

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

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS E MAGNÉTICAS DO
POLIPIRROL**

Luis Fernando Q. P. Marchesi*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de
concentração FÍSICO-QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira

*Bolsista CNPq

São Carlos – SP
2010

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

M316ep

Marchesi, Luís Fernando Quintino Pereira.

Estudo das propriedades eletroquímicas e magnéticas do polipirrol / Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

129 f.

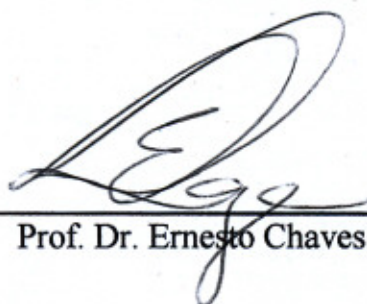
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Físico-química. 2. Polipirrol. 3. Impedância eletroquímica. 4. Eletroquímica. 5. Magnetismo. I. Título.

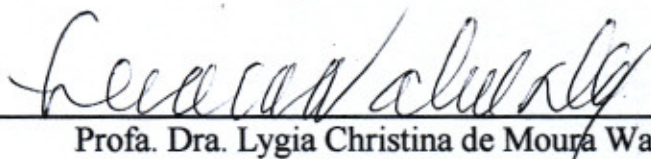
CDD: 541.3 (20^a)

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

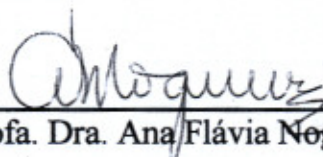
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de Doutorado do candidato **Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi**, realizada em 22 de novembro de 2010:*



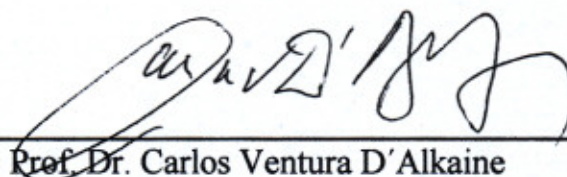
Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



Profa. Dra. Lygia Christina de Moura Walmsley



Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira



Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine



Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio Rocha

À minha noiva, companheira, e
amiga, Fabiana Lino, pelo seu
amor, carinho e compreensão.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Aramis (in-memorian) e Nilza, pelo amor e incentivo em todos os momentos da minha vida.

A todos os meus familiares

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me proporcionar esta vida maravilhosa que tenho e por ter colocado pessoas fantásticas no meu caminho.

Ao Prof. Ernesto, por ter depositado em mim uma confiança e amizade paternal.

Ao Prof. Adilson de Oliveira, pela co-orientação e por ter aberto as portas do seu laboratório.

Ao Prof. Bulhões, pela orientação (mestrado) e amizade.

Ao Prof. D'Alkaine, pela amizade e pelas longas discussões científicas.

A todos os professores que participaram do meu aprendizado, desde o ensino fundamental até o ensino superior.

Aos meus “irmãos”, Renato Sobrinho, Adriano Rabelo, Leandro Pocrifka, Emerson Rios, Zimer e Roberto Matos, pela amizade e principalmente por me darem as mãos nas horas difíceis.

Aos meus velhos amigos, Flávio Brito, Marco Bindilatti, Euler Brancalhão e José Eduardo Carta.

Ao Fernando de Paula, por me ajudar com as medidas magnéticas.

Aos amigos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

À minha nova família, Vera, João, Rafael, Didinha, Tequilinha e Todico.

A todo pessoal do Laboratório de Eletroquímica do LIEC, pelos momentos vividos.

A todo pessoal do GSM (Grupo de Supercondutividade e Magnetismo), do Departamento de Física da UFSCar.

Ao Ademir, vidreiro do Departamento de Química.

Às secretárias da pós-graduação do PPGQ-UFSCar.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS E MAGNÉTICAS DO POLIPIRROL.

Neste trabalho foi estudada a degradação eletroquímica de filmes de polipirrol pela aplicação de um potencial anódico e as propriedades magnéticas de pastilhas de polipirrol, quando estas foram modificadas pela incorporação de espécies metálicas. Para o estudo da degradação eletroquímica de filmes de polipirrol, os mesmos foram crescidos potenciostaticamente a 0,75 V *vs.* SCE, até uma carga de crescimento de 80 mC em uma solução de HCl, utilizando LiClO₄ como eletrólito suporte. Já o processo de degradação ocorreu pela aplicação de um potencial de 0,58 V *vs.* SCE, acompanhado por medidas de voltametria cíclica e de espectroscopia de impedância eletroquímica. As medidas voltamétricas mostraram uma redução das propriedades redox do polipirrol com a degradação eletroquímica; já as medidas de impedância eletroquímica, que foram interpretadas utilizando o modelo de linhas de transmissão, mostraram que a degradação eletroquímica afeta somente as propriedades interfaciais do polipirrol, uma vez que a resistividade do polímero e a constante de tempo do processo difusional nos poros permaneceram constantes. As medidas magnéticas realizadas em pastilhas de polipirrol mostraram que o ferromagnetismo das amostras é dependente dos parâmetros de síntese, tais como temperatura e razão monômero/oxidante. As propriedades magnéticas de pastilhas de polipirrol também se mostraram dependentes da quantidade de partículas de ferro e cobre incorporadas na amostra durante a síntese, o que é interessante, uma vez que independentemente da natureza magnética da partícula, as mudanças que ocorreram nas propriedades magnéticas foram semelhantes.

ABSTRACT

STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF POLYPYRROLE.

In this work the electrochemical degradation of polypyrrole films was studied by means of an applied overpotential and the magnetic properties of polypyrrole pellets, when these were modified by the incorporation of metallic species. The films studied in the electrochemical degradation were grown potentiostatically at 0.75 V *vs.* SCE, up to a charge of 80 mC in a HCl solution, using LiClO₄ as support electrolyte. The degradation process took place by an applied potential of 0.58 V *vs.* SCE, accompanied by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy measurements. The voltammograms showed the decrease of the polypyrrole redox properties with the degradation process, and the impedance measurements, that were interpreted using transmission line models, showed that the degradation process affects the interfacial polypyrrole properties, once the polymeric resistivity and the time constant of the diffusional process in the pores remained constant. The magnetic measurements of the polypyrrole pellets showed that the sample ferromagnetism is dependent of the synthesis parameters, such as temperature and monomer/oxidant ratio. The magnetic properties of the polypyrrole pellets also shown to be dependent of the iron and cooper particles incorporated in the sample during the synthesis, which is interesting, once independently of the nature of the magnetic particle, the changes that occurred in the magnetic properties of the polypyrrole were similar.

Índice de tabelas

Tabela 1: Valores de corrente de pico (I_{pico}), tempo de pico (t_{pico}), corrente final (I_f) e tempo final (t_f) obtidos a partir das curvas da Figura 22.....	55
Tabela 2: Valores de potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) e correntes de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) para os voltamogramas apresentados na Figura 23.	56
Tabela 3: Valores dos parâmetros obtidos para os dados a partir do modelo da Figura 37.....	76
Tabela 4: Valores dos elementos ajustados com o modelo da Figura 37 para os filmes de 50 e 80 mC.....	77
Tabela 5: Valores dos parâmetros obtidos para os dados a partir do modelo da Figura 37.....	86
Tabela 6: Valores utilizados para a síntese das pastilhas de polipirrol.....	91
Tabela 7: Valores das massas utilizadas para cada amostra na confecção das pastilhas	92
Tabela 8: Valores de magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C) das amostras sintetizadas de acordo com a Tabela 6 para a medida de $M \times H$ realizada em 300 K.....	94
Tabela 9: Valores de magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C) das amostras sintetizadas de acordo com a Tabela 6 para a medida de $M \times H$ realizada em 5 K.....	95
Tabela 10: Valores de magnetização de saturação ferromagnética (M_1), saturação paramagnética (M_0) e o número de spins que contribuem para as diferentes fases magnéticas (N).....	97
Tabela 11: Valores obtidos através do ajuste do gráfico da Figura 58 com a lei do tipo de Curie – Weiss.....	102
Tabela 12: Valores de magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente	

(MR) e campo coercivo (HC) para as curvas mostradas na figura 59.....	104
Tabela 13: Condições experimentais para as medidas espectrométricas em absorção atômica para a determinação de Fe.	107
Tabela 14: Valores de concentração (mg/kg) para Fe nas amostras de polímeros. ...	107
Tabela 15: Valores de magnetização de saturação (MS), magnetização remanente (MR) e campo coercivo (HC) para as curvas mostradas na figura 63.....	108
Tabela 16: Valores de concentração (mg/kg) para Cu nas amostras de polímeros. ..	110
Tabela 17: Valores das massas utilizadas para o pastilhamento das amostras sintetizadas com Fe ₂ O ₃	115
Tabela 18: Valores de magnetização remanente (MR) e campo coercivo (HC) para as amostras de polipirrol sintetizadas com óxido de ferro mostradas na Figura 72.....	117

Índice de ilustrações

Figura 1: Estrutura dos polímeros condutores mais conhecidos.....	2
Figura 2: Algumas propriedades e aplicações dos polímeros condutores.....	2
Figura 3: Número de publicações desde 1977 até 2009, tendo como fonte de dados o acervo eletrônico do periódicos CAPES. A palavra de busca foi “conducting polymers”.....	3
Figura 4: Geração do polaron e bipolaron no polipirrol.....	5
Figura 5: Comparação da condutividade dos PICs com alguns materiais. PA = Poliacetileno, PANi = Polianilina, PP = Poli(p-fenileno).....	6
Figura 6: Mecanismo de polimerização do pirrol.	7
Figura 7: Ilustração dos possíveis defeitos estruturais apresentados pelo polipirrol.....	8
Figura 8: Voltametria Cíclica do filme de Polianilina em 0,25 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (v = 0,05 V s ⁻¹).....	18
Figura 9: Gráfico da condutividade da polianilina a 300 K.....	20
Figura 10: Variação da condutividade elétrica em função da temperatura para amostra de polianilina a diferentes tempos.....	21
Figura 11: Polianilina protonada é desprotonada durante o tratamento térmico. HA é um ácido genérico.....	22
Figura 12: Modelo de linha de transmissão de canal duplo.	23
Figura 13: Célula eletroquímica utilizada para a polimerização e caracterização dos filmes poliméricos.	38
Figura 14: Porta amostra de plástico utilizado como suporte das amostras prensadas	42
Figura 15: Magnetômetro SQUID completo, incluindo gabinete do dewar, dewar, controlador geral, fonte do magneto supercondutor, controlador de temperatura, unidade de potência, unidade de controle de fluxo de gás do magneto, microcomputador e monitor.	43

Figura 16: Desenho esquemático do magnetômetro SQUID MPMS, gradiômetro e bobinas de detecção supercondutoras.	44
Figura 17: Crescimento potencioestático do filme de polipirrol ($E = 0,75 \text{ V vs SCE}$), até uma carga de 80 mC.....	48
Figura 18: Caracterização voltamétrica do filme de polipirrol de 80 mC. $v=50\text{mV/s}$. Intervalo de $-0,7$ a $0,5 \text{ V vs SCE}$	50
Figura 19: Medida microgravimétrica para um ciclo voltamétrico para o filme de polipirrol . Solução aquosa de LiClO_4 0,1M. Velocidade de varredura de 50 mV/s ..	51
Figura 20: Micrografias obtidas através de FEG para o filme de polipirrol eletroquímico de 80 mC. Magnitude de: A) 10.000 X B) 20.000 X C) 40.000 X D) 80.000 X.....	52
Figura 21: Morfologia de crescimento do filme polimérico para: A) 2D e B) 3D.....	53
Figura 22: Reprodutibilidade de comportamento para 4 filmes de polipirrol crescidos sob as mesmas condições mas em dias diferentes. $E_{\text{cresc.}}=0,75 \text{ V vs. SCE}$ e $Q_{\text{cresc.}}=80 \text{ mC}$	54
Figura 23: Voltamogramas cíclicos para os respectivos filmes crescidos da Figura22. $v=50 \text{ mV/s}$. Solução de LiClO_4 a $0,1 \text{ M}$	56
Figura 24: 150 ciclos voltamétricos realizados para o filme de polipirrol no intervalo de potencial de $-0,7 \text{ V}$ a $0,25 \text{ V vs SCE}$, registrado a cada 10 ciclos, com $v = 50 \text{ mV/s}$ em solução de $[\text{LiClO}_4] = 0,1 \text{ M}$. Potencial de crescimento de $0,75 \text{ V}$ com uma carga de 80 mC.....	58
Figura 25: Espectro de impedância eletroquímica obtido para o filme de polipirrol com uma carga de 80 mC. E medida = $0,3 \text{ V vs. SCE}$ em uma faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz . Em detalhe a região de alta frequência.....	60
Figura 26: Espectros de impedância eletroquímica realizados para o filme de polipirrol, crescido potencioestaticamente ($0,75 \text{ V}$) até uma carga de 80 mC, após ciclagem entre os potenciais de $-0,7 \text{ V}$ e $0,25 \text{ V}$, com $v = 50 \text{ mV/s}$. (■) sem ciclagem e (■) após 150 ciclos. Em detalhe região de alta frequência.....	61
Figura 27: Voltametrias cíclicas registradas para o filme de polipirrol polarizado 60	

minutos a 0,58 V. Intervalo de varredura de -0,7 V a 0,5 V vs. SCE. $v = 50 \text{ mV/s}$...	62
Figura 28: Micrografias obtidas através de FEG para o filme de polipirrol eletroquímico de 80 mC. Magnitude de 20.000 X. A) Sem polarização, B) polarizado 30 minutos em 0,58 V e C) polarizado 60 minutos em 0,58 V.....	64
Figura 29: Micrografias obtidas através de FEG para o filme de polipirrol eletroquímico de 80 mC. Magnitude de 40.000 X. A) Sem polarização, B) polarizado 30 minutos em 0,58 V e C) polarizado 60 minutos em 0,58 V.....	65
Figura 30: Diagrama de Nyquist mostrando o processo de degradação pela aplicação de um sobrepotencial ($E = 0,58 \text{ V vs. SCE}$). Medidas realizadas a cada 5 minutos, em um período total da aplicação do sobrepotencial de 60 minutos. Potencial de medida de 0,3 V vs. SCE.....	66
Figura 31: Diagrama de Bode mostrando o processo de degradação pela aplicação de um sobrepotencial ($E = 0,58 \text{ V vs. SCE}$). Medidas realizadas a cada 5 minutos, em um período total da aplicação do sobrepotencial de 60 minutos. Potencial de medida de 0,3 V vs. SCE.....	67
Figura 32: Modelo genérico de linha de transmissão de duplo canal.....	70
Figura 33: Modelo mais simples de um filme condutor de um eletrodo poroso.....	70
Figura 34: Ajuste realizado com o modelo mostrado na Figura 33 para o dado em 30 minutos de polarização em 0,58 V vs. SCE. (■) dado e (—) ajuste. Em detalhe um aumento da região de alta frequência.....	71
Figura 35: Modelo de um filme condutor de um eletrodo poroso levando-se em consideração a difusão anômala (qpore).....	72
Figura 36: Ajuste realizado com o modelo mostrado na Figura 35 para o dado em 30 minutos de polarização em 0,58 V vs. SCE. (■) dado e (—) ajuste. Em detalhe um aumento da região de alta frequência.....	73
Figura 37: Modelo de um filme condutor de um eletrodo poroso levando-se em consideração a difusão anômala (qpore) e o atraso na intercalação (qct).....	74
Figura 38: Ajuste realizado com o modelo mostrado na Figura 37 para o dado em 30 minutos de polarização em 0,58 V vs SCE. (■) dado e (—) ajuste. Em detalhe um	

aumento da região de alta frequência.....	74
Figura 39: Ajuste realizado com o modelo mostrado na Figura 37 para o dado em 0, 20, 40 e 60 minutos de polarização em 0,58 V vs SCE. (■) dado e (—) ajuste.....	75
Figura 40: Diagrama de Bode para os dados e ajustes apresentados na Figura 39.....	75
Figura 41: Ajuste realizado com o modelo mostrado na Figura 37 para o filme crescido com uma carga de 50 mC. (■) dado e (—) ajuste. Em detalhe um aumento da região de alta frequência.....	77
Figura 42: Variações das resistências apresentadas na Tabela 3.(●) Resistência do polímero, (●) resistência de transferência de carga e (▼) resistência do poro.....	78
Figura 43: Variação nas curvas de microbalança de cristal de quartzo em função do condicionamento do eletrodo em 0,58 V vs SCE. As medidas foram realizadas a cada 10 minutos em um tempo total de 90 minutos.....	79
Figura 44: Variação do CPE da dupla camada elétrica com a degradação eletroquímica.....	82
Figura 45: Variação das constantes de tempo da transferência de carga e da difusão anômala com a degradação. (●) Difusão anômala e (●) transferência de carga.....	83
Figura 46: Espectros de impedância obtidos do filme de polipirrol em diferentes potenciais (vs. SCE). (■) -0,4 V, (■) -0,3 V, (■) -0,1 V, (■) 0,1 V, (■) 0,3 V e (■) 0,5 V.....	85
Figura 47: Ajuste realizado com o modelo mostrado na Figura 37 para o filme de polipirrol em diferentes potenciais. (■) dado e (—) ajuste.....	86
Figura 48: Valores das resistências em função do potencial aplicado de acordo com a Tabela 5. (-■-) resistência do polímero, (-●-) resistência de transferência de carga e (-▲-) resistência do poro.....	87
Figura 49: Variação do CPE da dupla camada com o potencial aplicado.....	88
Figura 50: Variação das constantes de tempo com o potencial aplicado. (-■-) transferência de carga e (-●-) difusão anômala.....	89
Figura 51: Gráfico de M x H em 300 K sem a parte diamagnética para os polímeros sintetizados de acordo com a tabela 6:(●) 25 °C e 1/4,(■) 25 °C e 1/1,(▼) 5 °C e 1/1	

e (▲) 5 °C e 1/4.....	93
Figura 52: Aumento da parte central do gráfico da Figura 51 (●) 25 °C e 1/4,(■) 25 °C e 1/1,(▼) 5 °C e 1/1 e (▲) 5 °C e 1/4.....	93
Figura 53: Gráfico de M x H em 5 K para os polímeros sintetizados de acordo com a Tabela 6:(●) 25 °C e 1/4,(■) 25 °C e 1/1,(▼) 5 °C e 1/1 e (▲) 5 °C e 1/4.....	94
Figura 54:Aumento da parte central da Figura 53. (●) 25 °C e 1/4,(■) 25 °C e 1/1,(▼) 5 °C e 1/1 e (▲) 5 °C e 1/4.....	95
Figura 55: Curvas de termoremanência para os polímeros sintetizados de acordo com a tabela 6:(●) 25 °C e 1/4,(■) 25 °C e 1/1,(▼) 5 °C e 1/1 e (▲) 5 °C e 1/4.....	98
Figura 56: Curvas de zero field cooled (ZFC) (●) e field cooled (FC) (■) para a amostra sintetizada em 25 °C com uma razão monômero/oxidante de 1/1. Campo de 100 Oe.....	99
Figura 57: Curvas de zero field cooled (ZFC) (●) e field cooled (FC) (■) para a amostra sintetizada em 25 °C com uma razão monômero/oxidante de 1/1. Campo de 1000 Oe.....	100
Figura 58: Suscetibilidade magnética em função da temperatura para um campo magnético aplicado de 1 kOe. (○) medida, (-) ajuste realizado com a função de Curie e (-) ajuste realizado com a função do tipo Curie – Weiss.....	101
Figura 59: Curvas de M x H das amostras de polipirrol reduzidas com ácido ascórbico.(■) 0 minutos, (■) 5 minutos, (■) 10 minutos, (■) 17 minutos, (■) 18 minutos e (■) 19 minutos.....	103
Figura 60: Magnetização de saturação em função do tempo de redução.....	104
Figura 61: Magnetização remanente em função do tempo de redução. (●) dado e (-) ajuste linear.....	105
Figura 62: Campo coercivo em função do tempo de redução. (■) dado e (-) ajuste linear.....	105
Figura 63: Curvas de M x H em 300 K das amostras sintetizadas com e sem a presença de íons ferro, sem a parte diamagnética. (■) Branco e (●) 82 ppb de Fe... .	108
Figura 64: Curvas de termoremanência para as amostras sintetizadas com e sem a	

presença de íons ferro. (■) Branco e (●) 82 ppb de Fe. Campo de 50 kOe.....	109
Figura 65: Curvas de M x H em 300 K das amostras sintetizadas com e sem a presença de íons de cobre, sem a parte diamagnética. (■) Branco e (●) 5,4 ppb de Cu.	111
Figura 66: Curvas de termoremanência para as amostras sintetizadas com e sem a presença de íons Cu. (■) Branco e (●) 5,4 ppb de Cu. Campo de 50 kOe.....	111
Figura 67: DRX para a amostra de óxido de ferro sintetizado pelo método dos precursores poliméricos.....	113
Figura 68: DRX para o polipirrol sintetizado sem a presença de óxidos metálicos..	113
Figura 69: DRX para o compósito de polipirrol com óxido metálico na proporção de 10/1.....	114
Figura 70: Imagens de FEG realizadas para as amostra de polipirrol (A), óxido de ferro (B) e o compósito polipirrol/óxido de ferro (10/1) (C). Aumento de 75.000 X.	114
Figura 71: Curvas de M x H em 300 K das amostras sintetizadas com Fe ₂ O ₃ . (■) 1% de Fe ₂ O ₃ , (■) 10% de Fe ₂ O ₃ e (■) Fe ₂ O ₃ puro. Normalização do sinal feita através da massa de Fe ₂ O ₃	116
Figura 72: Aumento da parte central da Figura 71. (■) 1% de Fe ₂ O ₃ , (■) 10% de Fe ₂ O ₃ e (■) Fe ₂ O ₃ puro. Normalização do sinal feita através da massa de Fe ₂ O ₃ .	116
Figura 73: Curvas de M x H em 5 K das amostras sintetizadas com Fe ₂ O ₃ . (■) 1% de Fe ₂ O ₃ , (■) 10% de Fe ₂ O ₃ e (■) Fe ₂ O ₃ puro. Normalização do sinal feita através da massa de Fe ₂ O ₃	117

SUMÁRIO

I – RESUMO.....	iv
II – ABSTRACT.....	v
III - Índice de Tabelas.....	vi
IV – Índice de Ilustrações.....	viii
1 Introdução.....	1
1.1 Histórico.....	1
1.2 Polímeros Condutores.....	3
1.3 Síntese dos Polímeros Condutores.....	6
1.3.1 Síntese Química.....	9
1.3.2 Síntese Eletroquímica.....	10
1.4 Efeito das Condições da Síntese.....	11
1.4.1 Efeito do Substrato Utilizado como Eletrodo de Trabalho.....	11
1.4.2 Efeito do Solvente.....	12
1.4.3 Efeito do Eletrólito.....	13
1.4.4 Efeito da Temperatura.....	14
1.4.5 Efeito do Potencial de Síntese.....	15
1.5 Degradação de Polímeros Condutores.....	16
1.6 Magnetismo em Polímeros Condutores.....	25
2 Objetivos.....	35
3 Parte Experimental.....	37
3.1 Síntese Eletroquímica.....	37
3.1.1 Soluções e Reagentes.....	37
3.1.2 Eletrodos.....	37
3.1.3 Célula Eletroquímica.....	37
3.1.4 Crescimento do Filme Polimérico.....	38
3.1.5 Voltametria Cíclica.....	39
3.1.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	39
3.1.7 Caracterização Estrutural.....	39

3.1.8 Procedimento de Degradação Eletroquímica.....	40
3.1.9 Microbalança de Cristal de Quartzo (EQCM).....	40
3.2 Síntese Química.....	41
3.2.1 Soluções e Reagentes.....	41
3.2.2 Procedimento de Síntese.....	41
3.2.3 Pastilhamento das Amostras.....	42
3.2.4 Magnetometria.....	42
3.2.5 Caracterização Magnética das Pastilhas.....	45
3.2.6 Dopagem do Polipirrol.....	46
4 Resultados.....	47
4.1 Estudo do comportamento eletroquímico de filmes de polipirrol.....	47
4.1.1 Crescimento e caracterização dos filmes de polipirrol.....	48
4.1.2 Reprodutibilidade da preparação dos filmes de polipirrol.....	54
4.1.3 Estabilidade eletroquímica de filmes de polipirrol.....	57
4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	59
4.2.1 Caracterização e estabilidade eletroquímica de filmes de polipirrol estudados.....	59
4.2.2 Degradação eletroquímica dos filmes de polipirrol.....	62
4.2.3 Construção de um modelo físico para descrever os dados obtidos por impedância utilizando linha de transmissão.....	68
4.2.4 Modelagem da transição isolante/condutor.....	84
4.3 Estudo magnético de pastilhas de polipirrol.....	91
4.3.1 Efeito da temperatura e da razão monômero/oxidante na síntese.....	91
4.3.2 Redução com ácido ascórbico.....	102
4.3.3 Incorporação de partículas metálicas.....	106
5 Conclusões.....	119
6 Referências.....	121

1 Introdução

1.1 Histórico

A descoberta dos polímeros condutores data de 1977 quando MacDiarmid *et al.*^[1] observaram que o tratamento do poliacetileno com iodo provocava um aumento na sua condutividade em doze ordens de grandeza. Por essa incrível descoberta, os autores vieram a ganhar o Prêmio Nobel no ano de 2000. Entretanto, apesar dos altos valores de condutividade que foram alcançados com este polímero, ele não possuía estabilidade ao meio ambiente adequada para o uso em aplicações tecnológicas. A partir daí, novos estudos levaram à descoberta de novos polímeros condutores, estáveis ao meio ambiente.

Em 1979, Diaz *et al.*^[2] produziram o primeiro filme de polipirrol estável ao meio ambiente e com alta condutividade. Em 1980, Diaz e Logan^[3] conseguiram um filme estável de polianilina. A preparação química do politiofeno e seus derivados é conhecida desde o início da década de 80 relatada por Lin e Dudek^[4]. A preparação eletroquímica, por outro lado, foi realizada pela primeira vez, em 1982, por Tourillon e Garnier^[5], embora estudos de oxidação de diferentes monômeros derivados do tiofeno já tivessem sido realizados por Diaz *et al.*^[6]. Desde então, outros polímeros condutores também foram estudados, entre eles, o polifurano e o poli(p-fenileno), cujas estruturas podem ser vistas na Figura 1.

Estes materiais podem ser usados na construção de diversos dispositivos eletroquímicos, como por exemplo, em baterias de alta densidade de energia^[7,8], dispositivos eletrocromáticos^[9,10], transistor de efeito de campo^[11,12], diodos emissores de luz^[13,14], sensores^[15,16], células fotovoltaicas^[17,18], músculos artificiais^[19,20], como mostrado na Figura 2.

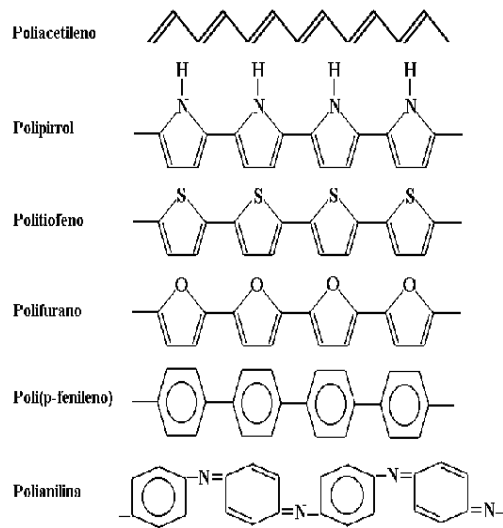


Figura 1: Estrutura dos polímeros condutores mais conhecidos.

A aplicação dos polímeros condutores está indo, cada vez mais, na direção do campo da nanociência para a obtenção de materiais “nanoeletrônicos”, os quais seriam junções eletrônicas e dispositivos menores do que o diâmetro de um fio de cabelo. Assim, existe um grande interesse na obtenção de nanofibras de polímeros condutores para a aplicação em dispositivos “nanoeletrônicos”^[21,22].

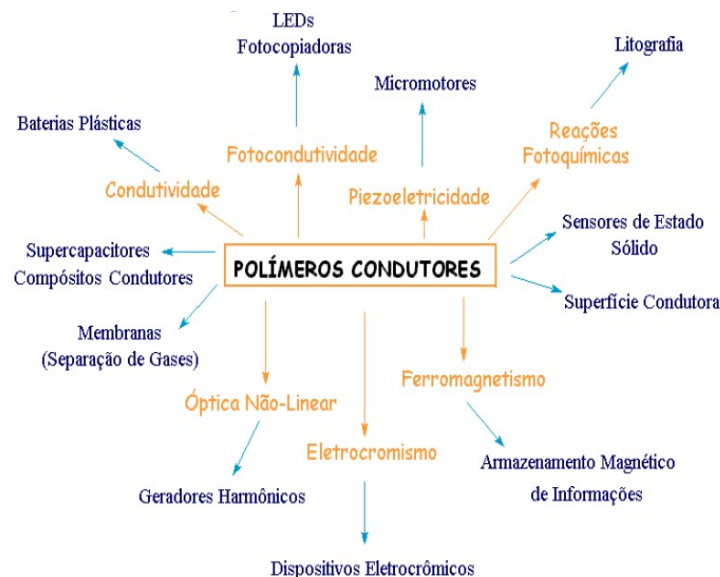


Figura 2: Algumas propriedades e aplicações dos polímeros condutores.

Devido a essa vasta potencialidade de aplicações dos polímeros condutores, como ilustrado na Figura 2, o número de publicações vem aumentando nos últimos 30 anos, o que está ilustrado na Figura 3.

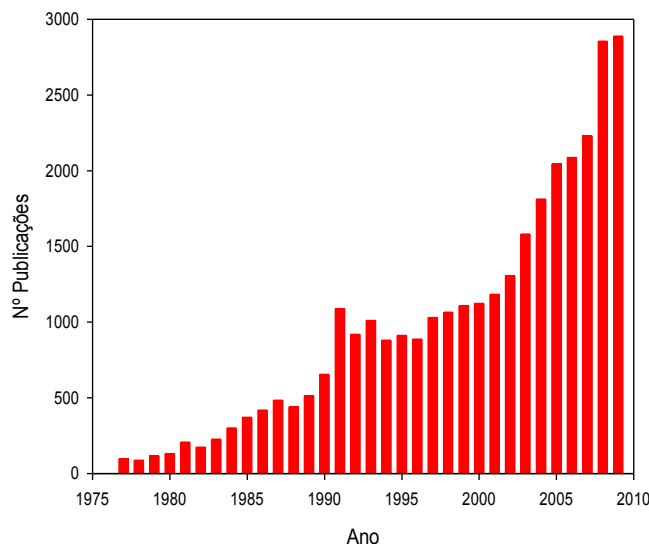


Figura 3: Número de publicações desde 1977 até 2009, tendo como fonte de dados o acervo eletrônico do periódicos CAPES. A palavra de busca foi “conducting polymers”.

1.2 Polímeros Condutores

Polímeros condutores são materiais orgânicos que possuem como característica estrutural a conjugação das unidades monoméricas e que podem sofrer reações de redução e oxidação. Estes polímeros insaturados possuem elétrons que podem ser facilmente removidos, ou adicionados, à cadeia polimérica. Caracterizam-se ainda por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e óticas, típicas de comportamento metálico, mas com propriedades mecânicas e processabilidade em solução comumente associada a polímeros convencionais. Por isso que, nos últimos 30 anos, estes materiais tem sido extensamente estudados, uma vez que reúnem em um material só as características físicas e químicas de um polímero orgânico com as características elétricas dos metais. Como vantagens frente a outros semicondutores,

tem-se o uso de um material mais leve, de fácil síntese e economicamente viável, uma vez que alguns monômeros apresentam um custo baixo. A aplicabilidade destes materiais é extensa, embora existam algumas limitações no âmbito tecnológico devido à baixa processabilidade, instabilidade em condições ambiente e propriedades mecânicas não satisfatórias de alguns destes polímeros.

A dopagem destes polímeros contendo ligações π conjugadas, como por exemplo, poliacetileno, polipirrol e polianilina, induz uma transição metal/isolante similar àquelas ocorridas nos semicondutores inorgânicos convencionais^[23]. Essa dopagem consiste de reações de oxidação-redução por via química ou eletroquímica, as quais ocorrem concomitantes à inserção de contra-íons na matriz polimérica. O mecanismo de formação de portadores de carga em polímeros condutores é similar ao mecanismo dos semicondutores inorgânicos, no qual o polímero neutro, isolante, é convertido em um complexo iônico condutor por meio da oxidação de sua cadeia polimérica (dopagem tipo p) ou redução (dopagem tipo n). Essa reação de oxidação e/ou redução ocorre porque as ligações π possuem pequeno potencial de ionização e/ou maior afinidade de elétrons. Esta peculiar característica faz com que os elétrons de caráter π possam ser facilmente removidos ou adicionados para formar íons poliméricos sem que ocorram rompimentos nas ligações σ , que são responsáveis pela união dos monômeros na formação da cadeia polimérica.

Em termos bem gerais, os portadores de carga responsáveis pela condutividade elétrica de tais polímeros condutores podem ser: polarons, bipolarons ou, para o caso particular do poliacetileno, solitons. A oxidação parcial da cadeia polimérica resulta na formação de um polaron, que é um cátion-radical e pode estar deslocalizado sobre aproximadamente 5 anéis da cadeia. Oxidações subsequentes resultam na remoção de um segundo elétron, gerando um bipolaron, como mostrado na Figura 4. A condução eletrônica está, portanto, associada à movimentação desses portadores de carga ao longo da cadeia, rearranjando ligações simples e duplas de modo ressonante no sistema conjugado da estrutura polimérica, sendo que a extensão espacial do

bipolaron é determinada pela competição entre as repulsões eletrostáticas de cargas semelhantes.

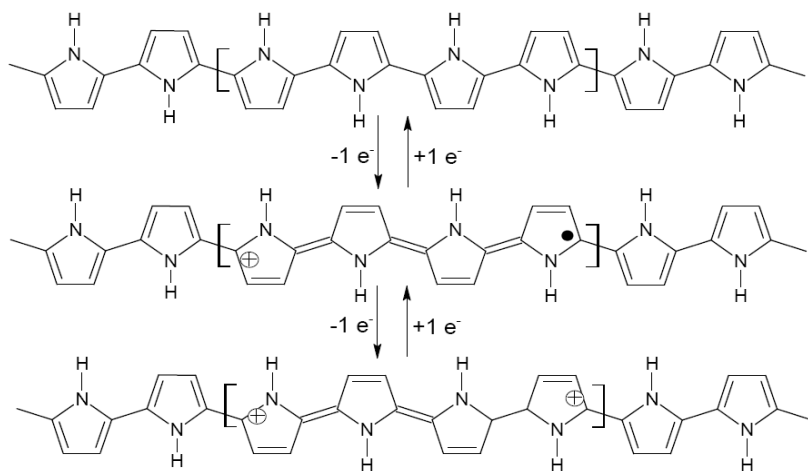


Figura 4: Geração do polaron e bipolaron no polipirrol.

Como os portadores de carga são defeitos positivos gerados na sua estrutura polimérica, a sua permanência requer a presença de espécies de carga contrária para manter a eletroneutralidade e, portanto, a estabilidade do sistema. É por isso que a dopagem dos polímeros condutores é essencial para garantir suas propriedades. Se no caso dos semicondutores inorgânicos a quantidade de dopante inserido é muito pequena, o processo de dopagem nos polímeros condutores envolve a incorporação de uma grande quantidade de dopantes na estrutura do polímero, quer seja através de um caminho químico ou eletroquímico.

Sabe-se que a condutividade em um sólido é causada por dois fatores: o número de portadores de carga (elétrons/buracos) e a mobilidade destes portadores. A condutividade elétrica de muitos polímeros condutores está na mesma faixa de grandeza da maioria dos semicondutores inorgânicos, como pode-se observar na Figura 5. Os semicondutores inorgânicos possuem um baixo número de portadores (na ordem de 10^{16} a 10^{18} cm^{-3}), mas possuem altas mobilidades (10^2 a $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Esta alta mobilidade é devida ao alto grau de cristalinidade e pureza destes materiais, bem como ao número relativamente baixo de defeitos presentes na sua estrutura. Os

polímeros condutores, por outro lado, possuem um grande número de portadores (10^{21} a 10^{23} cm^{-3}), mas uma baixíssima mobilidade (10^{-4} a 10^{-5} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) devido, principalmente, ao grande número de defeitos estruturais (reticulação e desordenamento das cadeias)^[24].

Desta maneira, a obtenção de polímeros condutores com maiores condutividades está diretamente relacionada ao aumento da mobilidade dos portadores. Isto pode ser viabilizado através da obtenção de materiais mais ordenados, ou seja, com melhor orientação das cadeias, livre de reticulações e defeitos^[25].

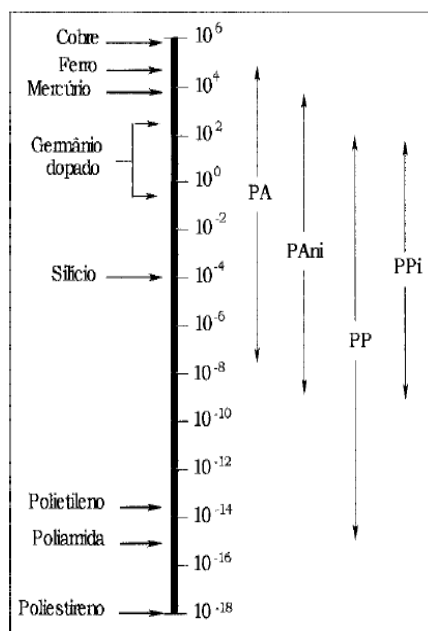


Figura 5: Comparação da condutividade dos PICs com alguns materiais. PA = Poliacetileno, PAni = Polianilina, PP = Poli(p-fenileno) e PPi = Polipirrol.

1.3 Síntese dos Polímeros Condutores

A obtenção dos polímeros condutores é relativamente simples, e pode ser feita através de três maneiras: síntese química, eletroquímica e fotoquímica. É importante ressaltar que o método de síntese empregado bem como as variáveis envolvidas no

processo de polimerização afetam significativamente as propriedades do material.

A Figura 6 descreve o mecanismo de polimerização do polipirrol. Numa etapa inicial, o cátion radical ($C_4NH_5^+$) é gerado, seja pela oxidação química ou eletroquímica do monômero, que é o processo de iniciação. Na etapa seguinte, uma reação entre dois cátions radicais ocorre, formando o dímero, que com a seguinte desprotonação leva à produção do bipirrol. Assim, o bipirrol é reoxidado e reage com outro cátion radical. Este é denominado o processo de propagação, que ocorre repetidas vezes até o processo de terminação, que ocorre devido a um ataque nucleofílico de moléculas de água ou de impurezas na cadeia polimérica^[26].

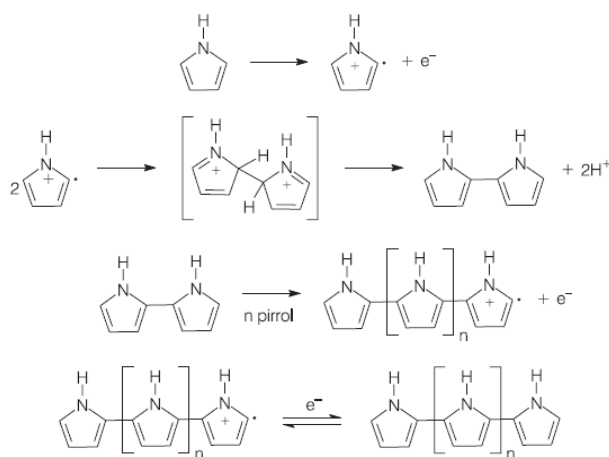


Figura 6: Mecanismo de polimerização do pirrol.

O tipo da polimerização é fundamental na determinação das propriedades do polímero condutor. Dependendo do tipo de síntese escolhida, pode-se ter um maior número de defeitos, reticulações e uma melhor orientação das cadeias. Por isso, a consideração mais importante do ponto de vista químico é considerar que “um aumento da condutividade eletrônica é obtido quando são preparados polímeros com maior ordenamento molecular e supermolecular”^[27,28]. Polímeros mais ordenados molecularmente contém poucos defeitos que interrompem a conjugação da cadeia polimérica, como por exemplo, carbonos com hibridização sp^3 . Em polímeros com

elevada ordem supermolecular, as cadeias são ordenadas através de estiramentos e/ou cristalização. Com base nestas considerações, condutividades de até 10^5 S.cm^{-1} foram determinadas para o poliacetileno altamente ordenado^[29], aproximando-se, portanto, da condutividade do cobre à temperatura ambiente. Infelizmente, as formas “dopadas” do poliacetileno são tão reativas que impossibilitam a sua utilização na maioria das aplicações propostas para polímeros condutores^[30]. Assim, como a condutividade de materiais quimicamente estáveis (como p. ex., polianilina, polipirrol e politiofeno), é algumas ordens de grandeza mais baixa, o desenvolvimento de estratégias que viabilizem o aumento da condutividade desses polímeros tem sido o objetivo de muitas pesquisas^[31,32].

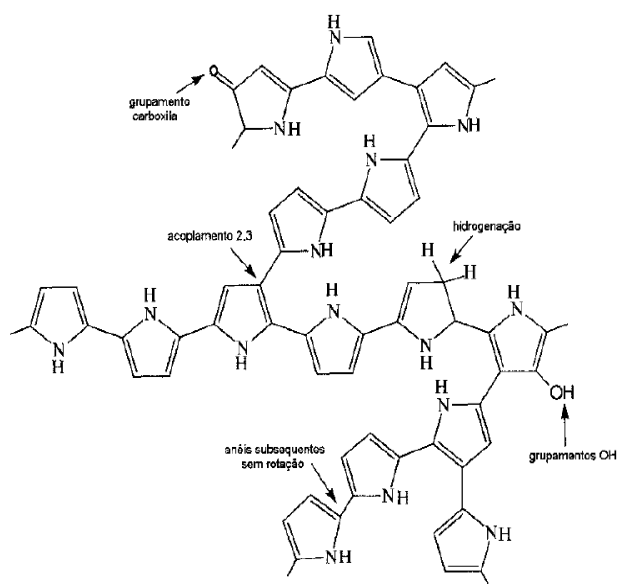


Figura 7: Ilustração dos possíveis defeitos estruturais apresentados pelo polipirrol.

Para o polipirrol, o crescimento ideal das cadeias consiste em acoplamentos nas posições 2 e 5 dos átomos de carbono do anel pirrólico, situação onde a conjugação entre as ligações duplas e simples é maximizada. Contudo, um grande número de acoplamentos em outros átomos de carbono do anel é verificado, diminuindo a mobilidade dos portadores de carga. Estima-se que cerca de 30% das ligações C-C entre os anéis pirrólicos não são do tipo ideal (2,5). Uma representação esquemática dos vários tipos de defeitos possíveis de serem encontrados no polipirrol é

apresentado na Figura 7^[25].

1.3.1 Síntese Química

A síntese química ocorre devido à adição de um agente oxidante ao frasco reacional, provocando a formação do cátion radical. A princípio, o requisito básico para a espécie ser utilizada como oxidante é possuir um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero.

Em geral, a condutividade elétrica dos polímeros sintetizados quimicamente é menor do que aqueles sintetizados eletroquimicamente, porém, este tipo de síntese é muito empregado industrialmente, uma vez que grandes quantidades do material podem ser obtidas^[33]. Algumas rotas de síntese são muito simples e podem ser adaptadas para escala piloto ou industrial (poli(*p*-fenilvinileno), polipirrol e polianilina). Outras requerem ambientes isentos de umidade (polifenilenos e politiofenos).

O produto da oxidação da anilina foi primeiramente preparado em 1862, porém suas propriedades foram reconhecidas somente cerca de 100 anos depois (década de 80 do século 20), despertando um interesse particular devido ao baixo custo de produção, facilidade de síntese e alto rendimento. As sínteses da polianilina e do polipirrol podem ser realizadas de maneiras semelhantes sob a ação de um agente oxidante. No caso da polianilina, é essencial manter um meio com $\text{pH} \approx 1,0$. Alguns dos agentes oxidantes estudados para a polianilina foram $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 e H_2O_2 . Para o polipirrol utiliza-se Br_2 , I_2 e CuCl_2 . Agentes oxidantes comuns a ambos são o FeCl_3 ou $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, este último muito utilizado por apresentar bons rendimentos. O politiofeno e seus derivados podem ser obtidos por polimerização com FeCl_3 ou CuClO_4 ^[24].

1.3.2 Síntese Eletroquímica

Na síntese eletroquímica a geração do cátion radical ocorre com a aplicação de potenciais oxidativos a um eletrodo (eletrodo de trabalho), onde o filme polimérico será depositado^[34]. No caso da eletropolimerização da anilina, por exemplo, o cátion radical é formado na superfície do eletrodo pela oxidação do monômero, acoplamento de radicais formam os dímeros, que são oxidados novamente e reagem com mais cátions radicais, dando espaço à reação de propagação. A terminação ocorre com a dopagem do polímero pelo ácido da solução através de um ataque nucleofílico.

A eletropolimerização tem estequiometria eletroquímica entre 2,2 e 2,6 F.mol⁻¹ dependendo do polímero e das condições de síntese. No processo de polimerização são consumidos 2,0 F.mol⁻¹ e a carga excedente é usada no processo de dopagem do polímero, o qual ocorre simultaneamente à síntese^[35].

A síntese eletroquímica oferece um material mais “limpo”, sem contaminantes, como catalisadores e/ou agentes oxidantes. A outra grande vantagem é que o filme já se forma sobre uma superfície condutora (eletrodo), sendo que as dimensões do filme formado são limitadas pela área geométrica do eletrodo e pela densidade de carga utilizada no crescimento^[35,36].

A eletropolimerização de qualquer polímero está sujeita a algumas restrições impostas pela necessidade de um solvente/eletrolito apropriado, onde a síntese pode ser feita. Como a reação de polimerização ocorre via radicais, o processo será muito sensível à nucleofilicidade do meio na região próxima do eletrodo. Neste sentido, algumas limitações na escolha do solvente e do eletrólito são necessárias. Em geral, o fluxo de uma corrente anódica através de um sistema eletroquímico formado por pirrol, um solvente e um eletrólito pode ser iniciado da seguinte sequência^[26]:

1. Formação de uma camada de óxido no metal (da água ou resíduo de água).

2. Oxidação do pirrol na superfície do metal ou da camada de óxido.
3. Oxidação do solvente.
4. Oxidação do eletrólito.

Se estes processos resultarem em um revestimento do eletrodo com um filme polimérico, a natureza química do eletrodo mudará após alguns segundos de polarização. As reações de (1) a (4) ocorrerão em diferentes potenciais no novo eletrodo, e duas novas reações aparecerão:

5. Oxidação reversível do polímero.
6. Degradação do polímero.

De acordo com esta descrição, toda síntese eletroquímica de um polímero condutor deverá ser precedida pela determinação do intervalo de potencial onde estes diferentes processos ocorrerão. Uma vez que a coexistência de diferentes processos durante a eletropolimerização é detectada, tanto a composição quanto as propriedades finais do polímero podem ser relacionadas com a escolha dos parâmetros de síntese. Como a reação de polimerização envolve muitas variáveis experimentais, um controle adequado da síntese polimérica irá requerer uma análise dos efeitos individuais dos parâmetros (eletrodo, solvente, eletrólito, pH da solução, temperatura e potencial de síntese) e suas interdependências^[37].

1.4 Efeito das Condições da Síntese

1.4.1 Efeito do Substrato Utilizado como Eletrodo de Trabalho

A maioria dos polímeros condutores são crescidos usando eletrodos inertes, como por exemplo, Pt^[38,39], Au^[40,41] ou carbono vítreo^[42]. O principal problema da eletropolimerização em um eletrodo de metal ativo, como por exemplo Ti, Fe, aço

inoxidável ou Al, está relacionado com a interferência destes no comportamento eletroquímico do metal com o processo de polimerização. Em comparação com eletrodos inertes, o potencial de oxidação é aumentado e a densidade de corrente observada é, normalmente, reduzida^[43]. Esta última é uma consequência da formação de um filme superficial de óxido. Mesmo em solventes orgânicos, estes óxidos podem ser facilmente formados devido a traços de água e de oxigênio presentes como impurezas no solvente. É fácil ver que o filme de óxido age como uma barreira de transferência de carga durante o processo de polimerização, diminuindo a densidade de corrente e dificultando, portanto, a reação de polimerização.

Embora o rendimento da reação seja diferente, é importante ressaltar que polímeros condutores com características adequadas para diferentes finalidades tem sido preparados sobre uma variedade de materiais semicondutores, como por exemplo, ITO^[44,45], silício^[46] ou sulfeto de cádmio^[32].

1.4.2 Efeito do Solvente

Existem algumas limitações na escolha do solvente utilizado na polimerização uma vez que este deve apresentar uma série de características como, por exemplo, alta constante dielétrica, para garantir a condutividade iônica do meio eletrolítico, e resistência eletroquímica contra a decomposição nos potenciais necessários para a oxidação do monômero. Além do mais, a polimerização acontece via intermediários do tipo cátion radical, portanto, a reação é particularmente sensível à nucleofilicidade do meio na região próxima a do eletrodo, onde os cátions radicais são gerados e, desta forma, traços de água podem ser determinantes nas propriedades finais do material obtido.

Em muitos casos, a polimerização ocorre em soluções eletrolíticas baseadas em solventes orgânicos apróticos^[42], embora muitos trabalhos tenham sido feitos em

solventes aquosos^[31,42], onde filmes com propriedades similares obtidas em solventes apróticos são obtidos. Dentre os solventes orgânicos, a acetonitrila tem sido um dos mais usados^[47,48]. Filmes de boa qualidade foram primeiramente reportados por Diaz *et al.*^[2], que usaram uma solução de tetraetilamônio tetrafluorborato em acetonitrila. No entanto, filmes crescidos em solução de acetonitrila “seca” não são uniformes e têm pouca aderência na superfície do eletrodo. Propriedades físicas melhores são obtidas quando é aumentada a quantidade de água na solução de acetonitrila. Em particular, propriedades tais como a condutividade ou a capacidade de armazenamento de carga são melhoradas quando pequenas quantidade de água são adicionadas na solução até o limite de 1%, como reportado por vários grupos^[49]. O efeito dessa pequena quantidade de água nas propriedades do polímero é interpretada em termos da coexistência de reações químicas e eletroquímicas em paralelo durante o processo de polimerização.

Além da acetonitrila, uma grande variedade de outros solventes orgânicos apróticos podem ser usados, mesmo que a nucleofilicidade dos mesmos seja baixa, como por exemplo, dimetilsulfóxido (DMSO)^[50] e dimetilformamida (DMF)^[51], sempre misturando-se um ácido prótico na solução.

Em se tratando de meio aquoso, o principal problema está relacionado com o processo de degradação que ocorre em paralelo com a polimerização^[52,53]. Em geral, o solvente ou os radicais formados provenientes do solvente promovem ataques nucleofílicos na cadeia polimérica, competindo portanto com os cátions radicais do monômero. Este fato leva assim a um decréscimo no comprimento da cadeia polimérica, o que normalmente é usado para explicar o decréscimo na condutividade do polímero observada nestes casos^[54].

1.4.3 Efeito do Eletrólito

As principais exigências na escolha do eletrólito suporte são a solubilidade do sal, o grau de dissociação e a reatividade do cátion e do ânion, com uma atenção especial à nucleofilicidade do ânion. Em contrapartida, uma vez que os ânions são incorporados na cadeia polimérica como dopantes durante a polimerização, modificações nas propriedades dos polímeros podem ser feitas trocando-se o eletrólito.

Com respeito ao cátion, muitos pesquisadores utilizam sais que contenham tetralquilamônio, porque eles são solúveis em solventes apróticos e são altamente dissociados. Sais de lítio também são usados, apesar de se agregarem em solventes apróticos. Sais de sódio e potássio são menos utilizados por não serem tão solúveis em solventes apróticos.

Em contrapartida, uma vasta variedade de ânions são utilizados no preparo de polímeros condutores, sendo que bons filmes são obtidos com ânions que apresentam baixa nucleofilicidade. Por outro lado, ânions nucleofílicos como haletos, acetatos, alcóxidos e hidróxidos não produzem polímeros, sendo que um dos mais utilizados é o p-toluenosulfonato^[55,56].

Já foi constatado que um aumento na velocidade de polimerização acontece quando a concentração do eletrólito aumenta^[57]. Este efeito pode ser explicado por diferentes maneiras: i) o aumento na condutividade da solução eletrolítica aumenta a estabilidade dos cátions radicais pelos ânions do eletrólito, inibindo assim as reações secundárias, ii) o efeito do eletrólito sobre a formação do filme de óxido em eletrodos de platina, que catalisa a oxidação do monômero^[58], iii) finalmente, uma outra interpretação é a de que o processo de polimerização pode ser iniciado através da oxidação do ânion.

1.4.4 Efeito da Temperatura

A temperatura tem um papel muito importante na cinética de polimerização, bem como na condutividade, propriedades redox e características mecânicas dos filmes obtidos. Em geral, um aumento na temperatura causa um aumento na velocidade de polimerização e, no entanto, uma redução das propriedades redox do filme também é observado. A temperatura também afeta a condutividade dos filmes, sendo que, filmes mais condutores são obtidos em polimerizações realizadas em baixas temperaturas em solventes aquosos ou orgânicos. Como exemplo podemos citar o polipirrol, que sintetizado em -20°C é mais condutor (cerca de 300 S cm^{-1}) do que aquele sintetizado a 20°C (cerca de 100 S cm^{-1})^[59].

Análises espectrais mostraram que filmes preparados em baixas temperaturas mostram uma estrutura regular e relacionam este efeito com as reações secundárias, as quais, segundo os autores são favorecidas em altas temperaturas, aumentando os defeitos estruturais e resultando em filmes com baixa condutividade^[24].

1.4.5 Efeito do Potencial de Síntese

Polímeros condutores podem ser sintetizados sob condições potencioestáticas ou galvanostáticas, ou ainda por pulso ou varredura de potencial ou corrente. Em qualquer caso, a perturbação eletroquímica aplicada introduz efeitos na estrutura e modifica as propriedades do polímero condutor. A partir de estudos eletroquímicos preliminares do eletrodo na presença e ausência do monômero, pode-se identificar a janela de potencial em que a oxidação monomérica ocorrerá. Quando a polimerização é iniciada, reações paralelas do tipo superoxidação do polímero e de *cross-linking* podem ocorrer. Como consequência, o crescimento polimérico acontece com a liberação de prótons. Alguns desses processos são facilitados em um baixo sobrepotencial, então várias reações paralelas estarão ocorrendo, mesmo que o sobrepotencial esteja na região da oxidação do monômero.

A característica do polímero que apresenta a maior dependência em função do

potencial de síntese é a condutividade elétrica. Por exemplo, os filmes preparados potenciostaticamente em soluções aquosas mostram um máximo de condutividade quando o potencial é de 750 mV vs SCE, e acima desse potencial a condutividade decresce significativamente. Segundo os autores, o fato de que o filme polimerizado a mais baixo potencial mostrar uma maior condutividade deve estar relacionado com uma melhor morfologia, maior comprimento de cadeia, menos *cross-linking* e poucos defeitos estruturais^[60].

Também é observado um máximo de condutividade quando os filmes são eletropolimerizados sob condições de corrente constante^[59].

1.5 Degradação de Polímeros Condutores

A estabilidade eletroquímica dos polímeros condutores é de grande importância para o possível uso em vários dispositivos e sistemas eletroquímicos, como por exemplo baterias e supercapacitores, ou para a conversão eletrocatalítica de espécies em solução. Particularmente, o uso de polímeros condutores como eletrodo ativo em baterias recarregáveis requer uma alta estabilidade frente aos repetitivos ciclos eletroquímicos de carga e descarga. Para a possível aplicação como material eletrocatalítico na conversão de espécies em solução, o eletrodo tem que ser condicionado em um determinado potencial por um longo período de tempo, então, a estabilidade do polímero naquele potencial específico é de primordial importância para a sua aplicação. Desta forma, a compreensão dos fenômenos que levam a degradação eletroquímica do polímero são fundamentais para a construção destes dispositivos.

A degradação é um processo que ocorre em vários materiais, não só entre os polímeros condutores, e que lembra o processo de corrosão dos metais. Por isso, assim como existem muitos trabalhos no estudo da corrosão dos metais, também

existem muitos trabalhos que tentam entender o processo de degradação de polímeros condutores, uma vez que esse processo afeta a performance de certos sistemas. Na prática, qualquer mudança não desejada nas propriedades do polímero com relação ao seu estado inicial é chamada de degradação. Neste sentido, a degradação polimérica envolve vários processos físicos e químicos, como por exemplo, mudanças estruturais e quebra de ligações químicas, respectivamente, o que resulta em uma significativa deterioração das propriedades mecânicas e elétricas do polímero condutor e, finalmente, a perda da sua funcionalidade^[32].

O processo de degradação dos polímeros condutores vem sendo estudado desde os anos 80, quando os pesquisadores queriam entender o paradoxo da formação dos polímeros condutores. Este paradoxo se dava pelo fato que, durante a síntese eletroquímica, um potencial anódico era necessário para que o filme crescesse, porém, nestes mesmos valores de potenciais anódicos, o filme também sofria o processo de degradação^[61].

Este fenômeno, denominado superoxidação, decorre da aplicação de potenciais muito positivos (maior que 0,6 V versus SCE para polipirrol, por exemplo), o que leva a uma degradação irreversível das propriedades do mesmo^[62]. Estudos de superoxidação feitos por Schlenoff *et al.*^[63] mostraram, utilizando microbalança de cristal de quartzo que, a medida que o processo de degradação ocorre, uma perda de massa polimérica é observada. Rodrigues *et al.*^[64], através de estudos de superoxidação por FTIR in situ, mostraram a aparição dos grupos funcionais C – OH e C = O na cadeia polimérica, bem como a liberação de CO₂ em potenciais suficientemente positivos. A formação desses grupos causa a quebra da conjugação da cadeia polimérica, levando a uma perda na capacidade eletroativa. Além dessas evidências, este estudo também mostrou que íons OH⁻, provenientes da dissociação do solvente, são os íons dopantes em sistema onde o eletrólito apresenta os íons F⁻ como ânions. Isto então confirma que, o início da superoxidação ocorre a potenciais menos positivos em sistemas contendo F⁻ quando comparado em sistemas que

contenham NO_3^- e Cl^- , como indicado por estudos anteriores dos mesmos autores^[65,66], devido ao ataque nucleofílico dos íons dopantes nos defeitos positivos gerados durante a oxidação reversível. Neste sentido, um estudo sobre os radicais hidroxila gerados durante a oxidação da água mostrou que eles são os responsáveis pela degradação oxidativa do polipirrol, e que o uso de uma substância que reaja com esses radicais, como por exemplo o metanol, aumenta o domínio de estabilidade do polipirrol. No entanto, eles não previnem a superoxidação do polímero, mas simplesmente causam um atraso deste processo pelo decréscimo da concentração dos radicais hidroxila. O uso de eletrodos que apresentam uma ampla região de potenciais de estabilidade da água, como por exemplo diamante dopado com boro ou carbono amorfo dopado com nitrogênio, pode aumentar a estabilidade do polipirrol. Entretanto, para ser realmente efetivo, é necessário evitar a formação do radical hidroxila (oxidação da água), e uma das possíveis solução é a utilização de líquidos iônicos como solvente e eletrólito^[67].

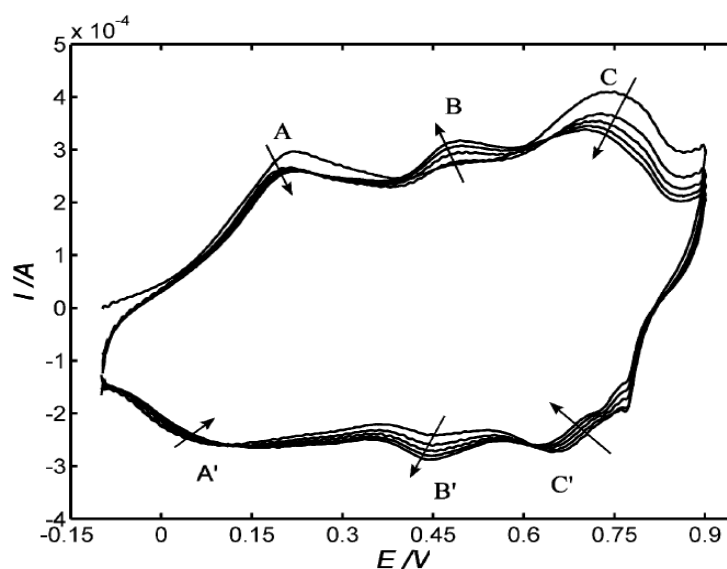


Figura 8: Voltametria Cíclica do filme de Polianilina em $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ($v = 0,05 \text{ V s}^{-1}$).

A degradação da polianilina pode ser vista através da voltametria cíclica pela modificação de alguns picos, como mostrado na Figura 8^[68]. Os picos no voltamograma estão relacionados com: (a) oxidação da forma leucoesmeraldina (estado totalmente reduzido) a forma esmeraldina (polarônica), picos A/A'^[69]; (b) processos diversos, como por exemplo, acoplamento orto das cadeias poliméricas gerando anéis de fenazina^[70], quebra de ligações da cadeia polimérica e formação de ligações inter-cadeias^[71], produtos da degradação, como p-benzoquinona, hidroquinona e p-aminofenol^[69,72] etc, que são os picos B/B'; (c) oxidação da forma esmeraldina para a forma pernigranilina (bipolarônica)^[69], picos C/C'. Após vários ciclos de potencial, os picos A/A' e C/C' decrescem progressivamente com concomitante aumento dos picos B/B', indicando a degradação parcial do filme polimérico.

Dependendo do potencial aplicado, o filme polimérico pode sofrer diferentes tipos de degradação^[68]:

- desprendimento de compostos solúveis retidos na cadeia polimérica durante a eletropolimerização, acompanhada por uma leve mudança batocrômica da banda de absorção do filme;
- quebra de ligações da cadeia polimérica e concomitante geração de espécies solúveis, levando a uma significativa perda de massa polimérica;
- uma profunda transformação do filme, que resulta em um inesperado comportamento eletrocromático, importantes mudanças morfológicas e um forte decréscimo das propriedades eletroquímicas do filme condutor.

A degradação polimérica pode ocorrer não só apenas quando se aplica um potencial anódico elevado, mas também pode ocorrer devido a ação do tempo e da temperatura. Vários autores já estudaram a variação da condutividade elétrica dos polímeros condutores com relação a estes parâmetros. A equação 1 mostra como varia a condutividade elétrica com o tempo^[73,74]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp[-(t/\tau)^{1/2}] \quad (1)$$

onde σ_0 é a condutividade inicial e τ é uma constante de tempo que caracteriza a velocidade de decaimento, portanto, quanto maior τ , maior a estabilidade do filme com relação ao tempo. Então, um gráfico de $\ln \sigma$ versus $t^{1/2}$ dá uma reta, como mostrado na Figura 9^[75].

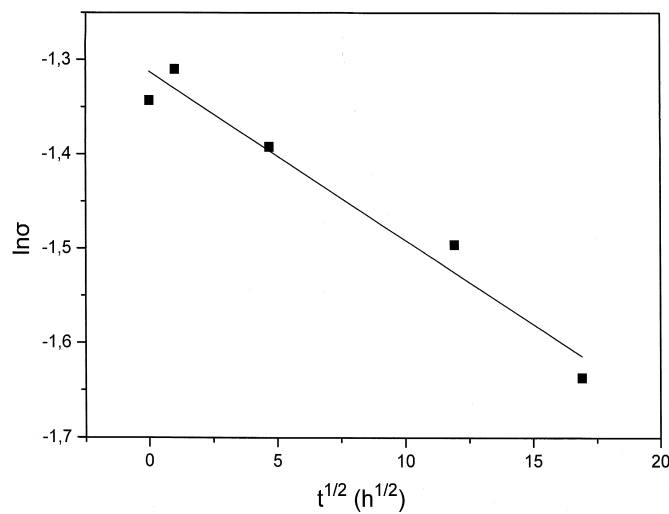


Figura 9: Gráfico da condutividade da polianilina a 300 K.

A variação da condutividade elétrica dos polímeros condutores com relação a temperatura também é alvo de alguns estudos^[74,76,77]. Os autores propuseram a seguinte equação para descrevê-la (Eq. 2).

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp[-(T_1/T_0 + T)] \quad (2)$$

onde T_1 e T_0 são constantes.

Porém, para alguns polímeros, a medida que o tempo aumenta, ou seja, que a

degradação com relação ao tempo aumenta, a variação da condutividade elétrica com a temperatura não segue mais a equação 2, e sim a equação 3, que se assemelha muito ao modelo de VRH (Variable Range Hopping), onde $\sigma(T) \propto \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$ ^[78]. Um gráfico da variação da condutividade da polianilina em função da temperatura está mostrado na Figura 10^[75]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp[-(T_0/T)^{1/2}] \quad (3)$$

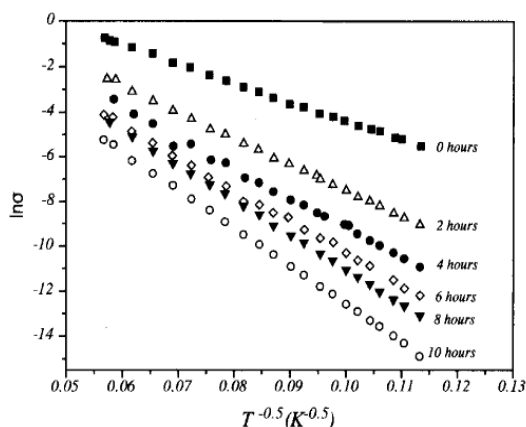


Figura 10: Variação da condutividade elétrica em função da temperatura para amostra de polianilina a diferentes tempos.

A degradação térmica é atribuída ao decréscimo do tamanho de grão com o simultâneo alargamento da barreira entre eles^[73]. Outro fator que também contribui é o tipo do ácido utilizado para dopar o sistema. Trchová *et al.*^[74] estudaram a influência do ácido dopante na degradação térmica, e encontraram que a medida que o envelhecimento por temperatura acontece, uma concomitante desprotonação da cadeia polimérica acontece, como ilustrado na Figura 11.

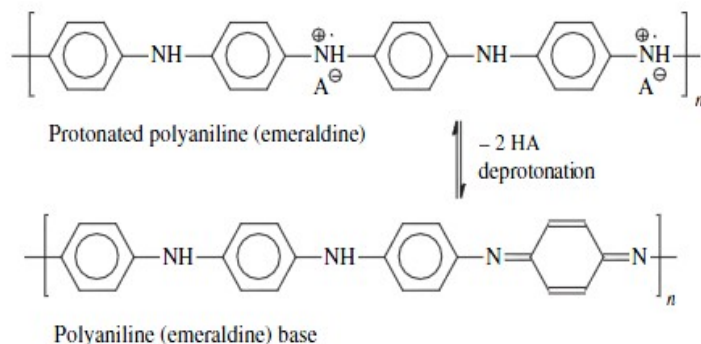


Figura 11: Polianilina protonada é desprotonada durante o tratamento térmico. HA é um ácido genérico.

Neste trabalho, os autores substituíram o ácido dopante, HCl, por H₂SO₄ e H₃PO₄. Encontraram que a maior variação se deu para o filme dopado com HCl e, utilizando dados de FTIR, perceberam que neste ácido foi onde ocorreu a maior taxa de desprotonação. Então, concluíram que o envelhecimento com relação a temperatura se dá pela gradual desprotonação do polímero, e para este caso em particular, a estabilidade da condutividade cresce da seguinte forma: PANI-HCl < PANI- H₃PO₄ < PANI-H₂SO₄.

A degradação dos polímeros condutores tem sido estudada por diversas técnicas, além das técnicas eletroquímicas e elétricas, como por exemplo FTIR^[74], XPS^[79], medidas de condutividade^[73,75] e EIS^[23,80]. Porém, nesta última técnica, os autores usualmente fazem a interpretação dos resultados utilizando circuitos equivalentes. É sempre bom lembrar que a EIS é uma técnica muito poderosa, uma vez que através de uma varredura de frequências pode-se separar os processos que estão acontecendo no eletrodo, como por exemplo, condução iônica no poro, transferência de carga na interface eletrodo/solução e condução eletrônica no filme.

Entretanto, a análise dos espectros de impedância eletroquímica está sempre sujeita a diferentes interpretações, como resultado da seleção de vários possíveis modelos de impedância disponíveis. Este grau de incerteza não é só devido ao número de efeitos elétricos que ocorrem nesses sistemas, mas também devido a

vários tipos de modelos que podem ser adotados. Há duas famílias de modelos quando tratamos respostas eletroquímicas de filmes de polímeros condutores. Uma delas vê o filme eletroativo como uma estrutura homogênea onde a barreira macroscópica entre o filme e o eletrólito exerce uma importância fundamental. Nesta visão, o transporte iônico é modelado através de mecanismos difusivos ao longo do filme polimérico. Na outra aproximação, a natureza porosa do filme é ressaltada e, de acordo com isso, a interface polímero/eletrólito na matriz polimérica é distribuída, sendo assim, fenômenos como transporte de carga, polarização e a complexa estrutura interfacial que ocorre dentro da matriz polimérica devido ao fato do sistema ser poroso pode ser considerada. Esta aproximação é conhecida como linha de transmissão e deve ser considerada em qualquer sistema eletroquímico onde o sistema em questão é poroso^[80].

Eletrodos porosos operam em contato com um eletrólito com simultâneo transporte de elétrons e íons na fase sólida e líquida, respectivamente. A fase sólida em contato com um substrato condutor promove o contínuo transporte de elétrons (buracos ou polarons), e como o filme condutor é extremamente poroso, o eletrólito penetra por esses canais, por isso, o sistema é caracterizado pela existência de duas fases conjuntas na camada eletroativa, com canais estreitos para o transporte e com um alto grau de desordem. Por essa razão, o modelo de linha de transmissão de duplo canal é adotado, como mostrado na Figura 12.

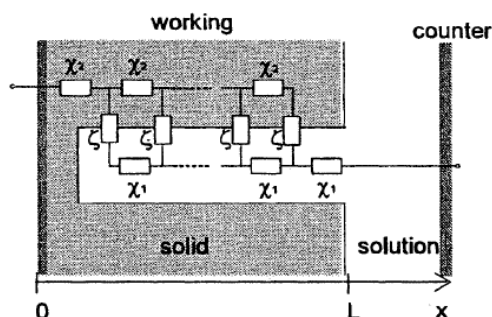


Figura 12: Modelo de linha de transmissão de canal duplo.

As quantidades χ_1 e χ_2 são impedâncias por unidade de comprimento ($\Omega \text{ m}^{-1}$), e são transversais à superfície macroscópica do eletrodo. Por outro lado, ζ é impedância de comprimento ($\Omega \text{ m}$), paralela à superfície macroscópica do eletrodo, que descreve os processos faradaicos e de polarização na interface do eletrodo/solução no interior dos poros^[81], sendo chamada, por esta razão, de interface distribuída. A Figura 12 pode ser descrita matematicamente da seguinte forma(Equação 4):

$$Z = \frac{\chi_1 \cdot \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \left(L + \frac{2\lambda}{\sinh(L/\lambda)} \right) + \lambda \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \cdot \coth(L/\lambda) \quad (4)$$

onde, L é a espessura do filme e $\lambda = [\zeta / (\chi_1 + \chi_2)]^{1/2}$.

Quando o polímero está em seu estado mais oxidado, o estado condutor, pode-se efetivamente assumir que $\chi_1 > \chi_2 \approx 0$, e assim, o transporte de cargas é principalmente determinado pela espécie iônica, porque a fase polimérica é vista basicamente como uma equipotencial, isto é, a condutividade nesta fase é tão elevada que não existe queda de potencial no seu interior. O contrário também é verdadeiro, se $\chi_1 < \chi_2$, ou seja, quando polímero não está em seu estado de maior condutividade, e ainda, quando temos uma condutividade da solução muito maior que a do polímero. Porém, quando a característica do transporte nas duas fases se tornam comparáveis, a dificuldade de interpretar os dados experimentais ganha proporções maiores^[80]. E neste caso, os elementos χ_1 e χ_2 não correspondem mais a simples elementos de resistências^[81].

A interpretação de dados experimentais onde o estado do filme polimérico varia muito é complicada. Por exemplo, a mudança no estado de oxidação do polímero, ou a degradação do mesmo, ocorre acompanhada de uma drástica mudança nas propriedades eletroquímicas do polímero. Isso porque a condutividade eletrônica

do polímero pode mudar por uma ordem de grandeza de 6, de seu estado condutor para seu estado isolante e também porque a concentração dos íons na estrutura polimérica pode causar mudanças estruturais que afetam a porosidade do filme e a correspondente difusão dos íons.

1.6 Magnetismo em Polímeros Condutores

O estudo das propriedades magnéticas da matéria, em particular do ferromagnetismo, envolve tradicionalmente o estudo de elementos inorgânicos (ferro, cobalto, níquel), ligas (permalloy) e compostos de óxidos de metais de transição. Entretanto, na década de 60, foram desenvolvidos materiais orgânicos que apresentavam propriedades magnéticas. A síntese química destes materiais, assim como investigações e explorações de suas propriedades, trouxe novas perspectivas para o desenvolvimento de novos materiais, bem como novas propriedades magnéticas, elétricas e óticas^[82].

Podemos definir polímeros magnéticos como materiais formados por elementos leves (C, H, N, O, S, etc.) que exibem ordenamento magnético e possuem elétrons desemparelhados residindo no orbital p que contribuem para a ordem magnética. Estes elétrons desemparelhados que surgem por meio de processos de oxidação ou de redução e por estarem em uma cadeia polimérica, levam a formação de polarons (spin $\frac{1}{2}$). Na cadeia polimérica do politiofeno e de seus derivados não são observadas grandes concentrações de polarons, uma vez que a deslocalização ao longo da cadeia permite a formação do defeito mais estável, o bipolaron (spin 0)^[83]. Este pode ser considerado um dos grandes problemas para se obter a estabilidade da fase ferromagnética nestes materiais orgânicos.

A condução de elétrons nestes polímeros está associada a movimentação desses transportadores de carga ao longo da cadeia polimérica, rearranjando ligações simples

e duplas de maneira ressonante no sistema conjugado, gerando assim um campo elétrico responsável pela condutividade elétrica. Os níveis de energia característicos destes transportadores de carga localizam-se na banda proibida (gap), o que favorece a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução. A permanência desses transportadores de carga se deve pela presença de dopantes, os quais são contra-íons, provenientes do eletrólito presente, que interagem com esses transportadores de carga formando um par iônico, que além de garantir a movimentação destes defeitos (transportadores) ao longo da cadeia polimérica, atuam indutivamente para o sistema. A presença de espécies dopantes permite que níveis de energia intermediários sejam introduzidos na região da banda proibida, alterando geometricamente a rede polimérica, possibilitando que a transferência de elétrons da banda de valência para banda de condução seja favorecida com o aumento do nível de dopagem.

Existem duas técnicas importantes para estudar as propriedades magnéticas de polímeros condutores: através da ressonância paramagnética de elétrons (EPR) e de medidas de magnetização, usando um magnetômetro SQUID. Uma vantagem importante das medidas de EPR é que trata-se de uma técnica com alta sensibilidade, sendo possível investigar modificações de baixa energia nas propriedades magnéticas dos polímeros preparados. Por outro lado, utilizando medidas de magnetização, todos os spins eletrônicos existentes, e não somente os desemparelhados, são medidos. Desta forma, estas duas técnicas fornecem informações complementares.

Estudos realizados com medidas de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) em derivados de tiofeno, realizadas por Sun *et al.*^[84], mostraram que o fator g (fator de Landé) independe da natureza e concentração do íon dopante, mostrando que os momentos magnéticos nestes materiais orgânicos surgem dos portadores de carga sobre a cadeia polimérica. Além disso, o fato do valor obtido para o fator g (2,0026) ser aproximadamente o do elétron livre (2,0023), confirma a observação de que o transporte de carga ocorre ao longo da conjugação- π na cadeia polimérica.

Onoda *et al.* mostraram que ocorre um aumento na suscetibilidade magnética com o aumento do grau de dopagem, seguido de uma diminuição no valor deste parâmetro, para nível de dopagem superior a 2,2 mol %. Os autores descreveram estes resultados em função da transição de polarons a bipolarons à medida que a oxidação do polímero é realizada^[85].

Nalwa descreveu uma transição de comportamento do tipo Curie-Weiss para o tipo Pauli para pastilhas de polipirrol, a 75 K, e para o politiofeno, a 130 K, ambos no estado oxidado e dopados com PF_6^- . O autor atribuiu essa transição a modificações morfológicas e eletrônicas no polímero^[86].

Trabalhos anteriores realizados em nosso laboratório^[87] mostraram que ocorre uma transição de Peierls a 220 K para amostras de poli(3-metiltiofeno) dopadas com ClO_4^- , a qual foi posteriormente correlacionada a uma transição de fase detectada por medidas de calorimetria de varredura exploratória (DSC)^[88]. Assim, é cada vez mais mostrado na literatura a variação das propriedades magnéticas e eletrônicas de polímeros condutores em função das condições de preparação bem como do nível de dopagem destes materiais^[89,90].

A possibilidade de comportamento ferromagnético em polímeros condutores foi teoricamente estudada^[91,92]. Uma das questões envolvendo ferromagnetismo orgânico foi discutida por Dortmann^[93], onde o autor apresentou argumentos mostrando que para magnetos orgânicos não se deveria esperar altos valores de magnetização de saturação, magnetização remanente e campo coercivo.

Em uma tese realizada pela doutoranda Correa^[94] em nosso laboratório, foi estudado as propriedades magnéticas de pastilhas prensadas com 250 bar de poli(3-metiltiofeno) dopadas com ClO_4^- , parcialmente reduzidas até 0,35 V. A presença de pequenas quantidades de água durante a polimerização do 3-metiltiofeno modificaram suas propriedades eletroquímicas e magnéticas. No início da polimerização, a presença de 200 ppm de água acelerou o processo de nucleação; significando que foram formados polímeros com cadeias mais curtas. Assim, a

presença de cadeias curtas deve alterar geometricamente a rede polimérica, possibilitando que a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução fosse favorecida, permitindo então a formação de um maior número de momentos magnéticos.

A pressão aplicada nas amostras de poli(3-metiltiofeno) durante o pastilhamento também afetou suas propriedades magnéticas, sendo que o aumento da pressão diminuiu a contribuição diamagnética na amostra e, como esta contribuição está provavelmente relacionada com as porções não dopadas das amostras, indicou que o aumento da pressão favoreceu um aumento na dopagem do polímero. O aumento da pressão foi necessário para fazer a conexão entre as porções magnéticas dentro do polímero, assim as estruturas tornaram-se mais condensadas, estabelecendo um caminho tridimensional para o ordenamento magnético.

Através do estudo magnético do poli(3-metiltiofeno) foi observado que este polímero apresenta várias fases magnéticas: diamagnética, paramagnética, antiferromagnética, ferromagnética fraca e também a fase metamagnética. O comportamento ferromagnético observado nas amostras foi atribuído aos polarons formados nas cadeias poliméricas, onde deve ocorrer uma interação de “superexchange” entre os ânions dopantes. A baixa simetria do sistema permitiu um comportamento ferromagnético fraco, que apareceu por causa da interação Dzialoshinski-Moriya entre os spins “canted”.

O aumento da temperatura, na medida de $M \times H$, causou um inesperado ordenamento nos momentos magnéticos. O aumento da temperatura deve fazer com que a energia térmica predomine sobre a energia de ordenamento, de modo que o material deveria ter um comportamento paramagnético. Neste caso, o aumento da temperatura provocou um maior ordenamento nos momentos magnéticos devido à presença de uma fase metamagnética. Esta fase aparece em materiais que são antiferromagnéticos e que possuem grande anisotropia. Assim, abaixo da temperatura de Néel, um material metamagnético apresenta comportamento antiferromagnético,

mas em altos valores de campos magnéticos ocorre o ordenamento do sistema.

Em outra tese, do doutorando De Paula^[95], também realizada em nosso laboratório, foi estudado a influência das condições de preparo do poli(3-hexiltiofeno) nas suas propriedades magnéticas. As propriedades magnéticas em função do estado de oxidação das amostras revelaram que o estado oxidado reduz a contribuição magnética. Esta redução ocorre uma vez que o estado oxidado favorece a formação de bipolarons na cadeia polimérica. Entretanto, quando as amostras foram expostas a potenciais adequados de redução, os elétrons que foram adicionados na cadeia polimérica levaram a uma redução na concentração de bipolarons e um aumento na concentração de polarons. Os resultados obtidos com as curvas de magnetização mostraram que uma maior concentração de polarons na cadeia polimérica contribui para o aumento na magnetização, bem como dos domínios magnéticos das amostras. Nas medidas realizadas em 300 K, a amostra mais reduzida, 0,645 V vs SCE, teve uma contribuição de $2,48 \times 10^{17}$ spin/g para o comportamento ferromagnético, já para a amostra mais oxidada, 1,085 V vs SCE, a contribuição foi de $1,40 \times 10^{16}$ spin/g. No entanto, para a amostra parcialmente reduzida, 0,806 vs SCE, a contribuição para o comportamento ferromagnético foi de $9,38 \times 10^{17}$ spin/g, apresentando assim, uma maior contribuição. No potencial de redução de 0,806 V, também foram obtidos as maiores contribuições para o comportamento paramagnético das amostras.

Outra variável estudada nas propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno) foi a pressão de pastilhamento. Foi observado que a magnetização de saturação ferromagnética, a magnetização remanente e o campo coercivo aumentaram com o aumento da pressão de pastilhamento. Na amostra em forma de pó (0 bar) foi obtido, em 300 K, uma contribuição de $5,60 \times 10^{17}$ spin/g para o comportamento ferromagnético, no entanto, aplicando uma pressão isostática de 1000 bar no pastilhamento da amostra, a contribuição passou a $11,66 \times 10^{17}$ spin/g. Este aumento é consequência da maior interação entre os momentos magnéticos em função da

redução da distância entre as porções magnéticas da amostra. Outra consequência do aumento da pressão de pastilhamento foi o aumento na temperatura crítica das amostras, de 320 K para 760 K para as amostras em forma de pó e pastilhada com uma pressão de 1000 bar, respectivamente. Esta variação na temperatura crítica representou um aumento na energia de troca de 28 meV (pó) para 66 meV (1000 bar).

A tese também mostrou que as propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno) também são dependentes da regularidade e da ordem estrutural polimérica. Cadeias com maior planaridade e linearidade permitem maior estabilidade do bipolaron, que levou a uma redução da contribuição magnética na amostra. Entretanto, a redução do comprimento da cadeia e a introdução de defeitos estruturais possibilitaram a localização do polaron, permitindo o aumento da sua estabilidade e uma maior magnetização da amostra. Estas mudanças estruturais na cadeia polimérica foram obtidas variando-se a concentração de água na solução de síntese e o potencial de polimerização.

A variação da concentração de água na solução de síntese teve um efeito no tamanho de grão do filme. Esta variação no tamanho de grão pode estar relacionada com o aumento da velocidade de nucleação do filme, a formação de oxigênio, a formação de cadeias menores e a formação de um número maior de defeitos estruturais na cadeia polimérica, o que permitiu a localização dos polarons e sua estabilidade que, conseqüentemente, levou a um aumento na magnetização das amostras. Os resultados obtidos mostraram que há uma otimização na quantidade de água, uma vez que para a amostra sintetizada sem água a contribuição para o comportamento ferromagnético, em 300 K, foi de $4,10 \times 10^{17}$ spin/g, para a amostra preparada com 200 ppm de água foi de $8,85 \times 10^{17}$ spin/g e de $2,26 \times 10^{17}$ para a amostra preparada com 400 ppm de água. Esse decréscimo no comportamento ferromagnético da amostra com 200 ppm para a amostra com 400 ppm pode estar relacionado com a presença das espécies nucleofílicas OH^- , que atacam os polarons presentes na cadeia polimérica, reduzindo a contribuição ferromagnética e

paramagnética da amostra.

Já a variação do potencial de polimerização modificou a concentração de grãos e não o tamanho, como foi observado pela variação da concentração de água. Porém, foi observado que o potencial de polimerização teve uma grande influência no comportamento magnético do polímero. Em baixos potenciais de polimerização, cadeias maiores são formadas com um número reduzido de defeitos, que privilegiam a formação de bipolarons com uma concomitante redução na magnetização das amostras. Aumentando o potencial de polimerização, observou-se um aumento na magnetização, que ocorre devido a uma maior estabilidade do polaron em função da maior quantidade de defeitos estruturais e da redução no comprimento da cadeia. No entanto, em potenciais de polimerização muito altos, a magnetização teve um decréscimo, isso porque a concentração de defeitos deve ser tão grande que não permite altas concentrações de polarons.

Ferromagnetismo foi observado a 300K, através de medidas de SQUID, para poli(3-metiltofeno) dopado com perclorato por Pereira *et al.*^[96]. As amostras foram preparadas eletroquimicamente a 300K em uma solução de acetonitrila com 0,1M de LiClO₄, e depois parcialmente reduzidas. Medidas de absorção atômica descartaram a contaminação por partículas magnéticas. As medidas de histerese foram feitas em pastilhas no intervalo de temperatura de 2K a 300K, mostrando que a remanência em 300K foi por volta de $8,06 \times 10^{-4}$ emu/g, com um campo coercivo de 130 Oe. Em um trabalho complementar^[97], os mesmo autores encontraram para a mesma amostra de polímero condutor uma contribuição metamagnética, que para eles não foi uma surpresa, uma vez que ferromagnetos fracos são um delicado balanço de forças contrárias, e muitas delas são também metamagnéticas. E através de dados de ESR e magnetização, encontraram que a fase ferromagnética à temperatura ambiente correspondia a 8,1% do número total de spins $\frac{1}{2}$.

Uma vez que a origem do momento magnético nesses polímeros condutores está relacionada com a formação de polarons na cadeia polimérica durante o processo

de oxidação/redução, De Paula *et al.* exploraram a influência nas condições de síntese na saturação e na magnetização espontânea do poli(3-hexiltiofeno). Os autores encontraram que uma alta concentração de polarons não é usualmente encontrada em poli(3-hexiltiofeno), uma vez que a deslocalização ao longo da cadeia polimérica favorece a formação do bipolaron. No entanto, através do potencial de redução final do material polimérico, um aumento no número de polarons levou a um aumento apreciável no ferromagnetismo da amostra em temperatura ambiente. Este comportamento magnético dependente do potencial de redução mostra uma forma eficiente de manipular as propriedades dos polímeros condutores a fim de desenvolver novos dispositivos eletrônicos/magnéticos^[98].

Long *et al.*^[99] estudaram as propriedades magnéticas da polianilina em função da temperatura e do campo magnético aplicado. Eles observaram que a magnetização e a suscetibilidade magnética da amostra dependem do campo magnético aplicado e da concentração de dopante. Os autores observaram algumas transições incomuns na suscetibilidade em função da temperatura, que segundo eles, estas transições sugerem a coexistência de polarons e bipolarons e a possível formação de bipolarons (ou polarons) com a mudança no nível de dopagem e temperatura. Os resultados obtidos mostraram que a suscetibilidade magnética das amostras é dependente do nível de dopagem, temperatura e campo magnético aplicado. Observou-se também que em todas as amostras há uma contribuição diamagnética importante para altos campos magnéticos, que está relacionada à contribuição magnética da unidade monomérica do polímero e não a contribuição eletrônica do polímero.

A nanopartícula magnética mais estudada é a magnetita (Fe_3O_4), que oferece uma larga variedade de aplicações, como por exemplo, armazenamento de informações^[100], absorção de micro-ondas^[101], entre outras. No entanto, as nanopartículas são muito sensíveis a oxidação pela sua alta reatividade química e tendência em agregar-se, o que resulta em um fraco magnetismo e dispersabilidade^[102,103]. Com isso, para tentar melhorar as propriedades magnéticas

dos polímeros condutores e ainda diminuir a reatividade química de nanopartículas metálicas, nanocompósitos tem sido estudados^[104]. O encapsulamento de nanopartículas metálicas nos polímeros condutores, resulta em um material nanocompósito híbrido orgânico – inorgânico que exibe uma melhora na estabilidade térmica, nas propriedades óticas, eletroquímicas, catalíticas, magnéticas e mecânicas. Também, esses nanocompósitos permitem o desenvolvimento de novos materiais com diversas aplicações no campo da eletrocatalise, sensores, microeletrônica e magnetismo. As propriedades únicas desses materiais, são extremamente dependentes do tipo e tamanho dessas nanopartículas incorporadas^[105,106].

Vários compósitos polímero condutor – metal ou óxido metálico foram sintetizados por diferentes rotas experimentais, e o estudo de suas propriedades e aplicações foi feito^[107,108,109]. Por exemplo, Parvatikar *et al.*^[110] sintetizaram o compósito PANI – WO₃ que apresentou um aumento significativo da condutividade elétrica quando se comparado a PANI pura, e utilizaram esse compósito como sensor de umidade. Sadek *et al.*^[111] estudaram o compósito PANI – In₂O₃ como sensor de H₂, NO₂ e CO. Zhou *et al.*^[112] reportaram a preparação do compósito PANI – Pt e sua utilidade como sensor de glicose.

Neste sentido, Cabrera *et al.* sintetizaram o compósito polipirrol – magnetita por encapsulamento da magnetita na matriz polimérica durante a síntese química do mesmo. As partículas ficaram bem dispersas na matriz polimérica, que foi confirmado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) enquanto que nenhuma degradação, em termos de tamanho de nanopartícula ou propriedades magnéticas durante a polimerização ocorreu, de acordo com dados de difração de raios X e espectroscopia de Mossbauer. O resultado foi que a magnetização de saturação aumentou com as partículas de magnetita, ao contrário da condutividade elétrica. Então os autores otimizaram a quantidade de magnetita em 10% para obter um material com uma alta condutividade elétrica e boa resposta magnética^[113].

A síntese de compósitos do tipo core-shell também vindo sendo muito

estudado^[114,115]. Reddy *et al.*^[115] sintetizaram core-shell de nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4) com poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) por uma simples e barata rota de polimerização oxidativa química do EDOT com nanopartículas de Fe_3O_4 na micela com ácido lignosulfônico (LSA), que serve como surfactante e dopante. Os resultados mostraram que o nanocompósito tem uma estrutura esférica, com aproximadamente 10nm de diâmetro, e apresentou um superparamagnetismo com uma boa magnetização de saturação e condutividade elétrica.

Zhang *et al.* estudaram compósitos do tipo core/shell/shell, onde por meio de interações eletrostáticas, nanopartículas de ouro foram depositadas na estrutura do core/shell de Fe_3O_4 /polipirrol, formando portanto o nanocompósito Fe_3O_4 /polipirrol/Au. Um eletrodo preparado com esse nanocompósito exibiu excelente atividade eletrocatalítica para o ácido ascórbico, tendo assim, a possibilidade de ser aplicado em separações biológicas, imobilização de enzimas, absorção de radiação, e como biosensor^[116].

2 *Objetivos*

Considerando o exposto na parte introdutória, os objetivos desta tese são o de preparar e caracterizar filmes de polipirrol modificados por partículas metálicas, além de estudar a degradação de filmes, crescidos eletroquimicamente, pela aplicação de um potencial oxidativo.

Na modificação por partículas metálicas, estas serão introduzidas no polímero durante a polimerização química do composto. Será estudada a inclusão de partículas metálicas de ferro e cobre. A caracterização física dos diferentes filmes preparados será realizada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo MEV-FEG e Difratomia de Raios X (DRX). As propriedades magnéticas dos filmes serão determinadas por meio de medidas de magnetização em função do campo magnético e em função da temperatura, em um magnetômetro SQUID. O principal objetivo deste estudo é o de entender o efeito causado nas propriedades magnéticas do polipirrol pela introdução de partículas metálicas em sua cadeia polimérica.

No estudo da degradação de filmes de polipirrol crescidos eletroquimicamente, o principal objetivo é entender, através da espectroscopia de impedância eletroquímica, o processo da perda das propriedades eletroquímicas do filme polimérico pela aplicação de um potencial suficientemente oxidativo, onde uma degradação irreversível das propriedades redox do filme acontece. A interpretação dos dados de impedância se dará por ajustes realizados através de linhas de transmissão. Este modelo, além de considerar a natureza porosa do filme em questão, fornece também informações sobre a condutividade elétrica no polímero, condutividade iônica no poro, e os processos interfaciais entre o polímero e a solução.

3 Parte Experimental

Nesta seção serão descritos as soluções, os eletrodos, a célula eletroquímica, equipamentos e técnicas, bem como o procedimento experimental utilizado para a síntese e caracterização de filmes e pastilhas de polipirrol.

3.1 Síntese Eletroquímica

3.1.1 Soluções e Reagentes

Nos experimentos realizados utilizou-se água deionizada como solvente, como eletrólito suporte utilizou-se o LiClO_4 (Alfa-Aesar) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo que o monômero utilizado foi o pirrol (Aldrich), previamente destilado.

3.1.2 Eletrodos

Para a preparação de filmes poliméricos foi utilizado um disco de platina, o qual foi embutido em vidro deixando uma área exposta para a solução de $0,20 \text{ cm}^2$. Como eletrodo de referência foi empregado um eletrodo de calomelano saturado (ECS), e como contra-eletrodo foi utilizada uma placa de platina com $4,5 \text{ cm}^2$ de área superficial.

3.1.3 Célula Eletroquímica

No crescimento e nas medidas eletroquímicas do filme de polipirrol foi utilizada uma célula de um compartimento com camisa para termostatização, como mostrado na Figura 13.

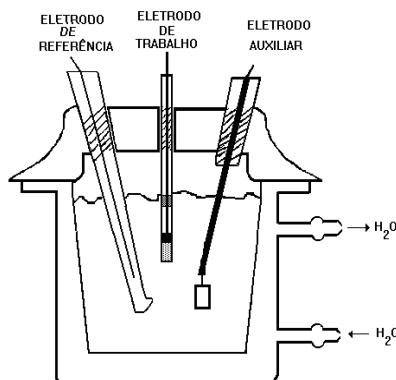


Figura 13: Célula eletroquímica utilizada para a polimerização e caracterização dos filmes poliméricos.

3.1.4 Crescimento do Filme Polimérico

O crescimento foi feito utilizando-se um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30.

Após montado o aparato experimental, antes do crescimento, realizava-se o borbulhamento de nitrogênio na solução por 5 minutos.

A polimerização se deu pela aplicação de um potencial constante de 750 mV, em uma solução aquosa contendo LiClO_4 0,1 M, como eletrólito suporte, e 0,1 M de pirrol, até atingir uma carga de 80 mC. Após o crescimento, o eletrodo de trabalho era retirado da solução, lavado com água destilada, e inserido novamente na mesma célula eletroquímica com uma nova solução de LiClO_4 0,1 M para a realização das caracterizações eletroquímicas.

3.1.5 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que consiste na aplicação, no eletrodo de trabalho, de um potencial que varia continuamente com o tempo. Esta técnica pode ser utilizada para caracterizar o intervalo do processo redox do polímero condutor.

Todas as medidas voltamétricas foram realizadas em soluções iguais às soluções de crescimento, porém sem monômero. Para cada crescimento de polímero realizou-se medidas de voltametria cíclica na faixa de potencial entre -0,7 a 0,5 V, com uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

3.1.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

As medidas de EIS tiveram como perturbação um sinal com amplitude *ac* de 10 mV, sobreposto a distintos potenciais *dc*, limitados pelo intervalo de potenciais descrito pela voltametria cíclica, no intervalo de frequência de 10 kHz a 10 mHz, utilizando uma rotina de 10 pontos por década. É importante ressaltar que antes de cada medida, o eletrodo era condicionado 15 minutos no potencial de medida, para que o sistema atingisse o estado estacionário.

3.1.7 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural dos filmes de polipirrol obtidos eletroquimicamente foram realizadas através de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG) ZEISS modelo Supra 35. Para esta análise, o eletrodo de trabalho teve que ser ligeiramente modificado, uma vez que o eletrodo utilizado para o estudo com

EIS não podia ser levado ao FEG. Com isso, os filmes preparados para serem caracterizados pelo MEV-FEG foram crescidos, com os mesmos parâmetros descritos acima, porém em uma placa de platina de $0,5 \text{ cm}^2$ de área, a qual era lavada após o crescimento com água deionizada e posteriormente fixada ao porta amostras do equipamento. O contato elétrico entre a amostra e o porta-amostras foi feito com cola de prata.

3.1.8 Procedimento de Degradação Eletroquímica

O procedimento de degradação deu-se da seguinte maneira: após o crescimento do filme, ele era lavado com água deionizada, a solução trocada por uma sem a presença de monômero, e dez ciclos voltamétricos realizados no intervalo de potenciais de $-0,7$ a $0,5 \text{ V}$. Então, uma medida de impedância era feita no potencial de $0,3 \text{ V}$, previamente polarizado no mesmo potencial por 15 minutos. Com essas duas medidas, tínhamos o considerado branco da amostra.

Para a degradação eletroquímica, logo após a primeira medida em $0,3 \text{ V}$, o eletrodo era condicionado por cinco minutos no potencial de $0,58 \text{ V}$, para de fato ocorrer a degradação. Após a degradação, o eletrodo era condicionado em $-0,7 \text{ V}$ por 15 minutos, para a expulsão dos íons intercalados, logo em seguida mais dez ciclos voltamétricos eram realizados, com subsequente medida de impedância em $0,3 \text{ V}$ e processo de degradação, e assim por diante, até a total perda das propriedades eletroquímicas do filme polimérico.

3.1.9 Microbalança de Cristal de Quartzo (EQCM)

O procedimento para as medidas de EQCM foi o mesmo utilizado para o da

degradação eletroquímica do filme polimérico, com algumas pequenas modificações. A medida de EQCM era realizada durante os dez ciclos voltamétricos, sendo que para essa caracterização, a medida de impedância em 0,3 V não era realizada, porém todo o resto seguia da mesma maneira descrita acima para a degradação, polarização em 0,58 V para promover o processo de degradação, bem como a polarização em -0,7 V para a expulsão dos íons intercalados.

3.2 Síntese Química

3.2.1 Soluções e Reagentes

A síntese química, que tinha como finalidade a obtenção de pó do polipirrol, foi realizada em uma solução 0,1 M de HCl (QHEMIS), com uma concentração de monômero (Aldrich), previamente destilado, de 0,1 M, e como oxidante foi utilizado $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (J. T. Baker) a duas concentrações distintas.

3.2.2 Procedimento de Síntese

O procedimento da síntese química se dava, primeiramente pela mistura do monômero em solução de HCl 0,1 M, e pela dissolução do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ em HCl 0,1M em um outro frasco. Então, a solução contendo o agente oxidante era gotejada na solução contendo o monômero e, após total gotejamento, era esperado um tempo de duas horas sob agitação. É importante lembrar que a concentração de monômero após a mistura das soluções era de 0,1 M, e que a temperatura de síntese foi de 5 °C ou de 25 °C.

A concentração do agente oxidante teve dois valores, levando-se em conta a

relação [mon.]/[ag. oxidante] de 1/1 e 1/4, razão esta em quantidades molares.

Após as duas horas sob agitação, o polipirrol era filtrado sob vácuo, utilizando-se uma solução 0,1M de HCl, e em seguida levado a uma mufla por 24 horas a 50 °C para a secagem. Após a secagem, o pó de polipirrol era homogeneizado em um pistilo de ágata e armazenado em um dessecador sob vácuo.

É importante mencionar que, como o polipirrol sintetizado quimicamente tinha o intuito de ser estudo magneticamente, então durante toda a síntese química, nenhum aparato metálico foi utilizado para evitar uma possível contaminação, sendo estes trocados por materiais de vidro.

3.2.3 Pastilhamento das Amostras

Para a realização das medidas magnéticas, era necessário o pastilhamento do pó de polipirrol. Para isso, foi utilizado um pastilhador de silicone, uma vez que a prensagem foi isostática. A pressão utilizada foi de 570 bar por 3 minutos. Então, para a realização das medidas magnéticas, as amostras prensadas isostaticamente foram colocadas em canudos plásticos e fixadas com linha de algodão, como mostrado na Figura 14.

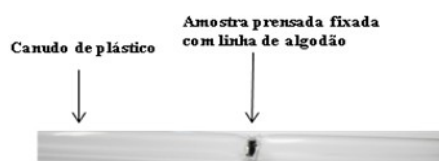


Figura 14: Porta amostra de plástico utilizado como suporte das amostras prensadas

3.2.4 Magnetometria

Medidas de magnetização foram realizadas basicamente por métodos indutivos, através da força ou do deslocamento quando um material magnetizado é submetido a um gradiente de campo magnético e através da variação de alguma propriedade intrínseca do material tal como efeito Hall, magnetorresistência, magneto ótica etc.



Figura 15: Magnetômetro SQUID completo, incluindo gabinete do dewar, dewar, controlador geral, fonte do magneto supercondutor, controlador de temperatura, unidade de potência, unidade de controle de fluxo de gás do magneto, microcomputador e monitor.

No estudo das propriedades magnéticas do polipirrol, as informações magnéticas foram obtidas através de um magnetômetro de extração com sensor SQUID (Superconductor Quantum Interference Device), modelo MPMS – 5S (Figura 15). Este dispositivo é um dos mais sensíveis para medidas de pequenas variações de fluxo magnético (10^{-8} emu). O princípio de operação do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado^[117]. Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira de potencial, ou junção, é supercondutora. No estado supercondutor o circuito apresenta resistência nula, conseqüentemente, mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica a tensão nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente superior à corrente crítica, a junção transita para o estado

normal, e é detectado um nível de tensão não nulo. No SQUID, sua corrente crítica I_c é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $h/2e$, onde h é a constante de Planck e “ e ” é a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo que atravessa o dispositivo com alta resolução. Desta maneira, estes dispositivos podem ser entendidos como conversores de extrema sensibilidade, de variação de fluxo magnético em variação de corrente crítica, que são aplicadas e detectadas.

O SQUID, Figura 16, é formado por dois anéis supercondutores interrompidos por uma junção Josephson. O magnetômetro é acoplado indutivamente a um circuito ressonante e, quando há uma variação no fluxo magnético que atravessa o SQUID, a impedância deste circuito se modifica, o que é detectado por uma eletrônica de controle.

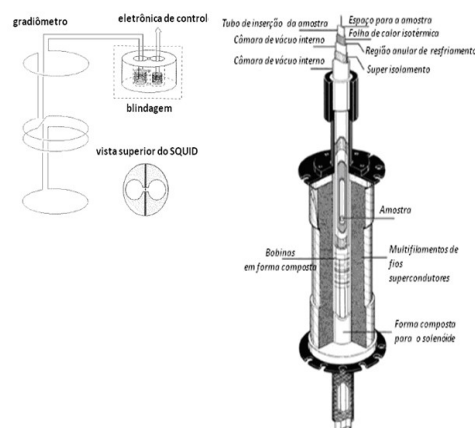


Figura 16: Desenho esquemático do magnetômetro SQUID MPMS, gradímetro e bobinas de detecção supercondutoras.

Devido à sua elevada sensibilidade, o SQUID não é utilizado para monitorar diretamente o campo magnético, sendo envolto em uma blindagem supercondutora, de forma a ser isolado de qualquer campo magnético externo. O campo magnético de interesse é mantido por uma bobina de detecção feita de fio supercondutor, ligado em série a outra bobina supercondutora, por sua vez magneticamente acoplada ao SQUID, e esse conjunto de bobinas, denomina-se transformador de fluxo.

3.2.5 Caracterização Magnética das Pastilhas

As amostras foram caracterizadas em função do campo magnético aplicado, variando de -50 a 50 kOe, e em função da temperatura, variando de 5 a 300 K. Em todas as medidas as amostras foram colocadas no equipamento a 300 K. O resfriamento das amostras, até a temperatura de 5 K, foi realizado a uma taxa máxima de 2,0 K/min.

Nas medidas magnéticas em função da temperatura foi empregado o procedimento de zero field cooling e field cooling (ZFC/FC) (magnetização resfriando sem campo/com campo). Neste procedimento, a amostra inicialmente a temperatura ambiente é resfriada sem campo magnético aplicado até baixas temperaturas (ZFC); em seguida é aplicado um campo magnético medindo-se a magnetização em função da temperatura. Mantendo o campo magnético aplicado na amostra, mede-se a magnetização para intervalos determinados de decréscimo de temperatura (FC).

Os procedimentos ZFC e FC foram empregados na caracterização magnética das amostras para verificar possíveis irreversibilidades nas curvas de magnetização. Neste procedimento foram utilizados campos magnéticos aplicados de 100 e 1000 Oe e os dados foram coletados a uma taxa de 2,0 K/min.

Também foi utilizado o procedimento de termorremanência (magnetização espontânea). Neste procedimento a amostra é resfriada sem aplicação do campo magnético. A baixas temperaturas é aplicado um campo magnético suficiente para saturar a amostra durante um intervalo de tempo; em seguida o campo magnético é retirado e então mede-se a magnetização remanente em função da temperatura. Este procedimento é importante na caracterização magnética das amostras estudadas, uma vez que mostra a existência da interação entre os momentos magnéticos.

3.2.6 Dopagem do Polipirrol

A dopagem das pastilhas de polipirrol com partículas metálicas deu-se pela prévia dissolução do sal metálico de interesse no frasco onde ocorreu a polimerização, sendo que a reação de polimerização em si ocorreu da mesma forma já descrita acima. Foram utilizados o FeCl_3 (Sigma-Aldrich) e o CuCl_2 (Merck) como fontes de íons metálicos, e a proporção utilizada foi de 10% em massa do íon metálico para o monômero.

4 Resultados

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos durante o desenvolvimento da tese de doutoramento. Tais dados serão, basicamente, divididos em duas partes: os estudos eletroquímicos sobre filmes de polipirrol, com ênfase maior no estudo da degradação usando a espectroscopia de impedância eletroquímica para interpretar os resultados e um estudo sobre as propriedades magnéticas de pastilhas de polipirrol.

4.1 Estudo do comportamento eletroquímico de filmes de polipirrol

O estudo eletroquímico de filmes de polipirrol deu-se pela caracterização do filme crescido, principalmente pelas mudanças nas propriedades eletroquímicas do mesmo, quando este sofria uma aplicação de um potencial anódico suficientemente grande para degradar.

Para estudar a degradação eletroquímica de filmes de polímeros condutores, primeiro tivemos que entender um outro problema, que é a reprodutibilidade do próprio crescimento do filme. Desta forma teremos certeza de que as mudanças ocorridas nas propriedades eletroquímicas eram devidas ao processo de degradação eletroquímico e não oriundo de uma não reprodutibilidade do crescimento dos filmes.

Por esta razão, inicialmente, apresentaremos o estudo da investigação das condições de crescimento destes filmes.

4.1.1 Crescimento e caracterização dos filmes de polipirrol

Um número considerável de pesquisadores já reportaram na literatura a nucleação e crescimento de filmes de polipirrol em substrato de grafite^[118], platina^[119] e ouro^[120,121], uma vez que a natureza do substrato pode afetar o comportamento da nucleação e do crescimento^[122]. Além disso, existem trabalhos sobre filmes de polipirrol crescidos em metais de baixo custo, como por exemplo, ligas de alumínio e aço inoxidável^[123,124].

Como já descrito na seção do procedimento experimental, o modo de crescimento dos filmes de polipirrol foi o potenciostático utilizando como substrato um eletrodo de platina.

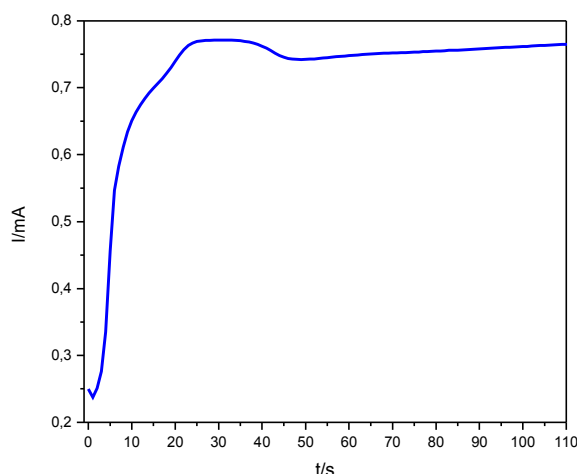


Figura 17: Crescimento potenciostático do filme de polipirrol ($E = 0,75 \text{ V vs SCE}$), até uma carga de 80 mC.

A Figura 17 mostra a curva de corrente em função do tempo. Nesta figura, o primeiro estágio é caracterizado pelo decaimento da corrente inicial, que é conhecido como período de indução, onde ocorre o carregamento da dupla camada elétrica e a oxidação do monômero na interface do eletrodo. Quando a densidade de oligômeros

adjacentes à superfície torna-se alta, ocorre a precipitação do mesmo, levando a formação do filme polimérico. No presente caso, como acompanhamos o crescimento durante 110 s, na região inicial, não foi possível detectar com precisão este processo de decaimento da corrente, uma vez que esse processo ocorre em tempos que podem variar de 0,5 a 4 segundos, dependendo do potencial aplicado^[125]. Lukkari *et al.* demonstraram, através de espectrometria de fotocorrente, que antes da corrente mínima ser atingida não existe depósito polimérico^[126].

Em seguida, tem-se o segundo estágio, onde a corrente tem um aumento expressivo até um valor máximo. Nesta região ocorre a nucleação instantânea e o início do crescimento do polímero, que ocorre de forma tridimensional de forma instantânea até se sobrepossem^[125,127,128].

Finalmente, no terceiro estágio, a taxa de aumento da corrente diminui, caracterizando a região de crescimento tridimensional progressivo do polímero. Estes resultados já foram observados antes na literatura para o crescimento de materiais eletrodepositados, tanto para polímeros quanto metais^[125,127,128].

Os filmes obtidos foram então caracterizados quanto as suas propriedades eletroquímicas utilizando a voltametria cíclica, o que está apresentado na Figura 18.

A voltametria cíclica do polipirrol é bem característica e apresenta dois picos, um de oxidação do filme polimérico, e o outro, durante a varredura no sentido negativo de potenciais, de redução do mesmo. Durante a varredura anódica, na região de -0,4 V ocorre o começo do processo de oxidação, atingido seu máximo em 0,0 V. Durante esse processo, elétrons são retirados da cadeia polimérica com a concomitante geração de polarons. Para manter a eletroneutralidade do sistema, ânions oriundos da solução são intercalados na cadeia.

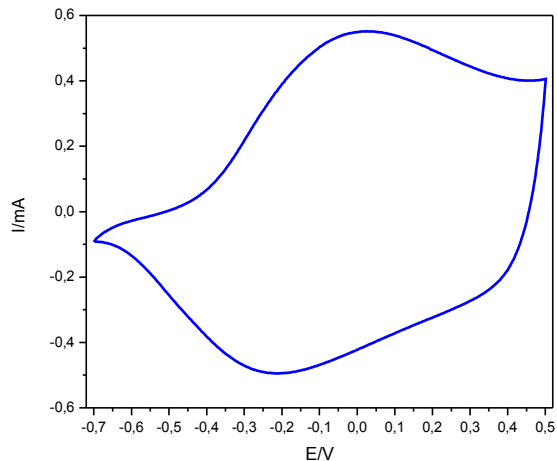


Figura 18: Caracterização voltamétrica do filme de polipirrol de 80 mC. $v=50\text{mV/s}$. Intervalo de -0,7 a 0,5 V vs SCE.

A redução do filme durante a varredura catódica tem seu máximo em -0,2 V. Durante este processo, os íons perclorato que intercalaram durante a oxidação do filme polimérico são desintercalados. Uma vez que os ânions têm alta mobilidade e eles são capazes de intercalar o filme polimérico durante a oxidação e desintercalar durante a redução, esses processos no voltamograma mostram reversibilidade, com um formato típico bem alargado, significando que os sítios de intercalação tem uma distribuição de valores de energia^[129].

A Figura 19 mostra o perfil voltamétrico do filme de polipirrol juntamente com uma medida de microgravimetria (EQCM). Esse medida é muito importante uma vez que ocorrem, como descrito acima, processos de intercalação/desintercalação de ânions no filme polimérico durante os processos de oxidação/redução, respectivamente. Desta forma, ocorre uma variação de massa do polímero, como mostrado na Figura 19.

Como podemos ver, durante a varredura na direção anódica, há um ganho de massa, decorrente da intercalação dos ânions para manter a eletroneutralidade, uma vez que ocorre a oxidação polimérica. Já a varredura na direção catódica provoca a

perda de massa polimérica, uma vez que ocorre o processo de desintercalação do ânion com a redução do filme polimérico^[54,130]. Observa-se que o processo de intercalação ainda acontece mesmo depois do pico de oxidação, uma vez que há um aumento da massa durante todo o intervalo de varredura.

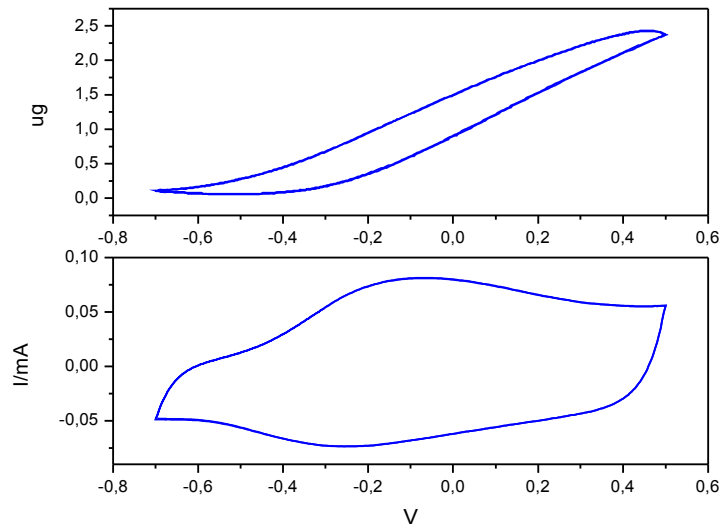


Figura 19: Medida microgravimétrica para um ciclo voltamétrico para o filme de polipirrol . Solução aquosa de LiClO_4 0,1M. Velocidade de varredura de 50 mV/s.

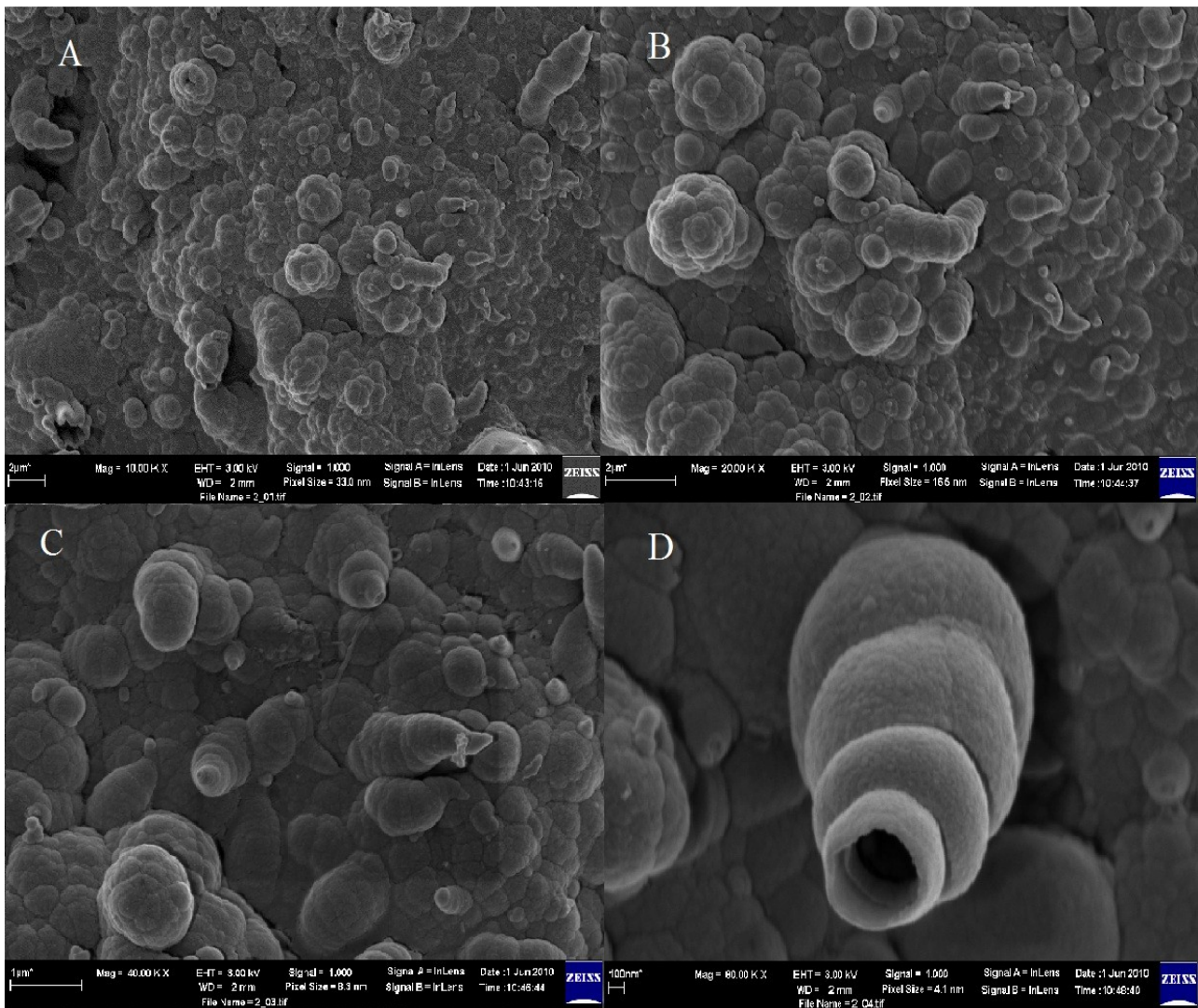


Figura 20: Micrografias obtidas através de FEG para o filme de polipirrol eletroquímico de 80 mC. Magnitude de: A) 10.000 X B) 20.000 X C) 40.000 X D) 80.000 X.

A caracterização através da técnica de microscopia dessa amostra foi realizada por FEG, e está mostrada na Figura 20.

Analisando as imagens podemos ver uma correlação ao que já foi assumido para a curva de crescimento da Figura 17, uma vez que podemos observar primeiramente um crescimento bidimensional (crescimento onde as velocidades de crescimento paralela e perpendicular ao eletrodo são comparáveis), ou seja, o crescimento de estruturas esféricas que tomam toda a superfície do eletrodo e, a partir daí o crescimento preferencial tridimensional (crescimento onde a velocidade de

crescimento perpendicular é maior que a paralela), onde as estruturas esféricas crescem preferencialmente em cima de outras estruturas esféricas.

Bisquert *et al.*^[131] estudaram o efeito da carga de crescimento de filmes de polipirrol e encontraram que diferentes mecanismos físicos na resposta capacitiva do filme, que relacionaram com a difusão iônica e o processo de armazenamento de carga no filme, foram afetadas. Isso porque a espessura do filme, que está diretamente relacionada com a carga de crescimento, modifica a frequência característica dos processos citados acima. Para explicar os resultados obtidos, os autores acreditam que uma mudança no crescimento do filme acontece em uma determinada carga, ou seja, eles acreditam que no começo o crescimento ocorre preferencialmente bidimensional e que, em uma determinada carga, esse crescimento passa a ser preferencialmente tridimensional, o que assemelha-se muito ao que encontramos, um crescimento bidimensional inicial e um posterior tridimensional. A Figura 21 mostra em maiores detalhes o que foi discutido acima.

A Figura 21 mostra o porque da alteração na difusão iônica e na quantidade de carga intercalada na matriz polimérica, isso porque filmes menos espessos têm apenas uma direção de intercalação, enquanto que filmes mais espessos tem duas direções preferenciais de intercalação, paralela e perpendicular à superfície do eletrodo, o que também explica a quantidade de íons intercalados, uma vez que filmes mais espessos tem maior número de sítios disponíveis para a intercalação dos íons.

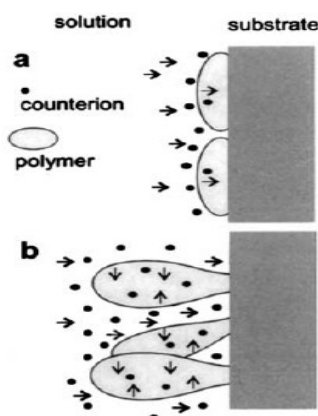


Figura 21: Morfologia de crescimento do filme polimérico para: A) 2D e B) 3D.

Para termos uma ideia da espessura do filme, assume-se que a espessura é proporcional à carga eletropolimerizada em uma razão de $2\mu\text{m}/\text{C}^{[132]}$, ou seja, para um filme de 80 mC, espera-se uma espessura aproximadamente de 160 nm.

4.1.2 Reprodutibilidade da preparação dos filmes de polipirrol

Feita a caracterização dos filmes eletroquímicos de polipirrol, o próximo passo foi garantir a reprodutibilidade dos filmes crescidos, uma vez que para estudar a degradação dos filmes tínhamos que garantir que um filme crescido fosse igual a um outro crescido nas mesmas condições. Então, para resolver esse problema, após estudar vários filmes crescidos nas mesmas condições, percebemos que de fato um não era exatamente igual ao outro mas que, por outro lado, o comportamento dos filmes eram iguais e com uma ótima reprodutibilidade, como mostrado nas Figuras 22 e 23.

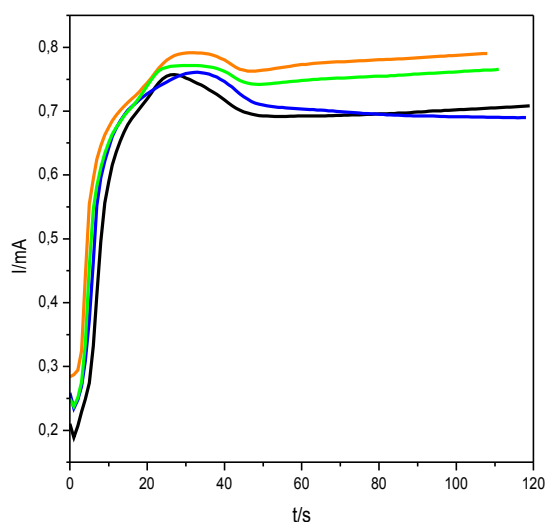


Figura 22: Reprodutibilidade de comportamento para 4 filmes de polipirrol crescidos sob as mesmas condições mas em dias diferentes. $E_{\text{cresc.}}=0,75\text{ V vs. SCE}$ e $Q_{\text{cresc.}}=80\text{ mC}$.

Através da Figura 22 podemos observar que 3 curvas apresentam o mesmo comportamento para os 3 estágios, ou seja, o período de indução, a nucleação e o crescimento, onde apenas uma curva não apresentou o primeiro estágio.

Para quantificar a reprodutibilidade, os valores de corrente de pico (I_{pico}), tempo de pico (t_{pico}), corrente final (I_f) e tempo final (t_f) estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de corrente de pico (I_{pico}), tempo de pico (t_{pico}), corrente final (I_f) e tempo final (t_f) obtidos a partir das curvas da Figura 22.

Amostra	$I_{\text{pico}}/\text{mA}$	t_{pico}/s	I_f/mA	t_f/s
1	0,757	27	0,708	119
2	0,761	33	0,690	118
3	0,771	29	0,765	111
4	0,792	31	0,790	108
Média	0,770	30	0,738	114
Desvio Padrão	0,016	2,6	0,047	5,35

Com isso, a partir dessas semelhanças no comportamento das curvas de crescimento, decidimos considerar que os filmes crescidos eram reprodutíveis.

A Figura 23 mostra os respectivos voltamogramas cíclicos para os crescimentos apresentados na Figura 22. Informações do tipo, potencial e corrente de pico, de oxidação e de redução estão apresentados na Tabela 2.

Observa-se que não há grandes diferenças entre as respostas voltamétricas, apenas uma resposta apresentou uma ligeira diferença no potencial de pico de oxidação. Este mesmo voltamograma apresenta um processo a mais que os outros, que ocorre no intervalo de -0,5 V a -0,6 V na direção catódica, e está relacionado com a intercalação dos cátions, uma vez que alguns ânions podem intercalar e encontrar um sítio tão estável que esse processo de intercalação se torna irreversível, então, nesse caso, o cátion tem que intercalar durante a varredura catódica para compensar

essa carga negativa definitiva que se encontra na matriz polimérica^[129]. Esse assunto será melhor discutido quando formos tratar a estabilidade do filme de polipirrol frente aos vários ciclos voltamétricos.

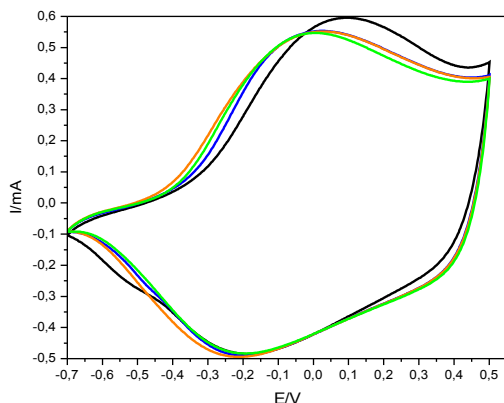


Figura 23: Voltamogramas cíclicos para os respectivos filmes crescidos da Figura 22. $v=50$ mV/s. Solução de LiClO_4 a 0,1 M.

Tabela 2: Valores de potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) e correntes de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) para os voltamogramas apresentados na Figura 23.

Amostra	E_{pa}/V	I_{pa}/mA	E_{pc}/V	I_{pc}/mA
1	0,088	0,595	-0,185	-0,485
2	0,018	0,553	-0,195	-0,490
3	0,025	0,551	-0,209	-0,494
4	0,009	0,546	-0,195	-0,484
Média	0,035	0,561	-0,196	-0,488
Desvio Padrão	0,036	0,023	0,010	0,005

4.1.3 Estabilidade eletroquímica de filmes de polipirrol

Uma vez estudado o comportamento e as características do crescimento dos filmes de polipirrol, outro ponto que também é relevante é a estabilidade eletroquímica dos mesmos. Isto é importante uma vez que queremos estudar a degradação do filme de polipirrol pela aplicação de um sobrepotencial. Então entender a sua estabilidade com relação à ciclagem e a polarização é fundamental para observar qualquer efeito adicional ao efeito da aplicação do sobrepotencial.

Começou-se, então, o estudo da estabilidade eletroquímica dos filmes de polipirrol pela ciclagem eletroquímica. O processo de degradação foi analisado da seguinte maneira: o filme foi crescido, ciclado 10 vezes no intervalo de potencial de -0,7 V a 0,5 V. Um espectro de impedância em 0,3 V foi realizado. Após esta etapa, o filme foi polarizado a 0,58 V por 5 minutos para que o processo de degradação ocorra. Daí o filme foi polarizado a -0,7 V por 15 minutos para a desintercalação dos íons, com posterior 10 ciclos voltamétricos e assim por diante. Como o processo de degradação ocorreu de 0 a 60 minutos de aplicação do sobrepotencial, sendo que cada medida foi realizada a cada 5 minutos, resultando, portanto, em um total de 130 ciclos voltamétricos. A Figura 24 mostra os voltamogramas.

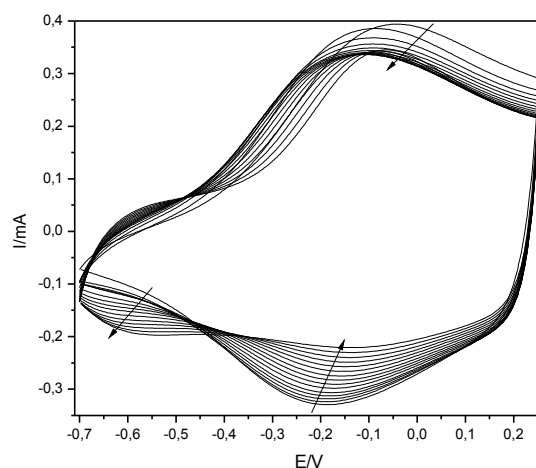


Figura 24: 150 ciclos voltamétricos realizados para o filme de polipirrol no intervalo de potencial de -0,7 V a 0,25 V vs SCE, registrado a cada 10 ciclos, com $v = 50$ mV/s em solução de $[\text{LiClO}_4] = 0,1$ M. Potencial de crescimento de 0,75 V com uma carga de 80 mC.

Como se observa na Figura 24, o intervalo de potencial utilizado foi de -0,7 V a 0,25 V. Esta janela de potencial é um pouco diferente daquela utilizada por Bard *et al.* [132], que mostraram que a degradação irreversível de filmes de polipirrol ocorre somente para potenciais maiores do que 0,6 V.

Então, o intervalo de potenciais de -0,7 V a 0,25 V utilizado para realizar as medidas de estabilidade eletroquímica foi apenas um cuidado adicional para evitar o processo de degradação eletroquímica do filme. Em outras palavras, neste intervalo de potenciais os efeitos causados pela processo de degradação são quase nulos quando se comparado ao processo de ciclagem eletroquímica.

Com isso, podemos ver mudanças que ocorreram nos voltamogramas da Figura 24. Nesta figura, pode ser observada uma diminuição dos picos de oxidação e redução do polímero, indicando uma perda da capacidade redox, e o aparecimento de um novo processo de redução na região de -0,6 V. Isso pode ter ocorrido devido ao processo de intercalação/desintercalação dos íons na matriz polimérica que ocorre durante os processos de oxidação/redução do polímero, respectivamente [129]. Por outro

lado, tais mudanças são pequenas quando comparadas com aquelas que ocorrem se o potencial máximo de oxidação está na região de 0,58 V, como será discutido na seção referente à degradação eletroquímica do filme polimérico.

A cadeia polimérica não é homogênea desde um ponto de vista de energia livre^[133], ou seja, existem sítios preferenciais para os íons intercalarem. Contudo, estes íons podem encontrar um sítio estável onde o processo de desintercalação não ocorra mais. Portanto, para manter a eletroneutralidade da cadeia polimérica durante o processo de oxidação/redução, os cátions devem sofrer o processo de intercalação/desintercalação, que é justamente o processo que se evidencia em -0,6 V. Essa intercalação irreversível de alguns íons também poderia explicar as diminuições dos picos de oxidação e redução do polímero, uma vez que esses processos dependem da intercalação/desintercalação desses íons^[129,134].

4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Neste item, serão apresentados o processo de construção do modelo para descrever os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica para o polímero, juntamente com as mudanças que ocorrem durante o processo de degradação eletroquímica do mesmo.

4.2.1 Caracterização e estabilidade eletroquímica de filmes de polipirrol estudados

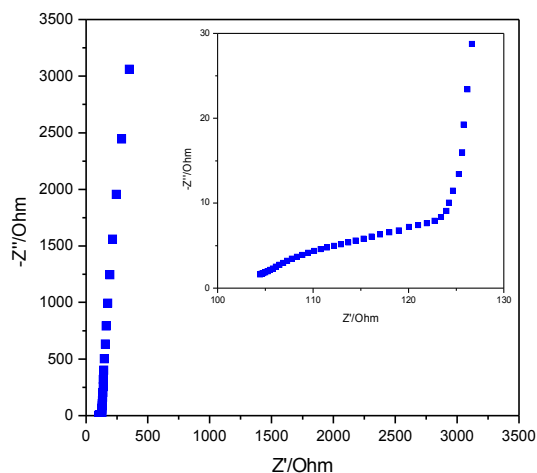


Figura 25: Espectro de impedância eletroquímica obtido para o filme de polipirrol com uma carga de 80 mC. $E_{\text{medida}} = 0,3 \text{ V vs. SCE}$ em uma faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz. Em detalhe a região de alta frequência.

O diagrama no plano complexo (ou diagrama de Nyquist) apresentado na Figura 25 é típico do polipirrol em seu estado oxidado, uma vez que o potencial de medida foi de 0,3 V. É importante ressaltar que antes da realização do experimento, o eletrodo foi polarizado por 15 minutos no potencial de medida para que a mesma fosse realizada em estado estacionário. Observando o espectro da Figura 25, podemos separar claramente dois processos, um semi-círculo achatado em altas frequências que está relacionado com os processos de transferência de cargas interfaciais, como por exemplo a resistência de transferência de carga e a capacitância interfacial^[23]. O segundo processo, que ocorre em baixas frequências, é um processo capacitivo, que está relacionado com o armazenamento de carga intercalada na matriz polimérica durante o processo de oxidação^[131].

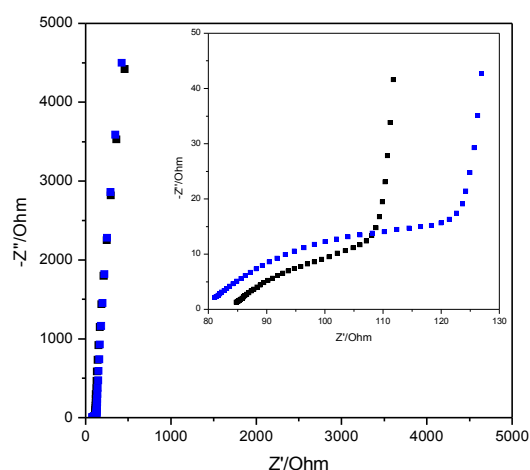


Figura 26: Espectros de impedância eletroquímica realizados para o filme de polipirrol, crescido potenciostaticamente (0,75 V) até uma carga de 80 mC, após ciclagem entre os potenciais de -0,7 V e 0,25 V, com $v = 50$ mV/s. (■) sem ciclagem e (■) após 150 ciclos. Em detalhe região de alta frequência.

A Figura 26 mostra os respectivos espectros de impedância eletroquímica (diagramas de Nyquist) obtidos para o filme recém crescido e após a realização de 150 ciclos voltamétricos na região de potenciais de -0,7 V a 0,25 V, para entendermos o efeito que a ciclagem tem sobre o filme após as medidas de impedância eletroquímica.

Podemos observar que não houveram grandes mudanças, uma vez que na região de baixa frequência não houveram modificações significativas e que, na região de alta frequência, houve um ligeiro aumento no semi-círculo, indicando que houve uma pequena mudança nos processos faradaicos interfaciais do filme polimérico. Esta mudança pode estar relacionada com a diminuição da corrente associada aos processos redox, cuja interpretação encontra-se na análise da Figura 24.

4.2.2 Degradação eletroquímica dos filmes de polipirrol

Uma vez apresentados os processos de crescimento e de ciclagem do filme de polipirrol, iniciamos a discussão do processo de degradação eletroquímica dos mesmos. Como já mencionado anteriormente, este processo de degradação eletroquímica ocorre pela polarização do eletrodo de trabalho a um determinado potencial ($E = 0,58 \text{ V}$) a diferentes tempos e, o estudo dos efeitos dessa polarização por diferentes técnicas.

A Figura 27 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o processo de degradação, onde o filme era polarizado a $0,58 \text{ V}$ por 60 minutos e que, a cada 5 minutos uma medida de voltametria cíclica era realizada (10 ciclos).

Podemos observar uma forte mudança no comportamento redox do filme polimérico com a degradação eletroquímica, ao contrário do que aconteceu quando o potencial máximo anódico era de $0,25 \text{ V}$ e sem a aplicação do potencial de $0,58 \text{ V}$, que está ilustrado na Figura 24.

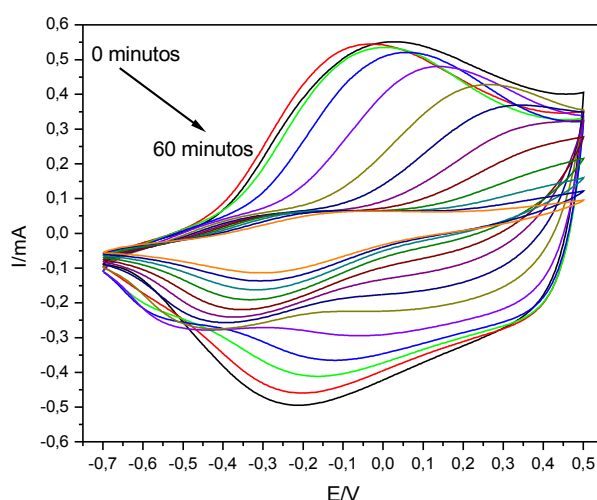


Figura 27: Voltametrias cíclicas registradas para o filme de polipirrol polarizado 60 minutos a $0,58 \text{ V}$. Intervalo de varredura de $-0,7 \text{ V}$ a $0,5 \text{ V}$ vs. SCE. $v = 50 \text{ mV/s}$.

Os picos de oxidação e de redução sofrem uma intensa diminuição com o processo de degradação, o que demonstra a perda da capacidade redox do filme. Devido a este processo, provavelmente, a intercalação dos ânions está sendo dificultada, ou as cadeias poliméricas estão sendo irreversivelmente oxidadas^[53,79].

A mudança na matriz polimérica pode ser morfológica, uma vez que pode ocorrer uma mudança na morfologia dos sítios ativos tornando-os inertes para a intercalação, acarretando em uma diminuição na quantidade de carga intercalada. Outra hipótese pode ser a quebra da conjugação das cadeias poliméricas, o que resultaria em uma perda da capacidade elétrica do filme, ou mesmo a superoxidação destes, levando à perda da conjugação da mesma. É bom ressaltar que ambas as hipóteses levariam a uma perda da capacidade eletroquímica do filme, uma vez que o processo de intercalação iônica em todos os casos é prejudicado.

Como existe a possibilidade de uma mudança morfológica poder explicar a perda da capacidade eletroquímica do filme de polipirrol, realizamos um estudo, comparando micrografias durante todo o processo de degradação eletroquímica.

As Figuras 28 e 29 mostram as micrografias obtidas para o filme de polipirrol em diferentes tempos de polarização em 0,58 V vs. SCE. Observa-se claramente a mudança de morfologia da amostra, sendo que aquela polarizada por 30 minutos em 0,58 V teve suas características alteradas quando comparada com a amostra recém preparada. As estruturas granulares desaparecem, como se durante o processo de polarização buracos fossem sendo criados no filme.

Com 60 minutos de polarização, as características apresentadas para o filme degradado por 30 minutos se acentuaram, ou seja, a quantidade, bem como a magnitude dos buracos aumentaram.

Uma possível explicação para a mudança de morfologia é a perda de massa polimérica durante o processo de degradação, o que leva à perda da capacidade eletroquímica, a qual é evidenciada pelo aparecimento de buracos na estrutura do filme.

Outra possibilidade para explicar essa mudança radical de morfologia com o aparecimento de buracos, pode ser uma reestruturação polimérica com a aplicação do sobrepotencial, ou seja, ele pode se tornar mais compacto, diminuindo assim os espaços vazios no filme. Uma vez que o filme se torna mais compacto, a interface polímero/solução deve diminuir, levando também a uma diminuição da área eletroativa exposta à solução, o que também acarretaria em uma diminuição das propriedades eletroquímicas do filme.

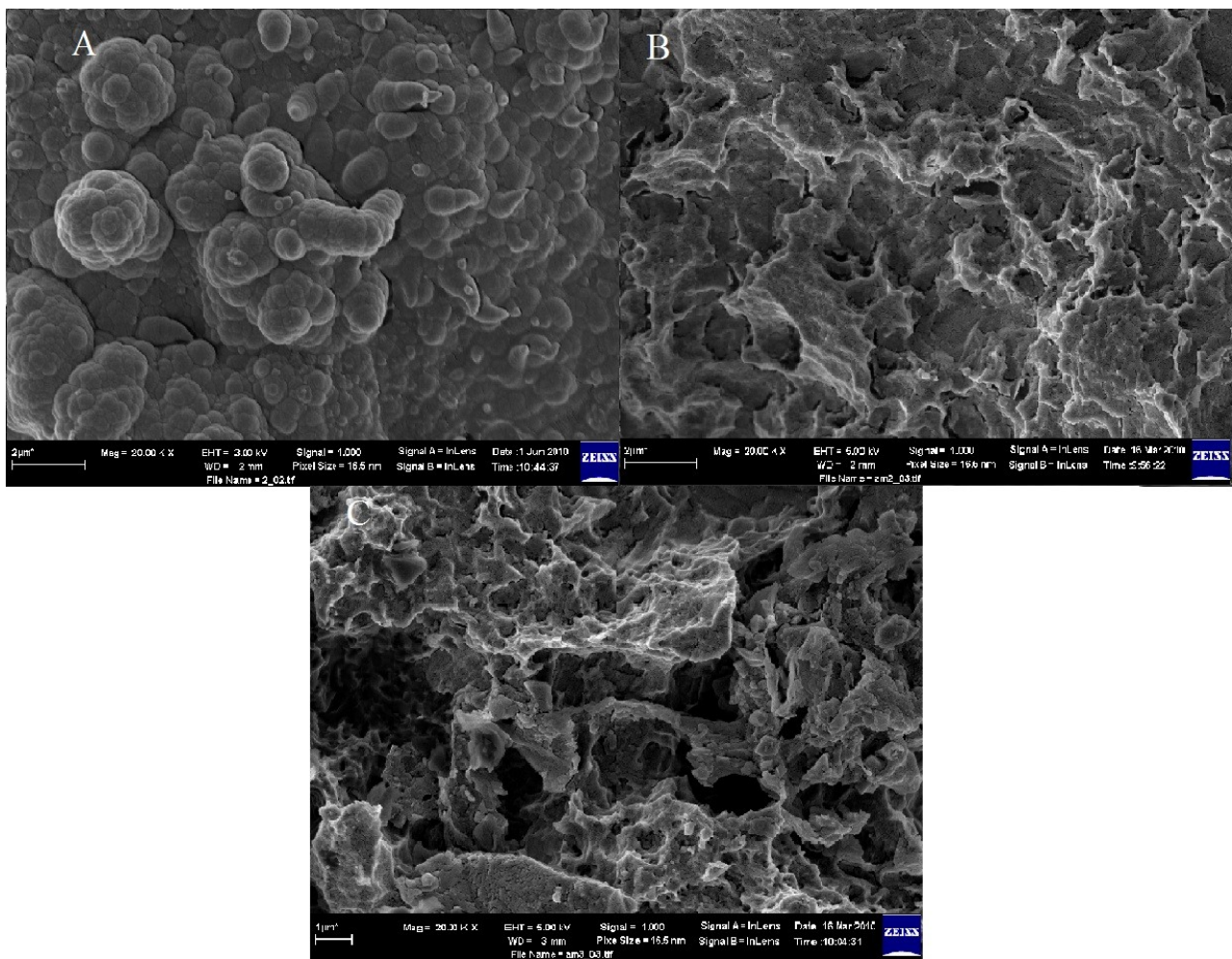


Figura 28: Micrografias obtidas através de FEG para o filme de polipirrol eletroquímico de 80 mC. Magnitude de 20.000 X. A) Sem polarização, B) polarizado 30 minutos em 0,58 V e C) polarizado 60 minutos em 0,58 V.

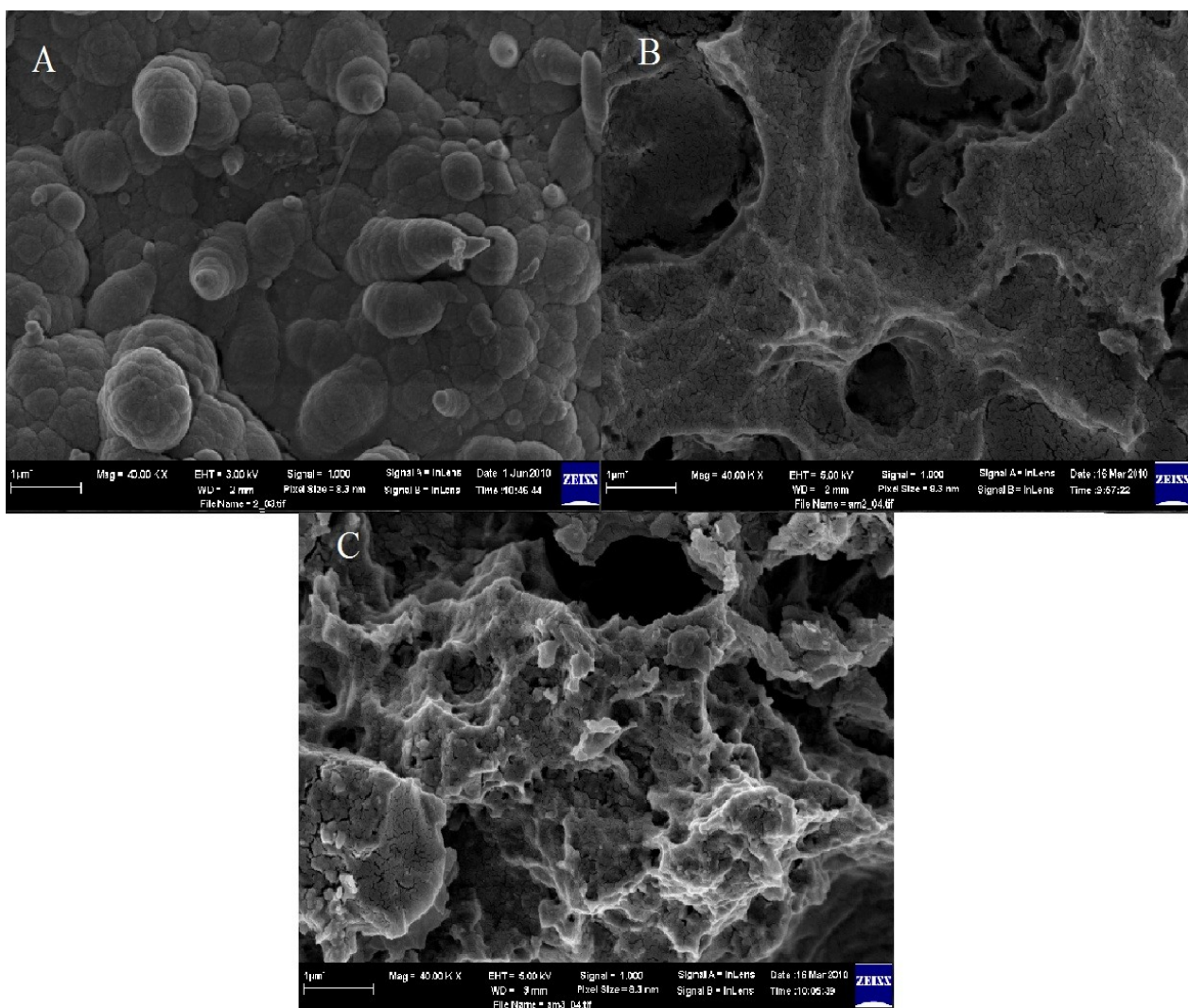


Figura 29: Micrografias obtidas através de FEG para o filme de polipirrol eletroquímico de 80 mC. Magnitude de 40.000 X. A) Sem polarização, B) polarizado 30 minutos em 0,58 V e C) polarizado 60 minutos em 0,58 V.

Para estudar o que acontece com a massa que ainda continua ativa no eletrodo, o método de espectroscopia de impedância eletroquímica foi empregado uma vez que, através dessa técnica, podemos separar as contribuições que ocorrem com diferentes constantes de tempo, como por exemplo, transporte iônico nos poros, transferência de carga na interface polímero/solução e transporte eletrônico na cadeia polimérica.

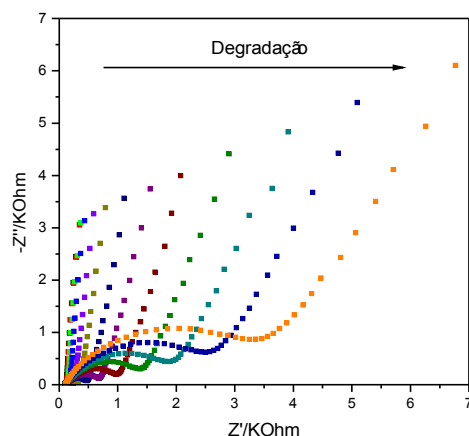


Figura 30: Diagrama de Nyquist mostrando o processo de degradação pela aplicação de um sobrepotencial ($E = 0,58 \text{ V vs. SCE}$). Medidas realizadas a cada 5 minutos, em um período total da aplicação do sobrepotencial de 60 minutos. Potencial de medida de $0,3 \text{ V vs. SCE}$.

Através da Figura 30 podemos ver importantes mudanças nos espectros de impedância eletroquímica do filme de polipirrol quando o mesmo foi polarizado por 60 minutos em $0,58 \text{ V vs. SCE}$. Inicialmente, faremos uma discussão qualitativa sobre as mudanças observadas na Figura 30.

Uma das principais mudanças é o aumento do semi-círculo em médias/altas frequências, que pode estar associado aos processos de transferência de carga interfaciais, os quais, como já foi proposto, podem estar associados com a resistência de transferência de carga na interface polímero/solução nos poros.

A análise dos espectros apresentados na Figura 30 nos leva a concluir que esta resistência aumenta, isto é, este processo de transferência de carga é dificultado. Portanto, as propriedades do polímero condutor serão degradadas, uma vez que o processo de intercalação do contra-íon na matriz polimérica é fundamental para as propriedades redox do mesmo.

Outra mudança clara nos espectros é na região de baixa frequência, a qual, normalmente, é associada com a região capacitiva referente à carga armazenada no

polímero durante a reação de oxidação. Como podemos observar, a medida que o tempo de polarização aumenta, a inclinação da reta diminui, o que significa que o processo se desvia cada vez mais do comportamento ideal de um capacitor, ou seja, que diminui a sua característica de armazenamento de carga. Esta conclusão concorda com o que já foi discutido acima, uma vez que, se o processo de transferência de carga está sendo dificultado, logo, a quantidade de carga armazenada na matriz polimérica tem que diminuir.

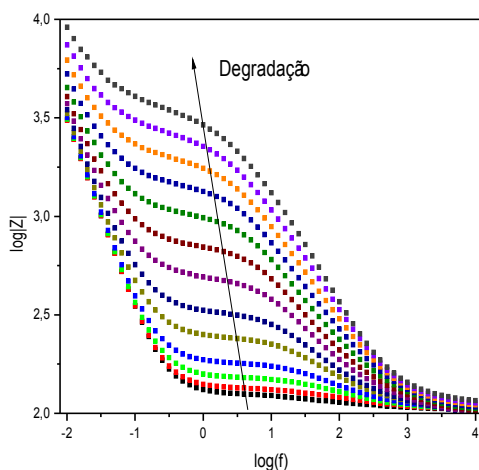


Figura 31: Diagrama de Bode mostrando o processo de degradação pela aplicação de um sobrepotencial ($E = 0,58 \text{ V vs. SCE}$). Medidas realizadas a cada 5 minutos, em um período total da aplicação do sobrepotencial de 60 minutos. Potencial de medida de $0,3 \text{ V vs. SCE}$.

A Figura 31 mostra o diagrama de Bode (logaritmo do módulo de impedância em função do logaritmo da frequência) para os dados mostrados na Figura 30. Este tipo de gráfico evidencia a dependência do módulo da impedância com a frequência. Podemos observar que uma grande mudança ocorre em médias frequências, com um aumento do módulo da impedância nesta região, como já havia sido observado para o diagrama de Nyquist. É observado ainda uma ligeira mudança em baixas frequências, em concordância com o que foi discutido para a Figura 30.

Esta análise qualitativa inicial dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica ajuda a construir um modelo físico, o qual será quantificado utilizando a regressão não linear dos mínimos quadrados e, conforme já discutido, iremos utilizar a modelagem por linha de transmissão, o que, com certeza, dará uma maior riqueza na interpretação dos dados.

4.2.3 Construção de um modelo físico para descrever os dados obtidos por impedância utilizando linha de transmissão

O ajuste de uma curva pode ser entendida como uma abordagem de um problema físico por meio de ferramentas matemáticas onde, as características pertinentes de um objeto são extraídas com a ajuda de hipóteses e aproximações. A linha de transmissão se encaixa perfeitamente nessa definição, aonde através de um modelo matemático podemos entender e interpretar os dados de impedância obtidos.

É muito importante lembrar que o processo de modelagem exige bom senso por parte de quem está fazendo o ajuste, isso porque o computador não toma decisões. Cabe ao pesquisador decidir se o ajuste descreve adequadamente a física do problema ou não.

A primeira etapa no processo do ajuste é a determinação do modelo, que para o caso da linha de transmissão tem que ter significado físico. Neste caso o modelo tem que representar os processos físicos que ocorrem no eletrodo, como por exemplo os processos difusionais, de armazenamento e de transferência de carga.

As vezes, mais do que um modelo ajusta bem os dados. Na verdade esta é a grande crítica em se utilizar circuitos equivalentes, distribuídos ou não, para descrever os dados de impedância, isto é, não existe unicidade nas respostas. Então, uma boa proposta é utilizar a navalha de Occam, isto é, o modelo mais simples será utilizado para descrever os dados. Cabe ainda lembrar que os valores obtidos para os

parâmetros que descrevem o modelo têm que ter significado físico. Desta forma, se durante este processo um valor de capacitância com alguns Farads for obtido, logicamente este resultado não terá significado físico e, portanto, o modelo (e não os dados do ajuste) tem que ser revisto.

Neste sentido, é de fundamental importância conhecer as características do sistema a ser estudado, como por exemplo, o quão poroso ele é, se existe alguma transição em suas propriedades quando determinada perturbação é aplicada, se é condutor ou não, tudo isso para facilitar na determinação do modelo de partida e na interpretação dos resultados. Especificamente falando de polímeros condutores, sabemos que é um sistema extremamente poroso, que em determinados potenciais ele está em seu estado reduzido, onde o mesmo não é condutor, que em outros potenciais, está em seu estado oxidado, onde se torna condutor.

Sabe-se também que, quando o polímero condutor é sintetizado eletroquimicamente, há a presença de camadas eletroativas não-uniformes, crescimento dendrítico e precipitação de oligômeros que se acumulam na solução perto do filme crescido, onde ambos levam a filmes com uma estrutura mais aberta no lado da solução^[133]. A capacitância específica e a condutividade (iônica e eletrônica) podem variar com a distância através do filme, o que torna as medidas quantitativas das propriedades do transporte do filme muito difíceis^[135]. Para resolver todos estes problemas, buscamos encontrar um conjunto de condições de contorno experimentais para produzir filmes uniformes, ou encontrar um modelo que leva em consideração isso, como por exemplo, a linha de transmissão.

Partiu-se então com a proposição de um modelo simples que siga o modelo de duplo canal, como mostrado na Figura 32.

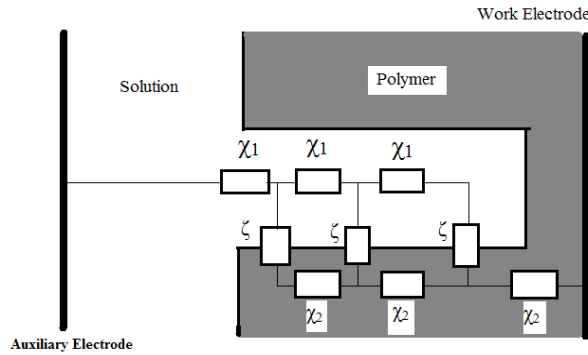


Figura 32: Modelo genérico de linha de transmissão de duplo canal.

O nome duplo canal vem pelo fato de que temos dois meios condutores, a parte da solução, representada pela símbolo χ_1 , e a parte polimérica, representada por χ_2 . O símbolo ζ representa a interface polímero/solução. Em se tratando de eletrodo poroso, de um filme condutor, um modelo de linha de transmissão simples é considerar o elemento χ_1 como sendo apenas uma resistência, que chamaremos de resistência do poro (r_{poro}), que é a resistência da solução dentro do poro, considerar o elemento χ_2 como sendo apenas um resistor também, nesse caso a resistência elétrica do polímero (r_{pol}), e na interface, considerar o elemento ζ como sendo uma resistência de transferência de carga (r_{ct}) em paralelo com a capacitância de dupla camada elétrica (q_{dl}). A Figura 33 mostra melhor o que foi discutido acima.

A equação da impedância já foi mostrada na Equação 4, página 24.

$$Z = \frac{\chi_1 \cdot \chi_2}{\chi_1 + \chi_2} \left(L + \frac{2\lambda}{\sinh(L/\lambda)} \right) + \lambda \frac{\chi_1^2 + \chi_2^2}{\chi_1 + \chi_2} \cdot \coth(L/\lambda)$$

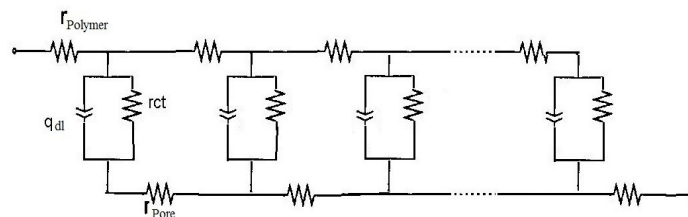


Figura 33: Modelo mais simples de um filme condutor de um eletrodo poroso.

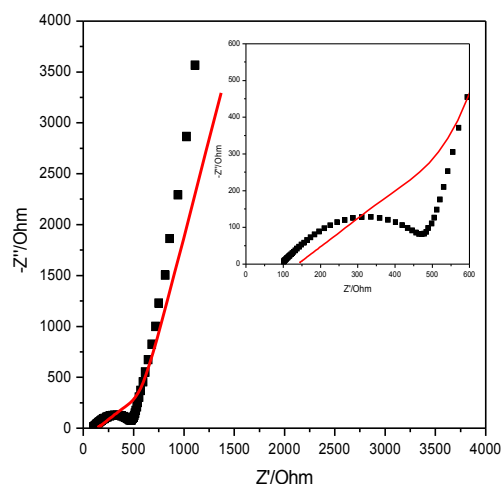


Figura 34: Ajuste realizado com o modelo mostrado na Figura 33 para o dado em 30 minutos de polarização em 0,58 V vs. SCE. (■) dado e (—) ajuste. Em detalhe um aumento da região de alta frequência.

O próximo passo foi realizar um ajuste de um dos espectros de impedância obtidos para observar quais elementos são críticos e que necessitarão de mudanças. A Figura 34 mostra um ajuste realizado para o filme já degradado a 30 minutos. Essa escolha do filme já degradado em 30 minutos ocorre pelo fato que, nesse tempo de degradação, o espectro de impedância já tem todos os processos bem definidos.

O ajuste definitivamente não descreve adequadamente os dados, o que já era esperado. Como já havíamos assumido, o modelo simples de um eletrodo poroso não deveria descrever completamente o comportamento de um filme de polímero condutor. Tanto a parte dos processos de transferência de carga quanto a capacitância de baixa frequência não ajustaram. Isso porque neste tipo de eletrodo a geometria do poro não é regular, tendo as mais variadas formas possíveis, e também outro ponto a ser considerado é que o filme polimérico não é homogêneo e com isso, o íon intercalante demora um certo tempo até encontrar um sítio ativo para de fato intercalar. O próximo passo então é considerar essas ideias no modelo de linha de transmissão.

Realizaremos então essas modificações aos poucos, para entender a evolução nos ajustes. Para levar em consideração a geometria irregular dos poros, temos que

introduzir o conceito de difusão anômala, que nada mais é que uma difusão que leva em consideração essa geometria irregular e com isso tornando o caminho do íon intercalante bem mais complexo quando se comparado a uma intercalação em um poro com uma geometria bem comportada. A difusão anômala é representada no modelo por uma capacitância em paralelo com a resistência do poro^[80,81,136], como mostrado na Figura 35.

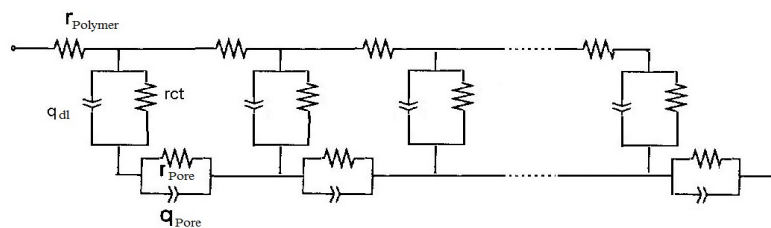


Figura 35: Modelo de um filme condutor de um eletrodo poroso levando-se em consideração a difusão anômala (q_{pore}).

O ajuste realizado com o modelo acima para o mesmo dado mostrado na Figura 34 está apresentado na Figura 36. Podemos ver que, levando em consideração a difusão anômala, o modelo ajusta melhor quando comparamos com aquele que não leva em consideração (Figura 33), principalmente a parte de baixa frequência, onde o processo de intercalação do contra-íon aparece, o que é um indício de que realmente ocorre o processo de difusão anômala no filme de polipirrol.

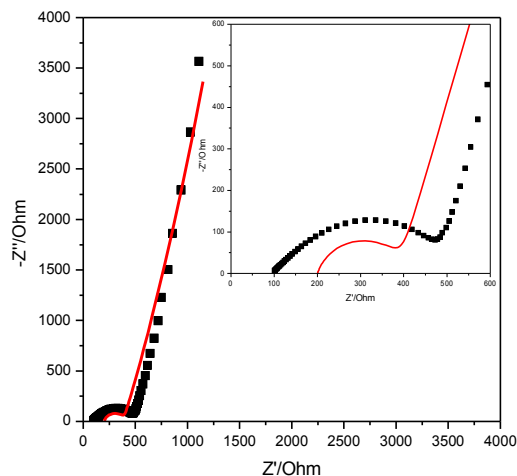


Figura 36: Ajuste realizado com o modelo mostrado na Figura 35 para o dado em 30 minutos de polarização em 0,58 V vs. SCE. (■) dado e (-) ajuste. Em detalhe um aumento da região de alta frequência.

O próximo passo então foi adicionar ao modelo que já levava em consideração a difusão anômala a ideia de não homogeneidade do filme. O resultado direto disso é que o íon não pode intercalar em qualquer ponto da cadeia polimérica, ou seja, ele tem que primeiro encontrar um sítio estável para intercalar, o que leva a um retardo no processo de intercalação. O que nos levou a chegar nessa ideia foi o fato de o ajuste da Figura 36 não se ajustar tão bem na região onde os processos faradaicos ocorrem, ou seja, na região do semi-círculo. Por isso, sabíamos que alguma descrição da interface polímero/solução, onde ocorre os processos faradaicos, estava incompleta. Esse conceito do atraso é levado em consideração no modelo colocando-se um capacitor em série com a resistência de transferência de carga^[131], como mostrado na Figura 37. O significado desse capacitor é que a corrente não é contínua na interface, ou seja, o capacitor só deixa passar corrente quando chega a um certo valor limite de carga, o que leva a um certo atraso na corrente, que é o que queremos levar em consideração aqui.

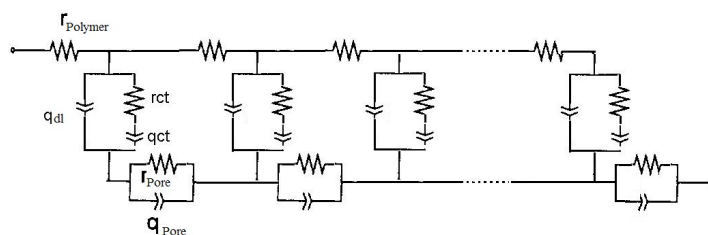


Figura 37: Modelo de um filme condutor de um eletrodo poroso levando-se em consideração a difusão anômala (q_{pore}) e o atraso na intercalação (q_{ct}).

A Figura 38 mostra o ajuste para o dado utilizando o modelo mostrado na Figura 37. O ajuste agora com a introdução de ambos os conceitos, difusão anômala e atraso na intercalação, ficou muito bom. Lembrando, este ajuste foi para o dado em 30 minutos de polarização a 0,58 V. Agora, é necessário verificá-lo para todo o intervalo, de 0 a 60 minutos, que está ilustrado na Figura 39 para os tempos de polarização de 0, 20, 40 e 60 minutos.

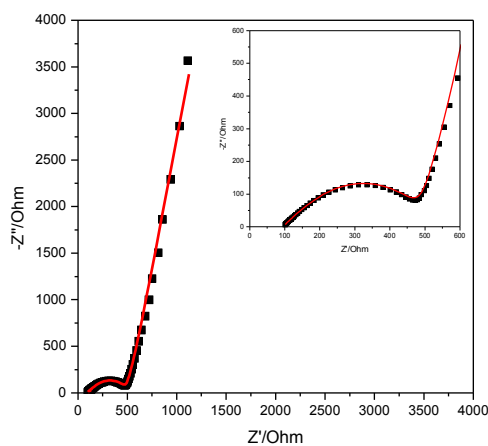


Figura 38: Ajuste realizado com o modelo mostrado na Figura 37 para o dado em 30 minutos de polarização em 0,58 V vs SCE. (■) dado e (—) ajuste. Em detalhe um aumento da região de alta frequência.

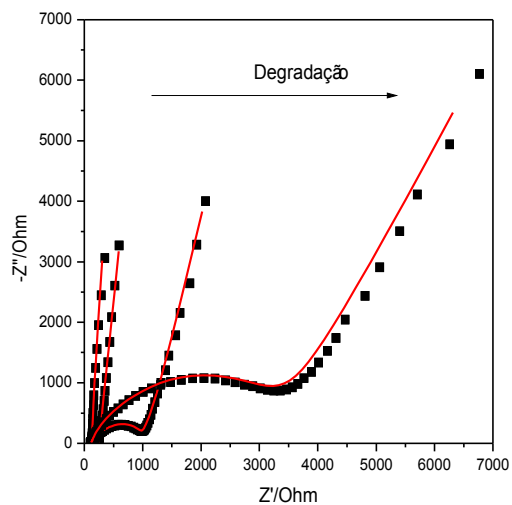


Figura 39: Ajuste realizado com o modelo mostrado na Figura 37 para o dado em 0, 20, 40 e 60 minutos de polarização em 0,58 V vs SCE. (■) dado e (—) ajuste.

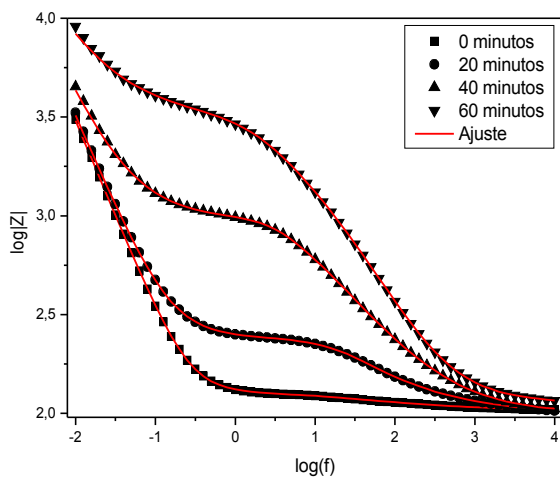


Figura 40: Diagrama de Bode para os dados e ajustes apresentados na Figura 39.

Tabela 3: Valores dos parâmetros obtidos para os dados a partir do modelo da Figura 37.

Minutos	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
r_{pol}/Ω	16,8	15,5	8,05	13,6	23	30,2	18,9	5,85	17,6	17,5	17,4	16,6	24,4
$q_{dl}/10^{-4} \text{ s } \Omega^{-1}$	5,4	3,61	5,05	2,5	1,26	1,01	0,83	0,74	0,8	2,37	0,79	0,47	0,41
n_{dl}	0,79	0,73	0,77	0,8	0,85	0,88	0,86	0,82	0,97	0,64	0,66	0,78	0,78
r_{ct}/Ω	8,19	19,9	26,5	47,8	96,5	140	265	476	475	614	1545	2145	2777
$q_{ct}/10^{-3} \text{ s } \Omega^{-1}$	4,34	4,57	4,33	4,36	4,02	3,74	3,29	2,85	2,59	2,58	1,75	1,35	1,03
n_{ct}	1	1	1	0,97	0,94	0,92	0,89	0,86	0,85	0,93	0,79	0,73	0,68
$q_{pore}/10^{-4} \text{ s } \Omega^{-1}$	8,22	19,7	0,54	1,11	2,16	2,41	2,29	1,15	0,23	0,21	0,58	0,16	0,12
n_{pore}	0,78	0,57	0,65	0,55	0,32	0,28	0,32	0,44	0,42	0,68	0,71	0,72	0,76
r_{pore}/Ω	37,5	41,8	96,1	123	220	419	574	520	1683	3746	1579	1322	1907
$R_{solution}$	102	100	99,2	95,9	81,3	72,1	80,7	93,4	84,1	94,2	97,4	101	102

Através das Figuras 39 e 40 podemos ver que realmente os ajustes ficaram muito bons, e que de fato esse modelo que leva em consideração a difusão anômala e o atraso na intercalação do contra-íon quando o polímero sofre a reação de oxidação tem que ser levados em conta.

Os valores dos parâmetros obtidos através dos ajustes são mostrados na Tabela 3.

Mas para termos certeza de que o modelo realmente reproduz o sistema físico estudado, preparamos um polímero em outras condições de contorno para verificar se existe uma coerência entre a variação dos parâmetros do modelo e o que se espera fisicamente no polímero. As variáveis mais simples que podemos estudar é a alteração da carga de crescimento ou da concentração do eletrólito, e ver se o devido elemento tem uma variação de acordo. Escolhemos então crescer um filme com as mesmas condições variando apenas a carga de crescimento, que foi escolhida de 50 mC. A Figura 41 mostra o espectro de impedância desse filme sem a ação do sobrepotencial e com o ajuste realizado com o modelo da Figura 37.

Pode-se observar que o ajuste ficou muito bom, como os apresentados para o filme crescido com uma carga de 80 mC. Agora, podemos comparar os elementos

obtidos pelos ajustes do filme de 50 mC com o do filme de 80 mC, que está na Tabela 4.

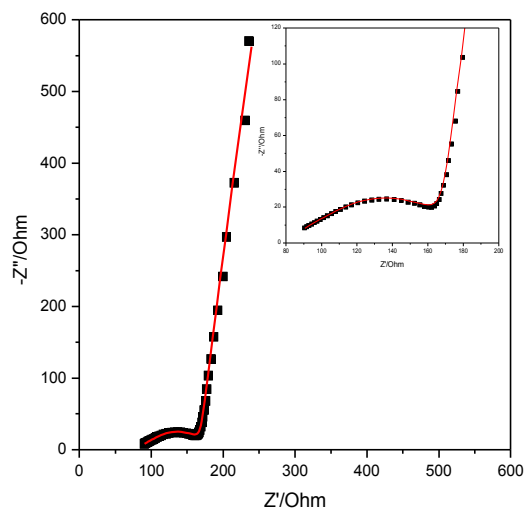


Figura 41: Ajuste realizado com o modelo mostrado na Figura 37 para o filme crescido com uma carga de 50 mC. (■) dado e (-) ajuste. Em detalhe um aumento da região de alta frequência.

Tabela 4: Valores dos elementos ajustados com o modelo da Figura 37 para os filmes de 50 e 80 mC.

Carga	50 mC	80 mC
r_{pol}/Ω	10,5	16,8
$q_{dl}/s \Omega^{-1}$	$2,09 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-4}$
n_{dl}	0,71	0,79
r_{ct}/Ω	76,2	8,19
$q_{ct}/s \Omega^{-1}$	$2,48 \times 10^{-3}$	$4,34 \times 10^{-3}$
n_{ct}	0,93	1
$q_{pore}/s \Omega^{-1}$	$9,75 \times 10^{-6}$	$8,22 \times 10^{-4}$
n_{pore}	0,82	0,78
r_{pore}	46,8	37,5
$R_{solution}$	80,1	102

Os resultados acima mostram que o modelo, nas condições estudadas, é uma boa representação física do polímero. Uma carga de 50 mC é aproximadamente 62% de uma de 80 mC, o mesmo acontecendo para o valor da resistência do polímero, 10,5 é aproximadamente 62 % de 16,8. Outros valores que sofreram alterações significativas foram a resistência de transferência de carga e o elemento da difusão anômala (q_{poro}), uma possível causa disso pode ser a espessura do filme, uma vez que para o filme de 50 mC o filme pode ainda estar na morfologia bidimensional, como descrito na seção de crescimento do filme, por isso a alteração na morfologia, com alteração do número de sítios ativos e do caminho de difusão do íon.

Uma vez validado o modelo, faremos, a seguir, uma discussão sobre o comportamento dos diferentes parâmetros obtidos.

Para uma melhor visualização, as variações dos valores mostrados na Tabela 3 serão colocadas em forma de gráficos comparativos.

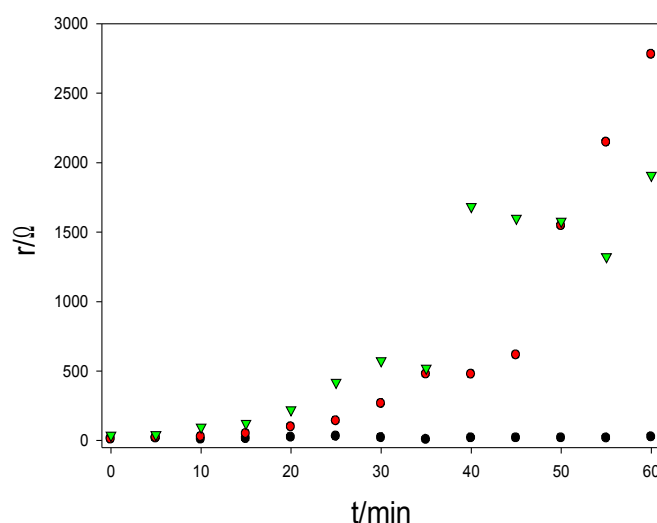


Figura 42: Variações das resistências apresentadas na Tabela 3.(●) Resistência do polímero, (●) resistência de transferência de carga e (▼) resistência do poro.

Na Figura 42 podemos ver que a resistência de transferência de carga aumenta com a degradação eletroquímica, o que está de acordo com os dados obtidos pela

voltametria cíclica, onde vimos que tanto o pico de oxidação quanto o de redução diminuíam com o processo de degradação. Este processo foi atribuído pelo fato de que a intercalação deveria estar sendo dificultada a medida que o eletrodo foi condicionado em 0,58 V. Uma comprovação experimental independente para mostrar que realmente o processo de intercalação está sendo dificultado com a degradação eletroquímica são medidas de microbalança de cristal de quartzo, uma vez que a intercalação dos íons é a principal responsável pela variação de massa no filme polimérico. A Figura 43 mostra os dados da variação de massa em função do tempo de degradação do filme polimérico.

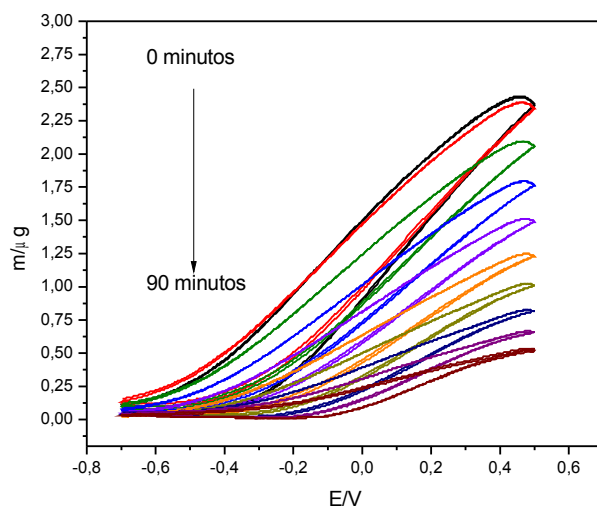


Figura 43: Variação nas curvas de microbalança de cristal de quartzo em função do condicionamento do eletrodo em 0,58 V vs SCE. As medidas foram realizadas a cada 10 minutos em um tempo total de 90 minutos.

Como podemos ver, a medida que o processo de degradação ocorre a variação de massa registrada pela microbalança diminui, indicando que realmente a intercalação dos íons está sendo impedida com a degradação.

O mesmo aumento acontece para a resistência do poro, o que indica que a área do poro está diminuindo com o processo, uma vez que resistência e área são

inversamente proporcionais, o que também está de acordo com as micrografias, onde vimos que há uma considerável variação da área do filme polimérico depositado com o processo de degradação, indicando também que alguma mudança na interface polímero/solução ocorreu.

Por outro lado, a resposta mais intrigante é justamente a não variação da resistência elétrica do polímero condutor. Isto porque, com a degradação do filme polimérico, esperávamos, fundamentado na literatura^[53,74,137], o aumento da resistência elétrica do polímero, o que não aconteceu.

Na literatura sobre degradação polimérica frente a temperatura e ao envelhecimento, ambos os fatores levam à perda da condutividade do filme polimérico. O decréscimo na condutividade devido a ação da temperatura ocorreu devido a uma não-uniformidade nos grãos além da existência de uma barreira isolante entre eles que tinha um papel importante quando o filme era condicionado em certas temperaturas. Já o decréscimo na condutividade devido ao envelhecimento ocorreu pela desprotonação do filme polimérico, como reportaram Dalas *et al.*^[73,75].

Isso demonstra que a morfologia do filme é muito importante para as propriedades do mesmo, como vimos também pelos dados de microscopia e pelos ajustes realizados nos dados de impedância. Cortázar *et al.* também chegaram a conclusão de que a morfologia do polímero condutor é de fundamental importância para a condutividade elétrica do mesmo, e que modificações na morfologia levam a importantes modificações na condutividade, uma vez que os autores estudaram blendas de polipirrol com diferentes morfologias^[138].

Outro motivo para a perda da condutividade é a oxidação da cadeia polimérica com concomitante quebra da conjugação, como estudaram George *et al.*, que encontraram o decréscimo da condutividade com o aumento no espectro de infravermelho da banda de C=O com o tempo de exposição do filme polimérico ao ar^[139]. Tran *et al.* também chegaram à conclusão de que a quebra da conjugação pela formação do grupo carbonila é responsável pela queda na condutividade do filme

polimérico, os autores estudaram a aplicação de um sobrepotencial ao filme de polipirrol e chegaram à conclusão de que o radical hidroxila, formado durante a oxidação do solvente, é o responsável por reagir com o anel pirrólico para formar o grupo carbonila^[67]. O mesmo foi proposto por Mostany *et al.* que ainda encontram diferentes grupos funcionais (C-OH, C=O, bem como a formação de CO₂) isso, dependendo do sobrepotencial aplicado^[64].

Como neste caso, também aplicamos um sobrepotencial para promover a degradação do filme. Porém, não observamos variação na resistência elétrica do filme polimérico. Isso nos mostra que a degradação de filmes de polímeros condutores não é tão simples, e que de acordo com Ruiz *et al.* há diferentes degradações com diferentes efeitos nas propriedades do filme polimérico^[68].

Resultados similares aos nossos foram obtidos por Scharifker *et al.*^[23,64,65], onde os autores também realizaram a aplicação de um sobrepotencial para promover a degradação do filme de polipirrol analisando por espectroscopia de impedância eletroquímica. Eles chegaram à conclusão de que com a aplicação do sobrepotencial uma degradação irreversível das propriedades eletroativas do material ocorria, isso porque a difusão das espécies iônicas na solução e a eletrônica no filme eram afetadas. Porém, a maneira como os autores interpretaram os dados de impedância foi diferente, uma vez que eles interpretaram através de circuitos equivalentes. Desta forma, os autores concluíram que o processo de difusão estava sendo dificultado, mas não conseguiram observar especificamente se era de íons ou elétrons, isso porque o modelo utilizado não podia separar cada contribuição. Já no caso desta tese, como foi utilizado o modelo de linha de transmissão, que é bem mais recomendado para filmes poliméricos do que o circuito equivalente, chegamos a esse resultado de que o transporte, e futura intercalação dos ânions, é que é afetada com as condições utilizadas aqui, e não o transporte eletrônico no filme.

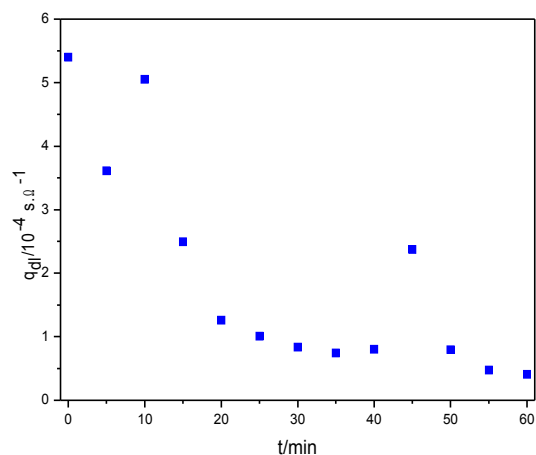


Figura 44: Variação do CPE da dupla camada elétrica com a degradação eletroquímica.

A Figura 44 mostra a variação do elemento de fase constante (CPE) da dupla camada elétrica com o processo de degradação, e como podemos ver, encontramos mais uma evidência de que a morfologia do filme está mudando, isso devido ao decréscimo do valor do CPE, já que CPE é diretamente proporcional à área eletroativa. Isso também está de acordo com a ideia de que o processo de intercalação está sendo dificultado com a degradação, já que com a diminuição da área eletroativa, menor a quantidade de sítios de intercalação.

Já os elementos de fase constante do poro (q_{poro}) e da transferência de carga (q_{ct}) não podem ser analisados separadamente, isso porque como eles são elementos que influenciam a resistência do poro e de transferência de carga, respectivamente. Desta forma, temos que analisá-los juntos, ou seja, elementos de poro com elementos de poro e elementos de transferência de carga com elementos de transferência de carga. Tal análise pode ser feita através da análise da constante de tempo (τ) de cada processo, que é calculada pelo produto do elemento de fase constante com a resistência de cada processo (r_q). Os gráficos estão apresentados na Figura 45.

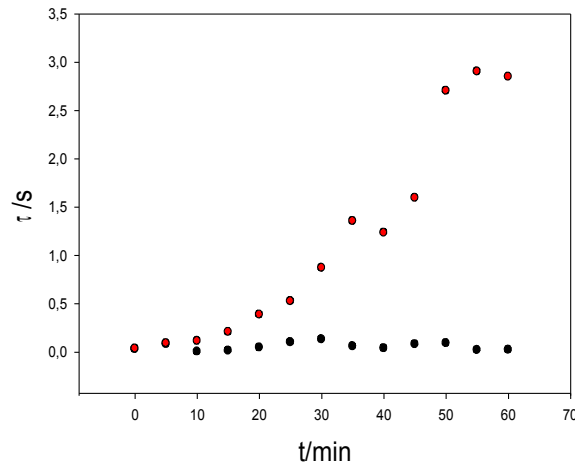


Figura 45: Variação das constantes de tempo da transferência de carga e da difusão anômala com a degradação. (●) Difusão anômala e (●) transferência de carga.

Podemos ver claramente agora que a difusão dos íons durante o processo de degradação não foi afetada, uma vez que a constante de tempo para esse processo não foi alterada. Isso pode ser explicado em termos da concentração do eletrólito dentro do filme, uma vez que a concentração não varia com o processo de degradação, a difusão dos íons não tem porque variar.

Portanto, pode-se concluir que o que varia é a morfologia e a área eletroativa, como já havíamos visto para a análise do elemento de fase constante da dupla camada que a área eletroativa diminuía, e com isso, a intercalação do íon era dificultada. A variação da constante de tempo do processo de transferência de carga indica um aumento no tempo necessário para este processo ocorrer.

Com esses resultados, as micrografias, a não variação da resistência elétrica do polímero e a variação na constante de tempo do processo de transferência de carga, fica claro que a degradação eletroquímica do filme polimérico está ocorrendo pela mudança na morfologia com concomitante desfavorecimento do processo de intercalação dos íons na matriz polimérica. Tal processo degradativo é complexo, com diferentes mecanismos associados, isso porque o polímero pode ser degradado por diferentes formas, como por exemplo, pela variação da temperatura, pela

exposição ao ar e pela aplicação de um sobrepotencial. Mesmo assim, pela aplicação de um sobrepotencial em diferentes valores, poderíamos ter a formação de grupos carboxílicos com a concomitante quebra da conjugação, com a diminuição da condutividade elétrica polimérica e, por outro lado, pela aplicação de um “leve” sobrepotencial, onde pode ocorrer uma mudança morfológica mas, que mantenha intacta a condutividade elétrica do polímero.

4.2.4 Modelagem da transição isolante/condutor

Como o modelo estudado explicou muito bem a degradação eletroquímica do filme de polipirrol, nos perguntamos se ele era bom apenas para modelar a degradação ou se ele também ajustaria outra propriedade do filme de polipirrol. Com isso, decidimos estudar a sua capacidade de ajustar a transição isolante/condutor do filme, através de medidas de impedância realizadas em potenciais diferentes.

As medidas foram realizadas para um filme crescido com as mesmas características do estudado na degradação, ou seja, o filme foi crescido potenciostaticamente (0,75 V), até uma carga de 80 mC em uma solução de 0,1 M de LiClO_4 , com uma concentração de monômero de 0,1 M.

Os espectros de impedância eletroquímica foram realizados em vários potenciais com o intuito de verificar a transição isolante/condutor do filme polimérico. Antes de cada medida de impedância eletroquímica, o eletrodo era condicionado no potencial de interesse por 15 minutos para que a medida fosse realizada em estado estacionário. A Figura 46 ilustra as medidas de impedância eletroquímica realizadas em diversos potenciais.

Como podemos observar, a medida que se condiciona o eletrodo em potenciais mais positivos, a principal mudança é a diminuição do semi-círculo de alta/média frequência. Como já foi discutido anteriormente, esta região de frequências está

relacionada com os processos faradaicos de transferência de carga.

Desta forma, com o aumento do potencial, os processos faradaicos são facilitados. Em outras palavras, os processos faradaicos são facilitados em potenciais mais positivos uma vez que o filme passa do estado isolante para o condutor.

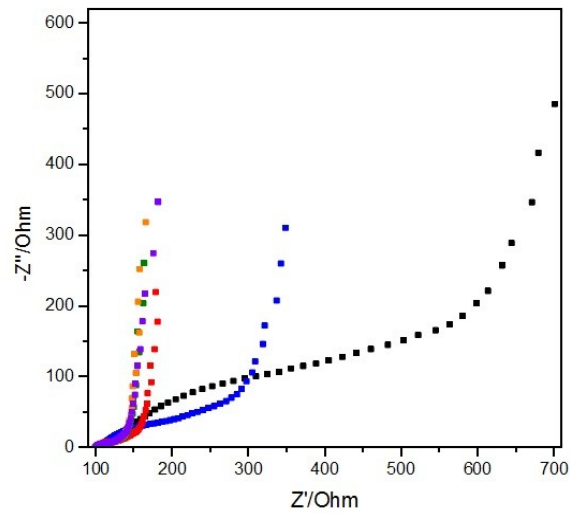


Figura 46: Espectros de impedância obtidos do filme de polipirrol em diferentes potenciais (*vs.* SCE). (■) -0,4 V, (■) -0,3 V, (■) -0,1 V, (■) 0,1 V, (■) 0,3 V e (■) 0,5 V.

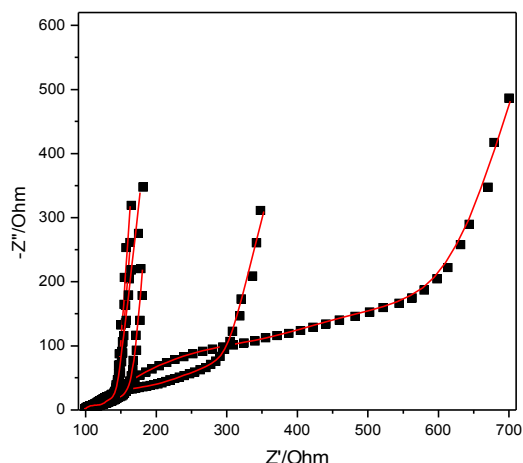


Figura 47: Ajuste realizado com o modelo mostrado na Figura 37 para o filme de polipirrol em diferentes potenciais. (■) dado e (—) ajuste.

A Figura 47 mostra os ajustes realizados com o modelo apresentado na Figura 37 para os dados da Figura 46. Podemos ver que os ajustes ficaram bons para os potenciais apresentados (-0,4 a 0,5 V vs. SCE).

A Tabela 5 mostra os valores dos elementos obtidos pelos ajustes.

Tabela 5: Valores dos parâmetros obtidos para os dados a partir do modelo da Figura 37.

Potencial	-0,4 V	-0,3 V	-0,1 V	0,1 V	0,3 V	0,5 V
r_{pol}/Ω	507	170	39,1	30,8	31,1	34,8
$q_{dl}/s \Omega^{-1}$	$5,25 \times 10^{-3}$	$11,7 \times 10^{-3}$	$31,1 \times 10^{-3}$	$29,6 \times 10^{-3}$	$19,7 \times 10^{-3}$	$13,1 \times 10^{-3}$
n_{dl}	0,8	0,74	0,96	1	1	1
r_{ct}/Ω	302	163	30,8	27,4	29,1	27,7
$q_{ct}/s \Omega^{-1}$	$16,9 \times 10^{-3}$	$24,2 \times 10^{-3}$	$33,6 \times 10^{-3}$	$26,8 \times 10^{-3}$	$26,1 \times 10^{-3}$	$26,9 \times 10^{-3}$
n_{ct}	0,86	0,97	0,95	0,93	0,94	0,91
$q_{poro}/s \Omega^{-1}$	$9,82 \times 10^{-4}$	$1,45 \times 10^{-3}$	$1,27 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$
n_{poro}	0,61	0,57	0,61	0,64	0,63	0,62
r_{poro}	499	256	133	93,2	76,4	61,2
$R_{solução}$	110	102	100	99,3	99,1	98,2

Para analisar esses valores dos parâmetros, vamos fazer do mesmo modo que foi feito para a tabela com os parâmetros da degradação, em forma de gráficos. A Figura 48 mostra os valores das resistências em função do potencial aplicado.

De acordo com o gráfico, todas as resistências decaem com o aumento do potencial, porém com um decréscimo muito acentuado na região de potencial de -0,4 a -0,1 V, que é onde justamente começa o processo de oxidação do filme polimérico (voltametria cíclica, Figura 18 na página 50). Então, a transição isolante/condutor ocorre desde o início do processo de oxidação (-0,4 V), com o polímero apresentando suas características semi-condutores antes do pico, aproximadamente em 0,0 V. O decréscimo da resistência do polímero ocorre justamente pela transição isolante/condutor, onde o filme, após o potencial aplicado de -0,1 V, já está oxidado e em seu estado condutor.

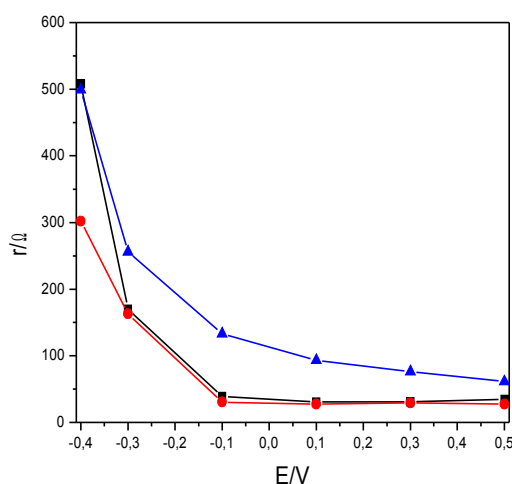


Figura 48: Valores das resistências em função do potencial aplicado de acordo com a Tabela 5. (-■-) resistência do polímero, (-●-) resistência de transferência de carga e (-▲-) resistência do poro.

A resistência de transferência de carga também segue a mesma tendência da resistência do polímero, sendo uma quase que dependente da outra, isso porque, a medida que o filme polimérico passa do seu estado isolante para seu estado condutor,

a transferência de carga na interface polímero/solução tem que ser facilitada, com isso, o decréscimo no valor da resistência de transferência de carga. Já a resistência do poro também tem um decréscimo com o aumento do potencial, isso porque, como é bem sabido que há uma variação de volume quando o polímero passa do seu estado reduzido para o estado oxidado, a área do poro tem que variar também, e como resistência é inversamente proporcional a área, vemos que a área do poro aumenta com o aumento do potencial, uma vez que a resistência do poro diminui com o aumento do potencial.

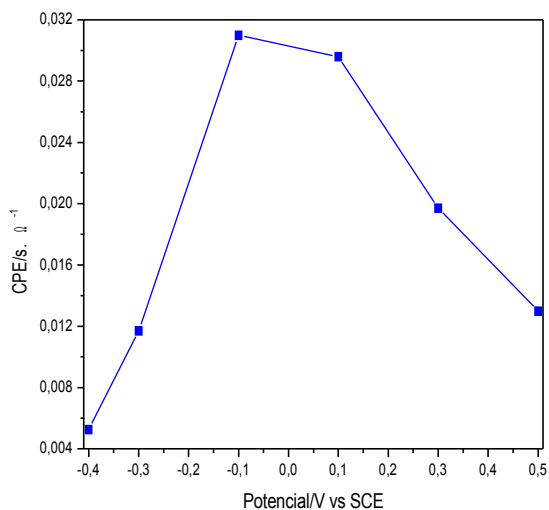


Figura 49: Variação do CPE da dupla camada com o potencial aplicado.

Figura 49 mostra a variação do elemento de fase constante que representa a dupla camada elétrica com o potencial aplicado, onde podemos ver que há um aumento do valor do CPE até o pico de oxidação do filme e que, após o pico de oxidação, há um decréscimo no valor. Isso poderia estar relacionado a mudanças na capacitância da dupla camada, que está representada aqui pelo CPE de dupla camada, e que tem uma relação com o número de portadores de carga no polímero. Este número de portadores aumenta quando o processo de oxidação começa a ocorrer (-0,4

V), e isto poderia explicar o aumento no valor do CPE. Mas este aumento ocorre até o pico de oxidação, que é onde justamente o número de portadores torna-se constante, com isso, a mobilidade desses portadores diminui, porque muito dos buracos gerados pelos portadores de carga ainda continuam sendo preenchidos, diminuindo assim o valor do CPE^[45,140], uma vez que a intercalação do contra-íon ocorre em toda a janela de potencial.

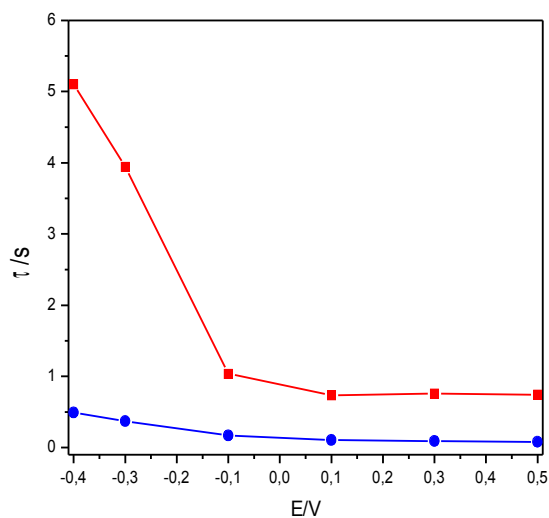


Figura 50: Variação das constantes de tempo com o potencial aplicado. (-■-) transferência de carga e (-●-) difusão anômala.

A Figura 50 mostra a variação das constantes de tempo de transferência de carga e da difusão anômala com o potencial aplicado. Podemos ver que a variação significativa está relacionada com o processo de transferência de carga, sendo que a da difusão anômala permanece quase que constante. Isso poderia ser explicado porque, a medida que o polímero atinge seu estado oxidado, portanto torna-se condutor, a transferência de carga na interface polímero/solução é facilitada, como vimos para a resistência de transferência de carga. Então, fica evidente que a constante de tempo de transferência de carga tem que diminuir com o potencial aplicado a medida que a resistência de transferência de carga também diminua, ou

seja, a intercalação do íon na matriz polimérica tem sua frequência aumentada. Já a constante de tempo relacionada a difusão anômala tem seu valor quase que constante em função do potencial aplicado pelo mesmo motivo que ele se manteve constante no processo de degradação eletroquímica, ou seja, pelo fato da concentração do eletrólito se manter constante dentro dos poros do filme polimérico.

Portanto, com os ajustes realizados até aqui dos dados de impedância eletroquímica utilizando linha de transmissão, podemos ver que o modelo é satisfatoriamente bom, uma vez que este ajustou tanto os dados da degradação eletroquímica, quanto a transição isolante/condutor dos filmes de polipirrol, ajudando a explicar fenômenos que ocorrem na cadeia polimérica, na interface polímero/solução, bem como o transporte de carga nos poros durante os processos citados acima.

4.3 Estudo magnético de pastilhas de polipirrol

4.3.1 Efeito da temperatura e da razão monômero/oxidante na síntese

Com o objetivo de analisar as propriedades magnéticas do polipirrol, realizou-se medidas de magnetização como função do campo magnético aplicado e da temperatura. As amostras de polipirrol foram conformadas na forma de pastilhas, prensadas isostaticamente em um pastilhador de silicone, para evitar eventuais contaminações com partículas de metais (ou mesmo óxido) que tenham sinal magnético, de tal forma que possa demonstrar que as propriedades magnéticas observadas são intrínsecas do polímero.

As amostras de polipirrol foram obtidas quimicamente na forma de pó, no seu estado oxidado, através da oxidação química do pirrol com persulfato de amônio em solução de ácido clorídrico com uma concentração de 0,1 M. A concentração do monômero na solução foi também de 0,1 M. Durante a síntese, a razão monômero/oxidante e a temperatura foram modificadas a fim de verificar a influência destas nas propriedades magnéticas do polipirrol. A Tabela 6 mostra os valores usados da razão monômero/oxidante (em mol) e temperatura utilizada na síntese. Após a síntese, o polímero era lavado com uma solução de HCl de 0,1 M até ser obtida uma solução límpida, tendo como finalidade remover oligômeros solúveis. A partir daí, o pó era levado a estufa e seco a 50 °C por 24 horas. A pressão utilizada para o pastilhamento das amostras foi de 570 bar durante 3 minutos.

Tabela 6: Valores utilizados para a síntese das pastilhas de polipirrol

Nível	(-)	(+)
Monômero/Oxidante	1/1	1/4
Temperatura	5 °C	25 °C

Tabela 7: Valores das massas utilizadas para cada amostra na confecção das pastilhas

Amostra	Massa/mg
25 °C e 1/1	13,0
25 °C e 1/4	37,9
5 °C e 1/1	14,0
5 °C e 1/4	30,4

Na Tabela 7 estão mostradas as massas utilizadas de cada amostra para a confecção das pastilhas a serem estudadas magneticamente.

A Figura 51 mostra as curvas de magnetização como função do campo magnético ($M \times H$) a 300 K para os polímeros sintetizados de acordo com a Tabela 6. As amostras medidas tinham tipicamente massa na ordem de miligramas, como visto na Tabela 7. A contribuição diamagnética, associada a regiões do polímero que não têm interação magnética, foi subtraída a fim de se observar os valores de magnetização de saturação, campo coercivo e magnetização remanente. Como podemos observar, a amostra que apresentou a maior magnetização de saturação (M_S) foi aquela sintetizada em 25 °C com uma razão monômero/oxidante de 1/4. Observa-se que ao modificar a temperatura de síntese e a razão monômero/oxidante, M_S diminuiu. Em particular, a amostra com menor M_S foi a feita com menor temperatura e maior razão monômero/oxidante.

Na Figura 52 observamos detalhes da curva $M \times H$ na qual é possível identificar o campo coercivo (H_C) e magnetização remanente (M_R) das amostras. Apesar do polímero sintetizado em 25 °C e com uma razão monômero/oxidante de 1/4 ter apresentado a maior magnetização de saturação, o polímero sintetizado em 25 °C com uma razão monômero/oxidante de 1/1 apresentou valores de magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C) semelhantes, como podemos ver na Figura 52 e na Tabela 8. Outro ponto importante a ser ressaltado é que a amostra sintetizada em 5 °C e com uma razão monômero/oxidante de 1/1 apresentou os menores valores de magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C).

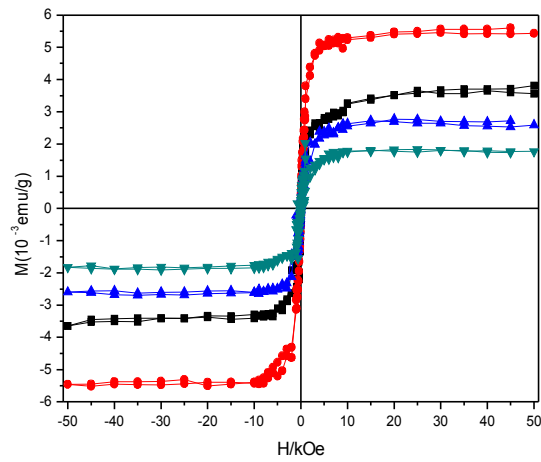


Figura 51: Gráfico de $M \times H$ em 300 K sem a parte diamagnética para os polímeros sintetizados de acordo com a tabela 6: (●) 25 °C e 1/4, (■) 25 °C e 1/1, (▼) 5 °C e 1/1 e (▲) 5 °C e 1/4.

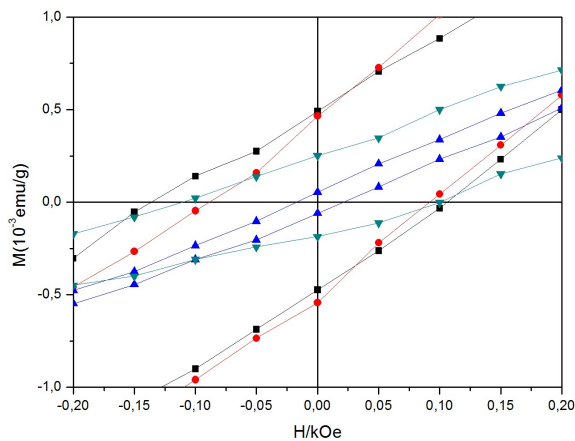


Figura 52: Aumento da parte central do gráfico da Figura 51 (●) 25 °C e 1/4, (■) 25 °C e 1/1, (▼) 5 °C e 1/1 e (▲) 5 °C e 1/4.

A Tabela 8 apresenta os valores de magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C) das amostras.

Tabela 8: Valores de magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C) das amostras sintetizadas de acordo com a Tabela 6 para a medida de $M \times H$ realizada em 300 K.

Amostra	$M_S/\text{emu g}^{-1}$	$M_R/\text{emu g}^{-1}$	H_C/Oe
25 °C e 1/1	$3,59 \times 10^{-3}$	$0,47 \times 10^{-3}$	134
25 °C e 1/4	$5,49 \times 10^{-3}$	$0,46 \times 10^{-3}$	87
5 °C e 1/1	$1,79 \times 10^{-3}$	$0,27 \times 10^{-3}$	107
5 °C e 1/4	$2,66 \times 10^{-3}$	$0,049 \times 10^{-3}$	27

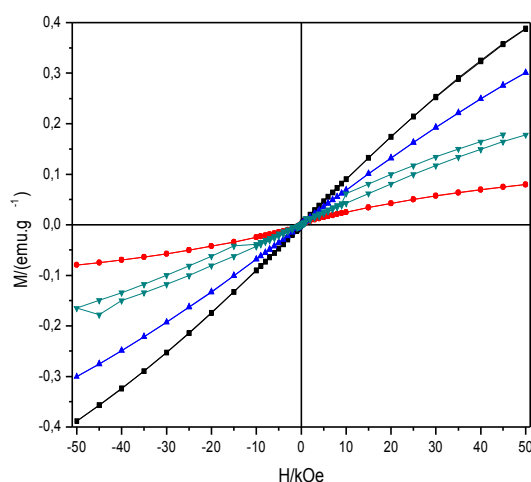


Figura 53: Gráfico de $M \times H$ em 5 K para os polímeros sintetizados de acordo com a Tabela 6: (●) 25 °C e 1/4, (■) 25 °C e 1/1, (▼) 5 °C e 1/1 e (▲) 5 °C e 1/4.

As Figuras 53 e 54 mostram o gráfico de $M \times H$ realizado em 5 K das mesmas pastilhas. Como podemos observar, uma grande mudança ocorreu com a amostra sintetizada em 25 °C e com uma razão de 1/4, que na curva realizada em 300 K é a que tem maior valor de magnetização de saturação e que em 5 K é a que tem o menor valor. Isso implica que essa amostra possui o menor número de momentos magnéticos não interagentes. Já a amostra sintetizada em 25 °C e com uma razão de 1/1 foi a que apresentou o segundo maior valor de magnetização de saturação a alta temperatura, e o maior valor de magnetização de saturação a baixa temperatura, o que significa que essa amostra possui o maior valor de momentos magnéticos não

interagentes.

Os valores de magnetização de saturação (M_S) e campo coercivo (H_C) para os dados obtidos em 5 K estão mostrados na Tabela 9.

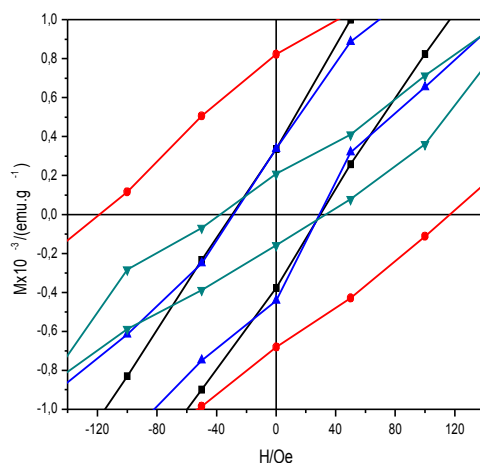


Figura 54: Aumento da parte central da Figura 53. (●) 25 °C e 1/4, (■) 25 °C e 1/1, (▼) 5 °C e 1/1 e (▲) 5 °C e 1/4.

Tabela 9: Valores de magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C) das amostras sintetizadas de acordo com a Tabela 6 para a medida de $M \times H$ realizada em 5 K.

Amostra	$M_R/x \cdot 10^{-4} \text{ emu g}^{-1}$	H_C/Oe
25 °C e 1/1	3,28	28
25 °C e 1/4	8,13	119
5 °C e 1/1	2,07	40
5 °C e 1/4	3,39	30

Considerando o comportamento paramagnético, nós podemos observar na Figura 53 que o campo magnético não foi suficiente para atingir o estado de saturação das amostras em baixa temperatura. A contribuição paramagnética pode ser então quantificada a partir da função de Brillouin dada por:

$$M = NgJ \mu_B B_J(x) \quad (6)$$

onde N é o número de momentos, g é o fator de Landé, J é o momento angular total, μ_B é o magnéton de Bohr, $x = gJ\mu_B H/k_B T$, onde H é o campo magnética, k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta. A função $B_J(x)$ é a função de Brillouin que é dada por:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cotgh}\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \operatorname{cotgh}\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (7)$$

No caso especial onde $g = 2$ e $J = 1/2$, a magnetização pode ser simplificada para:

$$M_H = M_0 \cdot \tanh(x) \quad (8)$$

onde $M_0 = N \cdot \mu_B$.

Os ajustes foram realizados na região acima de 5 kOe, uma vez que nesse campo a maior contribuição é a paramagnética e a contribuição ferromagnética já se encontra saturada. Com isso, o termo da contribuição ferromagnética tem que ser levado em consideração, resultando então na equação final:

$$M_H = M_1 + M_0 \cdot \tanh(x) \quad (9)$$

onde M_1 é a contribuição ferromagnética.

A Tabela 10 mostra os valores de magnetização de saturação ferromagnética (M_1), saturação paramagnética (M_0) e o número de spins que contribuem para as

diferentes fases magnéticas. Esse número de spins é obtido dividindo-se o valor da magnetização pelo magnéton de Bohr ($9,27 \times 10^{-21}$ erg.G⁻¹).

Tabela 10: Valores de magnetização de saturação ferromagnética (M_1), saturação paramagnética (M_0) e o número de spins que contribuem para as diferentes fases magnéticas (N).

Amostra	$M_0/\text{emu.g}^{-1}$	$N_0/\text{spin.g}^{-1}$	$M_1/\text{emu.g}^{-1}$	$N_1/\text{spin.g}^{-1}$
25 °C e 1/1	0,67	$7,2 \times 10^{19}$	0,0026	$2,8 \times 10^{17}$
25 °C e 1/4	0,096	$1,0 \times 10^{19}$	0,0055	$5,9 \times 10^{17}$
5 °C e 1/1	0,29	$3,1 \times 10^{19}$	0,0018	$1,9 \times 10^{17}$
5 °C e 1/4	0,59	$6,4 \times 10^{19}$	0,0029	$3,1 \times 10^{17}$

A curva de termoremanência para as amostras de polipirrol preparadas em diferentes temperaturas e razão monômero oxidante está na Figura 55. A amostra foi resfriada da temperatura ambiente até 5 K sem a aplicação de campo magnético. Em 5 K um campo magnético de 50 kOe foi aplicado por 10 minutos e então removido. Daí então mediu-se a magnetização remanente da amostra com o aumento da temperatura, a uma taxa de 2 K/min, até 300 K. Pode-se observar que, quando a temperatura é próxima de 5 K, tem-se a maior contribuição ferromagnética, mas à medida que a temperatura aumenta, a magnetização diminui devido à agitação térmica dos momentos. Os valores de magnetizações estão de acordo com aqueles mostrados com a curva de $M \times H$ em 300 K, onde a amostra sintetizada em 25 °C com uma razão monômero/oxidante de 1/4 apresentou uma maior contribuição do comportamento ferromagnético, seguido da amostra sintetizada em 25 °C com uma razão de 1/1, apresentando magnetização espontânea em toda a faixa de temperatura

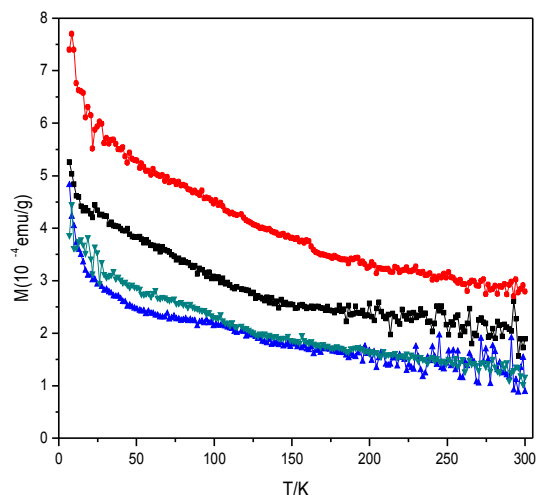


Figura 55: Curvas de termoremanência para os polímeros sintetizados de acordo com a tabela 6: (●) 25 °C e 1/4, (■) 25 °C e 1/1, (▼) 5 °C e 1/1 e (▲) 5 °C e 1/4.

Essas medidas feitas até aqui em diferentes temperaturas e razões monômero/oxidante teve o objetivo de se identificar quais seriam as variáveis de síntese adotadas neste estudo. Podemos ver que na curva de histerese realizada em 300 K, o maior valor de magnetização de saturação foi para a amostra sintetizada em 25 °C com a razão monômero oxidante de 1/4, o mesmo acontecendo para a curva de termoremanência. Porém, como vimos, a partir da curva de $M \times H$ realizada em 5 K para as mesmas amostras, vimos que o menor valor de magnetização foi o da amostras 25 °C com a razão monômero oxidante de 1/4. Isso ocorre porque nessa amostra existem os maiores números de momentos magnéticos que contribuem para o comportamento ferromagnético, como observado através do valor da M_S para a curva de $M \times H$ realizada em 300 K, e o menor valor de momentos magnéticos que contribuem para o comportamento paramagnético, como observado para o valor de M_0 para a curva de $M \times H$ realizada em 5 K. No entanto, essa amostra apresentou uma dificuldade elevada na filtragem. Com isso, os parâmetros de síntese escolhidos foram os de temperatura em 25 °C com uma razão monômero/oxidante de 1/1.

Escolhida a condição de síntese mais interessante, todas as amostras foram

sintetizadas em uma solução de HCl de concentração 0,1 M, com uma concentração de monômero e de persulfato de amônio de 0,1M, a temperatura de 25 °C. Para tentar minimizar os efeitos do envelhecimento, todo o processo entre sintetizar a amostra e realizar as medidas magnéticas foi padronizado, ou seja, a amostra era sintetizada, seca por 24 h na estufa, prensada e então as medidas magnéticas eram feitas, de certa maneira que todo esse processo, até a realização das medidas magnéticas, durava 2 dias.

Uma vez definido as variáveis de síntese, foram realizadas medidas de “zero field cooled (ZFC) e field cooled (FC)” para a amostra sintetizada em 25 °C com uma razão monômero/oxidante de 1/1. Este tipo de medida ocorre resfriando-se a amostra sem a aplicação de campo magnético. Uma vez estabilizada a temperatura, um campo magnético é aplicado e o momento magnético é medido em função da temperatura (ZFC). A curva field cooled (FC) é medida resfriando-se a amostra com campo aplicado. Este tipo de medida serve para determinar se existe irreversibilidade no processo, e estão apresentadas nas Figuras 56 e 57.

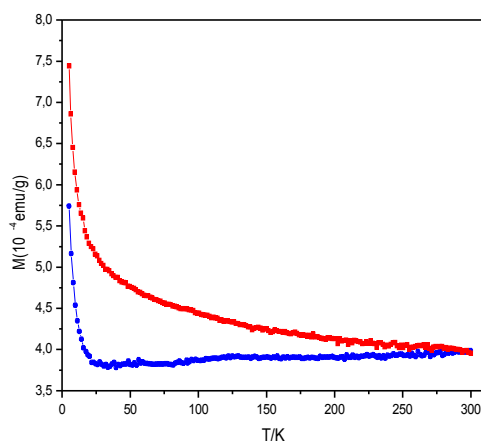


Figura 56: Curvas de zero field cooled (ZFC) (●) e field cooled (FC) (■) para a amostra sintetizada em 25 °C com uma razão monômero/oxidante de 1/1. Campo de 100 Oe.

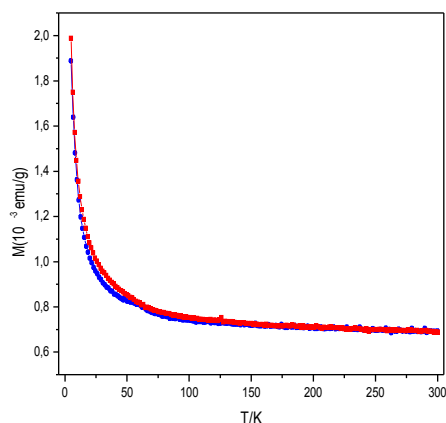


Figura 57: Curvas de zero field cooled (ZFC) (●) e field cooled (FC) (■) para a amostra sintetizada em 25 °C com uma razão monômero/oxidante de 1/1. Campo de 1000 Oe.

Na Figura 56 pode ser observado um aumento na magnetização com a temperatura para a medida de ZFC em baixo campo (100 Oe). Para as curvas de FC em baixo campo e ZFC e FC em alto campo (1000 Oe), Figura 57, a magnetização diminui com a temperatura. Desta forma, o aumento da magnetização e a irreversibilidade observada nos gráficos da Figura 56 é uma evidência de um ferromagneto não saturado. Essa irreversibilidade não pode ser observada nos gráficos da Figura 57 porque o campo utilizado para este procedimento é suficiente para saturar a amostra.

Uma outra evidência da presença do comportamento ferromagnético das amostras pode ser observada através do ajuste da suscetibilidade magnética em função da temperatura, que está mostrada na Figura 58.

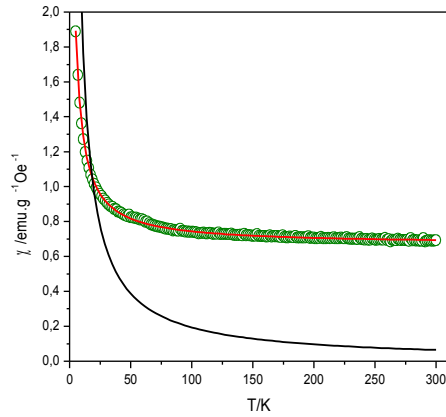


Figura 58: Suscetibilidade magnética em função da temperatura para um campo magnético aplicado de 1 kOe. (○) medida, (-) ajuste realizado com a função de Curie e (-) ajuste realizado com a função do tipo Curie – Weiss.

Observa-se no gráfico da suscetibilidade em função da temperatura apresentado na Figura 58, o ajuste realizado com a lei de Curie (Equação 10) não ficou bom.

$$\chi_{(T)} = \frac{C}{T} \quad (10)$$

Para realizar o ajuste, levou-se em consideração a lei de Curie – Weiss com um termo adicional que representa uma contribuição ferromagnética da amostra (Equação 11):

$$\chi_{(T)} = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \quad (11)$$

onde o primeiro termo (χ_0) representa a contribuição ferromagnética, e o segundo termo representa a lei de Curie – Weiss, onde C é a constante de Curie e θ a temperatura de Curie. Os valores obtidos através do ajuste estão mostrados na Tabela 11.

Tabela 11: Valores obtidos através do ajuste do gráfico da Figura 58 com a lei do tipo de Curie – Weiss.

Parâmetro	$\chi_0/\text{emu.g}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$	$C/\text{emu.g}^{-1}.\text{K}$	θ/K
Valor	$6,7 \times 10^{-7}$	$7,6 \times 10^{-6}$	-1,2

A temperatura de Curie-Weiss negativa indica que em média a interação dominante entre os portadores é antiferromagnética.

4.3.2 Redução com ácido ascórbico

Em outros trabalhos desenvolvidos em nosso grupo, uma preocupação em comum foi verificar qual era o efeito da redução eletroquímica do polímero condutor nas propriedades magnéticas. Correa^[94] e De Paula^[95], estudando poli(3-metil-tiofeno) e poli(3-hexil-tiofeno), respectivamente, encontraram que amostras reduzidas apresentaram uma maior quantidade de momentos magnéticos, decorrente da redução parcial dos bipolarons a polarons, que é responsável pelo momento magnético nos polímeros. Porém, nesses trabalhos anteriores, os polímeros foram sintetizados eletroquimicamente, tornando-se assim muito simples a redução do mesmo.

Nesta tese, como o polímero foi sintetizado quimicamente, a redução ocorreu pela reação do polímero condutor com um agente redutor, que neste caso foi utilizado o ácido ascórbico. O procedimento realizado foi o seguinte, após o polímero ter sido sintetizado e seco, uma suspensão era preparada de 0,1 M de polipirrol em 0,1 M de HCl. Esta suspensão era levada ao ultra som e deixada por 15 minutos, e após o ácido ascórbico era adicionado de maneira que atingisse a concentração de 0,05 M. A reação ocorria por alguns minutos, sendo filtrada com uma solução de HCl 0,1 M após ter atingido o tempo de interesse. O filtrado era levado a estufa e secado por 24 horas. O resultado pode ser visto na Figura 59 para diferentes tempos de redução.

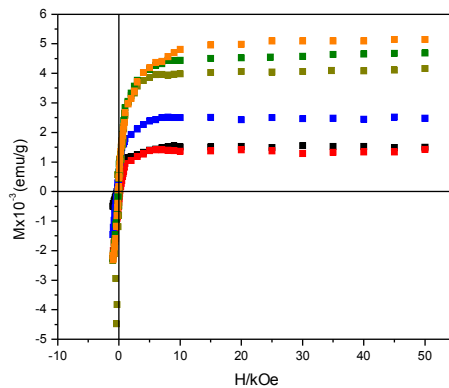


Figura 59: Curvas de $M \times H$ das amostras de polipirrol reduzidas com ácido ascórbico. (■) 0 minutos, (■) 5 minutos, (■) 10 minutos, (■) 17 minutos, (■) 18 minutos e (■) 19 minutos.

Como podemos observar a redução do polipirrol com ácido ascórbico levou a um aumento nos momentos magnéticos na cadeia polimérica, isso porque, a medida que o tempo de redução aumentou, a magnetização de saturação das amostras de polipirrol também aumentou. Isso ocorre devido ao número de polarons, uma vez que em seu estado mais oxidado o polipirrol tem uma maior concentração de bipolarons (spin 0), que não contribui para os momentos magnéticos do polímero condutor, porém, a medida que reduzimos o polímero condutor, a concentração de bipolarons decai e a concentração de polarons (spin $\frac{1}{2}$) aumenta, que são os responsáveis pelos momentos magnéticos dos polímeros condutores, por isso o aumento na magnetização de saturação. A Tabela 12 mostra os valores extraídos da Figura 59.

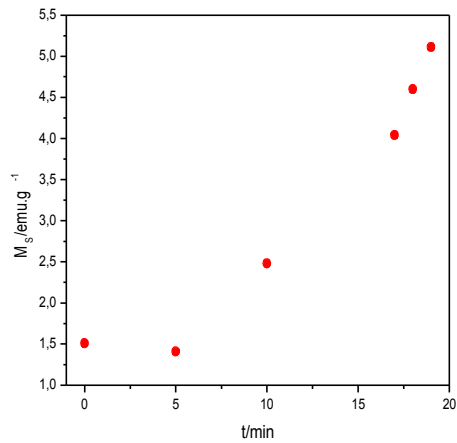


Figura 60: Magnetização de saturação em função do tempo de redução.

Tabela 12: Valores de magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C) para as curvas mostradas na figura 59.

Tempo/min	M_S/ x 10⁻³ emu. g⁻¹	M_R/ x 10⁻³ emu. g⁻¹	H_C/Oe
0	1,51	0,254	300
5	1,41	0,377	185
10	2,48	0,518	281
17	4,04	0,342	133
18	4,60	0,662	146
19	5,11	0,457	103

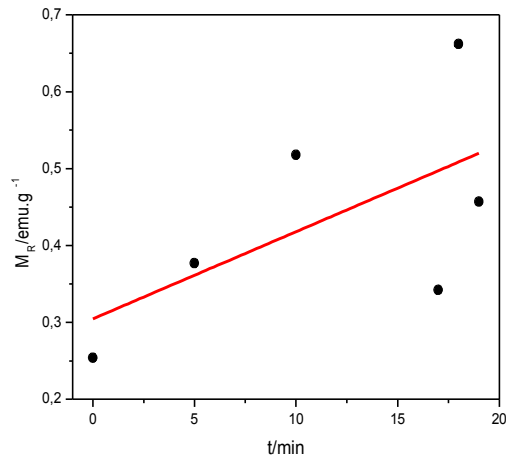


Figura 61: Magnetização remanente em função do tempo de redução. (●) dado e (-) ajuste linear.

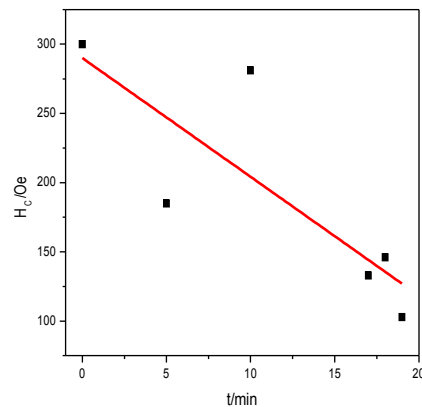


Figura 62: Campo coercivo em função do tempo de redução. (■) dado e (-) ajuste linear.

As Figuras 60, 61 e 62 apresentam os dados da Tabela 12.

Através da Figura 60 podemos ver que a magnetização de saturação aumenta a partir do tempo de 5 minutos de redução. Na Figura 61 podemos ver uma tendência em que a magnetização remanente aumenta com o tempo de redução. Já a Figura 62 mostra que o campo coercivo tem uma tendência em diminuir com o tempo de redução.

4.3.3 Incorporação de partículas metálicas

Um grande problema que enfrentamos ao estudar o magnetismo dos diferentes polímeros já investigados é mostrar que o material está inteiramente livre de qualquer contaminante metálico (metais e/ou óxidos metálicos). É por esse motivo que utilizamos um pastilhador de silicone na preparação das amostras, e as espátulas e todos os outros tipos de aparatos para o manuseio da amostra de vidro. Desta forma, temos a garantia de que durante a preparação não existiu a contaminação por partículas metálicas e, portanto, o sinal observado nas medidas magnéticas, por exemplo, é intrínseco à amostra que queremos estudar e não de eventuais impurezas.

Por esta razão, nesta tese decidimos então estudar o efeito das impurezas nas amostras de polipirrol pela introdução do sal metálico durante a reação de polimerização. A incorporação ocorreu da seguinte maneira, o polipirrol era sintetizado da mesma maneira descrita na seção anterior, isto é, a polimerização ocorria em uma solução 0,1 M de HCl, com uma concentração de pirrol e de persulfato de amônio de 0,1 M a 25 °C. A única diferença era que o sal metálico era adicionado também ao frasco reacional numa proporção de 10/1 em mol de monômero para íon metálico.

O primeiro sal adicionado foi o cloreto férrico, afim de estudar a influência do ferro no magnetismo do pirrol. Porém, antes de realizar qualquer medida magnética, foi realizado medidas de espectrometria de absorção atômica de chama utilizando o procedimento sequencial rápido, modelo Spectra AA240FS (Varian). Esse equipamento possuiu uma lâmpada de deutério para correção da radiação de fundo. Os demais parâmetros instrumentais (como corrente da lâmpada e comprimentos de onda) utilizados foram aqueles recomendados pelo fabricante e estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Condições experimentais para as medidas espectrométricas em absorção atômica para a determinação de Fe.

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Resolução Espectral (nm)	Corrente da lâmpada de cátodo (mA)
Fe	248,3	0,2	10

Com relação ao elemento Fe, as determinações realizadas por FAAS apresentaram limite de detecção de 0,03 mg/L e limite de quantificação de 0,10 mg/L. Os resultados das determinações estão apresentados na tabela 14.

Tabela 14: Valores de concentração (mg/kg) para Fe nas amostras de polímeros.

Amostra	Concentração (mg/Kg)
Branco	0,003±0,001
10% (Nominal)	0,082±0,002

De acordo com a Tabela 14 a quantidade incorporada de espécies de ferro na matriz polimérica foi de 82 ppb, sendo que a amostra sintetizada sem a presença do sal de ferro apresentou uma quantidade de ferro de 3 ppb, o que não pode, certamente, explicar os resultados observados para as amostras. A figura 63 mostra a curva de $M \times H$ realizada em 300 K, após a subtração da parte diamagnética, para as amostras sintetizada na presença e ausência de ferro.

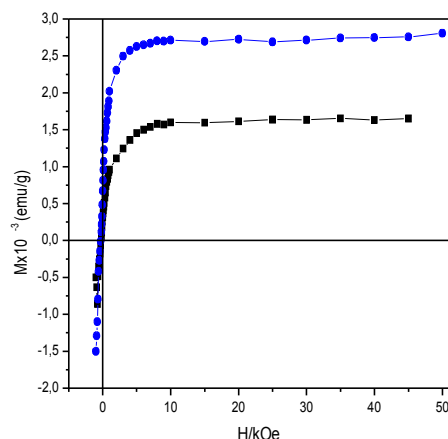


Figura 63: Curvas de $M \times H$ em 300 K das amostras sintetizadas com e sem a presença de íons ferro, sem a parte diamagnética. (■) Branco e (●) 82 ppb de Fe.

Como podemos observar a magnetização de saturação para a amostra sintetizada na presença dos íons ferro aumentou. Isso já era esperado, uma vez que está sendo incorporado partículas magnéticas na matriz polimérica. Porém, realizando alguns cálculos fica evidente que o aumento na magnetização de saturação não ocorreu apenas pelo simples fato das espécies de ferro estarem na matriz polimérica. A Tabela 15 mostra os valores extraídos da Figura 63.

Tabela 15: Valores de magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C) para as curvas mostradas na figura 63.

Amostra	$M_S/\text{emu g}^{-1}$	$M_R/\text{emu g}^{-1}$	H_C/Oe
Branco	$1,64 \times 10^{-3}$	$0,32 \times 10^{-3}$	227
10 % (Nominal)	$2,71 \times 10^{-3}$	$0,67 \times 10^{-3}$	292

O aumento na magnetização de saturação não pode ser simplesmente explicado pela quantidade de íons ferro incorporados na amostra. Para a amostra sintetizada na presença dos íons de ferro, foi utilizada uma massa de $4,7 \times 10^{-3}$ g, o que nos leva a uma massa de íons de ferro de $1,5 \times 10^{-9}$ g, considerando os 82 ppb que foi obtido

através das medidas de absorção atômica. Agora, se considerarmos uma amostra de $1,5 \times 10^{-9}$ g de ferro metálico, que é a espécie de ferro que apresenta o maior valor de magnetização por grama (217,6 emu/g), teremos então para essa amostra um valor de magnetização de $3,4 \times 10^{-7}$ emu. Na Figura 63, podemos ver que a magnetização aumentou de $1,64 \times 10^{-3}$ emu para a amostra sintetizada sem a presença dos íons de ferro para $2,71 \times 10^{-3}$ emu para a amostra sintetizada na presença dos íons de ferro, ou seja, um aumento de $1,07 \times 10^{-3}$ emu, bem maior do que aquele calculado considerando-se o ferro como sendo metálico ($3,4 \times 10^{-7}$ emu). Uma possível explicação para este fato é que as partículas de ferro incorporadas na matriz polimérica estão interagindo com os polarons formados durante o processo de polimerização, provavelmente aumentando a orientação local desses polarons, como descrito por Das Sarma *et al.*^[141]. Desta forma, a magnetização de saturação e as propriedades ferromagnéticas, como mostrado pelos valores de magnetização remanente, campo coercivo e pela medida de termoremanência tem valores muito superiores aqueles esperados. Este último parâmetro, termoremanência, está na apresentado na Figura 64.

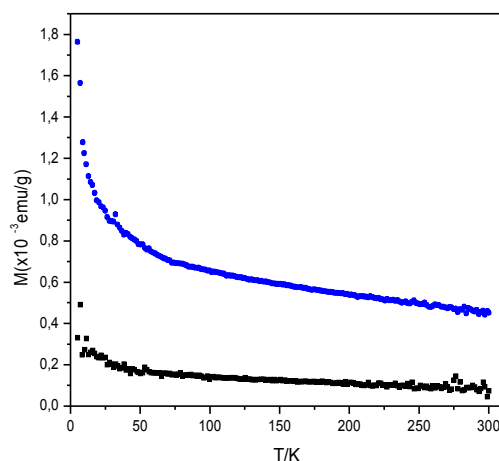


Figura 64: Curvas de termoremanência para as amostras sintetizadas com e sem a presença de íons ferro. (■) Branco e (●) 82 ppb de Fe. Campo de 50 kOe.

Pode-se observar que quando a temperatura é próxima de 5 K, tem-se a maior contribuição ferromagnética, mas à medida que a temperatura aumenta, a magnetização diminui devido à agitação térmica dos momentos, e que os valores de magnetização remanente da amostra com 82 ppb de ferro é maior do que a amostra com impurezas de ferro (3 ppb), indicando uma maior contribuição ferromagnética, como já discutido anteriormente.

Para comprovar essa hipótese, isto é, de que os íons de ferro polarizam localmente os polarons da matriz polimérica, repetimos o mesmo procedimento dopando as amostras com um metal que não tem momento magnético intrínseco, que nesse caso foi o cloreto de cobre. O procedimento foi o mesmo utilizado para o cloreto férrico, ou seja, o sal de cobre foi adicionado durante a síntese em uma proporção de monômero para íons de cobre, em mol, de 10/1.

A determinação dos íons cobre foi feita através de medida diferencial de pulso com redissolução anódica (DPASV) utilizando microeletrodo de fibra de carbono recoberto com filme de mercúrio. Os resultados estão mostrados na Tabela 16.

Tabela 16: Valores de concentração (mg/kg) para Cu nas amostras de polímeros.

Amostra	Concentração (mg/Kg)
Branco	Abaixo do limite de detecção
10% (Nominal)	0,0054±0,0013

A Figura 65 apresenta as curvas de $M \times H$ para as amostras sintetizadas com e sem a presença dos íons cobre. Podemos observar o mesmo efeito apresentado com a síntese na presença dos íons de ferro, ou seja, a incorporação de uma partícula criou um defeito que, de uma certa maneira, aumentou o número de momentos magnéticos, uma vez que a magnetização de saturação aumentou. A incorporação da partícula de cobre também aumentou o ferromagnetismo da amostra, como podemos observar pelas curvas de termoremanência da figura 66, uma vez que os valores de

magnetização da amostra com cobre são maiores.

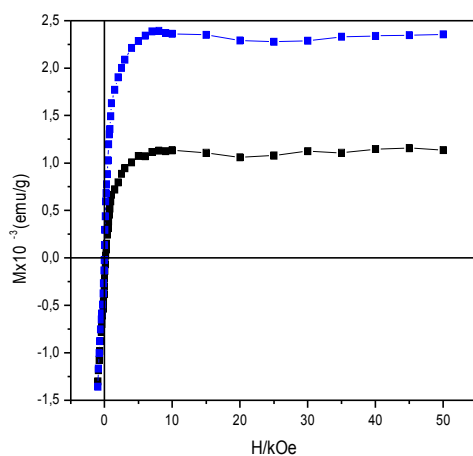


Figura 65: Curvas de $M \times H$ em 300 K das amostras sintetizadas com e sem a presença de íons de cobre, sem a parte diamagnética. (■) Branco e (●) 5,4 ppb de Cu.

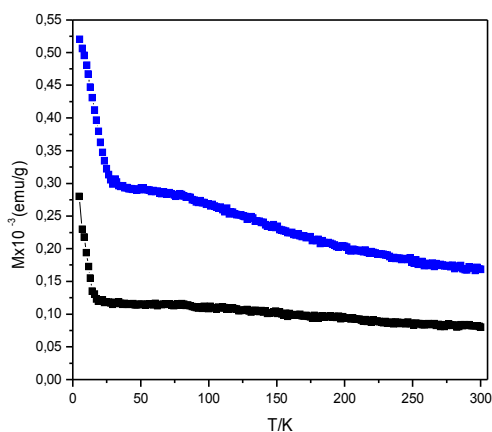


Figura 66: Curvas de termoremanência para as amostras sintetizadas com e sem a presença de íons Cu. (■) Branco e (●) 5,4 ppb de Cu. Campo de 50 kOe.

Esses resultados comprovam então o fato de que a incorporação da partícula, magnética ou não, cria um defeito na matriz polimérica que aumenta a polarização local dos polarons, aumentando assim a magnetização de saturação e as propriedades

ferromagnéticas. Esse defeito pode ser simplesmente um ponto de crescimento da cadeia polimérica, onde uma cadeia mais organizada pode crescer, resultando assim em uma melhor interação entre os polarons ou, interagindo de uma certa maneira com os polarons, aumentando os domínios magnéticos.

Com isso, vimos que realmente o problema de impurezas nas amostras a serem estudadas magneticamente é um fator crucial, uma vez que a presença de espécies metálicas da ordem de ppb alterou as propriedades do polipirrol. Essa alteração se deu na modificação dos valores de magnetização de saturação, magnetização remanente e campo coercivo, porém, as características das curvas permaneceram constantes. Então, no intuito de tentar modificar as características das curvas do polipirrol, óxido de ferro foi incorporado.

Os óxidos foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, em uma razão de ácido cítrico e etilenoglicol, em massa, de 3:2, e uma razão de ácido cítrico e cátion metálico, em mol, de 3:1. Após feita a resina, a mesma era levada a mufla e aquecida a 800 °C a uma taxa de 10 °C/min, por 24 horas. Uma taxa de 5 °C/min era utilizada para o resfriamento.

A síntese do compósito polipirrol/óxido metálico se deu da seguinte forma, uma suspensão do óxido metálico era feita em uma solução de HCl 0,1 M no ultra som por 30 minutos, logo em seguida era adicionado o monômero, em uma razão monômero/cátion metálico, em mol, de 100:1 e 10:1, respectivamente. Deixou-se essa solução no ultra som por mais 10 minutos, e logo em seguida o persulfato de amônio era adicionado em uma razão monômero/oxidante de 1:1 em mol. A solução era agitada por duas horas e logo em seguida filtrada com uma solução de HCl 0,1 M. O compósito então era levado a estufa a 50 °C por 24 horas.

As primeiras medidas realizadas foram as de difração de raios X. Essa medida foi utilizada para esses compósitos e não quando estudamos a incorporação de espécies de ferro e cobre pela adição de sal desses compostos no frasco reacional justamente pela concentração obtida pelo método na matriz polimérica.

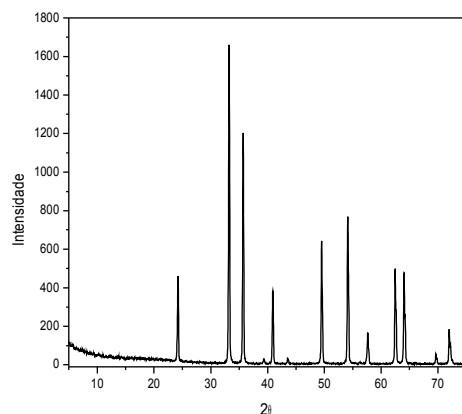


Figura 67: DRX para a amostra de óxido de ferro sintetizado pelo método dos precursores poliméricos.

A Figura 67 mostra o difratograma de raios X obtido para o óxido de ferro sintetizado através do método dos precursores poliméricos. Os maiores picos encontrados em 2θ em $33,57^\circ$ e $36,21^\circ$ são típicos do composto $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[142]. Então podemos ver que realmente o óxido de ferro foi obtido. A Figura 68 mostra o difratograma de raios X para o polipirrol, onde pode-se ver um pico largo na região de 2θ entre $20 - 30^\circ$, típico de cadeia polimérica^[143].

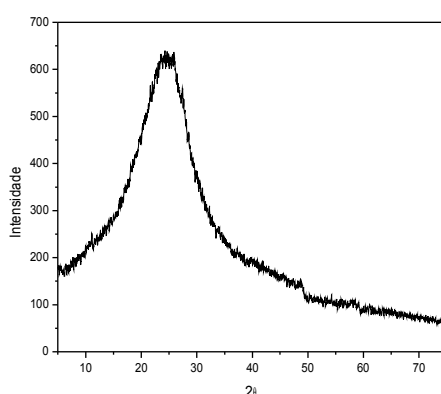


Figura 68: DRX para o polipirrol sintetizado sem a presença de óxidos metálicos.

O próximo passo foi verificar então, por difração de raios X, se o óxido de ferro foi realmente incorporado na matriz polimérica, que está ilustrado na Figura 69.

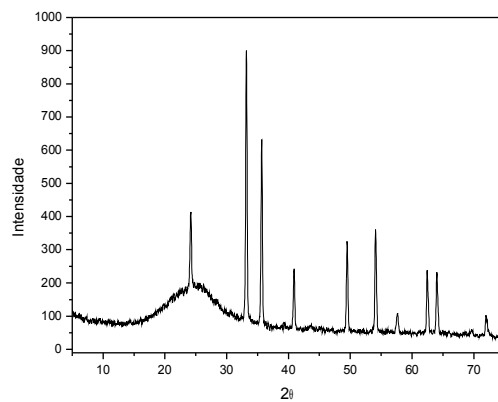


Figura 69: DRX para o composto de polipirrol com óxido metálico na proporção de 10/1.

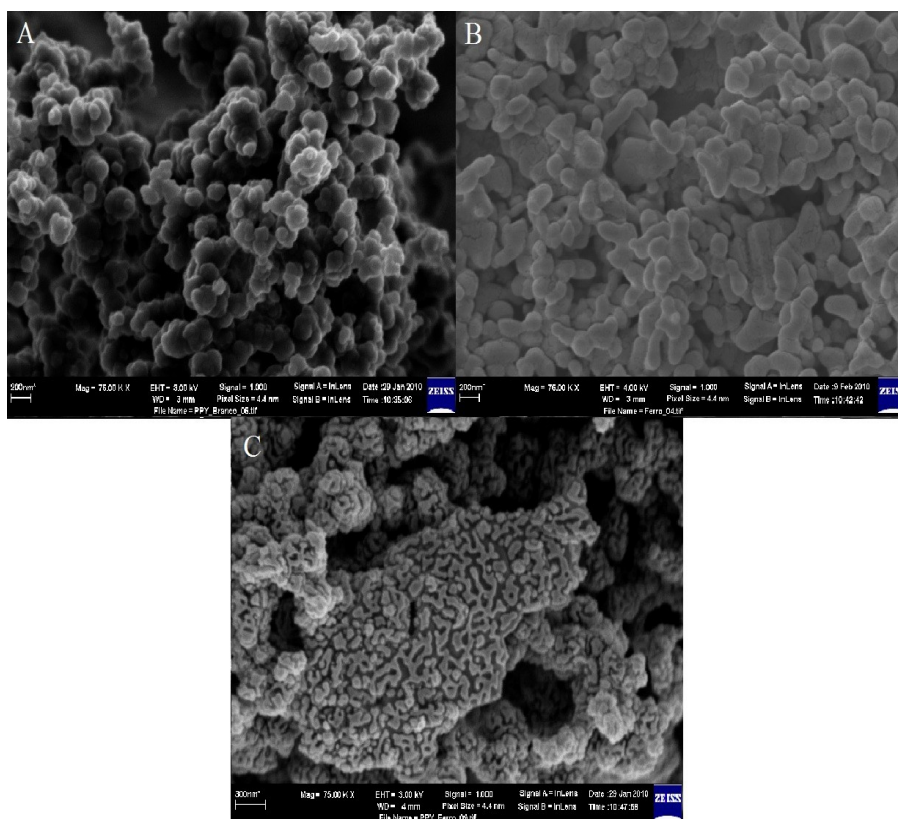


Figura 70: Imagens de FEG realizadas para as amostra de polipirrol (A), óxido de ferro (B) e o composto polipirrol/óxido de ferro (10/1) (C). Aumento de 75.000 X.

Como podemos ver o difratograma apresenta todos os picos do óxido férrico com a adição do pico largo na região de 2θ entre $20 - 30^\circ$, indicando que na amostra polimérica existem partículas de óxido de ferro incorporadas.

A incorporação também foi acompanhada através de micrografias, como mostra a Figura 70. Como podemos observar a morfologia do polipirrol mudou com a incorporação do óxido de ferro, ou seja, discutindo-se em termos de morfologia, não se parece com a morfologia do polipirrol muito menos com a do óxido de ferro, indicando que as partículas do óxido podem estar servindo como suporte de crescimento para as cadeias poliméricas, e que as mesmas não estão simplesmente dispersas na matriz polimérica.

A Tabela 17 mostra os valores das massas utilizadas para o pastilhamento das amostras.

Tabela 17: Valores das massas utilizadas para o pastilhamento das amostras sintetizadas com Fe_2O_3 .

Amostra (% em mol)	Massa total/mg	Massa de Polipirrol/mg	Massa de Fe_2O_3 /mg
1% de Fe_2O_3	13,0	12,8	0,16
10% de Fe_2O_3	21,1	18,6	2,5
Fe_2O_3 puro	14,4	-	14,4

As Figuras 71 e 72 mostram as curvas de magnetização das amostras de polipirrol com óxido de ferro em função do campo magnético aplicado em 300 K. Neste caso, a normalização do sinal magnético foi feita através da massa de óxido de ferro porque este apresenta um maior momento magnético intrínseco.

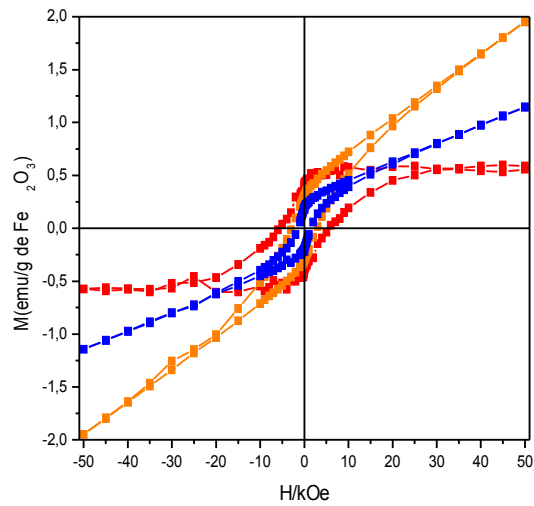


Figura 71: Curvas de $M \times H$ em 300 K das amostras sintetizadas com Fe_2O_3 . (■) 1% de Fe_2O_3 , (■) 10% de Fe_2O_3 e (■) Fe_2O_3 puro. Normalização do sinal feita através da massa de Fe_2O_3 .

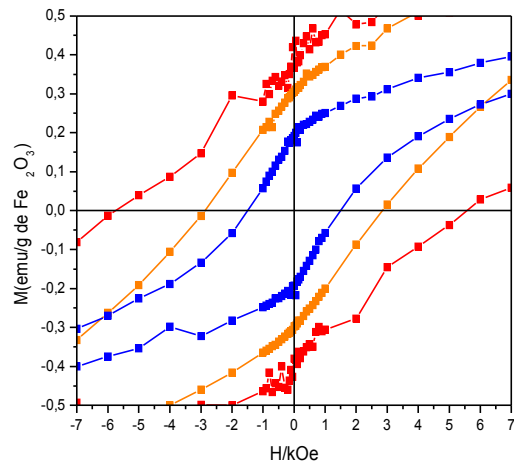


Figura 72: Aumento da parte central da Figura 71. (■) 1% de Fe_2O_3 , (■) 10% de Fe_2O_3 e (■) Fe_2O_3 puro. Normalização do sinal feita através da massa de Fe_2O_3 .

Tabela 18: Valores de magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C) para as amostras de polipirrol sintetizadas com óxido de ferro mostradas na Figura 72.

Amostra (% em mol)	$M_R/\text{emu.g}^{-1}$	H_C/kOe
1% de Fe_2O_3	0,37	5,81
10% de Fe_2O_3	0,30	2,87
Fe_2O_3 puro	0,19	1,51

A tabela 18 mostra os valores de magnetização remanente (M_R) e campo coercivo (H_C) para as amostras de polipirrol sintetizadas com óxido de ferro mostradas na Figura 72.

Como pode-se observar, pelos dados da Tabela 18, a medida que a porcentagem de polipirrol aumenta na amostra, as características ferromagnéticas do compósito polipirrol/ Fe_2O_3 também aumenta. Isso pode estar acontecendo uma vez que as partículas de Fe_2O_3 podem estar interagindo com a matriz polimérica, e assim aumentando as propriedades ferromagnéticas do polímero.

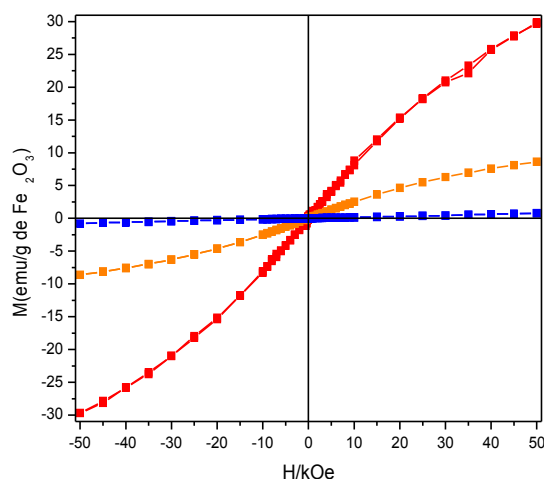


Figura 73: Curvas de $M \times H$ em 5 K das amostras sintetizadas com Fe_2O_3 . (■) 1% de Fe_2O_3 , (■) 10% de Fe_2O_3 e (■) Fe_2O_3 puro. Normalização do sinal feita através da massa de Fe_2O_3 .

A Figura 73 mostra as curvas de magnetização das amostras de polipirrol com óxido de ferro em função do campo magnético aplicado em 5 K. Podemos observar que a medida que a quantidade de polipirrol no compósito diminui, a magnetização dos momentos não interagentes também diminui. Isso pode estar ocorrendo pelo fato de que em baixas temperaturas o comportamento paramagnético se evidencia, por isso, quanto menor a quantidade de matéria paramagnética, isto é, de polímero condutor, menor os valores de magnetização para a curva de $M \times H$ em 5 K, o que também explica a não existência de histerese em baixa temperatura.

5 Conclusões

Foi realizado o estudo da degradação eletroquímica de filmes de polipirrol crescidos potenciostaticamente, através da aplicação de um potencial anódico suficientemente positivo para promover gentilmente a degradação eletroquímica do mesmo.

Micrografias mostraram uma grande mudança morfológica dos filmes com o processo de degradação, o que acarretou nas perdas das propriedades eletroquímicas do filme de polipirrol, como foi mostrado inicialmente pelas medidas de voltametria cíclica.

O processo de degradação eletroquímica também foi acompanhado por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, as quais foram interpretadas por ajustes realizados com modelos de linha de transmissão. O modelo explicou o processo de degradação eletroquímica do filme de polipirrol quando submetido a baixos sobrepotenciais, tendo como principais resultados o aumento da resistência de transferência de carga e a não variação da resistência elétrica do polímero, o que mostrou que a aplicação de potenciais que gentilmente degradam o filme polimérico levam a mudanças na interface polímero/solução através de mudanças morfológicas que desfavorecem a intercalação dos contra-íons durante o processo de oxidação do mesmo.

O modelo também foi aplicado para estudar a transição isolante/metal que ocorre quando o polímero passa do seu estado reduzido para o estado oxidado, tendo também como principais resultados uma queda brusca nas resistências polimérica, de transferência de carga e do poro na região de transição isolante/metal, sendo que esta ocorre antes do pico de oxidação. Isso mostra como realmente o modelo de linha de transmissão é o mais indicado para sistemas de filmes poliméricos porosos, uma vez que um único modelo conseguiu explicar tanto o processo da degradação eletroquímica do filme de polipirrol quanto as suas propriedades na passagem do

estado reduzido para o oxidado.

As medidas magnéticas mostraram que pastilhas de polipirrol apresentam comportamento ferromagnético em alta temperatura e que estas são fortemente dependentes dos parâmetros de síntese, tais como temperatura e razão monômero/oxidante, isso porque com a mudança de alguns parâmetros de síntese, mudanças no tamanho de cadeia bem como no número de defeitos devem ocorrer, o que acarreta nas mudanças das suas propriedades magnéticas. A redução do polipirrol com ácido ascórbico também foi estudada e constatou-se que a magnetização de saturação aumentou com o tempo de redução, isso porque a concentração de bipolaron é máxima no polímero oxidado, e a medida que ocorre a redução do mesmo, ocorre o aumento no número de polarons e a diminuição de bipolarons, que acaba então aumentando o número de portadores magnéticos na matriz polimérica.

As propriedades magnéticas das pastilhas de polipirrol também são dependentes da quantidade de espécies de ferro e de cobre incorporadas durante a síntese do polímero. Aqui chamamos de espécie metálica porque a quantidade incorporada é tão pequena (da ordem de ppb) que não sabemos como estas espécies estão, embora, muito provavelmente, estejam na forma de óxidos. Apesar da propriedade magnética do polipirrol ser alterada quando o mesmo é sintetizado na presença dessas espécies, elas não dependem da espécie, ou seja, independentemente da propriedade magnética da espécie incorporada, as respostas foram as mesmas. Isso pode ocorrer pelo simples fato da presença dessas partículas durante a síntese, aumentando o número de defeitos na cadeia polimérica.

6.Referências

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Ver. Letters*, 39 (1977) 1098.
- [2] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 373 (1979) 635.
- [3] A. F. Diaz, J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 111.
- [4] J. W. Lin, L. P. Dudek, *J. Pol. Science*, 28 (1980) 2869.
- [5] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) 173.
- [6] A. F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G. P. Gardini, J. B. Torrance, *J. Electroanal. Chem.*, 121 (1981) 355.
- [7] P. J., Nigrey, D. MacInnes, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 1651.
- [8] T. Nagamoto, O. Omoto, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2124.
- [9] A. Corradini, A. M. Marinangeli, M. Mastragostini, B. Scrosati, *Solid State Ionics*, 28-30 ((1988) 1728.
- [10] A. Corradini, A. M. Marinangeli, M. Mastragostino, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1757.
- [11] H. Koezuka, A. Tsumura, *Synthetic Metals*, 28 (1989) C753.
- [12] S. Myauchi, T. Dei, I. Tsubata, Y. Sorimachi, *Synthetic Metals*, 41-43 (1991) 1155.
- [13] O. Inganas, M. Berggren, M. R. Anderson, G. Gustafsson, T. Hjertberg, O. Wennerstrom, P. Dyreklev, M. Granstrom, *Synthetic Metals*, 71 (1995) 2121.
- [14] K. Tada, M. Onoda, *Thin Sol. Films*, 393 (2001) 358.
- [15] S. Dogan, U. Akbulut, T. Yalcin, S. Suzer, *Synthetic Metals*, 60 (1993) 27.
- [16] R. Gangopadhyay, A. De, *Sens. Actuat. B – Chemical*, 77 (2001) 326.
- [17] L. Ding, M. Jonforsen, L. S. Roman, M. R. Andersson, O. Inganas, *Synthetic Metals*, 110 (2000) 133.
- [18] M. Gratzel, *Nature*, 414 (2001) 338.
- [19] T. F., Otero, J. Rodriguez, C. Santamaria, *J. Electroanal. Chem.*, 341 (1992) 369.
- [20] T. F., Otero, S. Villanueva, M. T. Cortes, S. A. Cheng, A. Vazquez, I. Boyano, D. Alonso, R. Camargo, *Synthetic Metals*, 119 (2001) 419.
- [21] J. D., Norris, M. M. Shaker, F. K. Ko, A. G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, 114 (2000) 109.
- [22] A. G. MacDiarmid, *Synthetic Metals*, 125 (2001) 11.
- [23] J. Mostany, B. Scharifker, *Synthetic Metals*, 87 (1997) 179-185.
- [24] T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, *Conjugated Polymers; Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, Third Edition, CRC Press, 2007.
- [25] D. J. Maia, M. A. De Paoli, O. L. Alves, A. J. Zarbin, S. Neves, *Química Nova*, 23 (2000) 204.
- [26] D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper, J. D. Gresser, *Electrical and Optical Polymer Systems, Fundamentals, Methods, and Applications*, CRC Press, 1998.
- [27] S. Kivelson, A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, 22 (1988) 371.
- [28] J. Lei, Z. Cai, C. R. Martin, *Synthetic Metals*, 46 (1992) 53.
- [29] H. Naarmann, N. Theophilou, *Synthetic Metals*, 22 (1987) 1.
- [30] J. S. Miller, *Adv. Mater.*, 5 (1993) 587.
- [31] A. Alumaa, A. Hallik, V. Sammelselg, J. Tamm, *Synthetic Metals*, 157 (2007) 485.
- [32] A. P. Kumar, D. Depan, N. S. Tomer, R. P. Singh, *Progress in Polymer Science*, 34 (2009) 479.
- [33] J. Y. Lee, D. Y. Kim, C. Y. Kim, *Synthetic Metals*, 74 (1995) 103.
- [34] D. E. Tallman, C. Vang, G. P. Bierwagon, G. G. Wallace, *Electrochemical Society*, 149 (2002) 173.
- [35] R. A. Zoppi, M. A. De Paoli, *Química Nova*, 16 (1993) 560.
- [36] M. Jiang, J. Wang, *Electroanal. Chem.*, 500 (2001) 584.
- [37] V. Misoška, W. E. Price, S. F. Ralph, N. Ogata, G. G. Wallace, *Synthetic Metals*, 123 (2001) 279.
- [38] K. Juttner, K. Mangold, M. Lange, K. Bouzek, *Russian Journal of Electrochemistry*, 40 (2004) 317.
- [39] A. Ramanavicius, A. Finkelsteinas, H. Cesiulis, A. Ramanaviciene, *Bioelectrochemistry* 11-6 (2010) 79.
- [40] P. Nguyen, *J. of Electroanal. Chem.*, 460 (1999) 63.
- [41] C. Gabrielli, H. Perrot, A. Rubin, M. Pham, B. Piro, *Electrochem. Comm.*, 9 (2007) 2196.
- [42] R. A. Khalkhali, *Russian Journal of Electrochemistry*, 41 (2005) 950.
- [43] A. A. Yakovleva, *Russian Journal of Electrochemistry*, 36 (2000) 1275.
- [44] R. Hass, J. Garcia-Canadas, G. Garcia-Belmonte, *J. Electroanal. Chem.*, 577 (2005) 99.
- [45] Z. Pomerantz, A. Zaban, S. Ghosh, J. Lellouche, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, *J. Electroanal. Chem.*, 614 (2008) 49.
- [46] G. Paasch, S. Scheinert, A. Petr, L. Dunsch, *Russian Journal of Electrochemistry*, 42 (2006) 1161.
- [47] M. Atobe, S. Iizuka, R. Kobayakawa, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) E19.
- [48] F. R. Paula, E. C. Pereira, A. J. A. Oliveira, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 23 (2010) 127.
- [49] A. G. Charnetskaya, G. Polizos, V. I. Shtompel, *European Polymer Journal*, 39 (2003) 2167.
- [50] M. Dobbelin, C. Pozo-Gonzalo, R. Marcilla, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 47 (2009) 3010.
- [51] A. D. Phule, S. Ram, A. K. Tyagi, *Journal of Applied Physics*, 107 (2010) 0343.
- [52] S. Ghosh, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. M. Seakins, *Synthetic Metals*, 95 (1998) 4.
- [53] R. Mazeikiene, *Polymer Degradation and Stability*, 75 (2002) 255.

- [54]H. Varela, M. Malta, R. M. Torresi, *Journal of Power Sources*, 92 (2001) 50.
- [55]L. Wang, *Reactive and Functional Polymers*, 47 (2001) 125.
- [56]R. A. Khalkhali, *Reactive and Functional Polymers*, 56 (2003) 141.
- [57]T. F. Otero, J. Rodríguez, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 245.
- [58]T. F. Otero, C. Santamaria, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 297.
- [59]T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, *Conjugated Polymers; Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, Third Edition, CRC Press, 2007.
- [60]D. Schmeisser, A. Bartl, L. Dunsch, H. Naarmann, W. Gopel, *Synthetic Metals*, 93 (1998) 43.
- [61]B. Krische, M. Zagorska, *Synthetic Metals*, 28 (1989) 263.
- [62]R. A. Bull, F. F. Fan, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1009.
- [63]J. B. Schlenoff, H. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 2397.
- [64]I. Rodríguez, B. R. Scharifker, J. Mostany, *Journal of Electroanal. Chem.*, 491 (2000) 117.
- [65]J. Mostany, B. R. Scharifker, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 291.
- [66]J. Mostany, B. R. Scharifker, *Synthetic Metals*, 87 (1997) 179.
- [67]C. Debiemme-Chouvy, T. T. Tran, *Electrochem. Comm.*, 10 (2008) 947.
- [68]J. López-Palacios, E. Munoz, M. A. Heras, A. Colina, V. Ruiz, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 234.
- [69]D. E. Stilwell, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 427.
- [70]E. M. Genies, M. Lapkowski, J. F. Penneau, *J. Electroanal. Chem.*, 249 (1988) 97.
- [71]C. Q. Cui, X. H. Su, J. Y. Lee, *Polymer Degradation and Stability*, 41, (1993)
- [72]H. J. Yang, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 339 (1992) 423.
- [73]E. Dalas, S. Sakkopoulos, E. Vitoratos, *Synthetic Metals*, 114 (2000) 3.
- [74]M. Trchová, I. Sedenková, E. Tobolková, J. Stejskal, *Polymer Degradation*, 86 (2004) 179.
- [75]S. Sakkopoulos, E. Vitoratos, E. Dalas, *Synthetic Metals*, 92 (1998) 63.
- [76]H. S. Lee, J. Hong, *Synthetic Metals*, 113 (2000) 115.
- [77]G. Ren, H. Qiu, Q. Wu, H. Li, H. Fan, C. Fang, *Materials Chemistry and Physics*, 120 (2010) 127.
- [78]J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, *Russian Journal of Electrochemistry*, 40 (2004) 352.
- [79]M. Chehimi, *Synthetic Metals*, 145 (2004) 15.
- [80]G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, E. C. Pereira, F. Fabregat-Santiago, *J. Electroanal. Chem.*, 508 (2001) 48.
- [81]J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, A. Compte, *Electrochem. Comm.*, 1 (1999) 429.
- [82]K. Mukai, H. Nishiguc, Y. Deguchi, *Journal of Applied Society of Japan*, 23 (1967) 125.
- [83]K. Faid, R. Cloutier, M. Leclerc, *Macromolecules*, 26 (1993) 2501.
- [84]Z. W. Sun, A. J. Frank, *Journal of Chemical Physics*, 94 (1991) 4600.
- [85]M. Onoda, H. Nakayama, S. Morita, K. Yoshino, *J. Appl. Phys.*, 73 (1993) 2859.
- [86]H. S. Nalwa, *Phys. Rev. B*, 39 (1989) 5964.
- [87]E. C. Pereira, L. O. Bulhões, A. Pawlicka, O. R. Nascimento, R. M. Faria, L. Walmsley, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 3648.
- [88]O. R. Nascimento, A. A. Correa, L. O. Bulhões, E. C. Pereira, A. Pawlicka, L. Walmsley, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 8729.
- [89]G. Cík, F. Sersen, L. Dihan, L. Szabo, J. Bartus, *Synthetic Metals*, 75 (1995) 43.
- [90]F. Genoud, M. Nechtschein, M. F. Planche, J. C. Thiéblemont, *Synthetic Metals*, 69 (1995) 339.
- [91]H. Fukutome, A. Takahashi, M. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.*, 133 (1987) 34.
- [92]J. L. Bredas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 309.
- [93]E. Dortmann, *Synthetic Metals*, 71 (1995) 1781.
- [94]A. A. Correa, *Magnetismo a temperatura ambiente em polímeros derivados de politiofeno sintetizados eletroquimicamente*. São Carlos, Programa de Pós -Graduação em Química – UFSCar, 2003, Tese de Doutorado, 149p.
- [95]F. R. De Paula, *Ordenamento ferromagnético em poli(3-hexiltiofeno) à temperatura ambiente*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física – UFSCar, 2009, Tese de Doutorado, 158p.
- [96] A. A. Correa, L. Walmsley, L. O. Bulhões, W. A. Ortiz, A. J. A. Oliveira, E. C. Pereira, *Synthetic Metals*, 121 (2001) 1836.
- [97]O. Nascimento, A. J. A. Oliveira, A. A. Correa, L. Bulhões, E. C. Pereira, V. M. Souza, L. Walmsley, *Physical Review B*, 67 (2003) 1.
- [98]F. R. De Paula, L. Walmsley, E. C. Pereira, A. J. A. Oliveira, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (2008) e193.
- [99]Y. Long, Z. Chen, J. Shen, Z. Zhang, L. Zhang, H. Xiao, M. Wan, J. L. Duvail, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 23228.
- [100]A. Chakraborty, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 204 (1999) 57.
- [101]M. S. Pinho, M. L. Gregori, R. C. Nunes, B. G. Soares, *Polymer Degradation and Stability*, 73 (2001) 1.
- [102]G. Zhao, J. J. Xu, H. Y. Chen, *Electrochem. Comm.*, 8 (2006) 148.
- [103]X. F. Lu, H. Mao, D. M. Chao, W. J. Zhang, Y. Wei, *J. Solid State Chem.*, 179 (2006) 2609.
- [104]U. Jeong, X. W. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. N. Xia, *Adv. Mater.*, 19 (2007) 33.
- [105]G. H. Qiu, Q. Wang, M. Min, *Macromol. Mater. Eng.*, 291 (2006) 68.
- [106]X. F. Lu, H. Mao, D. M. Chao, W. J. Zhang, Y. Wei, *J. Solid State Chem.*, 179 (2006) 2609.

- [107]E. Stochmal, M. Hasik, A. Adamczyk, A. Bernasik, W. Turek, A. Sniechota, *Journal of Applied Polymer Science*, 108 (2008) 447.
- [108]L. Xu, Y. Zhu, L. Tang, X. Yang, C. Li, *Journal of Applied Polymer Science*, 109 (2008) 1802.
- [109]Y. P. Zhang, S. H. Lee, K. R. Reddy, A. I. Gopalan, K. P. Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (2007) 2743.
- [110]N. Parvatikar, S. Jain, S. Khasim, M. Revansiddappa, S. V. Bhoraskar, M. V. A. Prasad, *Sens. Actuat. B*, 114 (2006) 599.
- [111]A. Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Shin, R. B. Kaner, K. Kalantar -Zadek, *Nanotechnology*, 17 (2006) 4488.
- [112]H. Zhou, H. Chen, S. Lou, J. Chen, W. Wei, Y. Kuang, *Biosensors and Bioelectronics*, 20 (2005) 1305.
- [113]L. Cabrera, S. Gutierrez, M. P. Morales, N. Menendez, P. Herrasti, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321 (2009) 2115.
- [114]W. Chen, *Applied Surface Science*, 218 (2003) 216.
- [115]K. R. Reddy, W. Park, B. C. Sin, J. Noh, Y. Lee, *Journal of Colloid and Interface Science*, 335 (2009) 34-9.
- [116]H. Zhang, X. Zhong, J. Xu, H. Chen, *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 24 (2008) 13748-52.
- [117]J. C. Gallop, A. Hilger, *SQUIDS, The Josephson Effects and Superconducting Electronics*, Holt Rinehart and Winston, New York, 1991.
- [118]B. J. Hwang, R. Santhanam, Y. L. Lin, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 2843.
- [119]B. J. Hwang, R. Santhanam, Y. L. Lin, *Electroanalysis*, 15 (2003) 115.
- [120]G. A. Álvarez-Romero, E. Garfías-García, M. T. Ramírez-Silva, C. Galán-Vidal, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 5783.
- [121]E. Garfías-García, M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, J. Morales, M. Palomar-Pardavé, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010) 763.
- [122]B. J. Hwang, R. Santhanam, Y. L. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 2252.
- [123]Y. Wang, D. O. Northwood, *Journal of Power Sources*, 163 (2006) 500.
- [124]M. A. Lucio García, M. A. Smit, *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 397.
- [125]Y. Wang, D. O. Northwood, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 7427.
- [126]J. Lukkari, M. Alanko, V. Pitkanen, K. Kleemola, J. Kankare, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 8525.
- [127]J. Tamm, U. Johanson, M. Marandi, T. Tamm, L. Tamm, *Russian Journal of Electrochemistry*, 40 (2004) 344.
- [128]A. R. Hillman, E. F. Mallen, *J. Electroanal. Chem.*, 220 (1987) 351.
- [129]J. Tamm, A. Alumaa, A. Hallik, U. Johanson, L. Tamm, T. Tamm, *Russian Journal of Electrochemistry*, 38 (2002) 182.
- [130]F. Bergamaski, M. C. Santos, P. Nascente, L. O. Bulhões, E. C. Pereira, *J. Electroanal. Chem.*, 583 (2005) 162.
- [131]G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 4263.
- [132]R. A. Bull, F. R. Fan, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1009.
- [133]M. R. Warren, J. D. Madden, *J. Electroanal. Chem.*, 590 (2006) 76.
- [134]H. S. Lee, J. Hong, *Synthetic Metals*, 113 (2000) 115.
- [135]G. Paasch, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 13.
- [136]G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, E. C. Pereira, F. Fabregat-Santiago, *Applied Physics Letters*, 78 (2001) 1885.
- [137]R. Mazeikiene, A. Malinauskas, *Polymer Degradation and Stability*, 75 (2002) 3.
- [138]M. A. Corres, A. Mugica, P. M. Carrasco, M. M. Cortázar, *Polymer*, 47 (2006) 6759.
- [139]A. Kaynak, L. Rintoul, G. A. George, *Materials Research Bulletin*, 35 (2000) 813.
- [140]J. Loo, J. K. Lee, J. S. Baeck, K. H. Kim, E. J. Oh, J. Epstein, *Synthetic Metals*, 117 (2001) 45.
- [141]A. Kaminski, S. Das Sarma, *Physical Review Letters*, 88 (2002) 15.
- [142]M. T. C. Fernandes, E. Y. Kawachi, *Química Nova*, 33 (2010) 1242
- [143]A. De, P. Sen, A. Poddar, A. Das, 159 (2009) 1002.

ANEXO

Introdução ao Magnetismo

Antigamente, a palavra magnetismo era associada ao fenômeno pelo qual um ente tinha o poder de atrair e influenciar outro ente. Sua origem estava ligada ao nome de uma cidade da região da Turquia antiga que era rica em minério de ferro, a Magnésia. A palavra surgiu da Antiguidade, associada à propriedade que fragmentos de ferro têm de serem atraídos pela magnetita, um mineral encontrado na natureza, de composição química Fe_3O_4 . Os fenômenos magnéticos foram os primeiros a despertar a curiosidade do homem sobre o interior da matéria. Os primeiros relatos de experiências com a força misteriosa da magnetita, o ímã natural, são atribuídos aos gregos e datam de 800 a.C. A primeira utilização prática do magnetismo foi a bússola, inventada pelos chineses há muitos anos.

Os materiais magnéticos são classificados em duas categorias: os ímãs permanentes, que são aqueles que apresentam uma magnetização espontânea, e os materiais moles ou permeáveis, que são aqueles que apresentam magnetização na presença de um campo magnético.

Atualmente os materiais magnéticos desempenham papel muito importante em aplicações tecnológicas. Estes materiais podem ser utilizados em alto-falantes, motores elétricos, transformadores de energia elétrica, microfones, implantes médicos, linhas elétricas de alta voltagem, sensores, máquinas de fax, imagens de ressonância magnética, sensores, etc. Posteriormente surgiu uma nova aplicação para os materiais magnéticos que adquiriu grande importância na eletrônica: a gravação magnética. Esta aplicação é baseada na propriedade que tem a corrente numa bobina em alterar o estado de magnetização de certos materiais. Isto possibilita armazenar, num meio magnético, a informação contida num sinal elétrico. A recuperação, ou

leitura, da informação gravada, é feita através da indução de uma corrente elétrica pelo meio magnético em movimento. A gravação magnética é atualmente uma das melhores tecnologias da eletrônica para armazenamento não-volátil de informação. Este método é essencial para o funcionamento de computadores, gravadores de som e de vídeo, além de inúmeros equipamentos acionados por cartões magnéticos.

Os produtos que utilizam materiais magnéticos englobam todos os setores da nossa economia. Como uma consequência da grande importância do fenômeno magnético os pesquisadores estão procurando descobrir e desenvolver melhores materiais magnéticos. Os materiais magnéticos utilizados industrialmente são os magnetos metálicos e os óxidos metálicos, no entanto um novo caminho está sendo investigado para a obtenção de novos magnetos que seria os magnetos orgânicos, daí o interesse deste trabalho no estudo das propriedades magnéticas em polímeros condutores.

Conceitos Básicos de Magnetismo

O comportamento dos materiais num campo magnético externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos ($\vec{\mu}$) e pela natureza da interação entre eles. Os dipolos magnéticos têm origem no momento angular orbital e no momento angular de spin dos elétrons nos íons ou átomos que formam a matéria.

Assim, além do momento angular orbital \vec{L} , o elétron tem momento angular de spin, que é representado pelo operador \vec{S} . Se o elétron fosse uma partícula clássica de massa m , o spin poderia ser interpretado como resultante de uma rotação em torno dele mesmo, e cujo valor depende da velocidade angular de rotação. Na realidade, o elétron não é uma partícula clássica e seu spin é uma propriedade intrinsecamente quântica. Devido à presença do spin, a função de onda eletrônica completa deve ser caracterizada pela parte orbital e por uma parte que representa o

estado de spin. Desta forma, o momento angular total é a soma do momento angular orbital com o momento de spin, representado pela seguinte equação (A-1):

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (\text{A-1})$$

A grandeza que representa o estado magnético de um material é o vetor magnetização, \vec{M} , definido como momento de dipolo magnético por unidade de volume,

$$\vec{M} = \sum_i \frac{\vec{\mu}_i}{V_i} \quad (\text{A-2})$$

Sendo que \vec{M} se relaciona com o campo aplicado \vec{H} da seguinte forma,

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (\text{A-3})$$

onde χ representa a suscetibilidade magnética, grandeza que caracteriza os materiais segundo sua resposta a um campo magnético aplicado.

Existem algumas técnicas para a determinação da suscetibilidade. Usualmente mede-se a magnetização estática e \vec{M} divide-se pelo campo aplicado \vec{H} . É a chamada suscetibilidade DC, que, em módulo, é

$$\chi_{DC} = \frac{|\vec{M}|}{|\vec{H}|} \quad (\text{A-4})$$

Entretanto, quando a magnetização não é diretamente proporcional ao campo, uma técnica diferente deve ser usada. Como exemplo, a aplicação de um pequeno campo alternado \vec{h} de prova, permite efetuar a medida de suscetibilidade como a derivada parcial da magnetização em relação ao campo em uma dada frequência ω . Esta técnica é conhecida como suscetibilidade AC, sendo representada pela equação A-5. Quanto menor o campo \vec{h} de prova, menos perturbação ao sistema será induzida por ele. Assim, χ_{AC} representa duas componentes, uma real e outra imaginária, χ' e χ'' :

$$\chi_{AC} = \left(\frac{\partial M}{\partial h} \right)_{H_0} = \chi' + i\chi'' \quad (\text{A-5})$$

A suscetibilidade magnética, assim como a magnetização e suas dependências com a temperatura e o campo magnético podem dar informações importantes sobre os tipos de acoplamentos entre os momentos magnéticos em um dado material. De acordo com o comportamento dessas dependências da magnetização e da suscetibilidade, existem vários grupos em que um material pode ser classificado. Existem cinco tipos básicos de magnetismo, os quais são denominados diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo, que veremos em maior detalhes na seguintes seções. Ainda existem mais nove tipos diferentes de magnetismo, os quais são menos conhecidos: metamagnetismo, paramagnetismo de Pauli aumentado, superparamagnetismo, superferromagnetismo, magnetismo inclinado, speromagnetismo, asperomagnetismo, sperimagnetismo e vidros de spin e mictomagnetismo. Assim, as diferentes formas de fenômenos magnéticos são consequências das diversas interações nos quais os momentos dos elétrons podem unir-se.

Materiais Diamagnéticos

O diamagnetismo é uma propriedade que todos os materiais que tem carga em movimento apresentam quando sujeitas a um campo externo ou a uma variação neste campo. Este fenômeno ocorre quando o material possui somente elétrons emparelhados. A origem do diamagnetismo está na variação do momento angular orbital dos elétrons induzida pela aplicação de um campo externo, assim uma variação no campo magnético resulta em uma corrente elétrica induzida que tende a se opor a esta variação, isto é, criando um campo oposto ao aplicado. Portanto, o

diamagnetismo é caracterizado por uma pequena suscetibilidade magnética negativa e independente da temperatura. Como a resistência numa órbita eletrônica é nula, o momento magnético persiste enquanto dura o campo.

Desta forma, pode-se mostrar que a suscetibilidade diamagnética é da forma:

$$\chi_{diam.} = -N \frac{e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (\text{A-6})$$

onde N é o número de átomos por cm^3 e $\langle r_i^2 \rangle$ é o raio quadrado médio da órbita eletrônica.

Este resultado mostra que $\chi_{diam.}$ é sempre negativa, uma vez que o raio da órbita eletrônica é sempre maior que zero, não dependendo explicitamente da temperatura. Pequenas variações do seu valor com a temperatura estão associadas a mudanças no raio médio da órbita eletrônica.

Todos os materiais apresentam diamagnetismo, embora este efeito seja normalmente muito pequeno. A Figura A-1 apresenta a suscetibilidade magnética em função da temperatura para um material diamagnético.

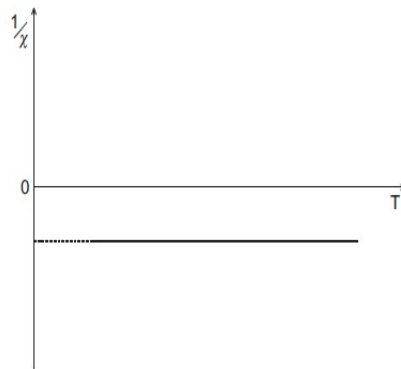


Figura A-1: Dependência com a temperatura do inverso da suscetibilidade para um material diamagnético.

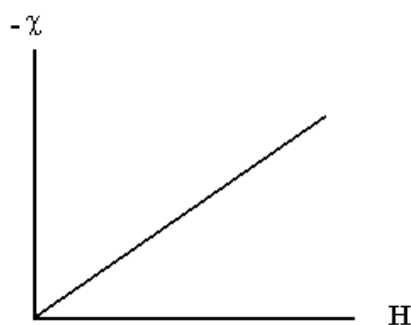


Figura A-2: Magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para uma amostra diamagnética.

A Figura A-2 apresenta a magnetização em função do campo magnético para um material diamagnético, sendo caracterizado pela curva linear e reversível, mas que possui uma inclinação negativa.

Materiais Paramagnéticos

A característica básica dos materiais paramagnéticos é o fato de seus dipolos magnéticos atômicos poderem mudar sua direção livremente, sem a influência dos dipolos vizinhos. Numa temperatura finita, com campo nulo, os momentos magnéticos ocupam direções aleatórias devido à agitação térmica. Com a aplicação de um campo externo, a orientação média dos dipolos produz uma magnetização resultante não nula no campo. À medida que o campo aumenta, a energia de interação entre os dipolos aumenta em relação à energia térmica, fazendo a ordem do sistema aumentar. Por outro lado, se o campo for mantido fixo, a agitação térmica aumenta, resultando numa menor suscetibilidade.

A dependência da suscetibilidade com a temperatura é dada pela Lei de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (\text{A-7})$$

onde C é a constante de Curie e T a temperatura absoluta. Substâncias que obedecem

a esta lei são chamadas paramagnetos. Este tipo de suscetibilidade está presente somente em substâncias que possuem momentos magnéticos permanentes não interagentes. Experimentos posteriores mostraram que nem todos os paramagnetos obedecem à Lei de Curie. Alguns dados experimentais são reproduzidos pela equação conhecida como a Lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (\text{A-8})$$

na qual θ é uma constante. Neste caso, leva-se em conta a interação dos momentos magnéticos via um campo molecular médio. A constante θ deste modelo fornece informações importantes do tipo de ordenamento magnético que o material possui abaixo de uma dada temperatura. Para um paramagneto puro (momentos magnéticos permanentes não interagentes) θ é zero e aplica-se a Lei de Curie, mas no caso de materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, que veremos a seguir, acima da temperatura de ordenamento, essa constante tem valores positivos e negativos, respectivamente.

A Figura A-3 apresenta um esquema mostrando os valores de θ para os três casos. Observe que no gráfico θ é o intercepto com o eixo das abscissas.

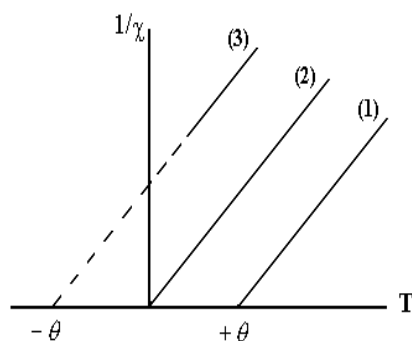


Figura A-3: Gráficos esquemáticos de $1/\chi$ em função da temperatura mostrando os sinais de θ para os casos ferromagnético (1), paramagnético (2) e antiferromagnético (3). No caso paramagnético, θ é igual a zero.

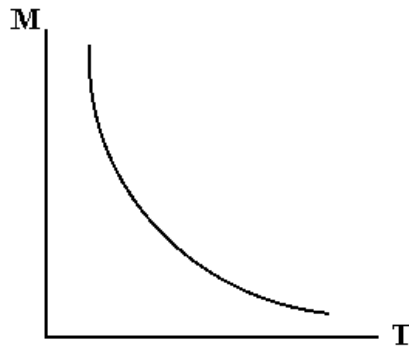


Figura A-4: Magnetização (M) em função da temperatura (T) para uma amostra paramagnética.

A Figura A-4 apresenta a curva de magnetização em função da temperatura para um material paramagnético.

A Figura A-5 apresenta a curva de magnetização em função do campo magnético para um paramagneto típico, em uma temperatura fixa. As características principais do paramagnetismo é que a curva intercepta zero e é reversível. Os materiais paramagnéticos possuem suscetibilidade positiva.

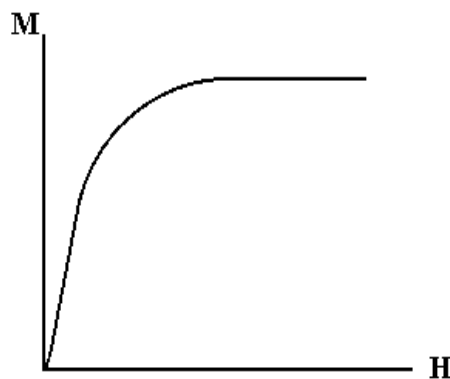


Figura A-5: Magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para uma amostra paramagnética.

Cada material tem seu comportamento próprio, mas no geral, suas magnetizações em função do campo magnético seguem uma função do tipo:

$$M = NgJ \mu_B B_J(x) \quad (\text{A-9})$$

onde N é o número de momentos, g é o fator de Landé, J é o momento angular total, μ_B é o magnéton de Bohr, $x = gJ\mu_B H/k_B T$, onde H é o campo magnética, k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta. A função $B_J(x)$ é a função de Brillouin, a qual descreve a curva da Figura A-5, e é definida por:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \cotgh\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \cotgh\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (\text{A-10})$$

No caso especial onde $J = 1/2$,

$$B_{1/2}(x) = 2\cotgh(2x) - \cotgh(x) = \tanh(x) \quad (\text{A-11})$$

Podemos ver na Figura A-6 a dependência de B_J em função de x e de J .

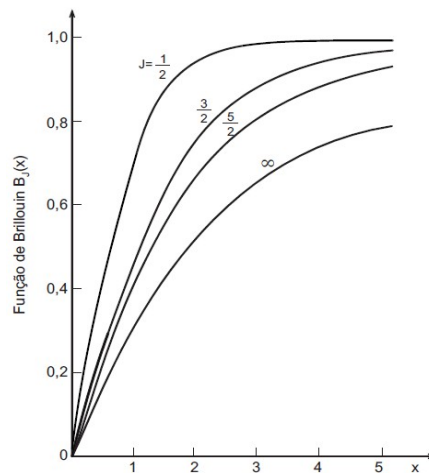


Figura A-6: Gráfico da função de Brillouin $B_J(x)$ em função de x

Para pequenos argumentos a função $\cotgh(x)$ pode ser aproximada para:

$$\cotgh(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots \quad (\text{A-12})$$

substituindo na equação A-10:

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J} x \quad (\text{A-13})$$

Portanto, neste limite (x pequeno), a magnetização é proporcional a x ; isso é

visível na linearidade inicial no gráfico de $B_J(x)$ (Fig. A-6).

A partir desse resultado podemos determinar a suscetibilidade, isto é, a razão de variação $\partial M/\partial H$ nesta região (x pequeno). A suscetibilidade por volume, χ , é obtida sabendo-se que em um volume unitário temos N átomos; o momento magnético total por volume unitário é portanto:

$$M = Ng \mu_B J B_J(x) = Ng \mu_B J \frac{g \mu_B JB (J+1)}{kT} \frac{1}{3J} \quad (\text{A-14})$$

$$M = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1) B}{3kT} \quad (\text{A-15})$$

Como a suscetibilidade é:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} \quad (\text{A-16})$$

e portanto:

$$\chi = \frac{\mu_0 Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (\text{A-17})$$

relação conhecida como a Lei de Curie, obedecida pela suscetibilidade de várias substâncias; C , a constante de Curie é dada por:

$$C = \frac{\mu_0 Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k} \quad (\text{A-18})$$

Para altos valores de J , isto é, quando todas as orientações de spins são possíveis quando o campo é aplicado, como se o momento angular não fosse quantizado, como no caso clássico, a equação A-10 pode ser aproximada para a função de Langevin:

$$L(x) = \text{cotgh}(x) - \frac{1}{x} \quad (\text{A-19})$$

Materiais Ferromagnéticos

Um material ferromagnético é descrito como aquele em que os momentos de dipolos magnéticos de seus átomos tendem a alinharem-se paralelamente abaixo de uma determinada temperatura crítica T_c . Como resultado de um forte acoplamento, alinhando os momentos paralelamente, surge uma magnetização espontânea. A magnetização dos materiais ferromagnéticos diminui com o aumento da temperatura e torna-se nula acima de um certo valor T_c , também chamada de temperatura de Curie. Em pequenas regiões chamadas domínios, os materiais ferromagnéticos apresentam magnetização finita mesmo sem campo externo. Ela é chamada de magnetização espontânea e resulta de uma forte interação entre momentos vizinhos que tende a mantê-los alinhados. Quando a temperatura é zero, M tem um valor igual ao da magnetização de saturação, M_s , porque todos os momentos estão alinhados. À medida que a temperatura aumenta, M diminui gradualmente devido à agitação térmica dos momentos. O comportamento $T = T_c$ identifica a transição ferromagnética/paramagnética. Quando $T > T_c$, a energia térmica predomina sobre a energia de ordenamento, assim o material passa a ter comportamento paramagnético.

A magnetização de um ferromagneto em função da temperatura segue a Lei de $T^{3/2}$ na forma:

$$\Delta M = \frac{AT^{3/2}}{M_{(0)}} \quad (\text{A-20})$$

onde $\Delta M = M_{(0)} - M_{(T)}$ e $M_{(0)}$ é a magnetização em $T = 0$ e A é uma constante.

A Figura A-7 apresenta a magnetização em função da temperatura para um ferromagneto.

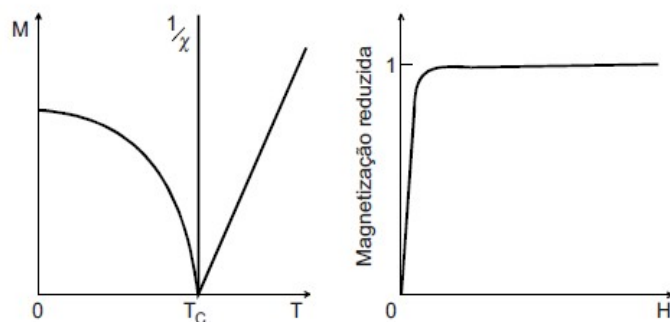


Figura A-7: Dependência com a temperatura da magnetização M de um material ferromagnético, dependência do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$), e dependência da magnetização com o campo magnético aplicado

A Figura A-8 apresenta a magnetização em função do campo magnético para um ferromagneto, em temperatura fixa.

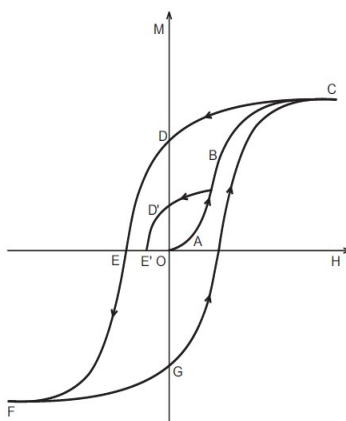


Figura A-8: Curva de magnetização inicial (ou virgem) (OABC) e curva de magnetização, ou laço de histerese (CDEFG). A curva $BD'E'$ é seguida se H decresce de um ponto abaixo da saturação (correspondente ao ponto C).

Através da Figura A-8 observa-se que quando o campo aumenta a magnetização gradualmente alcança um valor máximo conhecido como magnetização de saturação, M_s (ponto C). Quando o campo é reduzido de volta a zero, a partir da saturação, observa-se que a curva tem um caminho diferente daquele quando se

aumenta o campo. O valor da magnetização não é zero quando o campo retorna para zero. O valor da magnetização quando o campo aplicado é zero é chamado de magnetização remanente, M_{rem} (ponto D). A magnetização de um ferromagneto não retorna para zero reduzindo o campo para zero. Porém, aplicando um campo magnético suficientemente grande na direção oposta, a magnetização pode tornar zero. O campo magnético requerido para tornar a magnetização zero é chamado de campo coercivo, H_c (ponto E).

Materiais Antiferromagnéticos

O antiferromagnetismo é um tipo de magnetismo onde os momentos magnéticos alinham-se em direções opostas. Os momentos cancelam-se entre si resultando em pequenos valores de magnetização. A dependência da suscetibilidade com a temperatura é mostrada na Figura A-9. A transição de fase para um estado antiferromagnético é conhecida como transição de Néel e ocorre na temperatura chamada T_N . Acima da temperatura de Néel (T_N), onde a energia térmica de um momento excede a energia de troca, o material torna-se paramagnético e segue a lei de Curie-Weiss. Abaixo de T_N a suscetibilidade cai com o aumento da temperatura. No zero absoluto, em um antiferromagneto ideal, os arranjos antiparalelos dos momentos são perfeitos.

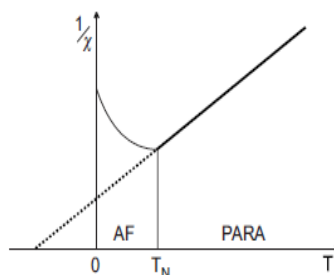


Figura A-9: Suscetibilidade magnética em função da temperatura para um antiferromagneto.

Materiais Ferrimagnéticos

Materiais ferrimagnéticos são sempre associados com os ferromagnéticos por causa do seu comportamento ($M \times H$ e $M \times T$) serem parecidos com os ferromagnetos. No entanto, em nível atômico os ferrimagnetos são mais similares com os antiferromagnetos porque os momentos magnéticos dos átomos no ferrimagnetos estão ligados antiferromagneticamente, isto é, os momentos adjacentes possuem direções opostas. O que torna os ferrimagnetos diferentes dos antiferromagnetos é que os momentos adjacentes possuem magnitudes diferentes. Os momentos com magnitudes maiores tendem a alinhar-se com o campo magnético aplicado, enquanto que os momentos com magnitudes menores alinham-se oposto à direção do campo. O resultado é que a soma dos diferentes momentos produz um momento total alinhado com o campo magnético aplicado. Em ferrimagnetos, a magnetização espontânea diminui mais rapidamente com o aumento da temperatura, até atingir a temperatura de T_c , do que os ferromagnetos, e na faixa paramagnética ($T > T_c$) existe uma curvatura apreciável na lei de Curie-Weiss, principalmente próximo à T_c , como mostrado na Figura A-10.

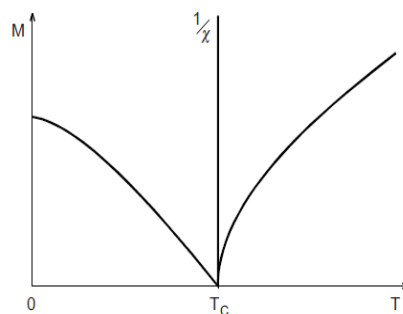


Figura A-10: Representação esquemática da dependência com a temperatura da magnetização M de um material ferrimagnético, e do inverso da suscetibilidade.

Outros tipos de Magnetismo

- **Metamagnetismo:** Esta é uma propriedade de algumas substâncias nas quais a ordem antiferromagnética é alterada pela aplicação de um campo externo, em virtude da sua reduzida anisotropia (Figura A-11); existe um tipo de metamagnetismo itinerante no qual o campo magnético que produz essa alteração é o campo em torno da impureza magnética.

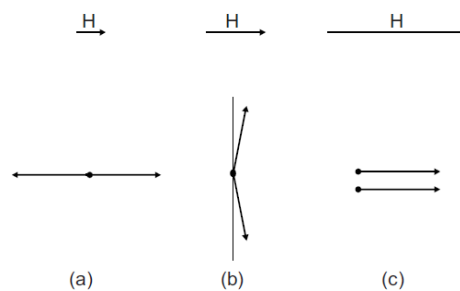


Figura A-11: Representação esquemática do metamagnetismo. Os momentos magnéticos mudam da configuração a para b e, finalmente, c, se alinhando em paralelo, à medida que o campo externo é aumentado.

- **Paramagnetismo de Pauli Aumentado:** Também conhecido como ferromagnetismo incipiente, este tipo de paramagnetismo ordem magnética itinerante é caracterizado por interações fortes entre os elétrons, porém insuficientes para produzir espontânea. Pode surgir alinhamento de momentos em regiões limitadas, que são chamadas de flutuações de spin localizadas, ou paramagnons.
- **Superparamagnetismo:** Este fenômeno é observado em partículas monodomínio. Neste tipo de magnetismo os momentos magnéticos das partículas comportam-se de modo análogo a um sistema paramagnético, com um momento total várias ordens de magnitude maior do que aqueles dos átomos individuais (daí o nome).

- **Superferromagnetismo:** Um sistema de pequenas partículas que se ordena magneticamente exibe esse tipo de magnetismo.
- **Magnetismo Inclinado (“canted”):** Um tipo de ordem magnética contendo momentos magnéticos diferentes e não colineares.
- **Speromagnetismo:** Ordem magnética na qual os momentos magnéticos apontam ao longo de direções aleatórias.
- **Asperomagnetismo:** Neste tipo de magnetismo os momentos magnéticos estão distribuídos em torno de uma direção preferida.
- **Sperimagnetismo:** Magnetismo no qual existe mais de uma espécie magnética, com os momentos de pelo menos uma das espécies apontando ao longo de uma direção definida.
- **Vidros de Spin e Mictomagnetismo:** Tipos de magnetismo nos quais os momentos magnéticos “congelam” abaixo de uma certa temperatura T_C , apontando em direções aleatórias (como num speromagnético). Nos vidros de spin não existe correlação entre momentos magnéticos vizinhos. Em substâncias mictomagnéticas (micto = misturado) (ou vidro agregado) existe uma correlação de curto alcance entre os momentos, com regiões de magnetização resultante não nula. Um exemplo de vidro de spin é dado por uma solução diluída de Mn em uma matriz de Cu, e o comportamento magnético esquemático é dado na Figura A-12. Os vidros de spin são formados quando existe, ou aleatoriedade espacial, ou aleatoriedade na interação entre vizinhos, combinadas com frustração, que significa a impossibilidade de satisfazer um tipo de acoplamento “exigido” por cada vizinho (por exemplo, paralelo ou antiparalelo).

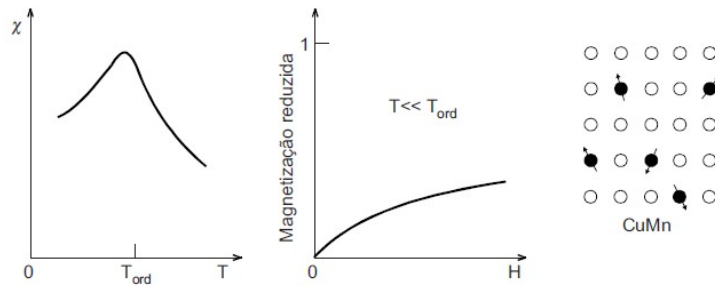


Figura A-12: Dependência da suscetibilidade χ com a temperatura de um spin magneto, exibindo a cúspide característica, e dependência da magnetização reduzida com o campo magnético H . Representação esquemática e exemplos de materiais que apresentam spin magnetismo.

Bibliografia

- [1] S.M. Rezende, A Física De Materiais E Dispositivos Eletrônicos, Recife, 1996.
- [2] J.A. Crayston, J.N. Devine, J.C. Walton, Tetrahedron 56 (2000) 7829.
- [3] A.H. Morrish, The Physical Principles Of Magnetism, 3rd ed., IEEE Press, New York, 2001.
- [4] C.M. Hurd, Contemporary Physics 23 (1982) 469.
- [5] C. Kittel, Introduction To Solid State Physics., 5th ed., John Wiley, New York, 1976.
- [6] A.P. Guimarães, Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro