Letters*, 4:319-324, 2006.
- ³ CHALMERS, A.F., *A Fabricação da Ciência*. São Paulo: Fundação Editora da UNESP, 1994.
- ⁴ SANTOS, B.S., *Introdução a uma Ciência Pós-Moderna*, 4ª Ed., Graal, 1989.
- ⁵ TESE: *Entre o Simbolismo e os Diagramas da Razão: Imagens de Magia e de Ciência*. Maria Helena Roxo Beltran. PUC-SP, 1996.
- ⁶ ALFONSO-GOLDFARB, *Da Alquimia à Química*. Landy Livraria Editora e Distribuidora Ltda, 2001.
- ⁷ MARCONDES, D., *Iniciação à história da filosofia: dos pré-socráticos a Wittgenstein*. 9ª ed. Rio de Janeiro: Jorge Zahar, 2005.
- ⁸ PINHEIRO, C.M., *Kant e a Educação*. Educs, 2007.
- ⁹ KUHN, T.S. *A estrutura das revoluções científicas*. 9ª ed. São Paulo: Perspectivas, 2005.
- ¹⁰ FUKUYAMA, F., *O fim da história e o último homem*. 2ª ed. Lisboa: Gradiva, 27-35, 1999.
- ¹¹ LEITE, M. *Ciência - Use com cuidado*, Editora da Unicamp, 1ª ed. 2008.

-
- ¹² FEYNMAN, R.P., *Eng.Sci. Mag.* 23, 22, 1960.
- ¹³ LATOUR, B., *A Esperança de Pandora*. EDUSC, 2001.
- ¹⁴ MONK, R., *Wittgenstein - O dever do gênio*. Companhia das Letras, 1995.
- ¹⁵ SANTOS, B.S., *Estudos Avançados* vol.2 no.2 São Paulo Maio/Agosto 1988.
- ¹⁶ VANIN, J.V., *Alquimistas e químicos: o passado, o presente e o futuro*. São Paulo: Moderna, 1994.
- ¹⁷ SKOTHEIN T.A., *Handbook of conducting polymers* v. 1 e 2, 1st Ed., New York, Marcel Dekker Inc., 1986.
- ¹⁸ ITO T., SHIRAKAWA H., IKEDA S., *Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution*. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, v.12, n.1, 11-20, 1974.
- ¹⁹ C. K. CHIANG, C. R. FINCHER JR., PARK Y. W., HEEGER A. J., SHIRAKAWA H., LOUIS E.J., GAU S.C., MACDIARMID A.G., *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*, *Phys. Rev. Lett.*, v.39, n.17, 1098-1101, 1977.
- ²⁰ FROMMER, J. E.; CHANCE, R. R., *In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 5; Wiley: New York, 1986.
- ²¹ HENZE, J., *Electronically Conducting Polymers*. In *Topics in Current Chemistry*, Vol. 152; Springer-Verlag: Berlin, 1990.
- ²² KIESS, H. G., *Conjugated Conducting Polymers*. New York: Springer-Verlag, 1992.

-
- ²³ BRÉDAS J.L., STREET G.B., *Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers*. Acc. Chem. Rev., v.18, p.309-315, 1985.
- ²⁴ MACDIARMID, A.G., *Synthetic metals: a novel role for organic polymers*. Synth. Met., v.125, p.11-22, 2002.
- ²⁵ *Encyclopedia Britannica*. Vol 17. Perkins, Sir William Henry. Chicago, Ill; London, UK; Toronto, Canada; Geneva, Switzerland; Sydney, Australia; Tokyo, Japan; Manila, the Philippines: William Benton; 1969:630.
- ²⁶ *Encyclopedia Britannica*. Vol 11. Hofmann, August Wilhelm von. Chicago, Ill; London, UK; Toronto, Canada; Geneva, Switzerland; Sydney, Australia; Tokyo, Japan; Manila, the Philippines: William Benton; 1969:575.
- ²⁷ *Pogg. Ann.*, 1826, 8, p. 397.
- ²⁸ *Pogg. Ann.*, 1834, 31, p.65; 32, p. 331.
- ²⁹ *Encyclopedia Britannica*. Vol 1. Anilin. Chicago, Ill; London, UK; Toronto, Canada; Geneva, Switzerland; Sydney, Australia; Tokyo, Japan; Manila, the Philippines: William Benton; 1969:950.7
- ³⁰ H. LETHEBY, On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. J. of Chem. Soc. 15, 161, 1862.
- ³¹ JOSEFOWICZ M et al, *Recently Discovered Properties of Semiconducting Polymers*, J. Polym. Sci., Part C, 22, 1187 (1969).
- ³² MATTOSO, L.H.C., *Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades*. Química Nova, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.
- ³³ CHIANG, J-C.; MACDIARMID, A.G., *Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime Synthetic Metals*, Vol 13, Issues 1-3, 193-205, 1986.

³⁴ HEEGER, A. J., *Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials*, Synth. Met., 125, p.23-42, 2002.

³⁵ Rodrigues, M. A.; De Paoli, M.; *Electrochemical properties of chemically prepared poly(aniline)*, Synth. Met., 41-43 (1991), 2957-2962

³⁶ L.H.C. MATTOSO, A.G. MACDIARMID and A.J. EPSTEIN, *Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline)*. Synth. Met. 68 (1994) 1-11.

³⁷ BOCRIS, J. O'M.; REDDY, A. K. N., *Modern Electrochemistry - An Introduction to an Interdisciplinary Area*, Plenum Press, New York, 3rd, Vol. 1 and 2, 1977.

³⁸ GOSSER JR., D. K., *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms*, New York, VCH Publishers Inc., 154p., 1994.

³⁹ BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A., *Electroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações*, Oxford University Press.

⁴⁰ BARD, A. J.; FAULKNER, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley: New York, 2001.

⁴¹ MICHAELS, A.S., *Nucleation Phenomena*, American Chemical Society, 1666.

⁴² TOSCHEV, S., MILCHEV, A, POPOVA, K., *Electrolytic Nucleation of Silver in Aqueous Solutions and Fused Salts*, Acad. bulg. Sci. 22, 1413-1416 (1969).

⁴³ HILLS, G. J., SCHIFFRIN, D.J., THOMPSON, *Electrochemical nucleation from molten salts—I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates. J., Electrochim.Acta* 19, 657-670 (1974).

-
- ⁴⁴ HILLS G. J., Montenegro, I, SCHARIFIER, J., *Three Dimensional nucleation of Lead: a coment on the paper by F. Palmisano, E. Desimoni, L. Sabbatini, G. Torsi.* J. Appl. Electrochem. 10, 807-809 (1980).
- ⁴⁵ GUAWARDENA, C.A., HILLS, C.J., MONTENEGRO, I., *Potentiostatic studies of electrochemical nucleation.* *Electrochim. Acta* 23, 693 (1978).
- ⁴⁶ HILLS, G, KAVEH A., SCHARIFKER, B. *The formation and properties of single nuclei.* *Electrochim. Acta* 28, 891-898 (1982).
- ⁴⁷ TSOKAVA, V., SCHULTZE, J.W. *Application of models for nucleation and growth to the electrochemical formation of conducting polymer films.* *Bulg. Chem. Commun.* 27, 138 (1994).
- ⁴⁸ HWANG, B.J., SANTHANAM, M, WU, C.R., TSAI, Y.W., *Nucleation and growth mechanism for the electropolymerization of aniline on highly oriented pyrolytic graphite at higher potentials.* *J Solid State Electrochemical* 5, 280-286, 2001.
- ⁴⁹ ZOTTI, G., CATTARIN, S., COMISSO, N., *Electrodeposition of polythiophene, polypyrrole and polyaniline by the cyclic potential sweep method.* *J. Electroanal. Chem. Us*, 259-273 (1987).
- ⁵⁰ SCHULTZE, J. W., THYSSEN, A., *The kinetics of electropolymerization.* *Synth. Met.* 41, 2825-2830 (1991).
- ⁵¹ BUDEVSKI, E., STAIKOV, G., LORENZ, W.J., *Electrochemical Phase Formation and Growth.* VCH, Weinheim, 1996.
- ⁵² BINNIG, G., ROHRER, H., GERBER, CH., WEIBEL, E., *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy.* *Phys. Rev. Lett.* 49-52 (1982) 57.
- ⁵³ BINNIG, G., QUATE, C.F., GERBER, CH., *Atomic Force Microscope.* *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930-933.

-
- ⁵⁴ *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology*. Edited by William A. Goddard, et al. CRC Press LLC, 2003.
- ⁵⁵ EPSTEIN, A.J. *Professor Alan G. MacDiarmid*. Independent, The (London). Mar 12, 2007. FindArticles.com. 13 Mar. 2008.
- ⁵⁶ *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker (1998).
- ⁵⁷ BRAUN, D.; HEEGER, A. J., *Visible light emission from semiconducting polymer diodes*. Applied Physics Letters, New York, v. 58, n. 18, p. 1982-1984, 1991.
- ⁵⁸ SIMÕES, F. R. ; MATTOSO, L H C ; VAZ, Carlos Manoel Pedro . *Conducting polymers as sensor materials for the electrochemical detection of pesticides*. Sensor Letters, Estados Unidos da América, v. 4, p. 319-324, 2006.
- ⁵⁹ JUNIOR, A.R., SOTO, A.M.G., MELLO, S.V., BONÉ, S., TAYLOR, D.M., MATTOSO, L.H.C., *An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline*. Synth. Met. 132, 109-116 (2003).
- ⁶⁰ VIRJI, S, KANER, R.B. WEILLER, B.H., *Hydrogen sensors based on conductivity changes in polyaniline nanofibers*. J. Phys. Chem. B 110, 2266-2270 (2006).
- ⁶¹ BURROUGHS, J. H., BRADLEY, D.D.C., BROWN, A.R., MARKS, R.N., MACKAY, K., FRIEND, R.H., BURNS, L., HOMES, A.B., *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. Nature 347 (1990) 539-541.
- ⁶² ZHANG, D., WANG, Y. *Synthesis and applications of one-dimensional nano-structured polyaniline: an overview*. Materials Science and Engineering B 134 (2006) 9–19.
- ⁶³ MORALES, A. M., LIEBER, C.M., *A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires*. Science 1998, 279, 208-211.

-
- ⁶⁴ CARUSO, F., CARUSO, R.A., MOHWALD, H., *Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating*. Science 1998, 282, 1111-1114.
- ⁶⁵ CARUSO, F., SPASOVA, M., MACEIRA, V.S., MARZÁN, M.V., *Multilayer assemblies of silica-encapsulated gold nanoparticles on decomposable colloid templates*. Adv. Mater. 2001, 13, 1090-1094.
- ⁶⁶ ZHANG, L., WAN, M. *Self-assembly of polyaniline-from nanotubes to hollow microspheres*. Adv Funct Mat 2003 13 10 815-820.
- ⁶⁷ STEJSKAL, J e SAPURINA, I. *On the origin of colloidal particles in the dispersion polymerization of aniline*. Journal of Colloid and Interface Science 274 (2004) 489-495.
- ⁶⁸ TANG, Z., LV, X., WANG, Z., DONG, S., WANG, E., *Electrochemical synthesis of polyaniline nanoparticles*. Electrochemistry Communications 2 (2000) 32–35.
- ⁶⁹ LV, R., ZHANG, S., SHI, Q., KAN, J., *Electrochemical synthesis of polyaniline nanoparticles in the presence of magnetic field and erbium chloride*. Synthetic Metals 150 (2005) 115–122.
- ⁷⁰ GUPTA, V, MIURA, N. *Large-area network of polyaniline nanowires prepared by potentiostatic deposition process*. Electrochemistry Communications 7 (2005) 995-999.
- ⁷¹ XAVIER, MG; VENANCIO, EC; PEREIRA, EC; LEITE, FL; LEITE, ER; MACDIARMID, AG; MATTOSO, LHC, *Potentiodynamic Electrosynthesis of Nanoparticles and Nanofibers os Polyanyline*. J. Nanosc Nanotechnol, 9 2169 (2009).
- ⁷² KERN, W., *Cleaning of SiO₂ method*. RCA Laboratories. Princeton, NJ in Semiconductor International, april 1984.

⁷³ SKOOG, HOLLER, NIEMAN, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th edition, Saunders College Publishing, 1992.

⁷⁴ TESE “*Estudos de Filmes de Polímeros Condutores por Microscopia de Força Atômica: Processos de Adsorção e Propriedades Eletrônicas*”/Fábio de Lima Leite, IFSC/USP, São Carlos-SP, 2006.

⁷⁵ SUN, Y., MACDIARMID, A.G., EPSTEIN, A.J., *Polyaniline: synthesis and characterization of pernigraniline base*. J. Chem Soc, Chem Commun, 529-531, 1990.

⁷⁶ HUANG, W.; HUMPHREY, B.O.; MACDIARMID, A.G. *Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes*. J. Chem. Soc.: Faraday Trans. 82: 2385-2400, 1986.

⁷⁷ GENIES, E.M., LAPKOWSKI, M., PENNEAU, J.N., *Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak*. J. Electroanal. Chem. 249, 97-107 (1988).

⁷⁸ STILWELL, D.E., PARK, S.M., *Electrochemical Studies on Growth Properties of Polyaniline*. J. Electrochem. Soc. 135, 2254-2266 (1988).

⁷⁹ MU, S., KAN, J., *Evidence for the autocatalytic polymerization of aniline*. Electrochim. Acta 41, 1593-1599 (1996).

⁸⁰ DINH, H., DING, J.; XIA, S. J.; BIRSS, V. I. *J. Multitechnique study of the anodic degradation of polyaniline films*. Electroanal. Chem., 459 (1998) 45-56.

⁸¹ MANDIC, Z., DUIC, L., KOVACICEK, F., *The influence of counter-ions on nucleation and growth of electrochemically synthesized polyaniline film*. Electrochim. Acta 1389-1402 (1997).

⁸² BJERRUM, J.; SCHWARZENBACH G.; SILLEN, C. G.; *Stability constants, Part II: Inorganic Ligand*, Chemical Society, Burlington, House: London, 1958.

⁸³ MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. *Secondary Doping in Polyaniline*. Synth. Met. 69 (1995) 85-92.

⁸⁴ ALBUQUERQUE, J.E; MATTOSO, L.H.C.; FARIA, R.M.; MASTERS, J.G., MACDIARMID, A.G. *Study of the Interconversion of Polyaniline Oxidation States by Optical Absorption Spectroscopy* Synth. Met. 146 (2004) 1-10.

⁸⁵ HARRISON, J.A, THIRSK, H.R. in: A.L. Bard (ed) *Electroanalytical chemistry*, vol 5. Dekker, New York, 1971.

⁸⁶ VENANCIO, E.C, MACDIARMID, A.G. *The Azanes: A class of Material Incorporating Nano/Micro Self-Assembled Spheres Obtained By Aqueous Oxidative Polymerization of Aniline*. Synthetice Metals, 156 (2006) 357-369.

⁸⁷ *Electroactive Polymer Electrochemistry – Part 1, Fundamentals*. Edited by Michael, E.G. Lyons, Plenum Press, New York, 1994.

⁸⁸ PATERNO, L.G., MATTOSO, L.H.C., OLIVEIRA JR., O.N. *Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações*. Química Nova, Vol. 24, No. 2, 228-235, 2001.