

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

**MAGNETISMO A TEMPERATURA AMBIENTE EM
POLÍMEROS DERIVADOS DE POLITIOFENO
SINTETIZADOS ELETROQUIMICAMENTE**

ALESSANDRA ALVES CORREA FORNER*

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Lygia Walmsley

*Bolsista FAPESP

SÃO CARLOS – SP

2003

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

F727mt

Fornier, Alessandra Alves Correa.

Magnetismo a temperatura ambiente em polímeros derivados de politiofeno sintetizados eletroquimicamente / Alessandra Alves Correa Fornier. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

149 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2003.

1. Eletroquímica. 2. Politiofenos. 3. Magnetismo. 4. Polímeros condutores. I. Título.

CDD: 541.37 (20^a)

*Ao meu marido, companheiro
e amigo, Márcio Forner,
por seu amor, carinho e
incentivo sempre presentes.*

*Aos meus pais Olga (in-memorian) e Sebastião
Pelo amor e incentivo em vencer mais esta etapa.*

Aos meus irmãos, cunhados e sobrinhos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira, pela orientação, amizade e oportunidade de realizar este trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Lygia Walmsley pela sua co-orientação e discussões.

Ao Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira pela oportunidade de trabalharmos juntos nas medidas magnéticas e pela sua atenção.

Ao Prof. Dr. Luis O. S. Bulhões e Prof. Dr. Wilson A. Ortiz pela realização de trabalhos em conjunto.

Ao professor Joaquim A. Nóbrega e à Kelly, pela realização das medidas de absorção atômica.

Ao Prof. Dr. Otaciro Nascimento, pela realização das medidas de EPR.

À Adriane pelas discussões sobre planejamento fatorial, amizade e compreensão.

À Márcia pelas discussões sobre magnetismo e pela sua amizade.

À Alexandra, Inês e Bete, pela amizade e pela força.

Aos amigos do laboratório, Adriane, Camila, César, Chico, Cristiane, Daniel, Elvira, Franciele, Flora, Felipe, Janaina, Jorge, Juliana, Kênia Leandro, Márcia, Mauro, Mercedes C., Mercedes V., Paola, Paulo, Rafaela, Robson, Rodrigo e Valéria, que tornaram agradável o ambiente de trabalho.

Aos técnicos Ademir, Edilson e Flori que ajudaram a resolver problemas experimentais.

Ao Chiquinho pelas análises de MEV

Aos amigos do laboratório do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo pela ajuda na prensagem das amostras e realização das medidas magnéticas.

À FAPESP pela bolsa concedida.

SÍMBOLOS

E: variável potencial aplicado

E_{pa} : potencial de pico anódico

E_{pc} : potencial do primeiro pico catódico

F: fatores ou variáveis

FC: field cooled

H_c : campo coercivo

I: média

i_a : densidade de corrente de pico anódica

i_c : densidade de corrente do primeiro pico catódico

i_{max} : densidade de corrente máxima

i_{min} : densidade de corrente mínima

i_{3s} : densidade de corrente para o tempo de 3,0 s

M: variável monômero

M_r : magnetização remanente

M_s : magnetização de saturação

MS: interação entre as variáveis monômero e eletrólito suporte

PHth: poli(3-hexiltiofeno)

PMth: poli(3-metiltiofeno)

Q: carga referente à curva de crescimento

Q_c : densidade de carga total

S: variável eletrólito suporte

SE: interação das variáveis eletrólito suporte e potencial aplicado

T: temperatura

t_{max} : tempo máximo

t_{min} : tempo mínimo

v: velocidade de varredura

χ_0^2 : valor obtido pelo Teste de Bartlett

λ : comprimento de onda

ZFC: zero field cooled

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1.1: Combinações em um planejamento 2^2	48
TABELA 3.1: Variáveis (fatores) e níveis para o planejamento 2^2	61
TABELA 3.2: Condições de preparação dos filmes de poli(3-metiltiofeno).	62
TABELA 3.3: Valores de t_{\min} , i_{\min} , t_{\max} e i_{\max} , para o poli(3-metiltiofeno), obtidos das curvas de crescimento do polímero.....	67
TABELA 3.4: Valores obtidos pelo Teste de Bartlett para t_{\max} e i_{\max} , para o poli(3-metiltiofeno).	69
TABELA 3.5: Resposta do planejamento fatorial 2^2 , isto é, efeito das variáveis de preparação sobre t_{\max} e i_{\max} , para o poli(3-metiltiofeno).	70
TABELA 3.6: Valores de Q_t , i_c e E_{pc} para o poli(3-metiltiofeno), obtidos das curvas de voltametria cíclica.	77
TABELA 3.7: Valores obtidos através do Teste de Bartlett para Q_t , i_c e E_{pc} , para o poli(3-metiltiofeno).	77
TABELA 3.8: Resposta do planejamento fatorial 2^2 , isto é, efeito das variáveis de preparação sobre Q_t , i_c e E_{pc} , para o poli(3-metiltiofeno).	80
TABELA 3.9: Condições de preparação dos filmes de poli(3-hexiltiofeno).	83
TABELA 3.10: Valores de t_{\min} , i_{\min} , t_{\max} e i_{\max} , para o poli(3-hexiltiofeno), obtidos das curvas de crescimento do polímero.	85
TABELA 3.11: Valores obtidos pelo Teste de Bartlett para t_{\max} e i_{\max} (PHth).	87
TABELA 3.12: Resposta do planejamento fatorial 2^2 , isto é, efeito das variáveis de preparação sobre t_{\max} e i_{\max} , para o poli(3-hexiltiofeno).	88
TABELA 3.13: Valores de Q_t , i_c e E_{pc} , para o poli(3-hexiltiofeno), obtidos das curvas de voltametria cíclica.	90
TABELA 3.14: Valores obtidos pelo Teste de Bartlett para Q_t , i_c e E_{pc} (PHTh).	91
TABELA 3.15: Resposta do planejamento fatorial 2^2 , isto é, efeito das variáveis de preparação sobre Q_t , i_c e E_{pc} , para o poli(3-hexiltiofeno).	92

TABELA 3.16: Variáveis de preparação para os filmes poliméricos (PMTh e PHTh).	95
TABELA 3.17: Condições de preparação dos filmes poliméricos (PMTh e PHTh).	95
TABELA 3.18: Valores de t_{\min} , i_{\min} , t_{\max} e i_{\max} , para o poli(3-metiltiofeno) (PMTh) e poli(3-hexiltiofeno) (PHTh) preparados em diferentes eletrólitos. ..	97
TABELA 3.19: Valores obtidos do teste de Bartlett para t_{\min} , i_{\min} , t_{\max} e i_{\max}	99
TABELA 3.20: Resposta do planejamento fatorial 2^2 , isto é, efeito das variáveis de preparação sobre t_{\min} , i_{\min} , t_{\max} e i_{\max}	100
TABELA 3.21: Valores de i_c e E_{pc} obtidos das curvas de voltametria cíclica a 50 mV/s.	102
TABELA 3.22: Valores obtidos pelo Teste de Bartlett's para i_c e E_{pc}	103
TABELA 3.23: Resposta do planejamento fatorial 2^2 , isto é, efeito das variáveis de preparação sobre i_c e E_{pc}	104
TABELA 3.24: Valores de t_{\min} , i_{\min} e i_{3s} para as amostras de poli(3-metiltiofeno) preparadas sem adição de água e com 200 ppm.....	110
TABELA 3.25: Valores de i_a e E_{pa} para o poli(3-metiltiofeno) sintetizado sem adição de água e na presença de 200 ppm.....	113
TABELA 3.26: Valores de H_c , M_r , e M_s obtidos da curva de magnetização em função de campo magnético para as amostras de poli(3-metiltiofeno) preparadas sem adição de água e na presença de 200 ppm.	116
TABELA 3.27: Valores de campo coercivo, H_c , magnetização remanente, M_r , e magnetização de saturação, M_s , obtidos das curvas de magnetização em função do campo magnético para as amostras prensadas com diferentes valores.	121
TABELA 3.28: Valores de ferro, cobalto e níquel presente nas amostras de poli(3-metiltiofeno).	124
TABELA 3.29: Valores da magnetização remanente (M_r) e do campo coercivo (H_c) para a amostra medida em 5 e 300 K.	126

TABELA 3.30: Valores de M_s , obtidos da curva de 300 K; M_1 , M_2 e α , obtidos através do ajuste em 5 K.	128
TABELA 3.31: Porcentagem de momentos magnéticos na porção ferromagnética, na porção antiferromagnética e T_c , para a amostra medida em 5 K.	133

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Estruturas de alguns polímeros condutores.	02
FIGURA 1.2: Mecanismo da síntese eletroquímica de politiofenos.	04
FIGURA 1.3: Suscetibilidade magnética em função da temperatura para um material diamagnético.	26
FIGURA 1.4: Magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para uma amostra diamagnética.	26
FIGURA 1.5: 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.	28
FIGURA 1.6: Magnetização (M) em função da temperatura (T) para uma amostra paramagnética.	29
FIGURA 1.7: Magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para uma amostra paramagnética.	29
FIGURA 1.8: Suscetibilidade magnética em função da temperatura para um ferromagneto.	32
FIGURA 1.9: Magnetização (M) como função do campo magnético aplicado (H) para um material ferromagnético, onde M_s é a saturação da magnetização, M_{rem} é a magnetização remanente e H_c é o campo coercivo.	32
FIGURA 1.10: Suscetibilidade magnética em função da temperatura para um antiferromagneto.	34
FIGURA 1.11: Suscetibilidade em função da temperatura para um ferrimagneto.	35
FIGURA 1.12: Diagrama esquemático mostrando o alinhamento dos spins em materiais paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos.	36

FIGURA 1.13: Constante de “exchange” de Heisenberg J_e em função da distância interatômica r para metais de transição, onde r_d é a distância média de elétrons $4d$ do núcleo. Ferro, Cobalto e Níquel possuem coeficientes positivos e são ferromagnéticos. O Manganês tem coeficiente negativo e é antiferromagnético.	38
FIGURA 1.14: Ilustração esquemática de (a) “exchange” direto e (b) “superexchange”.	39
FIGURA 1.15: Spins “canted” em materiais antiferromagnéticos.	40
FIGURA 1.16: Metamagnetismo. Transições induzidas pelo campo.	41
FIGURA 1.17: Diagrama para a interpretação dos resultados do planejamento 2^2	49
FIGURA 2.1: Célula eletroquímica utilizada para as eletropolimerizações.....	56
FIGURA 2.2: Célula eletroquímica utilizada para as medidas voltamétricas do polímero.	57
FIGURA 3.1 - Cronoamperograma obtido na oxidação do 3-metiltiofeno. Medida realizada em solução de LiClO_4 0,1 M em acetonitrila. A figura mostra onde se encontra t_{\min} , i_{\min} , t_{\max} e i_{\max} na curva de densidade de corrente em função do tempo para o 3-metiltiofeno.	63
FIGURA 3.2: (a) Densidade de corrente em função do tempo para o 3-metiltiofeno preparado em diferentes condições. $Q = 500 \text{ mC cm}^{-2}$. (b) Ampliação do início da curva de polimerização.....	65
FIGURA 3.3: Representação geométrica dos valores de t_{\max} (s) obtidos pelo planejamento fatorial 2^2 para o poli(3-metiltiofeno).	68
FIGURA 3.4: Absorbância em função do tempo para as quatro medidas do planejamento fatorial 2^2 para o poli(3-metiltiofeno). $\lambda = 580 \text{ nm}$	72
FIGURA 3.5: Carga em função do tempo para o 3-metiltiofeno preparado em diferentes condições.	73
FIGURA 3.6: Absorbância em função da carga de crescimento para os filmes de poli(3-metiltiofeno) preparados em diferentes condições. $\lambda = 760 \text{ nm}$	74

- FIGURA 3.7: Voltamograma cíclico típico obtido para o poli(3-metiltiofeno) em solução de LiClO_4 0,1 M em acetonitrila; $v = 50$ mV/s e $T = 25$ °C. Polímero preparado em meio de 0,1 M de LiClO_4 em acetonitrila, com 0,1 M de concentração de monômero e a 25 °C.75
- FIGURA 3.8: Voltametria cíclica para o poli(3-metiltiofeno) preparado em diferentes condições. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em soluções iguais as das polimerizações, porém sem a adição de monômero. $T = 25$ °C e $v = 50$ mV/s.76
- FIGURA 3.9: Representação geométrica dos valores de i_c obtidos a partir das curvas de voltametria cíclica, para o planejamento fatorial 2^2 do poli(3-metiltiofeno). $T = 25$ °C e $v = 50$ mV/s.79
- FIGURA 3.10: Micrografias do poli(3-metiltiofeno) preparado em diferentes condições: (a) LiClO_4 e 1,5 V; (b) LiCF_3SO_3 e 1,5 V; (c) LiClO_4 e 1,8 V; (d) LiCF_3SO_3 e 1,8 V. $Q = 500$ mC cm^{-2}81
- FIGURA 3.11: (a) Densidade de corrente em função do tempo para o poli(3-hexiltiofeno) preparado em diferentes condições. $Q = 500$ mC cm^{-2} . (b) Ampliação do início da curva de polimerização.....84
- FIGURA 3.12: Representação geométrica dos valores de t_{max} obtidos pelo planejamento fatorial 2^2 para o poli(3-hexiltiofeno).87
- FIGURA 3.13: Voltametria cíclica para o poli(3-hexiltiofeno) preparado em diferentes condições. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em soluções iguais às das polimerizações, porém sem a adição de monômero. $T = 25$ °C e $v = 50$ mV/s.89
- FIGURA 3.14: Representação geométrica dos valores de i_c obtidos a partir das curvas de voltametria cíclica, para o planejamento fatorial 2^2 , para o poli(3-hexiltiofeno). $T = 25$ °C e $v = 50$ mV/s.91
- FIGURA 3.15: Micrografias do poli(3-hexiltiofeno) preparado em diferentes condições: (a) LiClO_4 e 1,5 V; (b) LiCF_3SO_3 e 1,5 V; (c) LiClO_4 e 1,7 V; (d) LiCF_3SO_3 e 1,7 V. $Q = 500$ mC cm^{-2}94

FIGURA 3.16: (a) Densidade de corrente em função do tempo para o poli(3-metiltiofeno) e poli(3-hexiltiofeno) preparados em diferentes eletrólitos. $Q = 500 \text{ mC cm}^{-2}$. (b) Ampliação do início da curva de polimerização.....	96
FIGURA 3.17: Representação geométrica dos valores de t_{\min} obtidos pelo planejamento fatorial 2^2	98
FIGURA 3.18: Voltametria cíclica para o poli(3-metiltiofeno) e para o poli(3-hexiltiofeno) preparados em diferentes eletrólitos. $V = 50 \text{ mV/s}$	101
FIGURA 3.19: Representação geométrica dos valores de i_c obtidos pelo planejamento fatorial 2^2	103
FIGURA 3.20: Magnetização em função do campo magnético a 5 K e a 300 K para o poli(3-metiltiofeno) dopado com ânions ClO_4^- e parcialmente reduzido a 0,35 V. (a) Detalhes das curvas; (b) Curva de histerese completa. Os triângulos representam a medida de magnetização realizada em 5 K e os círculos em 300K.	108
FIGURA 3.21: (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético para amostras preparadas em dia de muita umidade e dia de pouca umidade. (b) Ampliação das curvas.	109
FIGURA 3.22: Absorbância em função do comprimento de onda das soluções onde foram sintetizados os polímeros sem adição de água e na presença de 200 ppm de água.	112
FIGURA 3.23: Micrografias dos filmes de poli(3-metiltiofeno) preparados em meio de LiClO_4 em acetonitrila (0,1 M), 0,1 M de concentração de monômero, e com diferentes quantidades de água: (a) sem água; (b) 200 ppm de água. As micrografias foram feitas com uma ampliação de 3000 vezes.	114
FIGURA 3.24: Magnetização em função do campo magnético em 300 K para o poli(3-metiltiofeno) dopado com ânions ClO_4^- , preparado sem adição de água e na presença de 200 ppm, parcialmente reduzido a 0,35 V e prensado com 250 bar. (a) Representação da curva de histerese completa; (b) Detalhes das curvas.	115

- FIGURA 3.25: Magnetização em função do campo magnético subtraindo a porção diamagética do poli(3-metiltofeno) dopado com ânions ClO_4^- , preparado sem adição de água e na presença de 200 ppm, e parcialmente reduzido a 0,35 V. Medidas realizadas em 300 K. (a) Representação da curva de histerese completa; (b) Detalhes das curvas.**116**
- FIGURA 3.26: Magnetização em função da temperatura para o poli(3-metiltofeno) dopado com ânions ClO_4^- , preparado sem adição de água (a) e na presença de 200 ppm (b), parcialmente reduzido até 0,35 V e prensado com 250 bar. As medidas foram realizadas em 1000 Oe. ZFC = zero field cooled e FC = field cooled.**118**
- FIGURA 3.27: Magnetização em função do campo magnético em 300 K para o poli(3-metiltofeno) dopado com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzido a 0,35 V e prensado com diferentes pressões: 250, 583 e 833 bar. (a) Representação da curva completa; (b) Detalhes das curvas.**120**
- FIGURA 3.28: Magnetização em função do campo magnético subtraindo a porção diamagnética do poli(3-metiltofeno) dopado com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzido a 0,35 V e prensado com diferentes pressões: 250 bar, 583 bar e 833 bar. Medidas realizadas em 300 K. (a) Representação da curva completa; (b) Detalhes das curvas.**121**
- FIGURA 3.29: Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC-FC) para uma amostra de poli(3-metiltofeno) dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida a 0,35 V e prensada com 250 bar. (a) $H = 100$ Oe e (b) $H = 1000$ Oe.**122**
- FIGURA 3.30: Curvas de magnetização em função do campo magnético, subtraindo a porção diamagnética para a amostra de poli(3-metiltofeno) dopada com ânions ClO_4^- , na presença de 200 ppm de água, parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada dentro da câmara seca. (a) Curva completa e ajuste com a expressão $M(H) = M_1 + M_2 \tanh(\alpha H)$ para $H \geq 5\text{kOe}$. (b) Detalhes das curvas.**125**

FIGURA 3.31: Medidas de “zero-field cooling” realizada para a amostra de poli(3-metiltiofeno), preparada na presença de 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada dentro da câmara seca. (a) 0,5; (b) 1; (c) 5 e (d) 10 kOe.

.....**129**

FIGURA 3.32: Intensidade da linha de EPR em função da temperatura para a amostra de poli(3-metiltiofeno) preparada com 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada dentro da câmara seca.**130**

FIGURA 3.33: Curva de termoremanência para uma amostra de poli(3-metiltiofeno) preparada na presença de 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada na câmara seca. $H = 500$ Oe.**134**

FIGURA 3.34: Dados de “zero-field cooling” mostrando a magnetização em função da temperatura medida em baixo campo (10 Oe) para a amostra de poli(3-metiltiofeno) preparada com 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada na câmara seca.**135**

RESUMO

Neste trabalho foram estudados dois polímeros obtidos de derivados alquílicos do tiofeno, o poli(3-metiltiofeno) e o poli(3-hexiltiofeno). Para estes polímeros foram analisados os efeitos das variáveis de preparação nas suas propriedades eletroquímicas, utilizando a técnica de planejamento fatorial. As variáveis de preparação investigadas foram o eletrólito suporte e o potencial aplicado durante a síntese dos polímeros. Desta forma, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 , para cada polímero. Foi feito ainda, um terceiro planejamento fatorial 2^2 , usando como variáveis o monômero e o potencial aplicado, para então comparar os diferentes polímeros. Toda esta análise eletroquímica foi feita para aprofundar o conhecimento do comportamento destes polímeros, para então realizar o estudo magnético. Foram analisadas as propriedades magnéticas do poli(3-metiltiofeno) e observada uma fase ferromagnética fraca quando o polímero estava parcialmente dopado com ânions ClO_4^- e conformado na forma de pastilha. Este comportamento magnético foi observado na faixa de medida de 1,8 K a 300 K, usando um magnetômetro SQUID. Foi observado que a magnetização depende da pressão usada nas pastilhas e da quantidade de água presente na síntese. O caráter intrínseco deste comportamento foi comprovado através de análise por absorção atômica. Foi observado que o polímero possui diferentes fases magnéticas: diamagnética, paramagnética, ferromagnética, antiferromagnética e ainda metamagnética.

ABSTRACT

In this thesis two polymers obtained from alkyl derivatives of thiophene, poly(3-methylthiophene) and poly(3-hexylthiophene) were studied. The effects of preparation variables on their electrochemical properties using the factorial design were analyzed. The preparation variables investigated were the supporting electrolyte and the synthesis applied potential. Then, a factorial design 2^2 was performed for each polymer and was made too a third factorial design 2^2 , comparing the monomer and the potential. All the electrochemical analyses were made to understand the polymer behavior as a first step for the magnetic study. The magnetic properties of poly(3-methylthiophene) were analyzed and the weak ferromagnetic phase was observed in their pressed pellets as the polymer was partially doped with ClO_4^- anions. This magnetic behavior was observed in full range from 1.8 K to 300 K with measurements performed using a SQUID magnetometer. The magnetization depends on the pressure used to prepare the pellets and the water content of the solvent used for the synthesis. The intrinsic character of this behavior was shown from atomic absorption analysis that discarded contamination. It was observed that the polymer shows different magnetic phases: diamagnetic, paramagnetic, ferromagnetic, antiferromagnetic and metamagnetic.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – HISTÓRICO	1
1.2 – PROPRIEDADES DOS POLI(3-ALQUILTIOFENOS)	3
1.3 – EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PREPARAÇÃO NAS PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS CONDUTORES	8
1.4 – INFLUÊNCIA DA ÁGUA NA PREPARAÇÃO DO POLI(3-METILTIOFENO)	16
1.5 – MAGNETISMO	21
1.5.1 – INTRODUÇÃO AO MAGNETISMO	21
1.5.2 – CONCEITOS BÁSICOS DE MAGNETISMO	22
1.5.2.1 – MATERIAIS DIAMAGNÉTICOS	24
1.5.2.2 – MATERIAIS PARAMAGNÉTICOS	27
1.5.2.3 – MATERIAIS FERROMAGNÉTICOS	31
1.5.2.4 – MATERIAIS ANTIFERROMAGNÉTICOS	33
1.5.2.5 – MATERIAIS FERRIMAGNÉTICOS	34
1.5.2.6 – MATERIAIS METAMAGNÉTICOS	40
1.5.3 – MAGNETISMO EM POLÍMEROS CONDUTORES	42
1.6 – QUIMIOMETRIA	45
1.6.1 – PLANEJAMENTO FATORIAL	46

CAPÍTULO II

2 – PARTE EXPERIMENTAL	54
-------------------------------------	-----------

2.1 – SOLUÇÕES E REAGENTES	54
2.2 – ELETRODOS	54
2.2.1 – ELETRODO DE TRABALHO	54
2.2.2 – ELETRODO DE REFERÊNCIA	55
2.2.3 – ELETRODO AUXILIAR	55
2.3 – CÉLULAS ELETROQUÍMICAS	56
2.4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	57
2.4.1 – PREPARAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES	57
2.4.2 – VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS FILMES	58
2.4.3 – MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	58
2.4.4 – MEDIDAS MAGNÉTICAS	58
2.4.5 – MEDIDAS DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE	59
2.4.6 – MEDIDAS DE UV-VISÍVEL	59
2.5 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	59
2.6. PLANEJAMENTO FATORIAL 2²	60

CAPÍTULO III

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
3.1 - EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DO POLI(3-METILTIOFENO). PLANEJAMENTO FATORIAL 2²	61
3.2 - EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DO POLI(3-HEXILTIOFENO). PLANEJAMENTO FATORIAL 2²	83
3.3 - EFEITO DO TAMANHO DA CADEIA ALQUÍLICA NAS PROPRIEDADES DOS POLI-ALQUILTIOFENOS. COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DO POLI(3-METILTIOFENO) E POLI(3-HEXILTIOFENO)	95

3.4 - INFLUÊNCIA DA ÁGUA NO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO E MAGNÉTICO DO POLI(3-METILTIOFENO).....	106
3.5 – INFLUÊNCIA DA PRESSÃO SOBRE AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO POLI(3-METILTIOFENO)	119
3.6 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO POLI(3-METILTIOFENO)	124

CAPÍTULO IV

4 – CONCLUSÕES	136
-----------------------------	------------

CAPÍTULO V

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138
---	------------

CAPÍTULO I

1 - Introdução

Neste capítulo será apresentada uma introdução sobre polímeros condutores, iniciando com um histórico, onde será relatada a descoberta dos polímeros condutores mais conhecidos. Será descrito o estudo dos poli(3-alquiltiofenos) apresentando o efeito das variáveis de preparação. Será mostrada a influência da água nas propriedades dos polímeros condutores. Serão explicados alguns conceitos sobre planejamento fatorial. Finalmente será apresentada uma revisão sobre magnetismo.

1.1 – Histórico

Polímeros condutores são materiais orgânicos que possuem como característica estrutural a conjugação das unidades monoméricas e podem sofrer reações de redução e oxidação. Estes polímeros insaturados possuem elétrons que podem ser facilmente removidos, ou adicionados, na cadeia polimérica. Caracterizam-se ainda por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas, típicas de comportamento metálico, mas com propriedades mecânicas e processabilidade em solução comumente associada a polímeros convencionais.

A descoberta dos polímeros condutores data de 1977 quando CHIANG *et al.*¹ observaram que o tratamento do poliacetileno com iodo provocava um aumento na sua condutividade de doze ordens de grandeza. 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 LOGAN³ 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 DUDEK⁴. A preparação eletroquímica, por outro lado, foi realizada pela primeira vez, em 1982, por TOURILLON e GARNIER⁵, 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 estão esquematizadas na Figura 1.1.

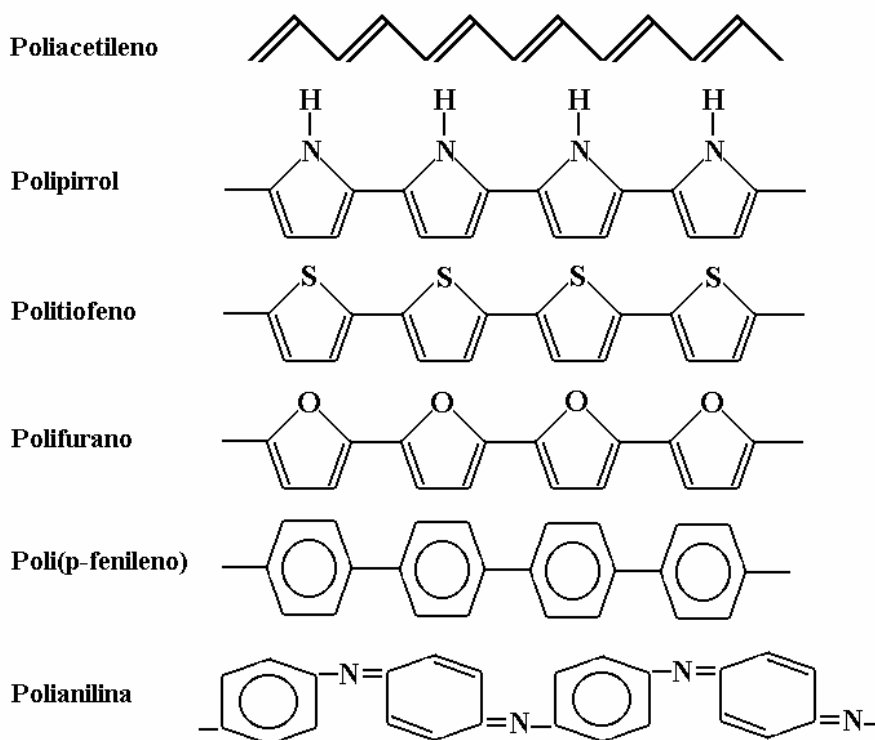


FIGURA 1.1: Estruturas de alguns polímeros condutores.

Os polímeros condutores podem ser usados na construção de diversos dispositivos eletroquímicos, como por exemplo, em baterias de alta densidade de energia⁷⁻¹², dispositivos eletrocromáticos¹³⁻²⁰, transistor de efeito de

campo²¹⁻²⁵, diodos emissores de luz²⁶⁻³¹, sensores³²⁻³⁹, células fotovoltaicas⁴⁰⁻⁴³, músculos artificiais⁴⁴⁻⁴⁹, etc.

A aplicação dos polímeros condutores está cada vez mais se dirigindo no 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 fibras muito finas de polímeros condutores⁵⁰⁻⁵² para a aplicação em dispositivos “nanoeletrônicos”. Também, para o futuro, espera-se a substituição dos metais utilizados em materiais eletrônicos por polímeros condutores, que seriam os “plásticos eletrônicos”.

1.2 – Propriedades dos poli(3-alquiltiofenos)

Os polímeros condutores derivados de heterociclos de cinco membros, como o politiofeno, têm se destacado devido a boa estabilidade e fácil processabilidade. As sínteses químicas^{4,53-55} e eletroquímicas^{5,56-58} dos politiofenos têm sido bastante estudadas.

A preparação do polímero através da síntese eletroquímica é vantajosa porque o polímero já é depositado sobre um contato elétrico e também porque consegue-se obter filmes finos. Na síntese eletroquímica o número de parâmetros que controla a reação é maior do que na síntese química. A síntese química é útil quando se deseja obter uma grande quantidade de polímero, portanto, em aplicações tecnológicas este método de síntese é mais utilizado. A Figura 1.2 representa o mecanismo proposto para a síntese eletroquímica dos politiofenos⁵⁹.

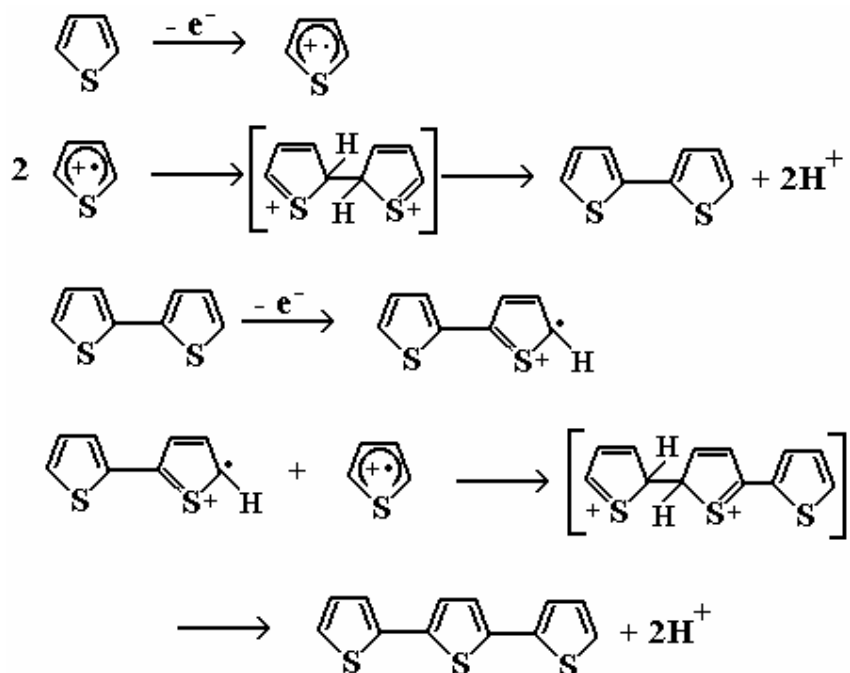


FIGURA 1.2: Mecanismo da síntese eletroquímica de politiofenos.

Na polimerização eletroquímica, o primeiro passo consiste na oxidação do monômero para seu radical cátion. O segundo passo envolve a ligação de dois radicais para produzir um intermediário, o bitiofeno, o qual conduz a um dímero após a perda de dois prótons e rearomatização. A aromatzização do intermediário bitiofeno ocorre através de um subsequente passo químico. Devido ao potencial aplicado, o dímero, o qual é mais facilmente oxidado do que o monômero por causa da sua menor energia, forma rapidamente um novo cátion radical e se liga com um outro radical monomérico. A eletropolimerização então procede através de sucessivas oxidações e rearomatizações até o polímero tornar-se insolúvel no meio eletrolítico e precipitar-se na sua forma oxidada sobre a superfície do eletrodo⁵⁹.

Nos últimos anos tem ocorrido um grande progresso no controle da estrutura e propriedades dos politiofenos, sendo que a condutividade do poli(3-metiltiofeno) pode alcançar valores da ordem de 500 S cm^{-1} quando preparados em condições de síntese otimizadas^{57,60}. Alguns autores⁶⁰⁻⁶² demonstraram que o aumento da condutividade está diretamente relacionado ao aumento do

comprimento da conjugação principal do polímero. Os filmes finos de polímeros condutores são mais compactos e mais condutivos do que filmes mais espessos, pois o comprimento da conjugação principal é mais extenso em filmes finos⁵⁸. Portanto, a estrutura molecular e o arranjo das cadeias poliméricas estão sujeitas a um aumento na desordem com o decorrer da polimerização, pois a espessura aumenta.

No entanto, apesar da boa condutividade apresentada pelos politiofenos, a maioria destes polímeros são insolúveis e não se fundem mesmo na faixa de temperatura próxima ao seu ponto de decomposição⁵⁴⁻⁵⁶, e isto ocorre devido à rigidez da conjugação e da forte interação intercadeia. Esta insolubilidade era o maior obstáculo, tanto para a caracterização dos politiofenos por técnicas onde se utiliza o polímero em sua forma solúvel quanto para suas aplicações tecnológicas.

LIN e DUDEK⁴ mostraram que a preparação do politiofeno por síntese química, pela reação de Grignard, produz 20% de material solúvel em clorofórmio. Esta fração solúvel, a qual contém cadeias oligoméricas curtas, apresenta alta condutividade. Mas, ainda assim, a aplicação prática é muito limitada. No entanto, os poli(3-alkiltiofenos) têm atraído grande interesse devido à sua significativa melhora na solubilidade e na capacidade de se fundirem, por aquecimento, em uma faixa de temperatura relativamente baixa, sendo que estas propriedades são decorrentes das cadeias carbônicas longas ligadas na posição 3 do anel de tiofeno. Derivados de politiofenos com grupos alquílicos igual ou maior do que butil têm se mostrado solúveis, a temperatura ambiente, em tetrahidrofurano, diclorometano, clorofórmio, benzeno, tolueno, xileno, nitrobenzeno, benzonitrila e tetrahidronaftaleno^{56,63-64}. Estes polímeros solúveis podem ser processados em filmes de suas soluções^{54,56,63,65}. Os filmes obtidos por “casting” apresentam propriedades eletroquímicas e ópticas parecidas com as dos filmes obtidos por processo eletroquímico^{63,65}.

Poli(3-alkiltiofenos) com cadeias alquílicas contendo de 1 (PC1T) até 20 carbonos (PC20T) têm sido preparados por síntese eletroquímica^{56,62-63}. A condutividade diminui com o comprimento da cadeia alquílica, mas mantém-se em um alto nível de até 70 S/cm⁶².

RONCALI *et al.*⁶² observaram que o comprimento da cadeia alquílica produz pouco efeito sobre a reação de polimerização, mas afeta a estrutura e propriedades do polímero resultante. Assim, aumentando o comprimento da cadeia alquílica de 7 a 9 carbonos, ocorre uma extensão no comprimento da conjugação principal e um aumento na reversibilidade eletroquímica. Estes efeitos são acompanhados pelas fortes modificações na morfologia dos filmes poliméricos que permanecem altamente condutores. Pelos voltamogramas cíclicos dos diferentes poli(3-alkiltiofenos), os autores observaram que ocorre uma diminuição dos sítios eletroativos quando o comprimento da cadeia alquílica aumenta. Este fator resulta em modificações na espessura e morfologia dos filmes. Enquanto PC2T e PC3T formam filmes muito compactos, similares a PC1T, os seguintes termos da série apresentam estruturas menos regulares e mais porosas. Assim, os filmes apresentam agregados com dimensões aumentadas quando o comprimento da cadeia alquílica aumenta. Os autores fizeram ainda uma comparação na condutividade dos diferentes polímeros e observaram que apesar da presença de longas cadeias alquílicas o polímero mantém-se altamente condutor⁶². A condutividade diminui abruptamente para PC14T e PC18T. Esta diminuição é provavelmente causada pelo aumento da porção de material isolante no polímero, provocado pela longa cadeia alquílica. No entanto, a diminuição da condutividade parece relativamente limitada para polímeros até PC10T.

LI e AOKI⁶⁶ estudaram a solubilidade dos filmes de poli(3-hexitiofeno) preparados quimicamente e eletroquimicamente. Os autores observaram que o filme sintetizado quimicamente, e então reduzido, podia ser parcialmente dissolvido em clorofórmio. Os filmes oxidados

eletroquimicamente em baixos potenciais eram completamente dissolvidos em clorofórmio, já em potenciais mais altos os filmes tornavam-se insolúveis, e ainda, quando a oxidação foi realizada acima de 0,9 V (*vs* Ag) foi obtido um gel insolúvel. Desta forma, fica claro que politiofenos com cadeias alquílicas longas favorecem a solubilidade do polímero, mas as condições de síntese afetam de maneira muito forte as suas propriedades, incluindo a sua solubilidade.

VILLAREAL *et al.*⁶⁷ estudaram o mecanismo de nucleação e crescimento do politiofeno, poli(3-metiltiofeno) e poli(3-hexiltiofeno) eletrogerados potenciostaticamente. Os autores observaram que o mecanismo de nucleação e crescimento é afetado pelo tamanho da cadeia alquílica. O politiofeno e poli-3-metiltiofeno apresentam mecanismos similares, já o poli(3-hexiltiofeno) seguiu um mecanismo diferente, sendo que neste caso a formação de oligômeros, e a subsequente eletrodeposição ocorrem em uma velocidade mais lenta. Portanto, estes resultados mostraram que o comprimento da cadeia alquílica produz um efeito sobre a reação de polimerização, contradizendo o descrito por RONCALI *et al.*⁶², onde o autor considerava que causava pouco efeito. De fato, a reação de polimerização realmente deve ser bastante influenciada pelo comprimento da cadeia alquílica, já que ocorrem modificações na solubilidade, condutividade, morfologia e estrutura do polímero.

SKOMPSKA e SZKURLAT⁶⁸ compararam os voltamogramas cíclicos do poli(3-dodeciltiofeno) e poli(3-hexiltiofeno). Observaram que as formas das curvas são similares, no entanto os picos redox do poli(3-hexiltiofeno) ocorrem em potenciais mais negativos. Isto pode ser explicado pela mais fácil rotação entre as unidades monoméricas adjacentes devido às cadeias alquílicas mais curtas.

Assim, é observado que o comprimento da cadeia alquílica nos poli(3-alquiltiofenos) modifica as propriedades dos polímeros, isto é, o aumento da cadeia alquílica aumenta a solubilidade, a qual é de grande importância para a utilização desses polímeros em aplicações tecnológicas; diminui a

condutividade, mas mantendo mesmo assim bom condutores, e modifica a morfologia dos filmes. O aumento do tamanho da cadeia alquílica provoca uma extensão na conjugação principal do polímero aumentando o ordenamento da cadeia polimérica.

Entretanto, as propriedades dos politiofenos não são apenas afetadas pela variação do tamanho da cadeia alquílica. As condições de síntese do polímero são fatores de grande importância e que modificam muito as suas propriedades e, assim serão discutidas no item seguinte.

1.3 – Efeito das variáveis de preparação nas propriedades dos polímeros condutores

A eletropolimerização dos polímeros condutores envolve muitas variáveis experimentais, como por exemplo, o solvente, concentração dos reagentes, temperatura, dopante, natureza e forma dos eletrodos e também as condições elétricas aplicadas. Como consequência da diversidade desses parâmetros, pode-se, então, obter polímeros com propriedades bastante diversificadas. No entanto, devido à interdependência de muitas variáveis experimentais, as análises dos efeitos de um parâmetro individual e, conseqüentemente, a otimização das condições de síntese, constituem um problema complexo.

O mecanismo envolvido na eletropolimerização, bem como o mecanismo de condução do polímero, são tão complexos que desde o trabalho de TOURILLON e GARNIER⁵ muitos autores têm investigado os processos eletroquímicos em politiofeno e seus derivados⁶⁹⁻⁷⁷. Assim, como os processos eletroquímicos são afetados pelas variáveis de síntese é importante analisar o efeito das variáveis sobre os polímeros formados.

Estudos descrevem⁷⁸⁻⁷⁹ a síntese de filmes de poli-3-metil-tiofeno em diferentes eletrólitos suporte e foi observado que os valores dos potenciais de

pico anódicos, obtidos das voltametrias cíclicas, são maiores quando o raio iônico usado na síntese aumenta. Assim, o poli(3-metiltiofeno) é mais facilmente oxidado com íons compensadores de carga menores, pois os ânions pequenos podem difundir para o interior do filme mais facilmente, já que os ânions menores são menos solvatados. A energia de reorganização estrutural diminui com o aumento do raio iônico do dopante, sendo que este efeito também foi observado por PEULON *et al.*⁸⁰, para filmes de poliselenieniltiofeno.

CASALBORE-MICELI *et al.*⁸¹ estudaram as propriedades morfológicas, eletroquímicas e ópticas de filmes de poli(4,4'-dipentoxi-2,2'-bitiofeno) e observaram que estas propriedades dependem da espessura do filme e do eletrólito usado na síntese.

Como visto até agora, o ânion dopante exerce grande influência nas propriedades dos politiofenos, mas é no processo de polimerização que as principais modificações ocorrem. SCHREBLER *et al.*⁸² estudaram o mecanismo de nucleação e crescimento do politiofeno utilizando-se ClO_4^- , BF_4^- e PF_6^- como contra-íons, em meio de diclorometano. Os autores observaram que o processo de nucleação ocorre de forma mais rápida quando se usa ClO_4^- e BF_4^- , os quais são ânions menores. Isto deve ocorrer por causa da alta insolubilidade dos aglomerados oligoméricos presentes na região de alta densidade oligomérica, onde o ânion participa formando o par iônico com o oligômero carregado, portanto, os aglomerados insolúveis precipitam mais rapidamente sobre a superfície do eletrodo. O ânion PF_6^- favorece a formação de oligômeros e conseqüentemente uma deposição de filmes mais eficiente. Uma possível explicação seria o aumento do caráter básico, o qual favorece a perda de H^+ no processo de polimerização, assim os aglomerados oligoméricos são mais solúveis, causando um aumento no volume e na viscosidade da região de alta densidade oligomérica, o que produz uma limitação na difusão dos monômeros em direção à superfície do eletrodo tornando sua participação mais importante. Devido à maior solubilidade dos aglomerados oligoméricos estes continuam

reagindo e, portanto, quando adsorvidos na superfície do eletrodo formam polímeros com cadeias mais longas.

KABASAKALOGLU *et al.*⁸³ estudaram o efeito do eletrólito suporte em filmes de politiofeno. Os autores utilizaram os seguintes ânions dopantes: ClO_4^- , BF_4^- e PF_6^- e assumiram o conceito de que o ânion ClO_4^- é uma base forte e o metal (Pt) é um ácido fraco, portanto concluíram que a platina adsorve preferencialmente as bases fortes, como os ânions como BF_4^- e PF_6^- , do que o ânion ClO_4^- . Assim, é muito mais fácil o radical cátion reagir com BF_4^- e PF_6^- do que com ClO_4^- . A adsorção dos íons BF_4^- e PF_6^- sobre a superfície de metal cria sítios para o crescimento da cadeia polimérica. Desta forma, os autores observaram a formação de polímero, filme preto depositado na superfície do eletrodo, em meio contendo íons BF_4^- e PF_6^- enquanto observaram apenas a formação de oligômeros em meio contendo ClO_4^- . Os autores consideram o ânion ClO_4^- como sendo uma base forte e que o complexo formado entre o ânion ClO_4^- e o radical cátion não pode manter-se absorvido na superfície do eletrodo e mantém-se no estado de oligômero. Este resultado não concorda com a maioria dos trabalhos da literatura⁷⁸⁻⁸², onde a síntese de politiofeno em meio contendo ânions ClO_4^- é estudada. KABASAKALOGLU *et al.*⁸³ consideram o ânion ClO_4^- sendo uma base forte, o que não é correto, pois como este ânion é derivado de um ácido muito forte ele deve resultar em uma base fraca. Desta forma, o esperado seria realmente os resultados obtidos por SCHREBLER *et al.*⁸² onde o ânion ClO_4^- forma depósito mais rápido na superfície do eletrodo devido ao seu pequeno caráter básico, o qual não favorece a perda de H^+ , assim os aglomerados oligoméricos são mais insolúveis e precipitam rapidamente na superfície do eletrodo.

Para filmes de polipirrol também foram observadas modificações em suas propriedades com a variação do eletrólito suporte na síntese do polímero. KAPLIN e QUTUBUDDIN⁸⁴ observaram que os filmes preparados em meio de ClO_4^- eram rugosos enquanto que aqueles preparados em meio de

tosilato (TsO^-) eram homogêneos e aderiam mais fortemente ao eletrodo. Isto deve ocorrer porque o ânion provoca um aumento na conjugação do polímero. OTERO *et al.*⁸⁵ analisaram a oxidação de filmes de polipirrol contendo diferentes eletrólitos. Assim, observaram que um aumento no tamanho do contra-íon envolve um forte aumento na dificuldade de abrir a cadeia polimérica durante a oxidação. LEVI *et al.*⁸⁶ mostraram como a resposta da voltametria cíclica de um filme de polipirrol é afetada pela escolha do contra-íon na solução, usando ClO_4^- e TsO^- , e demonstraram que a atividade redox é fortemente reduzida em solução de ânions de tamanho maiores.

BRIE *et al.*⁸⁷ analisaram a estabilidade da condutividade elétrica de filmes de polipirrol dopados com diferentes contra-íons. Observaram que os filmes dopados com o contra-íon orgânico TsO^- possuíam melhor estabilidade do que aqueles preparados com contra-íons inorgânicos, ClO_4^- , BF_4^- e NO_3^- . Com contra-íons inorgânicos foi observado apenas queda na condutividade com o envelhecimento dos filmes, já com o ânion TsO^- foi observado um aumento na condutividade nos primeiros dias e uma queda mais lenta com o posterior envelhecimento. Um aumento similar na condutividade do polipirrol dopado com ânion TsO^- também foi demonstrada por SUN *et al.*⁸⁸. Este aumento na condutividade, nos primeiros dias após a síntese, deve estar relacionado com a diminuição na quantidade de solvente contida no filme, e a posterior diminuição após tempos mais longos seria devido ao ataque de oxigênio no sistema polimérico conjugado. Provavelmente o ânion TsO^- possui uma interação mais forte com solvente. O aumento na condutividade no polipirrol dopado com ânion TsO^- quando comparado com o ânion ClO_4^- também foi observado por KUDOH *et al.*⁸⁹ e os autores consideraram difícil atribuir este aumento na condutividade apenas à volatilização do solvente residual e propuseram que deva ocorrer algum fenômeno entre os pólarons e bipólarons responsáveis por este comportamento.

SILK *et al.*⁹⁰ realizaram um estudo da morfologia de filmes de polipirrol, através de microscopia de força atômica, variando-se a natureza do ânion dopante. Para isto, utilizaram KCl, Na₂SO₄, NaClO₄ e dodecilsulfato de sódio como eletrólito suporte. Observaram que a influência do ânion dopante aparece quando aumenta a espessura do filme. Em filmes com espessura abaixo de 1000 nm a morfologia não era diferenciada utilizando-se os vários ânions, pois as primeiras partículas de polímero são orientadas sobre o eletrodo. Em filmes mais espessos conseguiu-se observar que a síntese com os ânions ClO₄⁻ e Cl⁻ apresentam uma estrutura globular, menos homogênea.

O processo de dopagem é representado tanto pela inserção de ânions, durante a oxidação ou pela exclusão de cátions da matriz polimérica. Desta forma, não é apenas o ânion dopante que exerce influência nas propriedades dos polímeros, mas o cátion também deve ser considerado. Vários trabalhos mostraram^{78,91} que ocorre um aumento no potencial de pico voltamétrico do polímero com o aumento do raio iônico do cátion do eletrólito suporte. Portanto, cátions menores possuem uma maior mobilidade para deixar a cadeia polimérica. Entretanto, a influência do ânion é muito mais marcante nas propriedades dos polímeros, pois é ele quem participa na formação do par iônico, o qual envolve a polimerização.

A concentração de monômero é uma variável de síntese que também possui grande influência nas propriedades dos polímeros. Alguns autores⁹²⁻⁹⁴ analisaram o efeito da concentração de monômero durante o crescimento de polipirrol e observaram um aumento no transiente de corrente com o aumento da concentração de monômero. Portanto, a velocidade da reação torna-se maior.

SATO *et al.*⁵⁷ analisaram a condutividade do poli(3-metiltofeno) variando a concentração de monômero. Os autores observaram um aumento na condutividade até a concentração de aproximadamente 0,20 mol dm⁻³, acima desta concentração observaram uma diminuição na condutividade. Isto deve

ocorrer porque em baixas concentrações de monômero a velocidade da reação é mais lenta proporcionando polímeros com cadeias mais longas e bem organizadas e, portanto, um aumento na condutividade.

MANDIC *et al.*⁹⁵ analisaram o processo de nucleação e crescimento da polianilina e também observaram um aumento na corrente com o aumento da concentração de monômero, assim a velocidade aumenta.

VILLAREAL *et al.*⁹⁶ estudaram o efeito da concentração de monômero sobre o mecanismo de nucleação e crescimento do politiofeno. Observaram que, com o aumento da concentração de monômero a contribuição do mecanismo de nucleação instantânea diminui e da nucleação progressiva aumenta. Este fato pode significar que o processo de transferência de carga ocorre de forma mais rápida, assim a velocidade de polimerização aumenta, implicando em polímeros com cadeias mais curtas.

Além das variáveis descritas acima, a temperatura também exerce um efeito importante na síntese dos polímeros condutores. SATO *et al.*⁵⁷ observaram, para o poli(3-metiltiofeno), que a condutividade quase não varia quando o polímero é sintetizado em temperaturas entre -15 até 5 °C; acima de 5 °C a condutividade diminuía e, abaixo de -15 °C, nenhum filme é depositado na superfície do eletrodo. GHOLAMIAN e CONTRACTOR⁹⁷ mostraram que filmes de polianilina são altamente condutores quando sintetizados eletroquimicamente a baixas temperaturas. Medidas de resistência elétrica *in situ* desses filmes mostraram um aumento na condutividade de quase duas ordens de grandeza quando a temperatura de síntese era diminuída de 30 para 0 °C. Os autores observaram também que existe uma mudança pronunciada no comportamento eletroquímico com a variação da temperatura de síntese⁹⁷.

OTERO *et al.*⁹⁸ observaram um aumento na corrente quando a temperatura de polimerização diminuía de 60 para -12 °C. Isto sugere a presença de reações paralelas a altas temperaturas, que geram produtos não poliméricos. Já os filmes poliméricos formados a temperaturas mais baixas mostravam

melhor eficiência de carga armazenada, o que pode estar relacionado com a melhor condutividade dos filmes formados a temperaturas mais baixas.

MATTOSO *et al.*⁹⁹ observaram que a massa molar da polianilina aumentava quando a polimerização procedia de -40 a 0 °C. Foi observado¹⁰⁰, para a polianilina, que temperaturas baixas e a presença de sais adicionais na solução de reação aumentam o momento de dipolo e isto favorece a produção de polímeros de alta massa molar. Foram realizados também¹⁰¹ estudos sobre a polimerização química da anilina em solução de HCl em baixa temperatura e o polímero resultante tinha uma massa molar dez vezes mais alta do que aquele preparado em temperatura ambiente.

TESHIMA *et al.*¹⁰² mostraram os efeitos da temperatura de polimerização sobre a estrutura, morfologia e condutividade de depósitos de polianilina e observaram a formação de grandes números de núcleos sobre o eletrodo quando a temperatura de eletropolimerização era diminuída. A formação mais lenta da cadeia de polímero em temperaturas mais baixas produz filmes mais uniformes e mais densos do que em altas temperaturas. A morfologia densa e uniforme tem uma vantagem para o contato elétrico entre depósito e eletrodo, e também na condutividade.

STEJSKAL *et al.*¹⁰³ observaram que quando a temperatura diminui, o peso molecular e a cristalinidade da polianilina aumentam, e a morfologia varia de granular para macroporos. No entanto, a condutividade elétrica mostrou-se independente da temperatura, portanto, independente do peso molecular. Este resultado não seria esperado, pois a temperatura é uma variável importante, sendo que o esperado seria um aumento na condutividade com a diminuição da temperatura, pois nesta condição tem-se uma polimerização mais lenta, o que implica em polímeros com cadeias mais longas.

HU e XU¹⁰⁴ estudaram as propriedades de alguns derivados de tiofeno, sendo que todos os polímeros foram sintetizados em baixas temperaturas. Concluíram que os polímeros obtidos possuíam maior peso

molecular, menor quantidade de defeitos e aumento na cristalinidade quando comparados com aqueles obtidos a temperatura ambiente.

O potencial aplicado durante a síntese de polimerização também é uma variável muito importante e existem muitos estudos a este respeito. Alguns autores^{80,82,105} analisaram a oxidação do tiofeno em diferentes potenciais e observaram um aumento na densidade de corrente com o aumento do potencial aplicado. O mesmo tipo de comportamento foi observado para o polipirrol ao aumentar o potencial aplicado⁹².

Em estudos com o poli(tiofeno-3-metanol) foi observado que, no início da polimerização, ao aumentar o potencial aplicado, a densidade de corrente aumenta, mas após um determinado intervalo de tempo em altos potenciais aplicados causa uma diminuição na densidade de corrente⁹⁴. OTERO *et al.*¹⁰⁶ também observaram este comportamento para filmes de polipirrol.

No mecanismo de nucleação e crescimento do polímero, o potencial aplicado deve influenciar principalmente o processo tridimensional progressivo, pois a formação de núcleos aumenta com o potencial⁸². A diminuição na densidade de corrente, observada por alguns autores^{94,106}, deve ocorrer porque provavelmente o polímero alcançou um determinado nível de dopagem onde não ocorre mais a sua formação.

Pode ser concluído que as variáveis de preparação possuem importantes influências sobre as propriedades dos polímeros condutores. No entanto, existe ainda uma variável de muita importância, que é a quantidade de água na solução durante a polimerização do tiofeno. Neste trabalho de doutorado foi observado que esta variável influencia fortemente as propriedades do polímero e, portanto, será discutida separadamente no item seguinte.

1.4 – Influência da água na preparação do poli(3-metiltiofeno)

Durante este trabalho de doutorado, foi observado que a presença de pequenas quantidades de água modificava muito as propriedades magnéticas do poli(3-metiltiofeno). Assim, foi realizado um estudo das propriedades do polímero na presença de água, para então poder entender o que este efeito causa em suas propriedades magnéticas.

O solvente do meio eletrolítico exerce um forte efeito sobre a estrutura e propriedades dos filmes de politiofenos. Portanto, o solvente deve apresentar uma alta constante dielétrica, para garantir a condutividade iônica do meio eletrolítico, e uma boa resistência eletroquímica contra a decomposição em altos potenciais requeridos para oxidar o anel de tiofeno.

Em contraste com o polipirrol e a polianilina, os quais podem ser obtidos em meio aquoso, os politiofenos são geralmente sintetizados pela oxidação eletroquímica do monômero em um meio orgânico como acetonitrila ou carbonato de propileno^{3,5,107}. O polipirrol polimeriza mais rápido na presença de solvente polar, como a água, do que em solventes apróticos. Por causa da sua alta constante dielétrica, a água reduz a repulsão eletrostática entre os monômeros pirróis carregados e oligômeros¹⁰⁸. Isto explica porque mais produtos de oxidação solúveis são formados em meio de acetonitrila do que em meio de acetonitrila contendo água¹⁰⁹. DOWNARD e PLETCHER¹¹⁰ também consideraram que a polimerização do polipirrol em meio de acetonitrila é beneficiada quando adicionadas pequenas quantidades de água no meio reacional. Os autores observaram que quando o meio reacional não continha água os filmes formados eram descontínuos. Desta forma, a água pode influenciar na solubilidade dos oligômeros ou na velocidade de conversão do radical cátion do pirrol para polímero.

Ainda não é claro como a quantidade de água pode mudar o mecanismo de reação entre pirrol e tiofeno. No entanto, isto poderia estar

relacionado com o potencial de oxidação do monômero e a nucleofilicidade do solvente. O potencial de oxidação do tiofeno é maior que o do pirrol, e a água é mais nucleofílica do que a acetonitrila. No caso do polipirrol, a alta constante dielétrica da água acelera a reação, enquanto ao mesmo tempo, por causa do mais baixo potencial de oxidação do monômero, a reatividade nucleofílica entre a água e o polímero é diminuída. Entretanto, no caso do tiofeno, devido ao seu mais alto potencial de oxidação é considerado mais reativo do que o pirrol, e então polimeriza em acetonitrila, sendo que pequenas quantidades de água são suficientes para bloquear futuros crescimentos da cadeia oligomérica¹¹¹.

Na literatura existem controvérsias a respeito do efeito da água nas propriedades dos politiofenos. Alguns trabalhos mostram que é possível sintetizar os politiofenos na presença de água, outros acreditam que a água deteriora a reação de polimerização modificando o comprimento da conjugação e condutividade do polímero. Por exemplo, DOWNARD e PLETCHER¹¹², através de experimentos de salto de potencial, observaram baixas correntes de oxidação na polimerização em meio de acetonitrila contendo pequenas quantidades de água e assim concluíram que a água inibe o processo de formação de filme porque o radical cátion do tiofeno reage com a água ou porque a presença da água forma uma camada não condutora e passivante sobre a platina ou superfície do politiofeno. Assim, consideraram que a presença de água impede que a polimerização catiônica ocorra. HILLMAN e MALLEEN¹¹³ também realizaram a polimerização do tiofeno, em meio de acetonitrila, através do método de salto de potencial e observaram um aumento inicial na corrente seguido apenas de uma queda. Os autores concluíram que o produto de oxidação do monômero foi bloqueado antes da formação de oligômeros. Este efeito foi relacionado com a presença de água proveniente do solvente, o qual não havia passado por um processo de secagem.

O contrário foi observado por TOURILLON e GARNIER¹¹⁴ nos testes de estabilidade do polimetiltiofeno a partir da ciclagem do polímero entre

a forma oxidada e reduzida em meio de 50% de acetonitrila e 50% de água. Os autores observaram que após 1000 ciclos nenhuma degradação das propriedades eletroquímicas ocorreu, concluindo que era possível dopar o polímero em meio aquoso. CZERWINSKI *et al.*¹¹⁵, usando uma emulsão aquosa contendo tiofeno, foram capazes de obter a oxidação eletroquímica do tiofeno e obtiveram filmes de politiofeno condutor, no entanto, as propriedades morfológicas e condutoras eram muito diferentes daquelas geralmente observadas para filmes de politiofeno sintetizados em meio não aquoso.

Posteriormente, uma outra rota para a polimerização do tiofeno foi proposta¹¹⁶ onde foram sintetizados filmes de politiofeno sobre platina e ITO (óxido de estanho dopado com índio), sendo que o tiofeno foi dissolvido em soluções de H₃PO₄ concentradas. A eletropolimerização era iniciada 24 horas após o politiofeno ser misturado com o ácido e, sob estas condições, a solução tornava-se amarela produzindo oligômeros de tiofeno. Os autores observaram que os filmes de politiofeno obtidos sob estas condições diferem um pouco daqueles obtidos em meio orgânico e contém alguns grupos carbonilas sobre os anéis de tiofeno.

BAZZAOUI *et al.*¹¹⁷ observaram que a eletropolimerização do tiofeno em meio ácido poderia proceder de acordo com um mecanismo diferente, e portanto os filmes de politiofeno poderiam ser obtidos sem a formação preliminar de oligômeros de tiofeno. Os autores descobriram que HClO₄ concentrado era apropriado para a obtenção eletroquímica do tiofeno em baixo potencial (0,9 V versus ECS em vez de 1,6 V em acetonitrila). Além disso, a polimerização podia ser iniciada imediatamente sem a presença de oligômeros. Esta rota de polimerização é similar àquela que os mesmos autores descobriram para o benzeno, onde foi polimerizado em potenciais muito baixos usando um ácido forte¹¹⁸. Então, foi possível obter filmes de politiofeno homogêneos sobre o eletrodo de platina pela eletropolimerização do tiofeno solubilizado em HClO₄ aquoso. Pode-se concluir que o uso deste meio possui

dois efeitos importantes: aumenta a solubilidade do tiofeno em água e diminui o potencial de oxidação do tiofeno, provavelmente pela formação de um complexo- π entre o monômero e o ácido. Resultados similares foram obtidos por HU *et al.*¹¹⁹, que realizaram a polimerização do bitiofeno em uma solução de HClO₄ misturada com acetonitrila e observaram que o potencial de oxidação diminui quando é aumentada a quantidade de água na solução.

Também foi constatado¹²⁰ que o politiofeno preparado em meio aquoso era mais denso e mais estável do que aqueles preparados em meio não aquoso. Deste modo, foi realizado um trabalho da polimerização do tiofeno em meio aquoso contendo monômero, álcool etílico e ácido clorídrico. Os autores observaram a polimerização do tiofeno e produção de oxigênio no eletrodo de platina. Conforme o filme de politiofeno foi formado sobre o eletrodo de platina ocorreu um impedimento na evolução de oxigênio e a espessura do filme aumentou. Assim, os filmes de politiofeno foram sintetizados eletroquimicamente em soluções aquosas antes da evolução do oxigênio no eletrodo de platina. O mecanismo de polimerização de tiofeno em soluções aquosas e o comprimento da cadeia do polímero obtido são diferentes daqueles obtidos em meio orgânico, os quais conduzem a diferentes propriedades eletroquímicas. Os autores observaram que o comprimento da cadeia de politiofeno obtido em meio aquoso era mais curto do que aqueles obtidos em solventes orgânicos.

BARSCH e BECK¹²¹ analisaram a superoxidação anódica do politiofeno, poli(3-metiltiofeno) e polibitiofeno em soluções contendo acetonitrila e água. Foi observado que o grau de superoxidação aumenta com a quantidade de água. Os autores concluíram que a água reage com o radical cátion. O oxigênio da água forma uma ligação dupla com o enxofre do radical cátion, a entrada de outra molécula de água causa outra ligação dupla, posteriormente ocorre a perda do SO₂ e com o aumento da concentração de água a conjugação do polímero é quebrada, formando grupos terminais -COOH.

SKOMPSKA *et al.*¹²² analisaram o efeito da água e do carbonato de propileno em filmes de poli(3-hexiltiofeno) e observaram que o nível de oxidação dos filmes em meio aquoso é muito mais baixo e que a variação da espessura do filme sobre a oxidação do polímero, em solução aquosa, também é muito menor. Portanto, como na presença de água o filme é menos dopado, a quantidade de ânions para a compensação de carga é menor e por isso os filmes são mais finos.

Analisando o que foi observado na literatura, a insolubilidade do monômero tiofeno em meio aquoso convencional e o fato de que seu potencial redox ser mais alto do que o potencial para a decomposição da água são as duas principais razões pela qual o tiofeno não polimeriza. Assim, devido a alta reatividade do radical cátion tiofeno, a água pode então reagir e bloquear a polimerização. Mas isto ocorre dependendo da quantidade de água; em sínteses com pequenas quantidades de água no meio orgânico pode-se gerar a formação do polímero, no entanto apresentando cadeias mais curtas.

Todas as dificuldades encontradas na eletropolimerização do tiofeno em meio aquoso leva a um problema sério, como por exemplo, o impedimento para algumas aplicações industriais. Por isso que existem muitos trabalhos^{114-117,119-120} onde se relata a preparação do polímero em meio contendo água e isto prova que é possível a sua obtenção. No entanto, suas propriedades sempre diferem um pouco daqueles preparados em meio orgânico. Desta forma, a determinação do meio reacional vai depender do tipo de propriedades do polímero que se espera obter.

1.5 – Magnetismo

1.5.1 – 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 na antiguidade¹²³.

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 magnético¹²³.

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 magnéticos¹²³.

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 seriam os magnetos orgânicos, daí o interesse deste trabalho no estudo das propriedades magnéticas em polímeros condutores.

1.5.2 – 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 dependeria 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:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.1)$$

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,

$$\vec{M} = \sum_i \frac{\vec{\mu}_i}{V_i} \quad (1.2)$$

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

$$\vec{M} = \chi \vec{H}, \quad (1.3)$$

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

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

$$\chi_{DC} = \frac{M}{H} \quad (1.4)$$

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 (1.5). Quanto menor o campo \vec{h} de prova, menos perturbação ao sistema será induzida por ele. Assim, $\vec{\chi}$ representa duas componentes, uma real e outra imaginária, χ' e χ'' :

$$\chi_{AC} = \left. \frac{\partial M}{\partial h} \right)_{H_0} = \chi' + i\chi'' \quad (1.5)$$

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. Ainda existem mais nove tipos diferentes de magnetismo, os quais são menos conhecidos: metamagnetismo, ferromagnetismo incipiente, superparamagnetismo, speromagnetismo, asperomagnetismo, helimagnetismo, vidro de spin, mictomagnetismo e sperimagnetismo. Assim, as diferentes formas de fenômenos magnéticos são conseqüências das diversas interações nos quais os momentos dos elétrons podem unir-se¹²⁴⁻¹²⁷.

1.5.2.1 – Materiais Diamagnéticos

O diamagnetismo é uma propriedade que todos os materiais que tem carga em movimento apresentam quando sujeito a um campo externo ou a sua variação. 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 campo¹²⁵⁻¹²⁷.

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

$$\chi_{dia} = -N \frac{e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (1.6)$$

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 χ_{dia} 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 1.3 apresenta a suscetibilidade magnética em função da temperatura para um material diamagnético.

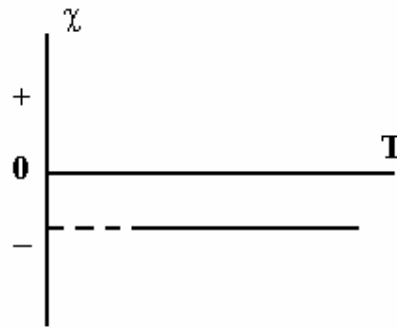


FIGURA 1.3: Suscetibilidade magnética em função da temperatura para um material diamagnético.

A Figura 1.4 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.

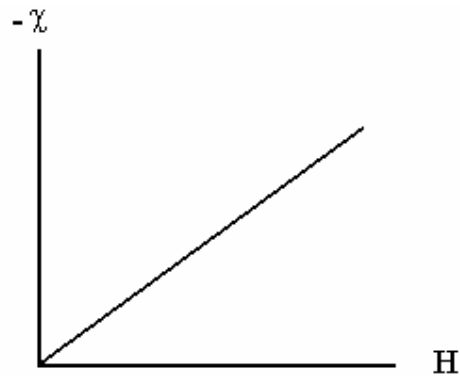


FIGURA 1.4: Magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para uma amostra diamagnética.

1.5.2.2 – 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 definida, 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:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1.7)$$

na qual T é a temperatura absoluta e C é a chamada constante de Curie. 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:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.8)$$

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 positivo e negativo, respectivamente¹²⁵⁻¹²⁷.

A Figura 1.5 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.

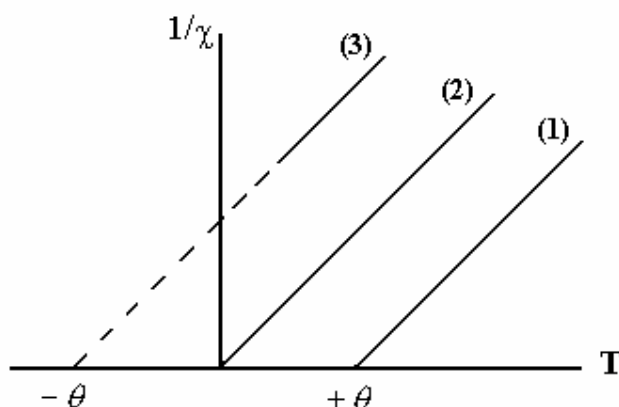


FIGURA 1.5: Gráficos esquemáticos de $1/\chi$ em função da temperatura mostrando os sinais de θ para os casos ferromagnético (1), paramagnético (2) e antiferromagnético (3). No caso paramagnético, θ é igual a zero.

A Figura 1.6 apresenta a curva de magnetização em função da temperatura para um material paramagnético.

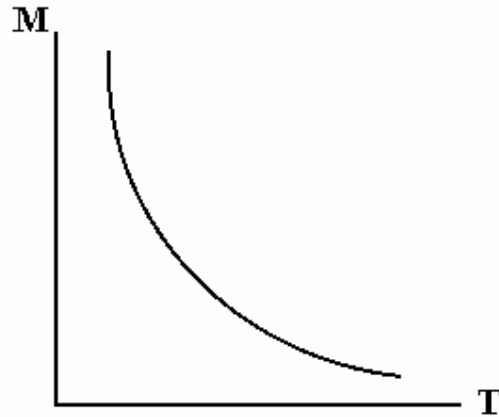


FIGURA 1.6: Magnetização (M) em função da temperatura (T) para uma amostra paramagnética.

A Figura 1.7 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.

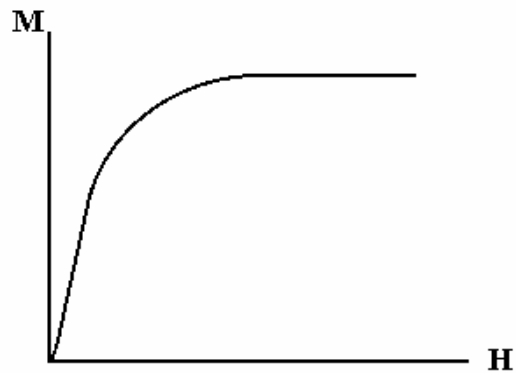


FIGURA 1.7: Magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para uma amostra paramagnética.

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

$$M = N_g J \mu_B B_J(x) \quad (1.9)$$

onde N é o número de átomos, g é o fator de Landé, J é o momento angular total, μ_B é o magnéton de Bohr, $x = gJ\mu_B B / k_B T$, B é a indução magnética, k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura. A função $B_J(x)$ é a função de Brillouin, a qual descreve a curva da Figura 1.7, e é definida por:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cotgh}\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \operatorname{cotgh}\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (1.10)$$

Quando $J = S = 1/2$ e $g = 2$ a equação (1.10) torna-se:

$$M = N\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B H}{k_B T}\right) \quad (1.11)$$

Para altos valores de J , isto é, quando todas as orientações de spins são possíveis quando o campo é aplicado, a equação (1.10) pode ser aproximada para a função de **Langevin**:

$$L(y) = \coth(y) - \frac{1}{y} \quad (1.12)$$

Para campos da ordem de 10^4 Oe à temperatura ambiente, podemos utilizar a expansão $e^x \rightarrow 1 + x$ para encontrarmos:

$$M = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2 H}{3k_B T} \quad (1.13)$$

de onde tiramos que:

$$\chi = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} \quad (1.14)$$

que é a lei de Curie, a partir da qual podemos encontrar o valor da constante C :

$$C = \frac{Ng^2J(J+1)\mu_B^2}{3k_B} \quad (1.15)$$

1.5.2.3 – 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 0 K, 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 paramagnético¹²⁵⁻¹²⁷.

A magnetização de um ferromagneto em função da temperatura segue a Lei de $T^{3/2}$ na forma¹²⁷:

$$\Delta M = \frac{AT^{3/2}}{M(0)} \quad (1.16)$$

onde $\Delta M = M(0) - M(T)$ e $M(0)$ é a magnetização em $T = 0$.

A Figura 1.8 apresenta a magnetização em função da temperatura para um ferromagneto.

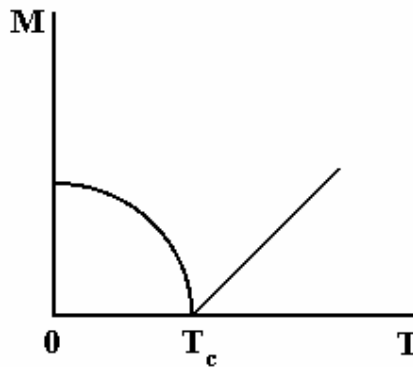


FIGURA 1.8: Suscetibilidade magnética em função da temperatura para um ferromagneto.

A Figura 1.9 apresenta a magnetização em função do campo magnético para um ferromagneto, em temperatura fixa.

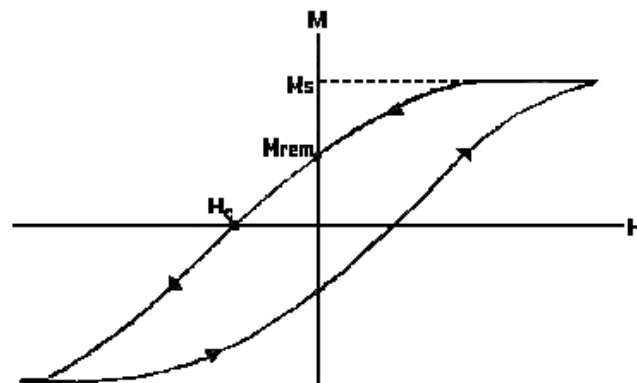


FIGURA 1.9: Magnetização (M) como função do campo magnético aplicado (H) para um material ferromagnético, onde M_s é a saturação da magnetização, M_{rem} é a magnetização remanente e H_c é o campo coercivo.

Através da Figura 1.9 observa-se que quando o campo aumenta a magnetização gradualmente alcança um valor máximo conhecido como magnetização de saturação, M_s . 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 é retornado para zero é chamado de magnetização remanente, M_{rem} . 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 .

1.5.2.4 – 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 1.10. 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 perfeitos¹²⁵⁻¹²⁷.

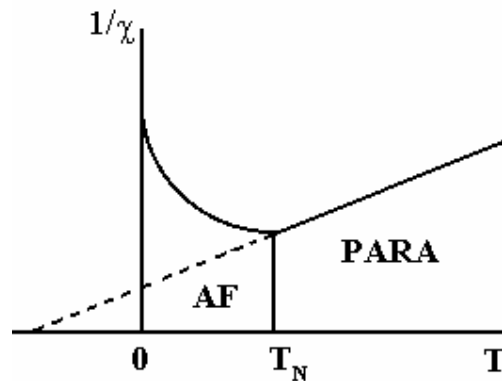


FIGURA 1.10: Suscetibilidade magnética em função da temperatura para um antiferromagneto.

1.5.2.5 – Materiais Ferrimagnéticos

Materiais ferrimagnéticos são sempre associados com os ferromagnéticos por causa do seu comportamento $M(H)$ e $M(T)$ ser parecido com os ferromagnéticos. No entanto, em nível atômico os ferrimagnéticos são mais similares com os antiferromagnéticos porque os momentos magnéticos dos átomos nos ferrimagnéticos estão ligados antiferromagneticamente, isto é, os momentos adjacentes possuem direções opostas. O que torna os ferrimagnéticos diferentes dos antiferromagnéticos 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 ferrimagnéticos, a magnetização espontânea diminui mais rapidamente com o aumento da temperatura, até atingir a temperatura de T_c , do que os ferromagnéticos e na faixa paramagnética ($T > T_c$) existe uma curvatura apreciável na lei de Curie-Weiss, principalmente próximo à T_c ¹²⁵⁻¹²⁷.

A Figura 1.11 apresenta a suscetibilidade em função da temperatura para um ferrimagneto.

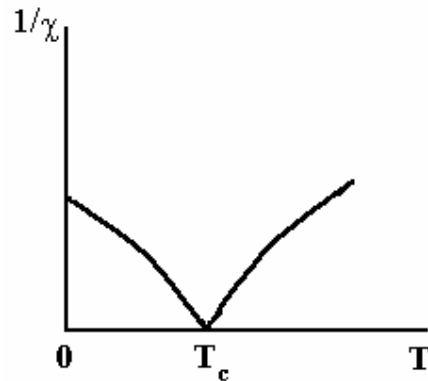


FIGURA 1.11: Suscetibilidade em função da temperatura para um ferrimagneto.

A Figura 1.12 apresenta os domínios magnéticos, para diferentes fases magnéticas, quando não existe campo magnético aplicado e a amostra não é magnetizada.

Como mencionado anteriormente, além dos cinco diferentes tipos de magnetismo existem ainda nove outras formas diferentes e menos conhecidas. Destas outras, aqui será explicado apenas sobre o metamagnetismo, o qual é de interesse neste trabalho.

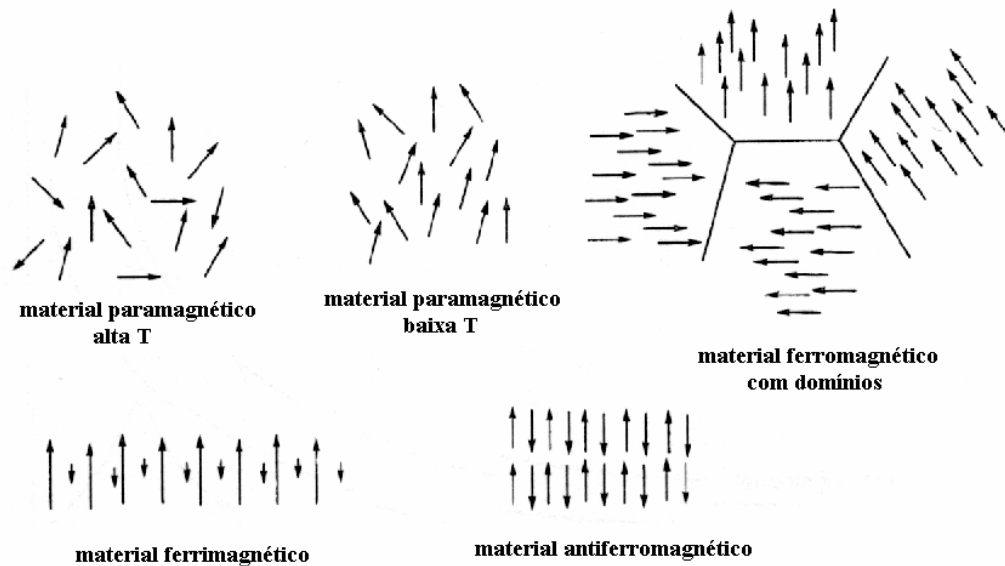


FIGURA 1.12: Diagrama esquemático mostrando o alinhamento dos spins em materiais paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos.

→ Ordenamento Magnético

O ordenamento, tal como no ferromagnetismo, no antiferromagnetismo etc., é resultado de uma configuração dos momentos magnéticos nos materiais que levam a um estado de mínima energia. Para que estas configurações de mínima energia possam formar-se são necessárias interações entre os momentos magnéticos, sendo que as principais são:

⇒ **Interação Dipolar:** É uma interação dependente do inverso do cubo da distância e leva em conta efeitos de anisotropia, introduzindo uma dependência angular no acoplamento entre momentos magnéticos. O hamiltoniano que descreve esta interação é da forma:

$$H_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} [\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - 3(\vec{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij})] \quad (1.17)$$

Esta interação tende a alinhar os momentos que estão ao longo do eixo dipolar de modo que fiquem paralelos ou, antiparalelos se os momentos magnéticos estão situados em um plano paralelo a este eixo¹²⁹.

⇒ “**Exchange**” **Direto**: As interações de “*exchange*” direto são descritas por um hamiltoniano de spin de Heisenberg:

$$H_{ij} = -J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.18)$$

com um parâmetro J_{ij} , conhecida como integral de “*exchange*”, que acopla os spins nos sítios i e j da rede.

A equação 1.18 envolve somente as distâncias interatômicas como informação estrutural, não leva em conta a interação de “*exchange*” que é anisotrópica, a qual depende da direção no material. Assim, considerando a anisotropia tem-se:

$$H = -\sum_i D_i (S_z)_i^2 - \sum_{ij} J(r_{ij}) S_i \cdot S_j \quad (1.19)$$

onde, D é o comprimento do campo cristalino axial e S_z é o spin total do íon na direção z .

A interação de “*exchange*” *direto* envolve uma sobreposição de funções de ondas eletrônicas de dois sítios e a repulsão eletrostática coulombiana. O princípio da exclusão de Pauli mantém os elétrons com spins paralelos longe um do outro, reduzindo a repulsão coulombiana, o que minimiza a energia do sistema. Dependendo da função de onda e da posição relativa dos

átomos vizinhos, duas configurações de spin podem minimizar a energia, a spins paralelos e antiparalelos, com sinal de J_{ij} sendo positivo e negativo, respectivamente¹²⁸.

A diferença de energia entre as configurações paralelas e antiparalelas é a energia de “exchange”. Porém, visto que as funções de ondas dos elétrons d ou f (magnéticas) decaem exponencialmente com a distância do núcleo, o valor de J_{ij} não é suficiente para prover um acoplamento de longo alcance.

A Figura 1.13 mostra o comportamento da integral de “exchange” em função da distância entre os átomos magnéticos e como é o acoplamento de alguns metais de transição.

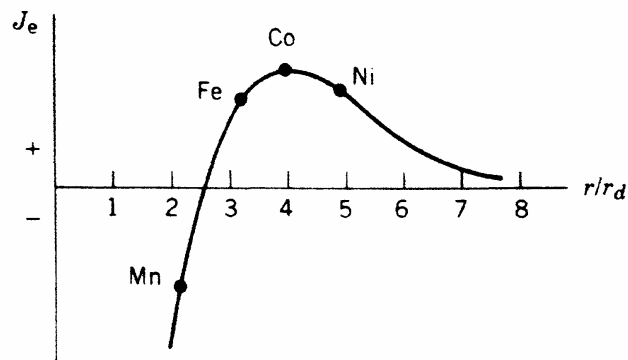


FIGURA 1.13: Constante de “exchange” de Heisenberg J_e em função da distância interatômica r para metais de transição, onde r_d é a distância média de elétrons $4d$ do núcleo. Ferro, Cobalto e Níquel possuem coeficientes positivos e são ferromagnéticos. O Manganês tem coeficiente negativo e é antiferromagnético.

⇒ “**Superexchange**”: Este é o mecanismo que acopla os momentos magnéticos em isolantes e semicondutores. Aqui um átomo ligante transfere um elétron (usualmente em um estado p) para o outro átomo magnético vizinho. Um tipo de

mistura covalente de funções de ondas p (átomo ligante) e d ou f (átomo magnético) ocorre com spins apontando na mesma direção. Pelo motivo dos dois spins p estarem em direções opostas no átomo ligante (Princípio de Pauli), eles causam emparelhamento antiparalelo dos elétrons d nos átomos magnéticos. A interação de “*superexchange*” também pode levar ao ferromagnetismo, se levarmos em conta a troca de polarização dos orbitais do átomo ligante¹²⁸.

A Figura 1.14 traz uma visualização esquemática muito simplificada do que ocorre nas interações de “*exchange*” e “*superexchange*” mostrando a sobreposição de funções de ondas de átomos adjacentes e a interação via elétrons itinerantes.

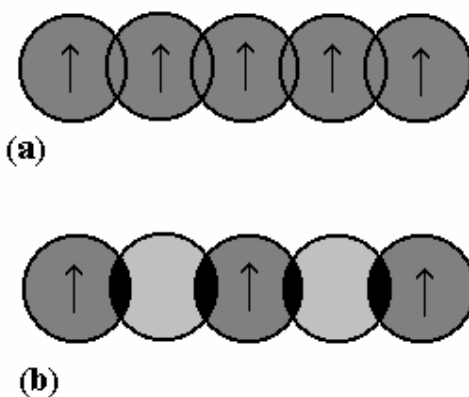


FIGURA 1.14: Ilustração esquemática de (a) “*exchange*” direta e (b) “*superexchange*”.

⇒ “*Dzialoshinski-Morya*”: O ferromagnetismo fraco, o qual aparece principalmente em cristais antiferromagnéticos foi observado primeiramente na hematita α - Fe_2O_3 , depois em NiF_2 , MnCO_3 , CoCO_3 , etc. O sinal da interação de “*exchange*” nestas substâncias é negativo. Medidas de difração de nêutrons confirmaram que os arranjos dos spins nestes cristais, abaixo do ponto de transição, são principalmente antiferromagnéticos.

O ferromagnetismo fraco é uma propriedade intrínseca do material. Dzialoshinski e Morya¹²⁹ foram quem estudaram este problema e observaram

que quando os spins no $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são perpendiculares ao seu eixo trigonal, um cristal com spin antiferromagnético e um com spin “*canted*” possuem a mesma simetria. O momento magnético final é perpendicular ao eixo trigonal. Assim, existe um vetor magnético o qual é invariante sob todas as transformações de simetria do espaço magnético deste antiferromagneto.

Assim, a interação de “*superexchange*” anisotrópica de “*Dzialoshinski-Morya*” atua sobre os spins “*canted*” e dá origem ao ferromagnetismo fraco.

A Figura 1.15 apresenta os spins “*canted*” que pode aparecer em materiais antiferromagnéticos, os quais são responsáveis pelo ferromagnetismo fraco.



FIGURA 1.15: Spins “*canted*” em materiais antiferromagnéticos.

1.5.2.6 – Materiais Metamagnéticos

Os materiais que apresentam este fenômeno são antiferromagnetos fortemente anisotrópicos. Assim, abaixo da temperatura de Néel, um metamagneto típico é um antiferromagneto, mas aumentando o campo aplicado pode vencer as forças de anisotropia e mudar abruptamente a estrutura magnética interna. A transição magnética resultante induzida pelo campo, de um estado de baixa magnetização para um estado de magnetização relativamente alto é chamado de metamagnetismo.

Supondo que o campo aplicado tem um valor H_i , dentro de um ferromagneto e é paralelo ao eixo de anisotropia D . Quando H_i aumenta, com $T < T_N$, um valor crítico é alcançado onde a força de um momento alinhado

desfavoravelmente excede à anisotropia. A consequência pode ser dividida em duas classes, dependendo se a anisotropia é mais forte ou fraca (D pequeno ou grande) e pode ser observado na Figura 1.13. Para uma anisotropia grande um momento alinhado desfavoravelmente reverte sua direção no campo crítico, o spin gira para tornar-se paralelo com a direção do campo aplicado. Para anisotropia pequena um momento ganha energia magnética pela orientação perpendicular para H_i , em vez de paralelo ou antiparalelo. Acima do campo crítico, o momento alinhado desfavoravelmente tende a girar em direção ao eixo D , para ficar mais perto da orientação perpendicular. Isto é chamado “spin flop”.

Em baixas temperaturas, estas transições induzidas pelo campo produzem uma fase ferrimagnética quando a anisotropia é grande e uma fase “spin-flop” quando a anisotropia é pequena. Em altas temperaturas a transição é para um estado paramagnético saturado em ambos casos. A Figura 1.13 mostra um comportamento metamagnético típico para os exemplos citados, mas existem muitas variações. Em alguns sistemas com anisotropia grande a fase ferrimagnética é ausente e a transição em temperaturas mais baixas é diretamente do antiferromagnetismo para paramagnetismo saturado^{126,130}.

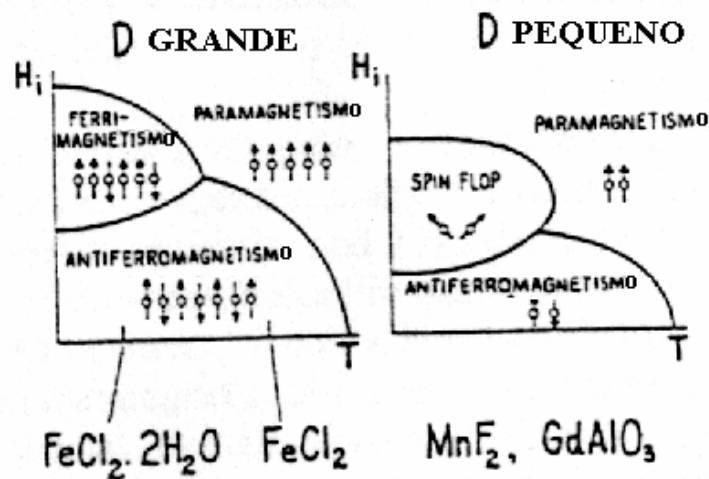


FIGURA 1.16: Metamagnetismo. Transições induzidas pelo campo.

1.5.3 – Magnetismo em Polímeros Condutores

Desde a descoberta dos polímeros condutores¹³¹⁻¹³² no século XX este tipo de material tem atraído muito o interesse dos pesquisadores devido ao seu grande potencial tecnológico e muitos fenômenos físicos. Um modelo para explicar o mecanismo de condução eletrônica em polímeros condutores tem sido o uso da teoria de bandas de semicondutores inorgânicos¹³³⁻¹³⁴.

As propriedades elétricas desses materiais são determinadas pela variação de energia entre o nível de maior energia da banda de valência e o de menor energia da banda de condução. Quando esta variação de energia, também chamada banda proibida, for suficientemente alta, tem-se um material com propriedades isolantes, já que a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução é dificultada pela grande energia entre eles. No caso de semicondutores, o intervalo de energia entre as bandas é pequeno (< 3 eV) e para materiais condutores essa variação de energia é pequena ou inexistente, possibilitando que os elétrons possam transitar livremente entre as bandas¹³³⁻¹³⁴.

Polímeros condutores apresentam características semicondutoras, sendo que a transferência de carga resulta em modificações na distorção eletrônica do polímero. Durante estas modificações surgem estados eletrônicos localizados na banda proibida, o que difere de semicondutores inorgânicos dopados onde os estados intermediários presentes na banda são estados referentes aos dopantes inseridos¹³³⁻¹³⁴.

Os transportadores de carga responsáveis pela condutividade elétrica observada nestes polímeros são pólarons e bipólarons, para a grande maioria dos polímeros condutores, e para o caso particular do poliacetileno o sóliton.

O pólaron é formado através da oxidação (dopagem) do polímero, onde ocorre a remoção de um elétron, que proporciona a formação de um radical cátion, como também é chamado, numa determinada quantidade de unidades

monoméricas ao longo da cadeia polimérica. O pólaron é um defeito do tipo íon radical, que possui spin $\frac{1}{2}$ e uma carga e , que associado a uma distorção da rede leva à presença de um estado eletrônico localizado na banda proibida, chamado estado polarônico.

A remoção de um segundo elétron ocorre mais favoravelmente no pólaron do que em qualquer outro lugar da cadeia. Isto leva a formação de um bipólaron, que é definido como sendo um par de cargas semelhantes associado a uma forte distorção local da rede. Assim, o bipólaron consiste de dois elétrons (possuem spin zero e carga $2e$) acoplados por uma vibração da rede. A formação de um bipólaron implica que a energia ganha pela interação com a rede é maior do que a repulsão coulombiana entre as duas cargas de mesmo sinal confinadas no mesmo lugar. Um bipólaron é mais estável do que dois pólarons.

A condução de elétrons nesses polímeros está associada à 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 que interagem com esses transportadores de carga formando um par iônico, que além de garantir a movimentação destes defeitos (transportadores de carga) 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.

Em polímeros condutores os momentos magnéticos são criados durante a dopagem. Existem duas técnicas importantes para estudar as

propriedades magnéticas de polímeros condutores, através da ressonância paramagnética de elétrons (EPR) e 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. Neste sentido, existem alguns trabalhos na literatura onde foram realizadas medidas de EPR “in-situ”, isto é, investigando os processos redox de filmes de polímeros em solução¹³⁵⁻¹³⁷ ou mesmo o processo de polimerização¹³⁸.

ONODA *et al.*¹³⁷ 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 pólarons a bipólarons à medida que a oxidação do polímero é realizada. Porém, a maioria dos trabalhos foi realizada em filmes ou pastilhas e as medidas foram feitas em função da temperatura.

NALWA¹³⁹ descreveu uma transição de comportamento do tipo Curie-Weiss para 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^- . Esta transição foi atribuída a modificações morfológicas e eletrônicas no polímero.

Trabalhos em nosso laboratório¹⁴⁰ 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)¹⁴¹. Assim, é cada vez mais mostrada 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 materiais¹⁴²⁻¹⁴⁵.

A possibilidade do comportamento ferromagnético em polímeros condutores foi teoricamente estudada^{133-134,146} e a evidência da interação ferromagnética foi observada por alguns autores¹⁴⁷⁻¹⁴⁸. Uma das questões envolvendo ferromagnetismo orgânico é discutida por DORTMANN¹⁴⁹ onde o autor apresenta argumentos mostrando que, para magnetos orgânicos não se deve esperar altos valores de magnetização de saturação, magnetização remanente e campo coercivo. Em recente trabalho RAJA *et al.*¹⁵⁰ também observaram o ordenamento magnético a baixa temperatura em um polímero orgânico.

Neste trabalho de doutorado, serão apresentadas as diferentes fases magnéticas presentes em pastilhas prensadas de poli(3-metiltofeno), parcialmente dopadas e a temperatura ambiente, sendo destacada principalmente a fase ferromagnética fraca¹⁵¹⁻¹⁵³. Este comportamento magnético foi observado na faixa de medida de 1,8 K a 300 K, usando um magnetômetro SQUID. Será mostrado que a magnetização depende das condições de preparação da amostra, como por exemplo, a pressão aplicada na amostra e a quantidade de água presente na síntese. O caráter intrínseco deste comportamento é comprovado através da análise por absorção atômica, a qual descarta a contaminação por partículas metálicas. Neste trabalho será mostrada a origem do comportamento ferromagnético fraco e que existe ainda uma fase metamagnética¹⁵⁴.

1.6 - Quimiometria

A quimiometria pode ser definida como a aplicação de técnicas estatísticas a problemas químicos¹⁵⁵. A estatística não se restringe somente na análise de dados, mas também ao planejamento dos experimentos através dos quais estes dados serão coletados. Ao se fazer uma investigação de forma planejada, isto é, analisar de forma cuidadosa quais variáveis serão utilizadas

nos experimentos, consegue-se garantir a realização de um número mínimo de experimentos.

Tendo em vista o grande número de variáveis que podem influenciar nas propriedades dos polímeros condutores, fez-se necessário encontrar uma metodologia capaz de descrever o comportamento dos parâmetros que definem suas condições ótimas de operação de modo simples e eficaz, minimizando, conseqüentemente, o trabalho experimental, reduzindo o tempo de análise e os custos.

Para se fazer um bom planejamento é preciso ter clareza dos parâmetros a serem analisados, para que o planejamento possa fornecer exatamente o tipo de informação procurada. Existem técnicas adequadas que ajudam a montar um planejamento de experimentos, dentre as várias técnicas disponíveis será descrita resumidamente a do Planejamento Fatorial.

1.6.1 – Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial¹⁵⁶ baseia-se na relação fator/resposta. Considerando um sistema hipotético a ser otimizado, é chamada de resposta a propriedade de interesse, e as variáveis que em princípio influenciam a resposta são denominadas fatores.

A realização de um planejamento fatorial deve começar pela especificação dos níveis em que cada fator (k) será estudado. A execução do planejamento consiste em realizar os experimentos em todas as combinações possíveis dos fatores envolvidos no sistema. Uma matriz é montada a partir dessas combinações. Os resultados dos experimentos são adicionados à matriz, que após a resolução indicam quais são os fatores principais e quais são os efeitos de interação destes que influenciam na resposta desejada. Mais do que isto, o planejamento fatorial permite que os efeitos principais (relativos aos

fatores), bem como os efeitos de interação destes fatores sejam determinados quantitativamente.

Para executar um planejamento fatorial precisamos especificar os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores que serão empregados nos experimentos. É importante ressaltar que os níveis escolhidos podem ser qualitativos e, não necessariamente, valores numéricos. Definimos os fatores e seus respectivos níveis, então são realizados os experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis nos diferentes fatores. Em geral, se houver n_1 níveis do fator 1, n_2 do fator 2, ..., e n_k para o fator k, o planejamento será um fatorial $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$. Este é, portanto, o número mínimo para se ter um fatorial completo.

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado decorrente dessa variação. Uma implicação desta observação é a realização de ensaios em pelo menos dois níveis deste fator. Planejamentos em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis, são os mais simples de todos. De k fatores, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de 2^k ensaios distintos, sendo chamado por isso de planejamento fatorial 2^k .

Naturalmente o aumento no número de fatores gera um aumento proporcional ao número de interações entre os mesmos. Sendo assim, o número de experimentos necessário para a realização de um planejamento fatorial aumenta rapidamente com k (número de fatores investigados). Contudo, os resultados para um grande número de variáveis podem ser obtidos através de uma fração do número de ensaios do planejamento completo. Este tipo de planejamento é chamado de fatorial fracionário e normalmente é empregado na investigação primária de sistemas a fim de avaliar quais fatores são de fato significativos.

O caso mais simples é o fatorial 2^2 , onde a base representa os dois níveis e o expoente o número de fatores, que neste caso é dois.

Supondo que um trabalho se propõe a estudar o efeito de duas variáveis hipotéticas A e B, então o planejamento fatorial 2^2 teria dois fatores: A e B, sendo que cada um teria dois níveis, determinados como inferior (-) e superior (+).

Os experimentos a serem realizados devem combinar os dois níveis, nos dois fatores A e B. As combinações deste exemplo estão descritas na Tabela 1.1:

TABELA 1.1: Combinações em um planejamento 2^2 .

Ensaio	A	B	Resultado
1	-	-	X_1
2	+	-	X_2
3	-	+	X_3
4	+	+	X_4

Para analisar um planejamento fatorial, inicialmente é importante saber se as variáveis investigadas interagem ou não. A existência de um efeito de interação significativo indica que os efeitos principais devem ser interpretados conjuntamente. A melhor forma de fazer isso é traçar um diagrama contendo as respostas médias em todas as combinações de níveis das variáveis. A Figura 1.17 apresenta o diagrama para a interpretação dos resultados do planejamento 2^2 .

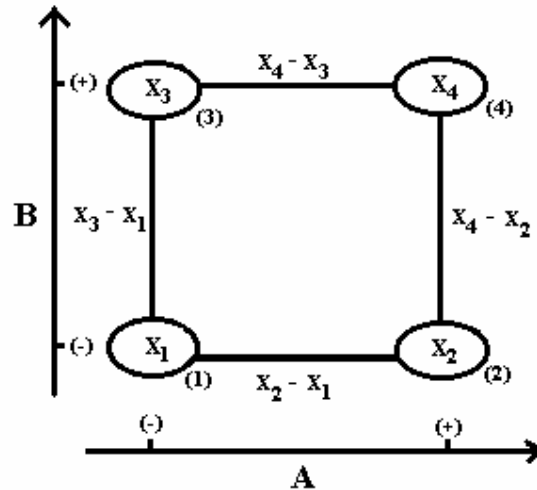


FIGURA 1.17: Diagrama para a interpretação dos resultados do planejamento 2^2 .

Na Figura 1.17 os vértices do quadrado representam as respostas do planejamento, enquanto que os valores nos lados do quadrado representam o efeito de cada variável quando esta varia de um nível para o outro, neste caso passando do inferior para o superior. Se não houver interação entre as variáveis, os lados paralelos do quadrado devem ter o mesmo valor e as variáveis podem ser analisadas separadamente. No entanto, se os valores forem diferentes existe interação entre as variáveis e estas não podem ser analisadas separadamente.

Desta forma, pode-se calcular os efeitos a partir de suas definições, mas este procedimento se torna mais trabalhoso e passível de erro (humano) à medida que aumenta o número de fatores estudados. Assim, existe um procedimento que permite calcular qualquer efeito sem dificuldade, não importando o tamanho do planejamento. Este procedimento deve ser iniciado reescrevendo a matriz de planejamento da Tabela 3.1, usando os sinais algébricos que identificam o nível de cada fator como superior ou inferior:

$$\begin{array}{cc} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \left[\begin{array}{cc} - & - \\ + & - \\ - & + \\ + & + \end{array} \right] \end{array}$$

A essa matriz deve ser acrescentado uma coluna de sinais positivos, usada para calcular a média de todos os ensaios, e outra cujos sinais são os produtos, elemento a elemento, dos sinais das colunas **A** e **B**. Isso dará uma matriz 4 x 4, chamada de tabela de coeficientes de contraste:

$$\begin{array}{cccc} \mathbf{I} & \mathbf{A} & \mathbf{B} & \mathbf{AB} \\ \left[\begin{array}{cccc} + & - & - & + \\ + & + & - & - \\ + & - & + & - \\ + & + & + & + \end{array} \right] \end{array}$$

Incluindo a unidade na tabela de coeficientes de contraste, isto é, fazendo

$$\left[\begin{array}{cccc} + & - & - & + \\ + & + & - & - \\ + & - & + & - \\ + & + & + & + \end{array} \right] = \left[\begin{array}{cccc} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{array} \right]$$

pode-se colocar o cálculo dos efeitos na forma de uma equação matricial. Cada efeito será dado pelo produto escalar do seu vetor na matriz de coeficientes de contraste pelo vetor das respostas. Assim, o efeito de variável é dado por:

$$A = \left(\frac{1}{2}\right) \{ [-1 \quad +1 \quad -1 \quad +1] * \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_x \\ x_x \end{bmatrix} \} = \frac{-x_1 + x_2 - x_3 + x_4}{2}$$

$$B = \left(\frac{1}{2}\right) \{ [-1 \quad -1 \quad +1 \quad +1] * \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_x \\ x_x \end{bmatrix} \} = \frac{-x_1 - x_2 + x_3 + x_4}{2}$$

$$AB = \left(\frac{1}{2}\right) \{ [+1 \quad -1 \quad -1 \quad +1] * \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_x \\ x_x \end{bmatrix} \} = \frac{+x_1 - x_2 - x_3 + x_4}{2}$$

$$I = \frac{+x_1 + x_2 + x_3 + x_4}{4}$$

sendo que I representa a média dos efeitos.

Os efeitos de um planejamento fatorial são considerados importantes ou desprezíveis comparando os seus valores com o erro padrão, sendo que este é calculado segundo as equações abaixo:

$$s_i^2 = \sum \frac{d_i^2}{n-1} \quad (1.20)$$

onde, s_i^2 é a variância em cada condição, $d_i^2 = (x - \bar{x})^2$ e n é o número de repetições.

Assim,

$$s^2 = \frac{(v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + \dots + v_n s_n^2)}{v_1 + v_2 + \dots + v_n} \quad (1.21)$$

onde, $v = n_i - 1$ é o grau de liberdade de S_i^2 (n_i sendo o número de réplicas)

Deste modo, o erro do planejamento é dado por:

$$s(\text{feito}) = \left(\frac{s^2}{2} \right)^{1/2} \quad (1.22)$$

sendo que o erro da média corresponde à metade desse valor.

Para decidir se os efeitos calculados são significativamente diferentes de zero pode-se realizar um teste, chamado teste *t Student*¹⁵⁵. No nível de 95% de confiança o valor de *t*, para o planejamento fatorial 2^2 usado neste trabalho, é 2,776. Isso quer dizer que só será considerado estatisticamente significativo um efeito cujo valor absoluto exceder ao valor do erro, calculado pela equação 1.20, multiplicado por 2,776.

Para o cálculo dos efeitos é necessário que as variâncias de cada experimentos não possuam valores muito distintos. Caso isso aconteça é necessário utilizar uma função para transformar os valores e aproximá-los e, então calcular os efeitos. Para isto é utilizado o Teste de Bartlett¹⁵⁷, onde o valor de χ_0^2 obtido por este teste, para o planejamento fatorial 2^2 deve ser menor que 7,81, o qual é tabelado. Caso o valor seja maior é necessária a utilização da função para transformação dos valores. As equações para a realização deste teste são apresentadas abaixo:

$$\chi_0^2 = 2,3026 \frac{q}{c} \quad (1.23)$$

onde,

$$q = (N - a) \log_{10} s^2 - \sum_{i=1}^a (n_i - 1) \log_{10} s_i^2 \quad (1.24)$$

$$c = 1 + \frac{1}{3(a-1)} \left(\sum_{i=1}^a (n_i - 1)^{-1} - (N - a)^{-1} \right) \quad (1.25)$$

sendo que N é o número total de experimentos com duplicata, a é o número de experimentos do planejamento fatorial e n_i é o número de repetições de cada experimento.

Neste trabalho, a técnica de planejamento fatorial foi utilizada para o conhecimento do efeito das variáveis de síntese sobre as propriedades do poli-3-metiltiofeno e do poli-3-hexiltiofeno.

CAPÍTULO II

2 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os eletrodos, as células, os reagentes, o procedimento experimental e os equipamentos utilizados nas diferentes técnicas.

2.1 – Soluções e Reagentes

Nos experimentos realizados utilizou-se acetonitrila como solvente (Lichrsolv – Merck), sem prévia purificação.

Como eletrólito suporte utilizou-se LiCF_3SO_3 (Aldrich) e LiClO_4 (Alfa-Aesar).

Os monômeros utilizados nos experimentos foram: 3-metiltiofeno e 3-hexiltiofeno (ambos Aldrich 99%), sem prévia purificação.

2.2 – Eletrodos

2.2.1 – Eletrodo de trabalho

Foram utilizados eletrodos de trabalho de platina. 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 $0,2 \text{ cm}^2$. Quando o objetivo da preparação era obter o material na forma de pó, ou então nas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizada uma placa de platina com um contato elétrico de platina feito com solda ponto. Na preparação do material na

forma de pó, este foi formado sobre uma placa de platina de 4,5 cm². Para as medidas de microscopia eletrônica de varredura, o polímero foi preparado sobre placa de platina com área superficial de 0,40 cm².

2.2.2 – Eletrodo de referência

Foi utilizado um quase eletrodo de referência formado por um fio de prata. Este tipo de eletrodo pode variar seu potencial com o passar do tempo pela criação de uma camada de óxido sobre a prata por oxidação pelo ar. Assim, periodicamente realizou-se o processo de limpeza do eletrodo, onde foi feito o polimento mecânico do fio de prata com lixa 600. Em seguida, o eletrodo foi deixado em solução de NH₄OH concentrado por 24 h, lavado com água e mantido em água por mais 24 h. Finalmente, o eletrodo foi lavado com acetona, seco e guardado em solução de acetonitrila contendo o eletrólito suporte.

2.2.3 – Eletrodo auxiliar

Como eletrodo auxiliar foi utilizada uma placa de platina com 4,5 cm² de área geométrica. Antes de cada experimento o eletrodo foi limpo pela exposição a uma chama rica em oxigênio.

2.3 – Células Eletroquímicas

Nas medidas eletroquímicas foram utilizadas duas células, uma de compartimento único e encamisada, para a preparação do polímero (Figura 2.1) e outra de três compartimentos para a caracterização eletroquímica (Figura 2.2). Assim, realizava-se o crescimento do filme em uma célula e as medidas de voltametria cíclica em outra.

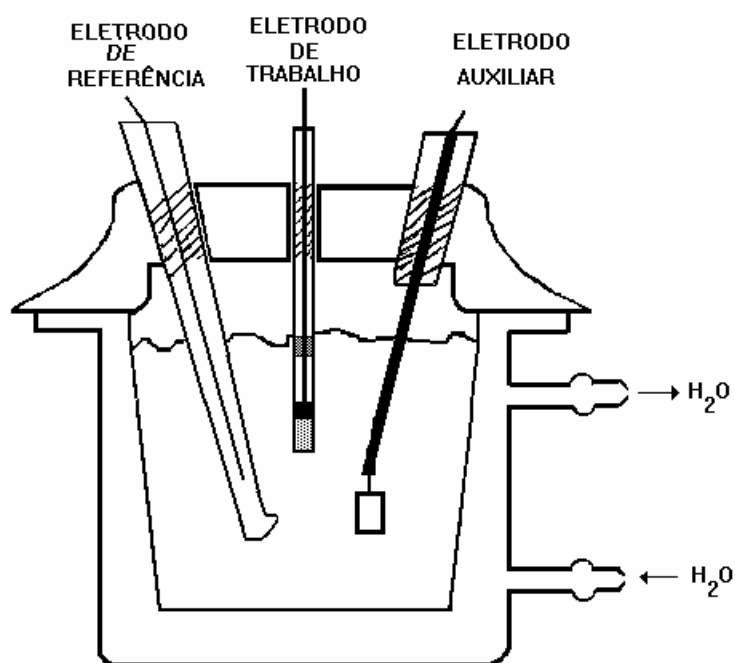
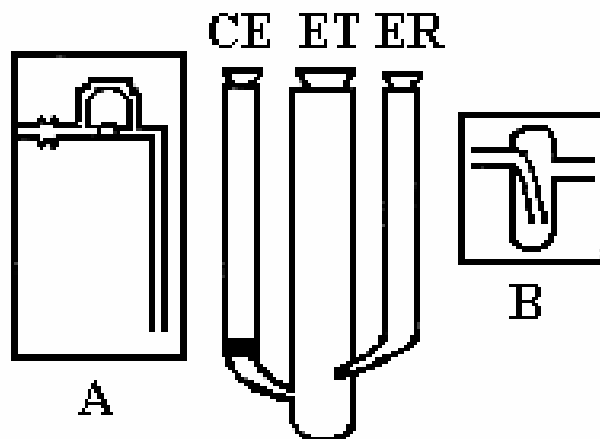


FIGURA 2.1: Célula eletroquímica utilizada para as eletropolimerizações.



A = borbulhador de gás

B = saída de gás

FIGURA 2.2: Célula eletroquímica utilizada para as medidas voltamétricas do polímero.

2.4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.4.1 – Preparação do filme polimérico em diferentes condições

A preparação do polímero foi realizada em potencial constante (1,5 V e 1,8 V) e em meio de LiClO_4 ou LiCF_3SO_3 em acetonitrila. Após o crescimento do polímero o eletrodo de trabalho foi lavado com a solução do eletrólito suporte e introduzido na célula de três compartimentos para a realização da medida de voltametria.

2.4.2 – Voltametria cíclica dos filmes

Todas as medidas voltamétricas foram realizadas em soluções iguais as soluções de preparação, porém sem monômero. Realizou-se medidas de voltametria cíclica na faixa de potencial entre -0,2 a 0,85 V, para o poli(3-metiltiofeno) e 0 a 1,1 V, para o poli(3-hexiltiofeno), e com velocidade de varredura de 50 mV/s.

2.4.3 – Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Realizou-se a polimerização em diferentes condições de preparação (planejamento fatorial 2²). Os filmes foram crescidos sobre eletrodos de placa de platina, sendo que estas foram colocadas em porta-amostras. Fez-se um contato entre a platina e o porta-amostra com tinta prata, os filmes foram recobertos com ouro e então, realizaram-se as análises microscópicas (microscopia eletrônica de varredura).

2.4.4 – Medidas Magnéticas

Realizou-se medidas magnéticas do poli(3-metiltiofeno) e para isso cresceu-se o polímero na forma de pó. A polimerização do 3-metiltiofeno foi realizada dentro de uma câmara seca, a potencial constante de 1,5 V até se obter uma carga de formação de 100 C. A polimerização foi realizada em meio de LiClO₄ ou LiCF₃SO₃ em acetonitrila (0,1 mol dm⁻³) e a 25 °C. Adicionou-se pequenas quantidades de água antes da polimerização. Desta forma, obtinha-se o polímero na forma oxidada. Realizou-se então a redução parcial do polímero até o potencial de circuito aberto de 0,35 V. Após a obtenção do polímero este foi lavado com acetonitrila, filtrado e seco a vácuo, e então realizou-se a prensagem da

amostra em uma prensa isostática, utilizando um pastilhador de borracha de silicone.

Realizou-se então as medidas magnéticas, isto é, a resposta da magnetização em função do campo aplicado e em função da temperatura.

2.4.5. Medidas de Absorção Atômica em Forno de Grafite

As pastilhas prensadas de poli(3-metiltiofeno) foram analisadas por Absorção Atômica em Forno de Grafite para confirmação da não existência dos elementos Fe, Co e Ni, e, portanto confirmando que não existe contaminação nas amostras. As amostras de polímero foram primeiramente digeridas em HCl, H₂SO₄ e H₂O₂, e então realizou-se as medidas no forno de grafite. Estas medidas foram feitas na UFSCar, com o Prof. Dr. Joaquim A. Nóbrega.

2.4.6. Medidas de UV-Visível

Realizou-se a polimerização em diferentes condições de preparação (planejamento fatorial 2²). Os filmes foram crescidos sobre ITO (óxido de estanho dopado com índio) e então foi registrada a absorbância em função do tempo até o polímero atingir a densidade de carga de 500 mC cm⁻².

2.5 – Equipamentos Utilizados

Para a polimerização e caracterização do poli(3-metiltiofeno) e do poli(3-hexiltiofeno) utilizou-se o potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio eletrônico ZEISS modelo DSM 940A.

As medidas magnéticas foram realizadas em um magnetômetro Quantum Design SQUID modelo MPMS-5S.

As medidas de análise química por absorção atômica foram realizadas em um forno de grafite modelo A A 800.

As medidas de UV-Visível foram realizadas em um Espectrofotômetro Cary modelo 5G UV-Vis-NIR da Varian.

2.6. Planejamento fatorial 2^2

Para o poli(3-metiltiofeno) foi realizado um planejamento fatorial 2^2 , sendo que as variáveis foram: eletrólito suporte (LiClO_4 e LiCF_3SO_3) e potencial aplicado (1,5 e 1,8 V).

Para o poli(3-hexiltiofeno) foi realizado um planejamento fatorial 2^2 , sendo que as variáveis foram: eletrólito suporte (LiClO_4 e LiCF_3SO_3) e potencial aplicado (1,5 e 1,7 V).

Foi realizado ainda, um terceiro planejamento fatorial 2^2 , sendo que as variáveis foram: monômero (3-metiltiofeno e 3-hexiltiofeno) e eletrólito suporte (LiClO_4 e LiCF_3SO_3).

CAPÍTULO III

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo tem como objetivo apresentar e discutir os resultados obtidos neste trabalho. Serão analisadas as propriedades eletroquímicas de dois derivados do politiofeno, o poli(3-metiltiofeno) e o poli(3-hexiltiofeno). Será apresentado também o efeito das variáveis de preparação sobre as propriedades eletroquímicas destes dois polímeros através do método de planejamento fatorial. Será apresentado o efeito da água nas propriedades eletroquímicas do poli(3-metiltiofeno). Enfim, serão analisadas as propriedades magnéticas do poli(3-metiltiofeno).

3.1 - Efeito das condições de preparação sobre as propriedades eletroquímicas do poli(3-metiltiofeno). Planejamento fatorial 2².

Com o objetivo de analisar o efeito das condições de preparação nas propriedades do poli(3-metiltiofeno) utilizou-se da quimiometria¹⁵⁵⁻¹⁵⁶ e então realizou-se um planejamento fatorial 2². Desta forma foi possível analisar duas variáveis em dois níveis. As variáveis estudadas em níveis diferentes foram: tipo de eletrólito suporte e potencial aplicado na oxidação do polímero, como mostrado na Tabela 3.1.

TABELA 3.1: Variáveis (fatores) e níveis para o planejamento 2².

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
F1- eletrólito	LiClO ₄	LiCF ₃ SO ₃
F2 - potencial	1,5 V	1,8 V

A Tabela 3.2 mostra os quatro experimentos realizados neste planejamento fatorial.

TABELA 3.2: Condições de preparação dos filmes de poli(3-metiltiofeno).

Experimento	Variáveis	
	Eletrólito	Potencial (V)
1	LiClO ₄	1,5
2	LiCF ₃ SO ₃	1,5
3	LiClO ₄	1,8
4	LiCF ₃ SO ₃	1,8

Uma primeira análise foi realizada sobre a cinética de polimerização utilizando as curvas de densidade de corrente em função do tempo para o polímero preparado em diferentes condições. A partir dessas curvas analisou-se os seguintes parâmetros: tempo mínimo, t_{\min} ; densidade de corrente mínima, i_{\min} ; tempo máximo, t_{\max} e densidade de corrente máxima, i_{\max} . Estes parâmetros analisados correspondem a regiões características na curva de crescimento do polímero.

A Figura 3.1 ilustra um cronoamperograma típico para a polimerização do 3-metiltiofeno em solução de acetonitrila com LiClO₄ (0,1 M). Este cronoamperograma representa o processo de nucleação e crescimento do polímero sobre a superfície do eletrodo. Na literatura existem relativamente poucos estudos sobre o mecanismo de nucleação e crescimento do politiofeno e seus derivados durante a eletropolimerização anódica desses materiais, embora a resposta da corrente possa ser convenientemente usada para monitorar e elucidar a cinética de deposição. A Figura 3.1 ilustra onde se encontram os parâmetros analisados na curva de densidade de corrente em função do tempo para a oxidação do 3-metiltiofeno, isto é, t_{\min} , i_{\min} , t_{\max} e i_{\max} .

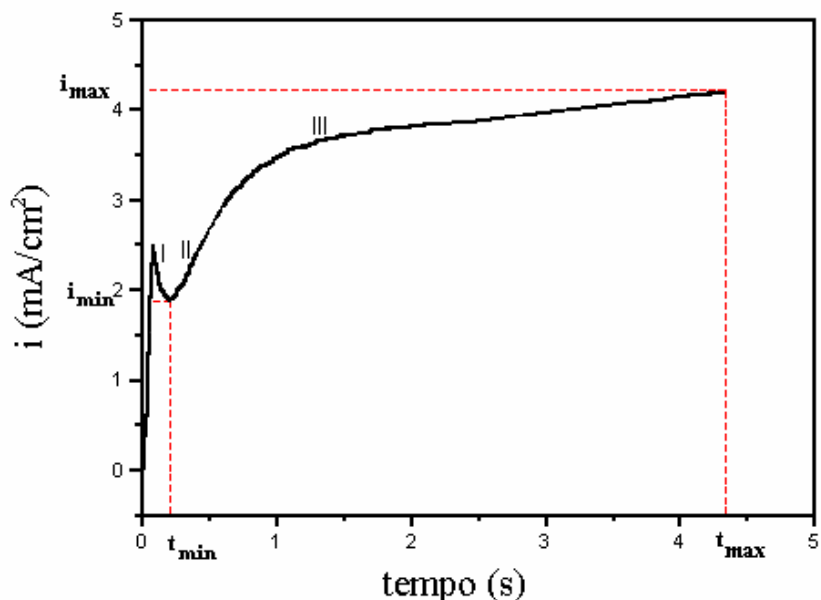


FIGURA 3.1 - Cronoamperograma obtido na oxidação do 3-metil tiofeno. Medida realizada em solução de LiClO_4 0,1 M em acetonitrila e em 1,5 V. A figura mostra onde se encontra t_{\min} , i_{\min} , t_{\max} e i_{\max} na curva de densidade de corrente em função do tempo para o 3-metil tiofeno.

HILLMAN e MALLIN¹⁵⁸ associaram o processo de nucleação e crescimento com a oxidação de monômeros difundindo da solução para a superfície do eletrodo e, uma vez oxidados, retornam para a solução, onde ocorre o processo de oligomerização. Portanto, uma região de alta densidade oligomérica é estabelecida. Uma vez que esta região atinge um determinado valor de saturação, o qual ocorre no tempo mínimo, t_{\min} , o processo de nucleação toma lugar. Trabalhos utilizando a técnica de elipsometria feitos por HAMNETT e HILLMAN¹⁵⁹ e estudos de espectrometria de fotocorrente realizados por LUKKARI *et al.*¹⁶⁰ demonstraram que, antes da corrente mínima ser atingida não existe depósito polimérico. Portanto, a carga observada até este instante, segundo os autores, corresponde ao carregamento da dupla camada elétrica e a eletroformação de espécies de oxigênio sobre a platina quando a água não é completamente removida.

Na Figura 3.1, inicialmente observa-se um pico de densidade de corrente seguido por um mínimo e, finalmente, de um aumento na densidade de corrente o qual é menos acentuado. Estes resultados estão de acordo com aqueles descritos na literatura^{159,161}. Nesta figura, foram demarcadas regiões onde ocorrem diferentes fenômenos. A região I é compreendida por uma queda da densidade de corrente após o carregamento da dupla camada elétrica até o valor mínimo, i_{\min} , correspondente ao processo de formação de oligômeros na fase solução que precipitam sobre o eletrodo para tempos maiores do que o tempo onde ocorre o mínimo, t_{\min} .

A região II corresponde ao aumento da densidade de corrente após o mínimo. HILLMAN e MALLEEN¹⁵⁸ propuseram que na região II ocorre a nucleação instantânea e início do crescimento do polímero. Os sítios, então, crescem tridimensionalmente de forma instantânea até se sobreporem e então inicia-se a região III. Como existe um crescimento de corrente contínuo na região III deve ocorrer um crescimento tridimensional progressivo¹⁵⁸.

A Figura 3.2 apresenta as curvas de densidade de corrente em função do tempo para o poli(3-metiltiofeno) preparado em diferentes condições.

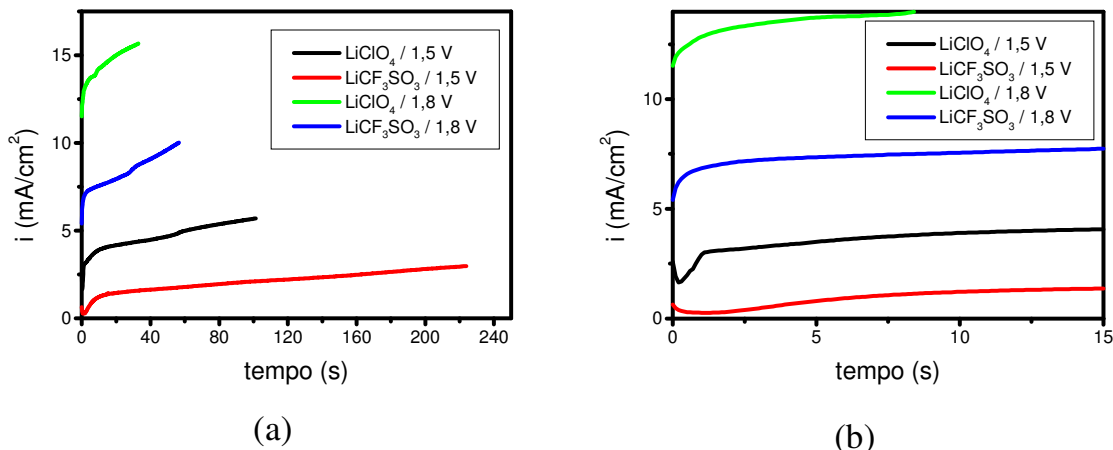


FIGURA 3.2: (a) Densidade de corrente em função do tempo para o poli(3-metil tiofeno) preparado em diferentes condições. $Q = 500 \text{ mC cm}^{-2}$. (b) Ampliação do início da curva de polimerização.

Comparando-se o cronoamperograma típico do poli(3-metil tiofeno), apresentado na Figura 3.1, com aqueles apresentados na Figura 3.2 observa-se que existem grandes diferenças. Na Figura 3.2, quando a polimerização foi realizada em 1,8 V, as curvas apresentaram-se diferentes daquelas em 1,5 V. Em 1,5 V, como mostrado na Figura 3.1, a curva apresenta três regiões diferentes. No entanto, em 1,8 V, não se observam três regiões pois, como o potencial aplicado é alto, as regiões I e II se sobrepõem, podendo então apenas observar nitidamente a região III. Isto está de acordo com os estudos de HILLMAN e MALLÉN¹⁵⁸ onde observaram que as regiões I e II se sobrepõem quando aplica-se altos potenciais durante a oxidação do tiofeno. Isto significa que a velocidade da reação é muito mais rápida em potenciais mais altos, provocando um aumento na densidade de corrente.

Além disso, através da Figura 3.2 também pode ser observado que o eletrólito suporte possui grande influência na cinética de crescimento do polímero. Quando se usa LiClO₄ como eletrólito suporte, tanto em 1,5 V como em 1,8 V, a velocidade da reação é mais rápida e a densidade de corrente é maior do que quando se usa LiCF₃SO₃. Isto pode estar relacionado com o

tamanho dos ânions, pois o ânion ClO_4^- é menor que o ânion CF_3SO_3^- . Nas polimerizações realizadas a 1,5 V, onde pode-se observar mais claramente as regiões I e II, percebe-se que utilizando o ânion ClO_4^- ocorre um baixo valor de t_{\min} , o que indica que o processo de nucleação é iniciado muito rapidamente.

SCHREBLER *et al.*⁸² analisaram o mecanismo de nucleação e crescimento do politiofeno em diferentes eletrólitos (BF_4^- , ClO_4^- e PF_6^-) e observaram que o t_{\min} aumentava com o tamanho do ânion dopante. Assim, concluíram que com BF_4^- e ClO_4^- obtinham baixos valores de t_{\min} e, conseqüentemente, processos de nucleação mais rápidos. Os autores atribuíram este rápido processo de nucleação aos aglomerados oligoméricos insolúveis formados na presença dos ânions pequenos, os quais precipitam rapidamente sobre a superfície do eletrodo. Observaram ainda que os ânions PF_6^- favorecem a formação de oligômeros solúveis, os quais vão reagindo até tornarem-se insolúveis e assim, precipitam-se na superfície do eletrodo.

Assim, seria esperado que as polimerizações realizadas na presença de ânions CF_3SO_3^- fossem mais lentas independente do potencial aplicado, pois este tem raio iônico maior do que o PF_6^- . O ânion CF_3SO_3^- , em meio de acetonitrila, deve possuir um caráter mais básico do que o ânion ClO_4^- , favorecendo a perda de H^+ no processo de polimerização e, portanto, provocando aglomerados oligoméricos mais solúveis.

A Tabela 3.3 apresenta os valores de tempo mínimo (t_{\min}), onde se inicia o processo de nucleação; densidade de corrente mínima (i_{\min}), que é a densidade de corrente correspondente ao tempo mínimo; tempo máximo (t_{\max}), que é o tempo necessário para atingir a carga de formação de 500 mC cm^{-2} ; e a densidade de corrente máxima (i_{\max}), que é a densidade de corrente correspondente ao tempo máximo. Nesta tabela estão apresentados os valores para as quatro diferentes medidas do planejamento fatorial 2^2 para o poli(3-metiltiofeno). Todos os experimentos foram realizados em duplicata, portanto os valores apresentados na tabela são as médias entre as duas medidas.

TABELA 3.3: Valores de t_{min} , i_{min} , t_{max} e i_{max} , para o poli(3-metiltofeno), obtidos das curvas de crescimento do polímero.

<i>Experimento</i>	t_{min} (s)	i_{min} (mA/cm ²)	t_{max} (s)	i_{max} (mA/cm ²)
1 (LiClO ₄ /1,5 V)	0,1500	1,640	111,1	5,050
2 (LiCF ₃ SO ₃ /1,5 V)	1,350	0,180	224,8	3,100
3 (LiClO ₄ /1,8 V)	-	-	31,80	16,80
4 (LiCF ₃ SO ₃ /1,8 V)	-	-	54,10	11,00

Analisando a Tabela 3.3 pode ser observado que os valores de t_{min} e i_{min} são apresentados somente para os experimentos 1 e 2, isto é, quando a polimerização foi realizada em potencial menor. Como dito anteriormente, a polimerização em potencial alto faz com que a região I e II da curva de crescimento se sobreponham e desta forma observa-se nitidamente apenas a região III, sendo que isto acontece porque em potencial alto a velocidade da reação é mais rápida. Assim, o processo de nucleação ocorre rapidamente e por isso t_{min} não é observado.

Observando os resultados para os experimentos 1 e 2 concluiu-se que o eletrólito suporte influencia o processo de nucleação do polímero, pois os valores de t_{min} e i_{min} são diferentes. A polimerização com o ânion de menor raio iônico (ClO₄⁻) implica em um processo de nucleação mais rápido, pois t_{min} é menor e i_{min} maior. Isto está de acordo com o que foi observado por SCHREBLER *et al.*⁸², que concluíram que ânions contendo raio iônico menores favorecem a formação mais rápida dos primeiros núcleos poliméricos, pois estes ânions são menos solúveis na solução e assim formam aglomerados oligoméricos mais insolúveis, os quais precipitam mais rapidamente na superfície do eletrodo.

Os valores de t_{max} e i_{max} foram escolhidos porque como neste planejamento fatorial foram analisados potenciais muito diferenciados não se

pode comparar t_{\min} e i_{\min} para os quatro experimentos, e como a região III da curva de polimerização está nítida em todos os casos decidiu-se comparar t_{\max} e i_{\max} , que seria o tempo e a densidade de corrente para os quatro diferentes experimentos atingirem uma carga de 500 mC cm^{-2} .

Através dos valores de t_{\max} e i_{\max} pode ser visto que os experimentos que atingem mais rapidamente a carga de 500 mC cm^{-2} são aqueles que são realizados a potencial mais alto, onde o processo de nucleação é muito rápido e a sobreposição dos sítios poliméricos também ocorre rapidamente. Isto é provavelmente devido ao fato que está sendo formado polímeros com cadeias mais curtas e estas reagem entre si rapidamente. Pode ser observado também que, independente do potencial aplicado, o aumento no tamanho do ânion dopante provoca uma diminuição na velocidade da reação, pois t_{\max} aumenta e i_{\max} diminui. O ânion de menor raio iônico forma espécies menos solúveis e precipita mais rápido na superfície do eletrodo, implicando na formação de cadeias mais curtas, tornando o processo total mais rápido. Os valores de t_{\max} para o planejamento fatorial 2^2 podem ser analisados através de um diagrama quadrado, que esta apresentado na Figura 3.3.

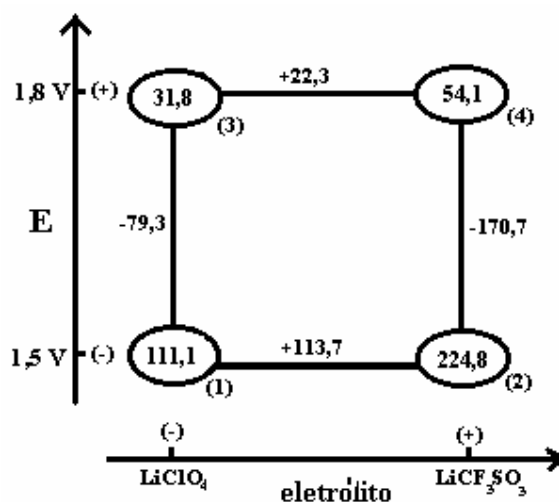


FIGURA 3.3: Representação geométrica dos valores de t_{\max} (s) obtidos pelo planejamento fatorial 2^2 para o poli(3-metil tiofeno).

A Figura 3.3 observa-se que, ao utilizar o eletrólito LiCF_3SO_3 , o t_{max} aumenta tanto em 1,5 V (+113,7 s) como em 1,8 V (+22,3 s). No entanto, em 1,5 V o aumento é mais pronunciado. Ao aumentar o potencial aplicado, t_{max} diminui para os dois eletrólitos suporte, mas o efeito para LiCF_3SO_3 é maior (-170,7 s). Pode-se dizer que existe um efeito de interação entre as variáveis, pois os valores de t_{max} dependem das duas variáveis em conjunto. Pode ser observado ainda que o menor valor de t_{max} é para o experimento (3) onde se utiliza LiClO_4 e aplica-se um potencial de 1,8 V, portanto neste experimento a velocidade da reação é mais rápida e provavelmente forma-se polímeros com cadeias mais curtas.

Através desta análise qualitativa fica claro que é difícil avaliar a influência de cada variável, pois são duas variáveis, mas em dois níveis diferentes e, portanto, é necessário avaliar o conjunto de todos os experimentos. Realizou-se a análise dos efeitos das variáveis de preparação sobre t_{max} e i_{max} . Para analisar se existe homogeneidade entre as duas medidas de cada experimento foi realizado o Teste de Bartlett¹⁵⁷, sendo que para o planejamento fatorial 2^2 , o qual possui três graus de liberdade, o valor obtido por este teste deveria ser até $7,8(\chi_0^2)$, sendo este valor tabelado¹⁷³. Caso o valor seja maior é necessária a utilização de uma função que transforme os valores, garantindo a sua homogeneidade para o cálculo dos efeitos. Os valores obtidos pelo Teste de Bartlett para t_{max} e i_{max} são menores que 7,8 e estão mostrados na Tabela 3.4.

TABELA 3.4: Valores obtidos pelo Teste de Bartlett para t_{max} e i_{max} , para o poli(3-metiltiofeno).

<i>Parâmetro</i>	χ_0^2
t_{max}	5,13
i_{max}	2,32

A Tabela 3.5 apresenta o efeito das variáveis de preparação sobre t_{\max} e i_{\max} , onde S representa o tipo de eletrólito suporte, E o potencial aplicado, SE o efeito de interação entre eletrólito suporte e potencial, e I é a média. Assim, S representa o efeito da variável eletrólito suporte ao passar do nível inferior (LiClO_4) para o nível superior (LiCF_3SO_3); E representa o efeito da variável potencial ao passar do nível inferior (1,5 V) para o nível superior (1,8 V); e SE representa o efeito das duas variáveis ao passarem do nível inferior para o nível superior.

TABELA 3.5: Resposta do planejamento fatorial 2^2 , isto é, efeito das variáveis de preparação sobre t_{\max} e i_{\max} , para o poli(3-metiltofeno).

Efeito	t_{\max} (s)	i_{\max} (mA/cm^2)
I	+105,4	+8,75
S (eletrólito)	+68,0	-3,50
E (potencial)	-125,0	+9,50
SE	-45,7	-1,50
erro	$\pm 14,0$	$\pm 2,22$

Analisando a Tabela 3.5 pode-se concluir que para t_{\max} todos os efeitos são significativos, pois estão acima da margem de erro; como a interação das variáveis possui efeito significativo, as duas variáveis devem ser analisadas conjuntamente. O efeito de interação possui um valor negativo para t_{\max} , indicando que quando se passa do nível inferior das duas variáveis (LiClO_4 e 1,5 V) para o nível superior (LiCF_3SO_3 e 1,8 V) ocorre uma diminuição em t_{\max} .

Para i_{\max} o efeito de interação das duas variáveis não é significativo, pois está abaixo da margem de erro; assim as variáveis podem ser analisadas separadamente, sendo que o principal efeito é o potencial aplicado.

Aumentando o potencial aplicado ocorre um aumento em i_{\max} , isto deve ocorrer porque potenciais mais altos favorecem a formação mais rápida de

polímero^{80,82,105}, os quais atingem valores mais altos de densidade de corrente. No mecanismo de nucleação e crescimento do polímero, o potencial aplicado deve influenciar, principalmente, o processo tridimensional progressivo, pois a formação de núcleos aumenta com o potencial⁸², sendo que i_{\max} se refere a este processo.

O segundo efeito mais importante para i_{\max} é o eletrólito suporte; ao aumentar o tamanho do ânion dopante ocorre uma diminuição em i_{\max} e um aumento em t_{\max} , tornando assim o processo de polimerização mais lento. Nos experimentos 1 e 2, onde devido ao menor valor do potencial possibilitou quantificar t_{\min} , foi observado que ânions menores formam aglomerados oligoméricos insolúveis mais rapidamente, os quais precipitam na superfície do eletrodo formando polímeros com cadeias mais curtas⁸². O ânion CF_3SO_3^- , em meio de acetonitrila, deve possuir um caráter mais básico do que ClO_4^- e, portanto favorece a perda de H^+ no processo de polimerização provocando a formação de aglomerados oligoméricos mais solúveis e, assim, continuam reagindo até tornarem-se insolúveis e precipitarem na superfície do eletrodo, levando então um tempo mais longo para ocorrer este processo. Como o tamanho do ânion dopante influencia o processo de nucleação, seria realmente esperado que também interferisse no processo tridimensional progressivo, pois se o ânion menor inicia a polimerização de forma mais rápida a velocidade da reação final, até atingir 500 mC cm^{-2} , deveria ser realmente mais rápida atingindo valores de densidade de corrente mais altos, pois as cadeias mais curtas permitem um crescimento contínuo mais rápido.

Através desta análise, pode-se observar que as duas variáveis utilizadas provocam modificações na cinética de crescimento e desta forma, a fim de entender um pouco mais a respeito do efeito das variáveis de preparação sobre a polimerização, foram realizadas medidas de absorbância em função do tempo para a polimerização do 3-metiltofeno preparado nas diferentes condições, as quais podem ser vistas na Figura 3.4.

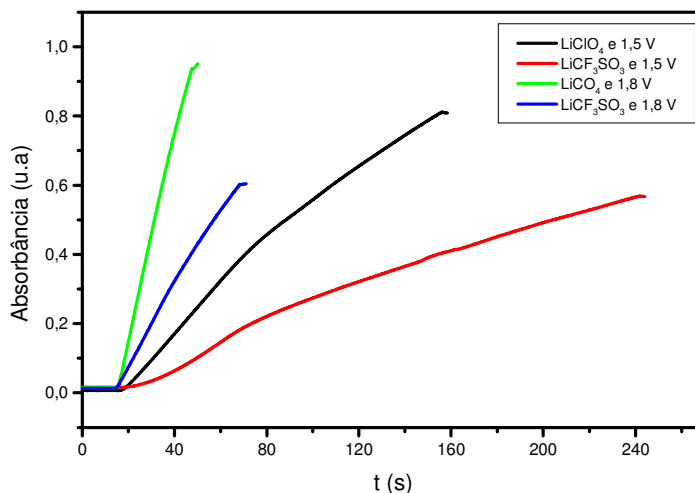


FIGURA 3.4: Absorbância em função do tempo para as quatro medidas do planejamento fatorial 2^2 para o poli(3-metil-tiofeno). $\lambda = 580$ nm.

Através da Figura 3.4 observou-se que os valores finais de absorbância são diferentes nos quatro filmes, mas como estes possuem os mesmos valores de carga o que pode estar acontecendo é a formação de filmes com diferentes espessuras quando são modificadas as condições de preparação dos mesmos. Os filmes que possuem maiores valores de absorbância são aqueles preparados em meio de LiClO_4 , e, portanto seriam mais espessos. Uma possível explicação seria que, o ânion que possui menor raio iônico ocasiona um processo de nucleação e crescimento do polímero mais rápido devido à sua maior insolubilidade e, desta forma proporciona a formação de polímeros com cadeias mais curtas, sendo que estas cadeias curtas se unem de forma desorganizada, tornando o filme mais espesso. Quando tem-se a formação de cadeias mais longas, que é o que deve ocorrer na presença do ânion CF_3SO_3^- , os filmes tornam-se mais homogêneos e, portanto, mais finos.

A Figura 3.5 apresenta a carga em função do tempo para as diferentes condições de preparação do polímero, sendo que os valores foram obtidos das curvas cronoamperométricas.

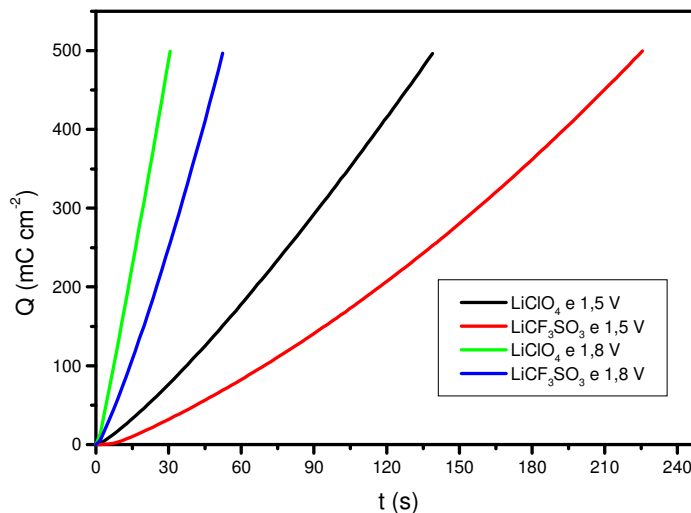


FIGURA 3.5: Carga em função do tempo para o poli(3-metil tiofeno) preparado em diferentes condições.

Através da Figura 3.5 confirma-se que os filmes preparados em 1,8 V atingem a carga de 500 mC cm⁻² mais rapidamente, e que os filmes preparados em meio de LiClO₄ são formados de forma mais rápida que aqueles preparados em meio de LiCF₃SO₃ no mesmo potencial.

A Figura 3.6 apresenta as curvas de absorvância em função da carga para os filmes de poli(3-metil tiofeno) preparados nas diferentes condições. Esta Figura mostra que ocorre um aumento na absorvância com o aumento da carga, no entanto, as curvas apresentam duas inclinações distintas, até aproximadamente 150 mC cm⁻² existe um tipo de comportamento, após esta carga as inclinações das curvas mudam. O que poderia acontecer é a formação apenas de polímero até 150 mC cm⁻². Acima desta carga existiria também a presença de oligômeros e, portanto, não ocorre um aumento linear da absorvância em função da carga. O experimento realizado a 1,8 V em meio de LiClO₄ mostra um comportamento um pouco diferenciado, pois a mudança de inclinação da curva ocorre em um valor de carga pequeno. Como neste experimento tem-se a velocidade de reação mais alta, deve portanto formar

polímero com cadeias mais curtas e uma maior quantidade de oligômeros. Esta mudança na inclinação da curva também pode estar relacionada com uma variação na densidade do polímero, onde nas primeiras camadas de polímero ocorre um aumento significativo em sua densidade, sendo que posteriormente este aumento é mais acentuado.

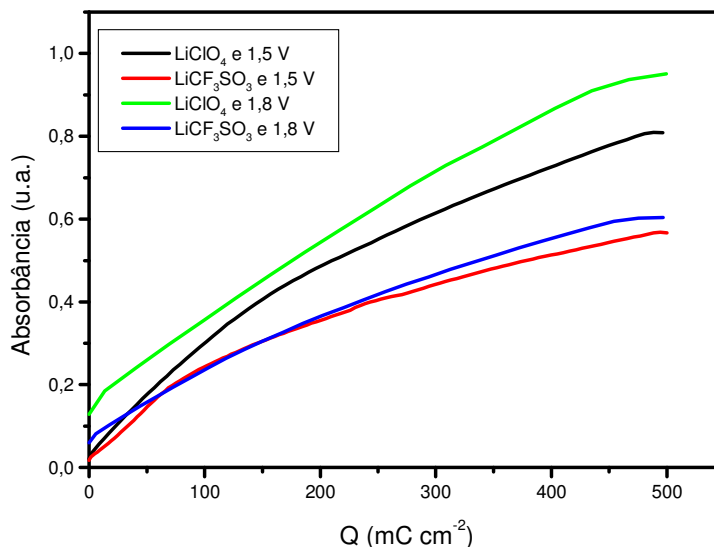


FIGURA 3.6: Absorbância em função da carga de crescimento para os filmes de poli(3-metil-tiofeno) preparados em diferentes condições. $\lambda = 760$ nm.

Através dos dados analisados até agora pode ser confirmado que as variáveis de preparação possuem forte influência no processo de nucleação e crescimento do polímero. Desta forma, seria interessante também avaliar o efeito destas variáveis nas propriedades eletroquímicas do polímero, sendo que este estudo foi realizado através das medidas de voltametria cíclica dos diferentes filmes. A Figura 3.7 apresenta o voltamograma cíclico típico obtido para o poli(3-metil-tiofeno) em solução de LiClO₄ 0,1 M em acetonitrila; $v = 50$ mVs⁻¹ e $T = 25$ °C, sendo que o polímero foi preparado nas mesmas condições, porém na presença de 0,1 M de monômero.

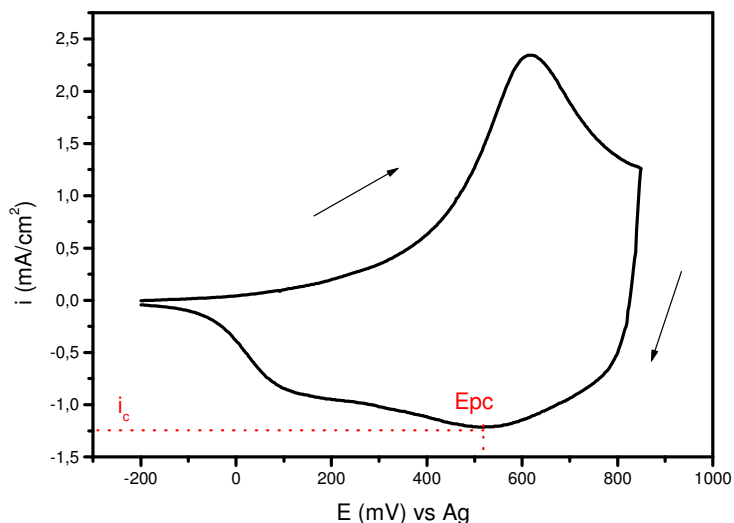


FIGURA 3.7: Voltamograma cíclico típico obtido para o poli(3-metiltiofeno) em solução de LiClO_4 0,1 M em acetonitrila; $v = 50 \text{ mV/s}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Polímero preparado em meio de 0,1 M de LiClO_4 em acetonitrila, com 0,1 M de concentração de monômero e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 3.7 observa-se a presença de apenas um pico anódico. Na porção anódica ocorre o processo de dopagem do polímero e, portanto a oxidação das cadeias poliméricas com a entrada de ânions. A parte catódica do voltamograma, a qual corresponde ao processo de redução, é mais complexa do que a parte anódica exibindo dois picos. A ausência de simetria entre os processos de oxidação e redução foi mostrada em vários trabalhos, sendo que várias interpretações foram propostas, como por exemplo: relaxação estrutural e variações conformacionais^{114,162}, diferentes estágios de oxidação com modificação nas interações entre os sítios carregados¹⁶³⁻¹⁶⁴, e diferenças nas propriedades do polímero oxidado e neutro¹⁶⁵.

No entanto, o comportamento eletroquímico dos politiofenos e seus derivados é totalmente dependente das diferentes formas de preparação dos filmes. Como um exemplo, KONDRAT'EV *et al.*¹⁶⁶ realizaram duas sínteses diferentes do poli(3-metiltiofeno) e analisaram o comportamento eletroquímico

do polímero e assim, observaram que um filme apresentava um pico catódico, já o outro apresentava dois. Desta forma, é essencial analisar as condições de preparação do polímero, sendo então esperado que as diferentes variáveis utilizadas na polimerização do 3-metiltiofeno modifiquem o seu comportamento eletroquímico.

A Figura 3.8 apresenta as curvas de voltametria cíclica referente às diferentes condições de preparação do poli(3-metiltiofeno). Através das curvas pode-se observar que o eletrólito suporte possui forte influência no processo de oxidação e redução do polímero, pois as curvas referentes aos filmes preparados em um mesmo eletrólito se assemelham. No entanto, para um mesmo eletrólito, quando a polimerização foi realizada em potencial mais alto obteve-se os maiores valores de densidade de corrente.

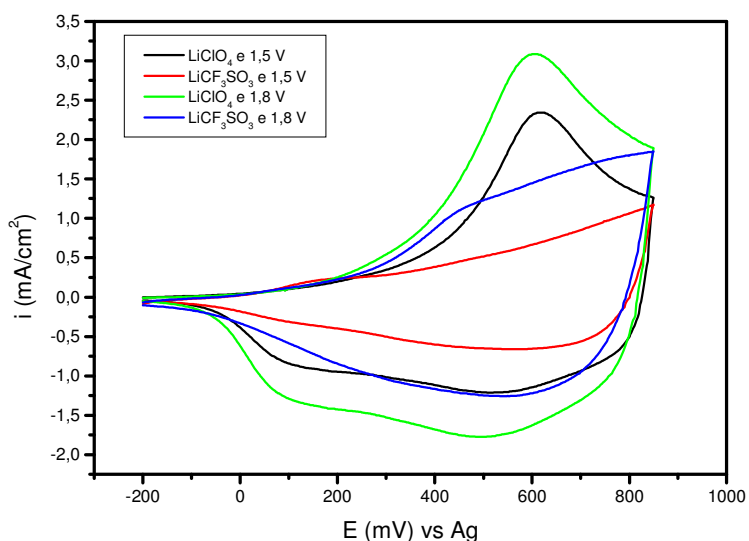


FIGURA 3.8: Voltametria cíclica para o poli(3-metiltiofeno) preparado em diferentes condições. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em soluções iguais às das polimerizações, porém sem a adição de monômero. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $v = 50\text{ mV/s}$.

Através da Figura 3.8 pode ser observado que o segundo pico catódico do voltamograma não aparece em todas as condições de preparação do

polímero, e isto está de acordo com o que foi observado por KONDRAT'EV *et al.*¹⁶⁶, assim este pico não será comparado. Nas medidas com o ânion CF_3SO_3^- , nem mesmo o pico anódico é bem definido e, portanto a comparação dos voltamogramas cíclicos referentes às diferentes condições de preparação será realizada baseando-se no primeiro pico catódico, o qual é bem definido em todas as curvas.

A Tabela 3.6 apresenta os valores de densidade de carga total (Q_t), densidade de corrente do primeiro pico catódico (i_c), potencial do primeiro pico catódico (E_{pc}). Estes valores foram obtidos das curvas de voltametria cíclica do poli(3-metiltiofeno) preparados em diferentes condições. As curvas de voltametria cíclica foram realizadas em 50 mV/s. Todas as medidas foram realizadas em duplicata, portanto os valores mostrados na tabela são as médias. Os valores obtidos através do Teste de Bartlett para cada parâmetro da Tabela 3.6 são mostrados da Tabela 3.7, sendo que todos são menores que 7,81.

TABELA 3.6: Valores de Q_t , i_c e E_{pc} para o poli(3-metiltiofeno), obtidos das curvas de voltametria cíclica.

<i>Experimento</i>	Q_t (mC/cm ²)	i_c (mA/cm ²)	E_{pc} (mV)
1 (LiClO ₄ /1,5 V)	16,2	1,20	518
2 (LiCF ₃ SO ₃ /1,5 V)	8,00	0,86	559
3 (LiClO ₄ /1,8 V)	25,1	1,87	471
4 (LiCF ₃ SO ₃ /1,8 V)	15,1	1,55	470

TABELA 3.7: Valores obtidos através do Teste de Bartlett para Q_t , i_c e E_{pc} , para o poli(3-metiltiofeno).

Parâmetro	χ_0^2
Q_t	5,54
i_c	3,43
E_{pc}	3,8

Analisando a Tabela 3.6 observa-se que os maiores valores de Q_t e i_c são para os experimentos realizados em potencial mais alto, assim o potencial aplicado parece exercer um importante papel na curvas de voltametria cíclica. Analisando o eletrólito suporte pode ser observado que os filmes sintetizados em meio de LiClO_4 , apresentam maiores valores de Q_t e i_c do que aqueles preparados em meio LiCF_3SO_3 , em mesmo potencial. LEVI *et al.*⁸⁶ analisaram filmes de polipirrol utilizando-se dois ânions diferentes, um ânion pequeno e um grande, e observaram que o ânion grande provoca uma grande diminuição da atividade redox, aproximadamente por uma ordem de magnitude. O E_{pc} praticamente não varia aumentando o tamanho do ânion na síntese e mantendo o potencial de 1,8 V, mas na síntese em 1,5 V foi observado que o ânion ClO_4^- é expulso em um potencial mais catódico do que o ânion CF_3SO_3^- . Estes resultados estão de acordo com a literatura, pois PERN e FRANK⁷⁹ concluíram que a condutividade elétrica de filmes de politiofeno e polipirrol depende da natureza do ânion dopante, sendo que o ânion dopante influencia a oxidação dos filmes em solução. Os autores mostraram que o potencial de pico anódico aumenta com o tamanho do ânion dopante, indicando que o poli-metiltiofeno é mais facilmente oxidado com pequenos íons compensadores de carga, como ClO_4^- e BF_4^- , do que com ânions maiores, como PF_6^- e CF_3SO_3^- . A reorganização estrutural de energia do polímero diminui com o aumento do tamanho do ânion dopante. Os ânions pequenos podem difundir no interior do filme mais facilmente do que ânions grandes. Os autores mostraram ainda que quando o filme de poli(3-metiltiofeno) é reduzido em acetonitrila, os ânions BF_4^- , PF_6^- e CF_3SO_3^- são expelidos no mesmo potencial, enquanto os ânions ClO_4^- requerem um potencial mais negativo, sugerindo uma interação relativamente forte entre íons ClO_4^- e filmes de poli(3-metiltiofeno) oxidados. Através de dados cronocoulométricos, os autores também observaram que os ânions ClO_4^- eram retidos mais fortemente do que os ânions BF_4^- , PF_6^- e CF_3SO_3^- durante a redução do filme oxidado. PEULON *et al.*⁸⁰ concluíram que a reorganização dentro do

poliselenieniltiofeno é mais fácil na presença de pequenos ânions do que em ânions maiores. Os autores também observaram que a redução do poliselenieniltiofeno oxidado utilizando-se como ânion BF_4^- , PF_6^- e CF_3SO_3^- ocorre no mesmo potencial para os três casos. Estes ânions são liberados da matriz polimérica, na redução do polímero, no mesmo potencial enquanto que a redução do poliselenieniltiofeno em ânions ClO_4^- ocorre em potenciais mais catódico. Desta forma, considerando que a diferença de tamanho entre ClO_4^- e CF_3SO_3^- é significativa e também analisando os resultados descritos na literatura poderia ser proposto que ocorre uma variação importante na interação entre as cadeias poliméricas e os íons ClO_4^- que levam aos efeitos observados.

A Figura 3.9 mostra a representação geométrica dos valores de i_c obtidos pelo planejamento fatorial 2^2 .

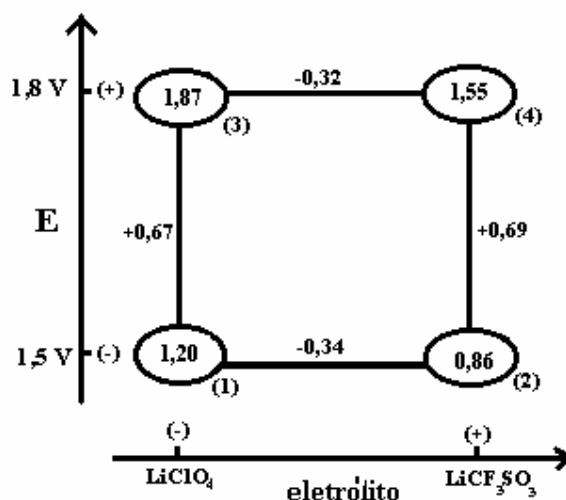


FIGURA 3.9: Representação geométrica dos valores de i_c obtidos a partir das curvas de voltametria cíclica, para o planejamento fatorial 2^2 do poli(3-metiltiofeno). $T = 25^\circ\text{C}$ e $v = 50\text{ mV/s}$.

Analisando a Figura 3.9 observou-se que ao utilizar o eletrólito LiCF_3SO_3 ao invés de LiClO_4 , durante a síntese, a i_c diminui tanto em 1,5 V (-0,34 mA/cm^2) como em 1,8 V (-0,32 mA/cm^2), mas como os valores são próximos pode-se dizer que o aumento do potencial aplicado durante a síntese

não estaria trazendo modificações na resposta eletroquímica. No entanto, ao aumentar o potencial aplicado i_c aumenta tanto em LiClO_4 (+0,67 mA/cm^2) como em LiCF_3SO_3 (+0,69 mA/cm^2), novamente os valores são próximos e, portanto o efeito do potencial é o mesmo, independente do tamanho do ânion. Pelo diagrama pode ser visto que não deve existir interação entre as variáveis e que o efeito do potencial é o dobro do efeito do eletrólito.

Realizada esta análise qualitativa, na Tabela 3.8 estão apresentadas as respostas do planejamento fatorial 2^2 , isto é, o efeito das variáveis de preparação sobre Q_t , i_c e E_{pc} .

TABELA 3.8: Resposta do planejamento fatorial 2^2 , isto é, efeito das variáveis de preparação sobre Q_t , i_c e E_{pc} , para o poli(3-metiltiofeno).

<i>Efeito</i>	Q_t (mC/cm^2)	i_c (mA/cm^2)	E_{pc} (mV)
I	+18,4	+1,37	+504
S	-4,40	-0,330	+20,0
E	+9,70	+0,680	-68,0
SE	+0,800	-0,010	-21,0
erro	$\pm 9,10$	$\pm 0,500$	$\pm 79,0$

Analisando o efeito das variáveis de preparação, na Tabela 3.8, observou-se que para Q_t e i_c o único efeito significativo é o potencial aplicado durante a síntese, todos os outros efeitos estão abaixo da margem de erro e devem ser desprezados e para E_{pc} nenhum efeito foi significativo. Desta forma pode ser concluído que com o aumento do potencial de síntese tem-se uma resposta eletroquímica melhor e isto independe do eletrólito suporte, pois não existe interação entre as variáveis.

Levando em conta que as variáveis de preparação modificam as propriedades dos polímeros obtidos é de extrema importância avaliar a

morfologia dos diferentes filmes. Assim, a Figura 3.10 apresenta as micrografias referentes ao poli(3-metiltiofeno) preparados em diferentes condições.

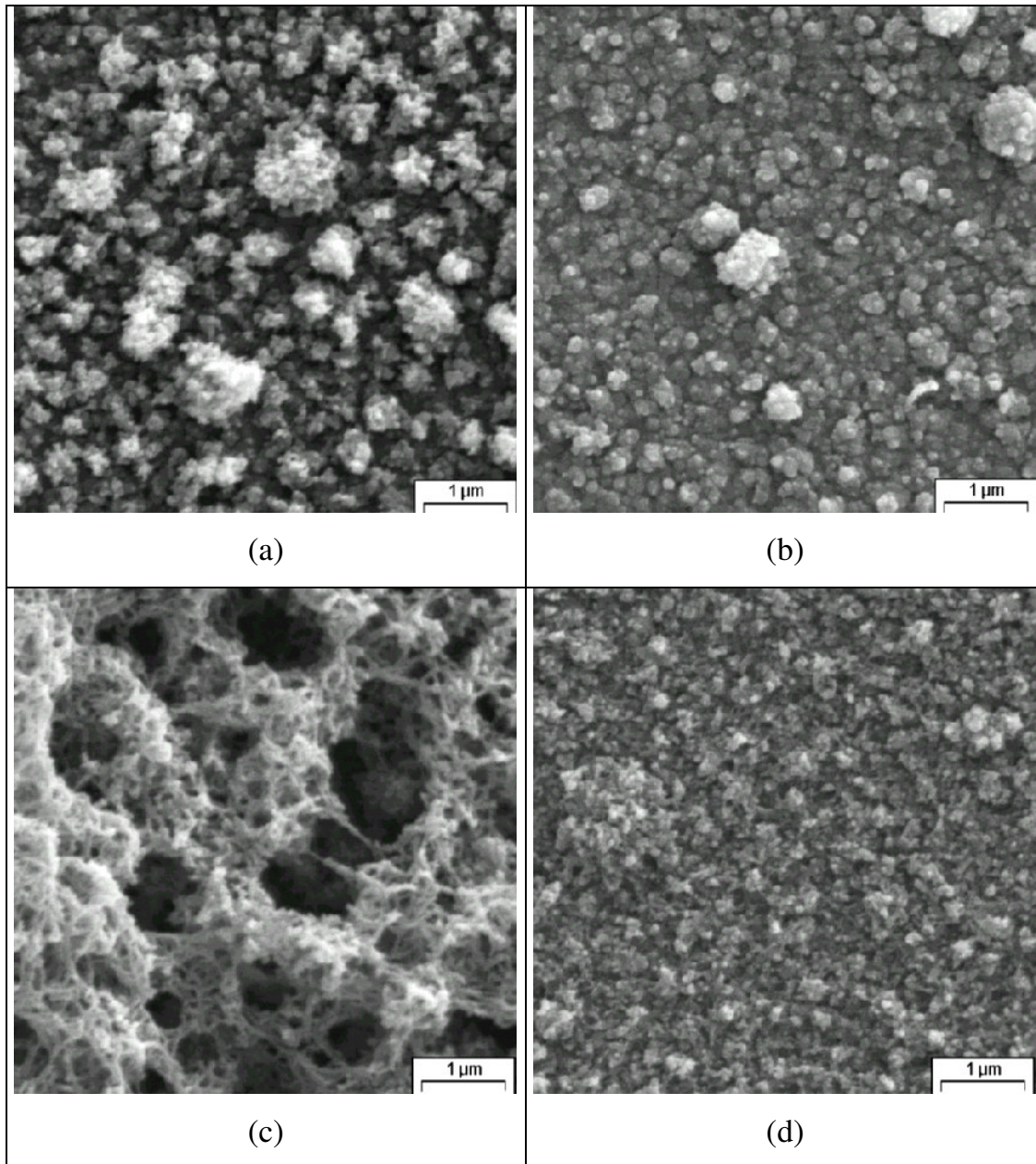


FIGURA 3.10: Micrografias do poli(3-metiltiofeno) preparado em diferentes condições: (a) LiClO_4 e 1,5 V; (b) LiCF_3SO_3 e 1,5 V; (c) LiClO_4 e 1,8 V; (d) LiCF_3SO_3 e 1,8 V. $Q = 500 \text{ mC cm}^{-2}$.

Analisando a Figura 3.10 observou-se que a morfologia superficial dos quatro filmes é diferenciada. A morfologia dos filmes formados em meio de

LiCF_3SO_3 mostra uma estrutura mais compacta, no entanto, em meio de LiClO_4 a estrutura é mais rugosa, sendo que isto acontece devido à diferença de tamanho dos ânions. Como o ânion CF_3SO_3^- deve possuir um caráter mais básico, em meio de acetonitrila, ele favorece a perda de H^+ no processo de polimerização, tornando os aglomerados oligoméricos mais solúveis e, assim vão reagindo até tornarem-se insolúveis e precipitam na superfície do eletrodo⁸², implicando na formação de cadeias poliméricas mais longas e organizadas. O ânion ClO_4^- forma polímeros com cadeias mais curtas, sendo que estas se agrupam de maneira desorganizada formando uma estrutura rugosa.

Observou-se também que, em meio de LiCF_3SO_3 praticamente não se tem modificação na morfologia ao aplicar o potencial de 1,5 V ou 1,8 V. Em meio de LiClO_4 a morfologia dos filmes em 1,5 V e 1,8 V são bastante diferenciadas. Aumentando o valor do potencial aplicado a morfologia superficial do filme apresentou-se mais rugosa. Isto acontece porque o aumento do potencial favorece um aumento na velocidade da reação, provavelmente provocando a formação de cadeias poliméricas ainda mais curtas e, portanto agrupadas de forma mais desorganizada.

Através do estudo usando o planejamento fatorial foi observado que, para o poli(3-metil-tiofeno) a principal variável de preparação foi o potencial aplicado, tanto na análise das curvas de crescimento como na análise das curvas de voltametria cíclica. Todo este estudo das variáveis de preparação sobre as propriedades do poli(3-metil-tiofeno) é importante para o conhecimento do comportamento do polímero.

3.2 - Efeito das condições de preparação sobre as propriedades eletroquímicas do poli(3-hexiltiofeno). Planejamento fatorial 2².

Com o objetivo de analisar o efeito das condições de preparação nas propriedades do poli(3-hexiltiofeno) realizou-se um planejamento fatorial 2² estudando-se as seguintes variáveis: tipo de eletrólito suporte e potencial aplicado na oxidação do polímero, da mesma forma que foi feito para o poli(3-metiltiofeno) e apresentado na seção 3.1. No entanto, no planejamento fatorial do poli(3-hexiltiofeno) o potencial estudado foi 1,5 V e 1,7 V; o potencial de 1,8 V não foi usado porque o poli(3-hexiltiofeno) dopado com LiClO₄ não permite a formação de um bom filme neste potencial, isto é, a corrente aumenta no início da polimerização e cai abruptamente.

Realizou-se um estudo da cinética de polimerização do 3-hexiltiofeno nas diferentes condições de preparação. As variáveis (fatores) em seus diferentes níveis que foram estudados estão apresentadas na Tabela 3.9.

TABELA 3.9: Condições de preparação dos filmes de poli(3-hexiltiofeno).

Experimento	Variáveis	
	Eletrólito	Potencial (V)
1	LiClO ₄	1,5
2	LiCF ₃ SO ₃	1,5
3	LiClO ₄	1,7
4	LiCF ₃ SO ₃	1,7

A Figura 3.11 apresenta as curvas de densidade de corrente em função do tempo para o poli(3-hexiltiofeno) preparado em diferentes condições.

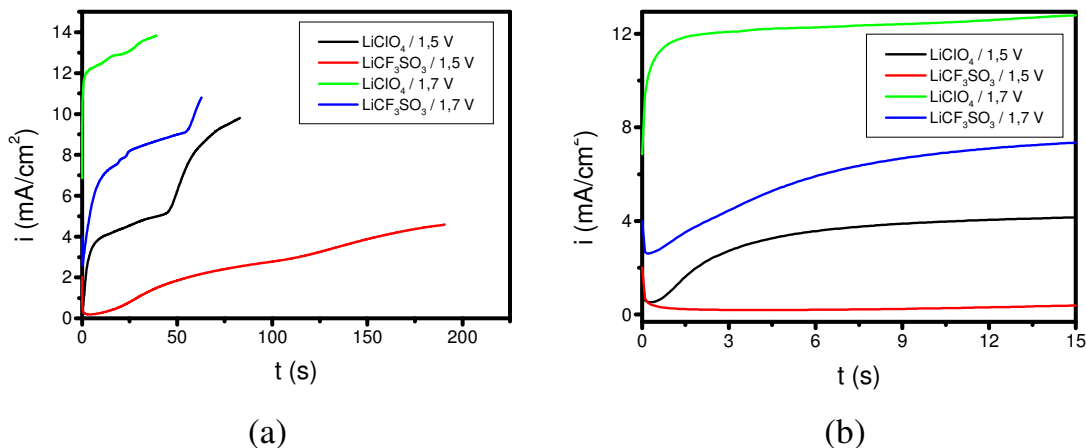


FIGURA 3.11: (a) Densidade de corrente em função do tempo para o poli(3-hexiltiofeno) preparado em diferentes condições. $Q = 500 \text{ mC cm}^{-2}$. (b) Ampliação do início da curva de polimerização.

Através da Figura 3.11 pode-se observar que o potencial aplicado afeta a cinética de crescimento do polímero, isto é, a velocidade de reação é muito mais alta em potenciais mais elevados. Assim, aumentando o potencial aplicado tem-se um aumento na densidade de corrente^{82,112}. No entanto, pode ser observado também que, o eletrólito suporte também influencia a cinética de crescimento do polímero. Quando se usa LiClO₄ como eletrólito suporte a velocidade da reação é mais alta e a densidade de corrente é maior do que quando se usa LiCF₃SO₃, tanto em 1,5 V como em 1,7 V. Isto pode estar relacionado com o tamanho dos ânions, pois o ânion ClO₄⁻ tem raio iônico menor que o ânion CF₃SO₃⁻ e faz com que o depósito polimérico aconteça de forma mais rápida, o que está de acordo com a literatura⁸².

Na seção 3.1 foi visto que, para o poli(3-metiltiofeno) sintetizado em potencial mais alto (1,8 V) não foi possível obter um valor definido do t_{\min} porque o processo é muito rápido e as regiões I e II da curva de crescimento se sobrepõem. No entanto, para o poli(3-hexiltiofeno) foi observado que na síntese em meio de LiCF₃SO₃ ainda é possível observar t_{\min} , mas em meio de LiClO₄ já não é mais, pois o processo de nucleação e crescimento acontece rapidamente.

Analisando ainda a Figura 3.11 pode ser observado que, durante o crescimento tridimensional progressivo existe uma nova inclinação na curva de crescimento e que isto está presente em todas as condições de preparação, provocando um aumento abrupto na densidade de corrente. Desta forma, o crescimento tridimensional progressivo não ocorre de maneira contínua como para o poli(3-metiltiofeno). Isto pode estar relacionado com o tamanho da cadeia alquílica, onde no processo tridimensional progressivo a superfície do eletrodo já estaria recoberta por uma camada de polímero e o crescimento contínuo através da sobreposição dos núcleos poliméricos poderia atingir um estado onde ocorreria um aumento na densidade de corrente devido ao maior tamanho da cadeia alquílica.

A Tabela 3.10 apresenta os valores t_{min} , i_{min} , t_{max} e i_{max} , para as quatro diferentes medidas do planejamento fatorial 2^2 , para o poli(3-hexiltiofeno). Todas as medidas foram realizadas em duplicata, portanto os valores apresentados na tabela são as médias das medidas.

TABELA 3.10: Valores de t_{min} , i_{min} , t_{max} e i_{max} , para o poli(3-hexiltiofeno), obtidos das curvas de crescimento do polímero.

<i>Experimento</i>	t_{min} (s)	i_{min} (mA/cm ²)	t_{max} (s)	i_{max} (mA/cm ²)
1 (LiClO ₄ /1,5 V)	0,4	0,48	96,2	8,13
2 (LiCF ₃ SO ₃ /1,5 V)	5,2	0,15	202,1	4,04
3 (LiClO ₄ /1,7 V)	-	-	47,0	12,2
4 (LiCF ₃ SO ₃ /1,7 V)	0,2	2,73	60,9	10,7

Através da Tabela 3.10 pode ser observado que no experimento 3 o processo de nucleação e crescimento ocorre rapidamente devido ao alto valor do potencial e, como as regiões I e II se sobrepõem não se observa t_{min} e i_{min} . Inverso ocorre com o experimento 2 (LiCF₃SO₃ e 1,5 V), isto é a formação do

polímero é lenta e atinge baixos valores de densidade de corrente. No experimento 4 é possível avaliar o valor de t_{\min} , mesmo sintetizando o polímero em potencial alto, isto ocorre porque o ânion CF_3SO_3 é mais solúvel na solução provocando que o processo de nucleação seja mais lento e impedindo a sobreposição das regiões I e II. Como o aumento do potencial provoca um aumento na velocidade do processo de nucleação, o experimento 4 apresenta o maior valor de i_{\min} . Analisando os experimentos realizados em 1,5 V observa-se que o menor valor de t_{\min} e maior valor de i_{\min} é para o experimento sintetizado em LiClO_4 , pois como o ânion é menor forma-se oligômeros mais insolúveis na solução precipitando rapidamente na superfície do eletrodo.

Analisando ainda a Tabela 3.10, pode ser observado que os valores de t_{\max} e i_{\max} seguem o mesmo comportamento de t_{\min} e i_{\min} , embora os processos envolvidos sejam diferentes. Em t_{\max} e i_{\max} , o processo envolvido é o crescimento tridimensional progressivo, mas esta etapa de crescimento do polímero deve ter uma relação com o início da polimerização. Assim, os filmes que possuem um t_{\min} grande devem possuir um t_{\max} grande, pois se o início da polimerização é lento seria esperado que o processo total, que neste caso é atingir a carga de 500 mCcm^{-2} , também seria lento, porque a sobreposição dos sítios poliméricos e o crescimento contínuo aconteceriam de forma mais lenta devido a um maior tamanho das cadeias poliméricas.

Os valores de t_{\max} para o planejamento fatorial 2^2 podem ser analisados através de um diagrama quadrado. Assim, a Figura 3.12 mostra a representação geométrica dos valores de t_{\max} obtidos pelo planejamento fatorial 2^2 em estudo.

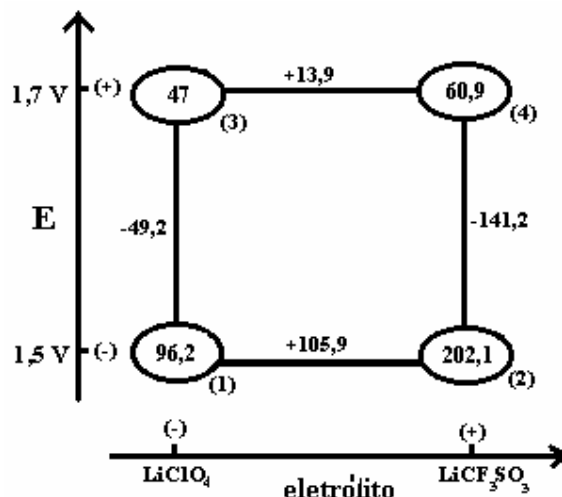


FIGURA 3.12: Representação geométrica dos valores de t_{max} obtidos pelo planejamento fatorial 2^2 para o poli(3-hexiltiofeno).

Analisando a Figura 3.12 observa-se que ao passar do nível inferior para o nível superior da variável eletrólito suporte tem-se um aumento em t_{max} , para os dois potenciais aplicados, no entanto aumento é mais pronunciado em 1,5 V (+105,9 s) do que em 1,7 V (+13,9 s). Assim, o efeito do eletrólito é mais bem evidenciado em potencial menor. Pode ser visto também que o aumento do potencial implica em uma diminuição em t_{max} , mas o efeito é maior LiCF₃SO₃ (-141,2 s). Desta forma, deve existir interação entre as variáveis.

Após esta análise qualitativa, realizou-se a análise dos efeitos das variáveis de preparação sobre t_{max} e i_{max} . Através desta análise torna-se mais fácil avaliar quanto uma variável é mais importante do que a outra, para um determinado parâmetro, e também analisar a interação das variáveis. Os valores obtidos pelo Teste de Bartlett para t_{max} e i_{max} são mostrados na Tabela 3.11.

TABELA 3.11: Valores obtidos pelo Teste de Bartlett para t_{max} e i_{max} (PHth).

<i>Parâmetro</i>	χ^2_0
t_{max}	1,88
i_{max}	3,48

Através da Tabela 3.11 pode ser observado que os valores obtidos pelo Teste de Bartlett para t_{\max} e i_{\max} estão dentro do valor esperado (até 7,8).

A Tabela 3.12 apresenta a resposta do planejamento fatorial 2^2 , isto é, efeito das variáveis de preparação sobre t_{\max} e i_{\max} , para o poli(3-hexiltiofeno).

TABELA 3.12: Resposta do planejamento fatorial 2^2 , isto é, efeito das variáveis de preparação sobre t_{\max} e i_{\max} , para o poli(3-hexiltiofeno).

<i>Efeito</i>	t_{\max} (s)	i_{\max} (mA/cm ²)
I	+105,1	+8,76
S (eletrólito)	+59,9	-2,80
E (potencial)	-95,2	+5,35
SE	-46,0	+1,29
erro	±26,8	±3,59

Analisando a Tabela 3.12 pode-se concluir que para t_{\max} o maior efeito é para a variável potencial aplicado, esta variável possui um efeito negativo, portanto ao aumentar o potencial aplicado ocorre uma diminuição em t_{\max} . A variável eletrólito suporte possui um efeito positivo, indicando que o aumento no tamanho do ânion provoca um aumento em t_{\max} . A interação das duas variáveis possui efeito significativo e negativo, indicando que ao passar do nível inferior para o superior ocorre uma diminuição em t_{\max} , sendo que como este efeito é significativo as variáveis devem ser analisadas conjuntamente. Para i_{\max} apenas o efeito do potencial aplicado é significativo, os outros efeitos estão abaixo da margem de erro e devem ser desprezados, assim o potencial aplicado possui um efeito positivo, significando que com o aumento do potencial a densidade de corrente no final da síntese aumenta.

Assim, como a cinética de crescimento apresenta grandes diferenças ao modificar a condição de preparação, decidiu-se analisar o efeito

das variáveis de preparação sobre suas propriedades eletroquímicas através de medidas de voltametria cíclica.

A Figura 3.13 apresenta as curvas de voltametria cíclica referente às diferentes condições de preparação do poli(3-hexiltiofeno). Através das curvas pode-se observar que o eletrólito suporte possui forte influência no processo de oxidação e redução do polímero. As curvas referentes aos filmes preparados em um mesmo eletrólito se assemelham, sendo que os maiores valores de densidade de corrente de pico anódica são para os filmes preparados em meio de LiClO_4 . O potencial aplicado tem comportamento diferenciado nos dois eletrólitos, pois em meio de LiClO_4 o potencial menor causa maior densidade de corrente e em meio de LiCF_3SO_3 o menor potencial causa menor densidade de corrente.

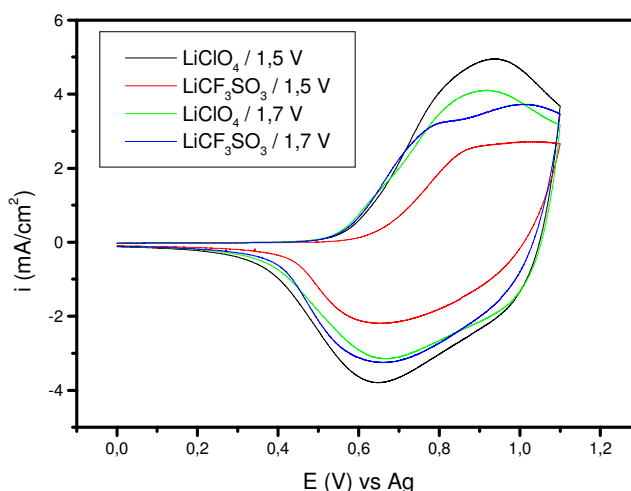


FIGURA 3.13: Voltametria cíclica para o poli(3-hexiltiofeno) preparado em diferentes condições. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em soluções iguais às das polimerizações, porém sem a adição de monômero. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 50\text{ mV/s}$.

A Tabela 3.13 apresenta os valores de Q_t , i_c e E_{pc} , obtidos das curvas de voltametria cíclica do poli(3-hexiltiofeno) preparados em diferentes condições de preparação, sendo que todas as medidas foram realizadas em duplicata, portanto os valores apresentados na tabela são as médias. Novamente

o pico catódico é melhor definido que o anódico e assim foi analisado somente a parte catódica. As curvas de voltametria cíclica foram realizadas em 50 mV/s. Analisando-se esta tabela observa-se que os maiores valores de Q_t e i_c são para os experimentos preparados em meio de LiClO_4 , portanto parece que o eletrólito suporte exerce um importante papel nas propriedades eletroquímicas do polímero.

TABELA 3.13: Valores de Q_t , i_c e E_{pc} , para o poli(3-hexiltiofeno), obtidos das curvas de voltametria cíclica.

<i>Experimento</i>	Q_t (mC/cm^2)	i_c (mA/cm^2)	E_{pc} (mV)
1 ($\text{LiClO}_4/1,5 \text{ V}$)	35,3	3,76	653
2 ($\text{LiCF}_3\text{SO}_3/1,5 \text{ V}$)	16,7	1,92	652
3 ($\text{LiClO}_4/1,7 \text{ V}$)	32,4	3,42	673
4 ($\text{LiCF}_3\text{SO}_3/1,7 \text{ V}$)	29,4	3,21	666

Para avaliar os valores i_c quando se modifica a condição de preparação, estes foram representados em um diagrama quadrado.

Assim, a Figura 3.14 apresenta a representação geométrica dos valores de Q_c obtidos pelo planejamento fatorial 2^2 .

Analisando a Figura 3.14 pode ser observado que ao passar do nível inferior para o nível superior da variável eletrólito suporte tem-se uma diminuição em i_c , mas o valor é mais pronunciado em 1,5 V ($-1,84 \text{ mCcm}^{-2}$) do que em 1,7 V ($-0,21 \text{ mCcm}^{-2}$), assim esta variável possui em maior efeito em potencial menor. Aumentando o potencial aplicado observa-se uma diminuição em i_c em meio de LiClO_4 ($-0,34 \text{ mCcm}^{-2}$) e um aumento em meio de LiCF_3SO_3 ($+1,29 \text{ mCcm}^{-2}$), assim o efeito do potencial aplicado é maior em meio LiCF_3SO_3 e como os valores são bem diferenciados provavelmente ocorre interação entre as variáveis.

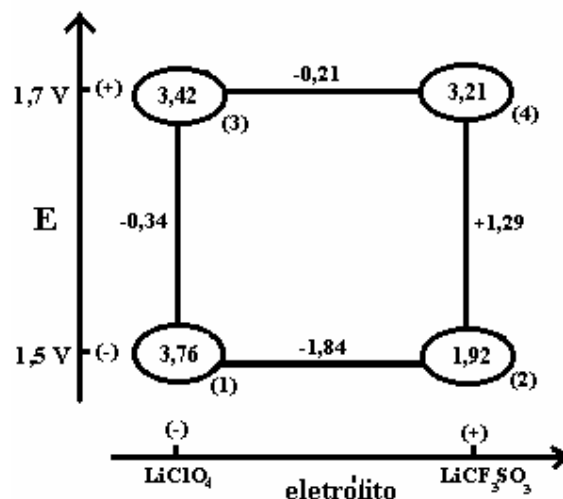


FIGURA 3.14: Representação geométrica dos valores de i_c obtidos a partir das curvas de voltametria cíclica, para o planejamento fatorial 2^2 , para o poli(3-hexiltiofeno). $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 50\text{ mV/s}$.

Após esta análise qualitativa, foi realizada a análise do efeito das variáveis de preparação sobre Q_t , i_c e E_{pc} . Na Tabela 3.14 estão apresentados os valores obtidos pelo Teste de Bartlett para Q_t , i_c e E_{pc} .

TABELA 3.14: Valores obtidos pelo Teste de Bartlett para Q_t , i_c e E_{pc} (PHTh).

<i>Parâmetro</i>	χ_0^2
Q_t	2,57
i_c	3,70
E_{pc}	3,58

Através da Tabela 3.14 pode ser observado que os valores obtidos pelo Teste de Bartlett estão dentro do valor esperado (até 7,8), não necessitando utilizar transformações nos valores para o cálculo dos efeitos.

A Tabela 3.15 apresenta a resposta do planejamento fatorial 2^2 , isto é, efeito das variáveis de preparação sobre Q_t , i_c e E_{pc} , para o poli(3-hexiltiofeno).

TABELA 3.15: Resposta do planejamento fatorial 2^2 , isto é, efeito das variáveis de preparação sobre Q_t , i_c e E_{pc} , para o poli(3-hexiltiofeno).

<i>Experimento</i>	Q_t (mC/cm^2)	i_c (mA/cm^2)	E_{pc} (mV)
I	+28,4	+3,08	+661
E (Eletrólito)	-10,8	-1,02	-4,00
P (Potencial)	+4,90	+0,480	+17,0
EP	+7,80	+0,810	-3,00
erro	$\pm 4,47$	$\pm 0,530$	$\pm 10,7$

Analisando o efeito das variáveis de preparação na Tabela 3.15 observou-se que para a Q_t o maior efeito é o eletrólito suporte, assim ao passar de $LiClO_4$ para $LiCF_3SO_3$ Q_t diminui. A variável potencial aplicado não possui efeito significativo, por estar abaixo da margem de erro. No entanto o efeito de interação das duas variáveis possui efeito significativo e causa um aumento em Q_t ao passar do nível inferior para o nível superior. Desta forma para Q_t as variáveis devem ser analisadas conjuntamente.

Ao analisar a i_c observou-se que a variável eletrólito suporte possui o maior efeito, ao passar de $LiClO_4$ para $LiCF_3SO_3$ tem-se uma diminuição em i_c . Assim como para Q_t , em i_c a variável potencial aplicado não possui efeito significativo, mas o efeito de interação das duas variáveis possui um valor positivo e causa um aumento na i_c ao passar do nível inferior para o nível superior e assim as variáveis devem ser analisadas conjuntamente.

Para o E_{pc} observou-se que o único efeito significativo foi o da variável potencial aplicado, possuindo um efeito positivo e, assim indicando um aumento no E_{pc} com o aumento do potencial aplicado.

Portanto, ao analisar a Tabela 3.15 pode-se concluir que o eletrólito suporte é uma variável muito importante, assim ao utilizar o ânion menor os valores de Q_t e i_c aumentam, pois ânions pequenos podem difundir mais facilmente no interior do filme favorecendo a oxidação e dificultando a sua redução. Portanto devido à diferença de tamanho entre ClO_4^- e $CF_3SO_3^-$ pode provocar uma variação importante na interação entre as cadeias poliméricas.

Assim, como foi feito para o poli(3-metil-tiofeno), analisou-se a morfologia dos filmes preparados nas quatro condições diferentes; a Figura 3.15 apresenta as respectivas micrografias.

Analisando-se a Figura 3.15 pode ser observado que a morfologia dos quatro filmes são diferenciadas. A estrutura do polímero é mais homogênea quando sintetizado em 1,5 V, em 1,7 V a estrutura é mais rugosa devido à formação de cadeias poliméricas mais curtas. Comparando a estrutura dos filmes formados em meio de $LiClO_4 / 1,5 V$ e $LiCF_3SO_3 / 1,5 V$ pode ser observado que em $LiCF_3SO_3$ os aglomerados poliméricos possuem tamanho maior, devido ao maior tamanho do ânion, o qual torna o processo mais lento e as cadeias poliméricas maiores.

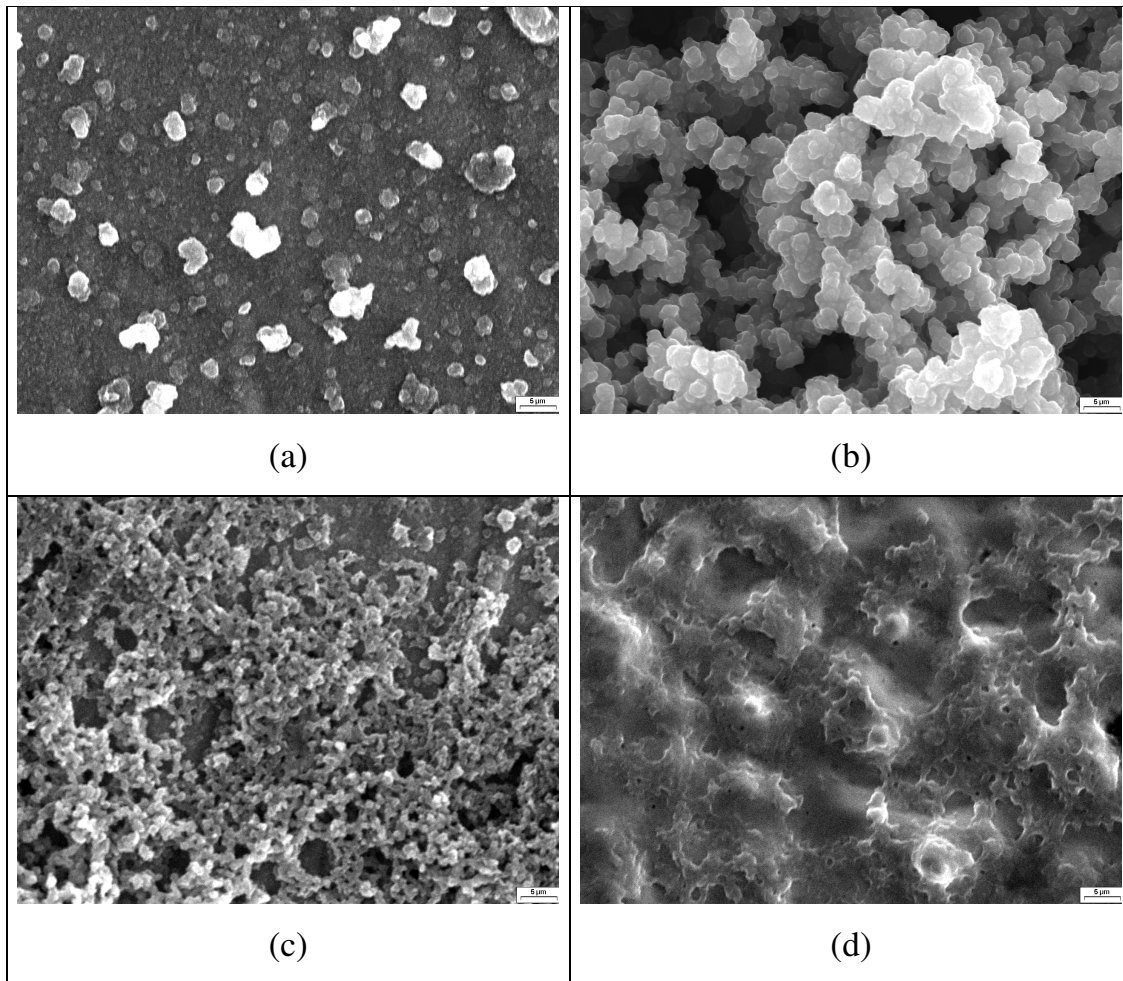


FIGURA 3.15: Micrografias do poli(3-hexiltiofeno) preparado em diferentes condições: (a) LiClO_4 e 1,5 V; (b) LiCF_3SO_3 e 1,5 V; (c) LiClO_4 e 1,7 V; (d) LiCF_3SO_3 e 1,7 V. $Q = 500 \text{ mC cm}^{-2}$.

Seria interessante ressaltar que, entre as variáveis analisadas neste planejamento fatorial, durante o processo de crescimento do polímero a variável mais importante é o potencial aplicado na síntese, mas analisando as propriedades eletroquímicas do poli(3-hexiltiofeno) por voltametria cíclica observou-se que a variável mais importante é o eletrólito suporte usado na síntese. Desta forma, as variáveis de preparação apresentam grandes modificações nas propriedades do polímero e sua importância depende do que está sendo analisado.

3.3 - Efeito do tamanho da cadeia alquílica nas propriedades dos poli-alquiltiofenos. Comparação das propriedades eletroquímicas do poli(3-metiltiofeno) e poli(3-hexiltiofeno).

Com o objetivo de analisar o comportamento eletroquímico de poli-3-alquiltiofenos realizou-se um estudo comparativo do poli(3-metiltiofeno) e poli(3-hexiltiofeno). Os polímeros analisados foram preparados em eletrólitos suportes diferentes e em potencial constante de 1,5 V. Assim, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 , tendo como variáveis o monômero e o eletrólito suporte, como mostrado na Tabela 3.16.

TABELA 3.16: Variáveis de preparação para os filmes poliméricos (PMTh e PHTh).

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
F1- monômero	Poli(3-metiltiofeno) (PMth)	Poli(3-hexiltiofeno) (PHth)
F2- eletrólito	LiClO ₄	LiCF ₃ SO ₃

A Tabela 3.17 apresenta os quatro experimentos realizados neste planejamento fatorial.

TABELA 3.17: Condições de preparação dos filmes poliméricos (PMTh e PHTh).

Experimento	Variáveis	
	Monômero	Eletrólito
1	poli(3-metiltiofeno)	LiClO ₄
2	poli(3-hexiltiofeno)	LiClO ₄
3	poli(3-metiltiofeno)	LiCF ₃ SO ₃
4	poli(3-hexiltiofeno)	LiCF ₃ SO ₃

A Figura 3.16 apresenta as curvas de densidade de corrente em função do tempo para o poli(3-metiltiofeno) e para o poli(3-hexiltiofeno) preparados em 1,5 V em meio de LiClO_4 e LiCF_3SO_3 .

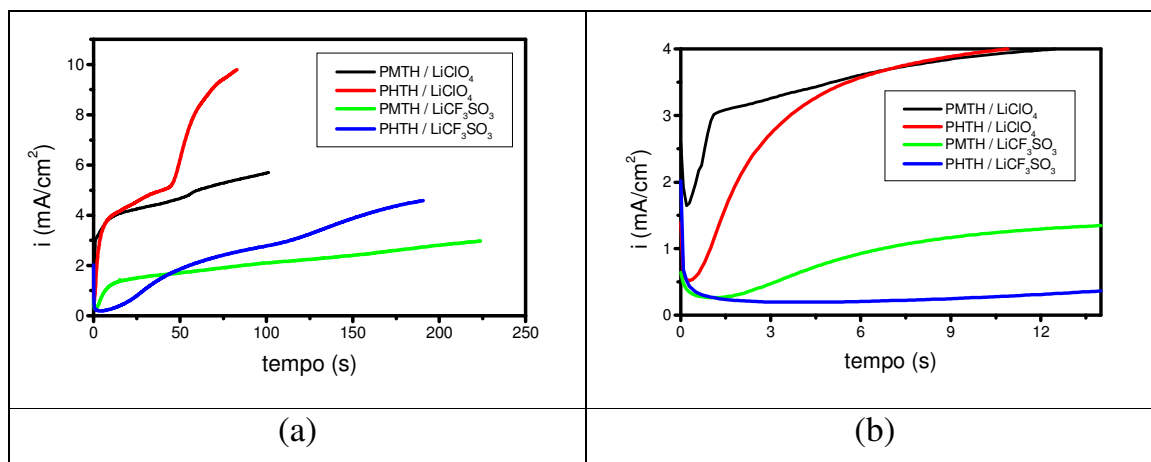


FIGURA 3.16: (a) Densidade de corrente em função do tempo para o poli(3-metiltiofeno) e poli(3-hexiltiofeno) preparados em diferentes eletrólitos. $Q = 500 \text{ mC cm}^{-2}$. (b) Ampliação do início da curva de polimerização.

Através da Figura 3.16 pode ser observado que o processo de crescimento do poli(3-hexiltiofeno) atinge valores mais altos densidade de corrente. VILLAREAL *et al.*⁶⁷ observaram que a formação dos filmes de poli(3-hexiltiofeno), em meio de LiCF_3SO_3 , segue um mecanismo diferente do poli(3-metiltiofeno). O processo de nucleação e crescimento ocorre sem a sobreposição dos núcleos, sugerindo que a formação de oligômeros e a subsequente eletrodeposição ocorrem em uma velocidade mais lenta comparada com os filmes de poli(3-metiltiofeno). Os autores concluíram que o processo de polimerização, no caso do poli(3-hexiltiofeno), é governado pela nucleação tridimensional instantânea sem o mecanismo de sobreposição controlado por difusão. No entanto, para o poli(3-metiltiofeno) observaram que o processo de nucleação e crescimento ocorre com a sobreposição dos núcleos, sendo que o mecanismo bidimensional foi somente detectado a baixos tempos de reação; quando o tempo de reação aumenta o processo é governado pela nucleação

tridimensional instantânea com o mecanismo de controle de transferência de carga. De acordo com a Figura 3.16 pode ser visto que no início do processo de nucleação o tempo de polimerização referente ao poli(3-hexiltiofeno) é maior, apresentando menores densidade de corrente, principalmente em meio de LiCF_3SO_3 , mas quando inicia a etapa onde ocorre a sobreposição dos sítios poliméricos, a velocidade da reação aumenta.

A Tabela 3.18 apresenta os valores de tempo mínimo, t_{\min} , i_{\min} , t_{\max} e i_{\max} , para o poli(3-metiltiofeno) e poli(3-hexiltiofeno) preparados em diferentes eletrólitos suporte. Estes valores foram obtidos da Figura 3.16. As medidas foram realizadas em duplicata, assim os valores apresentados na tabela são as médias.

TABELA 3.18: Valores de t_{\min} , i_{\min} , t_{\max} e i_{\max} , para o poli(3-metiltiofeno) (PMTTh) e poli(3-hexiltiofeno) (PHTTh) preparados em diferentes eletrólitos.

<i>Experimento</i>	t_{\min} (s)	i_{\min} (mA/cm ²)	t_{\max} (s)	i_{\max} (mA/cm ²)
1 (PMTTh/LiClO ₄)	0,150	1,64	111,1	5,05
2 (PHTTh/LiClO ₄)	0,400	0,480	96,20	8,13
3 (PMTTh/LiCF ₃ SO ₃)	1,35	0,180	224,8	3,10
4 (PHTTh/LiCF ₃ SO ₃)	5,20	0,150	202,1	4,04

Através da Tabela 3.18 pode ser observado que ocorre um aumento em t_{\min} e uma diminuição em i_{\min} quando aumenta o tamanho da cadeia alquílica; isto é válido para os diferentes eletrólitos. VILLAREAL *et al.*⁶⁷ observaram um aumento no tempo mínimo em polialquiltiofenos preparados em meio de LiCF_3SO_3 , sendo que os autores analisaram o politiofeno, o poli(3-metiltiofeno) e o poli(3-hexiltiofeno). Assim, os autores concluíram que o t_{\min} aumenta quando o comprimento da cadeia alquílica aumenta, o qual explicaram em termos do aumento da solubilidade. A introdução de um grupo alquílico na

posição β do anel tiofeno conduz a um aumento na solubilidade e então o tempo requerido para alcançar o ponto de solubilidade crítica é mais alto. Assim, deve ocorrer a formação de cadeias mais longas e, portanto um processo mais lento. Analisando a Tabela 3.18 também pode-se observar que com o aumento do tamanho da cadeia alquílica, para os dois eletrólitos, t_{\max} diminui e i_{\max} aumenta. Isto deve ocorrer porque os processos envolvidos são diferentes, deve ocorrer o processo tridimensional progressivo e assim, com o aumento da cadeia alquílica tem-se um aumento no tamanho da conjugação principal e, portanto os sítios poliméricos são maiores fazendo com que o polímero atinja a carga de 500 mC cm^{-2} mais rapidamente. Como já discutido nas seções 3.1 e 3.2 o aumento no tamanho do ânion dopante provoca um aumento em t_{\min} e t_{\max} e uma diminuição em i_{\min} e i_{\max} .

A Figura 3.17 mostra a representação geométrica dos valores de t_{\min} obtidos pelo planejamento fatorial 2^2 .

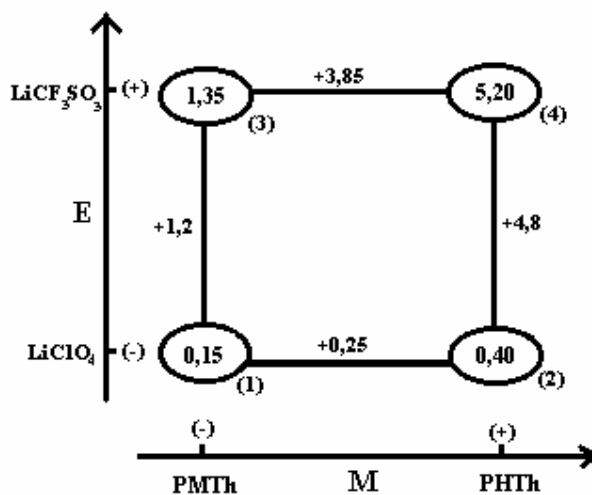


FIGURA 3.17: Representação geométrica dos valores de t_{\min} obtidos pelo planejamento fatorial 2^2 .

Analisando a Figura 3.17 observa-se que ao aumentar o tamanho da cadeia alquílica ocorre um aumento no t_{\min} em meio de LiClO₄ (+0,25 s) e em meio de LiCF₃SO₃ (+3,85 s), no entanto o aumento é mais pronunciado para o

ânion maior. O aumento do tamanho do ânion dopante provoca um aumento em t_{\min} tanto para PMTh (+1,2 s) como para PHTh (+4,8 s), mas no último caso o aumento é mais pronunciado. Desta forma, pode ser visto que existe interação entre as variáveis.

Realizou-se então, a análise dos efeitos das variáveis de preparação sobre t_{\min} , i_{\min} , t_{\max} e i_{\max} . Através desta análise torna-se mais fácil avaliar quanto uma variável é mais importante do que a outra, para um determinado parâmetro, e também analisar a interação das variáveis. Os valores obtidos pelo Teste de Bartlett para t_{\min} , i_{\min} , t_{\max} e i_{\max} são mostrados na Tabela 3.19.

TABELA 3.19: Valores obtidos do teste de Bartlett para t_{\min} , i_{\min} , t_{\max} e i_{\max} .

Parâmetro	χ_0^2
t_{\min}	6,09
i_{\min}	0,500
t_{\max}	2,94
i_{\max}	3,43

Através da Tabela 3.19 pode ser observado que os valores obtidos pelo Teste de Bartlett para t_{\max} e i_{\max} estão dentro do valor esperado (até 7,8).

A Tabela 3.20 apresenta a resposta do planejamento fatorial 2^2 , isto é, efeito das variáveis de preparação sobre t_{\min} , i_{\min} , t_{\max} e i_{\max} , onde M representa o monômero e S representa o tipo de eletrólito suporte e MS o efeito de interação entre as duas variáveis.

TABELA 3.20: Resposta do planejamento fatorial 2^2 , isto é, efeito das variáveis de preparação sobre t_{\min} , i_{\min} , t_{\max} e i_{\max} .

<i>Efeito</i>	t_{\min} (s)	i_{\min} (mA/cm ²)	t_{\max} (s)	i_{\max} (mA/cm ²)
I	+1,78	+0,61	+158,6	+5,08
M (monômero)	+2,05	-0,60	-28,80	+2,01
S (eletrólito)	+3,00	-0,90	+109,8	-3,02
MS	+1,80	+0,57	-3,900	-1,07
erro	±1,58	±0,15	±17,80	±2,61

Através da Tabela 3.20 pode ser observado que, para todos os parâmetros analisados o maior efeito é o eletrólito suporte, assim o tamanho do ânion dopante possui maior influência na síntese do polímero do que o tamanho da cadeia alquílica.

Para t_{\min} , pode ser observado que o eletrólito suporte possui um efeito positivo, assim o aumento no tamanho do ânion dopante provoca um aumento em t_{\min} . A variável monômero possui um efeito positivo, indicando que um aumento no tamanho da cadeia alquílica provoca um aumento em t_{\min} . Desta forma, o aumento no tamanho do ânion e o aumento do tamanho da cadeia alquílica favorecem t_{\min} maiores, pois formam aglomerados oligoméricos mais solúveis na solução, levando um tempo maior para precipitar na superfície do eletrodo. O efeito de interação das duas variáveis é significativo, mostrando que as duas variáveis são dependentes.

Analisando-se t_{\max} pode ser observado que o aumento do raio iônico do ânion dopante também provoca um aumento no tempo, mas a variável monômero possui efeito negativo, implicando em diminuição de t_{\max} com o aumento da cadeia alquílica. O efeito do eletrólito suporte é bem maior que o efeito do monômero, e isto é claramente observado na Tabela 3.18, onde para um mesmo monômero, ao aumentar-se o raio iônico do ânion dopante o valor de

t_{\max} é praticamente o dobro, e mantendo o ânion, mas aumentando a cadeia alquílica observa-se uma diminuição em t_{\max} , a qual não é tão grande. Não existe interação entre as variáveis e, portanto elas podem ser analisadas separadamente.

Desta forma, no processo de nucleação, o ânion maior e a cadeia alquílica maior produzem espécies mais solúveis, tornando o início da polimerização mais lento. No entanto, para o processo tridimensional progressivo o aumento do tamanho do ânion dopante torna o processo mais lento, mas o aumento no tamanho da cadeia alquílica acelera o processo.

A Figura 3.18 apresenta as curvas de voltametria cíclica do poli(3-metiltiofeno) e do poli(3-hexiltiofeno), preparados em diferentes eletrólitos. As medidas foram realizadas a 50 mV/s. A varredura de potencial foi feita na faixa de -0,2 a 0,8 V, para o poli(3-metiltiofeno), e de 0 a 1,1 V, para o poli(3-hexiltiofeno). Através da figura pode ser observado que as voltametrias cíclicas dos filmes preparados com o mesmo monômero se assemelham, sendo que para os dois monômeros os maiores valores de densidade de corrente são para os filmes preparados com o ânion de menor raio iônico.

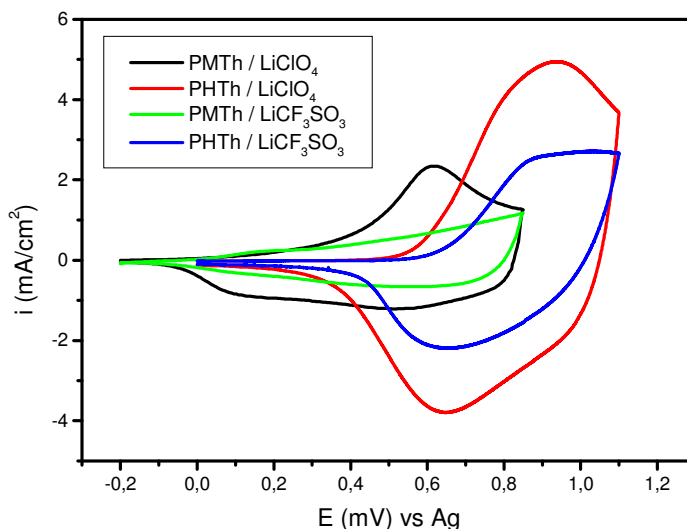


FIGURA 3.18: Voltametria cíclica para o poli(3-metiltiofeno) e para o poli(3-hexiltiofeno) preparados em diferentes eletrólitos. $V = 50$ mV/s.

A Tabela 3.21 apresenta os valores de i_c e E_{pc} , obtidos das curvas de voltametria cíclica do poli(3-metiltiofeno) e poli(3-hexiltiofeno) preparados em diferentes eletrólitos. A escolha pela análise da porção catódica foi porque o comportamento dos picos é mais evidenciado.

TABELA 3.21: Valores de i_c e E_{pc} obtidos das curvas de voltametria cíclica a 50 mV/s.

<i>Experimento</i>	i_c (mA/cm ²)	E_{pc} (mV)
1 (PMTh/LiClO₄)	1,20	518
2 (PHTh/LiClO₄)	3,76	653
3 (PMTh/LiCF₃SO₃)	0,860	559
4 (PHTh/LiCF₃SO₃)	1,92	652

Analisando a Tabela 3.21 observa-se que os maiores valores de i_c e E_{pc} são para os polímeros com cadeia alquílica maior. Tanto o PMTh como o PHTh, preparados na presença de ânion menor (ClO₄⁻) possuem maiores valores de i_c do que quando preparados com o ânion maior. O ânion dopante influencia a oxidação e redução dos filmes em solução. Analisando o E_{pc} percebe-se que o poli(3-metiltiofeno) possui valores mais negativos, pois oxidam mais facilmente, devido à maior facilidade de rotação das unidades monoméricas causada pelas cadeias alquílicas mais curtas⁶⁸, assim seria realmente esperado que o pico de redução fosse mais negativo.

A Figura 3.19 apresenta os valores de i_c representados em um diagrama quadrado. Analisando-a observa-se que ao aumentar o tamanho da cadeia alquílica ocorre um aumento na i_c nos dois eletrólitos suporte, mas em meio de LiClO₄ (+2,56 mA cm⁻²) o aumento é mais pronunciado. O aumento do tamanho do ânion dopante provoca uma diminuição em i_c tanto para PMTh como para PHTh, mas no último caso a diminuição é mais pronunciada

(-1,84 mA cm⁻²). O maior valor de i_c é para o experimento (2), onde se utiliza PHTh e LiClO₄. Através deste diagrama observa-se que existe interação entre as variáveis.

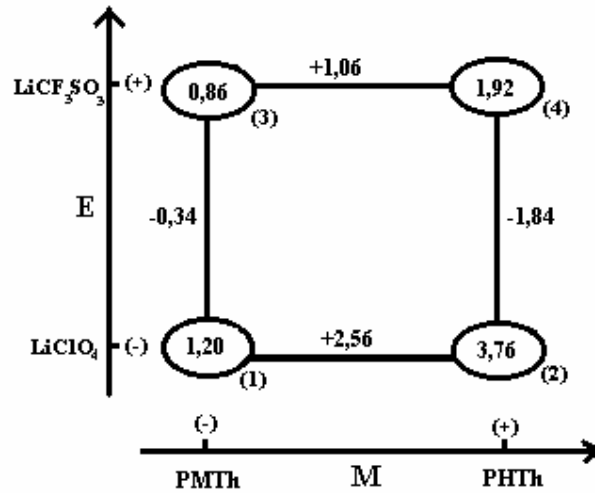


FIGURA 3.19: Representação geométrica dos valores de i_c obtidos pelo planejamento fatorial 2².

Após esta análise qualitativa, foi realizada a análise do efeito das variáveis de preparação sobre i_c e E_{pc} . Na Tabela 3.22 estão apresentados os valores obtidos pelo Teste de Bartlett para i_c e E_{pc} .

TABELA 3.22: Valores obtidos pelo Teste de Bartlett's para i_c e E_{pc} .

<i>Parâmetro</i>	χ_0^2
i_c	4,49
E_{pc}	5,41

Através da Tabela 3.22 pode ser observado que os valores obtidos pelo Teste de Bartlett estão dentro do esperado (até 7,8), não necessitando utilizar transformações nos valores para o cálculo dos efeitos.

A Tabela 3.23 apresenta as respostas do planejamento fatorial 2^2 , isto é, o efeito das variáveis de preparação sobre i_c e E_{pc} .

TABELA 3.23: Resposta do planejamento fatorial 2^2 , isto é, efeito das variáveis de preparação sobre i_c e E_{pc} .

<i>Experimento</i>	i_c (mA/cm ²)	E_{pc} (mV)
I	+1,93	+596
M (Monômero)	+1,81	+114
S (Eletrólito)	-1,09	+20,0
MS	-0,750	-21,0
erro	±0,470	±27,0

Analisando a Tabela 3.23 pode-se observar que para os dois parâmetros analisados o maior efeito é o do monômero, assim o aumento no tamanho da cadeia alquílica provoca um aumento em i_c e E_{pc} . Para E_{pc} somente o monômero possui efeito significativo. Para i_c o eletrólito suporte possui efeito negativo, sendo que ao aumentar o tamanho do ânion dopante ocorre uma diminuição em i_c , o efeito de interação das duas variáveis possui um efeito negativo e significativo, mostrando que as duas variáveis são dependentes.

Através deste estudo foi possível observar que o aumento no tamanho da cadeia alquílica e do ânion dopante possuem importante efeito no estágio inicial da polimerização. No entanto, na velocidade da reação total, isto é, até o polímero atingir a carga de formação de 500 mC cm⁻², o aumento no tamanho da cadeia alquílica implica em uma diminuição no tempo. Com a análise das voltametrias cíclicas foi concluído que o efeito principal é o tamanho da cadeia alquílica, sendo que o aumento da cadeia alquílica implica na formação de polímeros com maiores valores de i_c e E_{pc} . Desta forma, o aumento

da cadeia alquílica causa uma maior facilidade em reduzir o polímero e, portanto o E_{pc} é deslocado para valores mais positivos.

Analisando as micrografias referentes ao poli(3-metiltiofeno) e poli(3-hexiltiofeno) preparados em diferentes eletrólitos, mostradas nas seções 3.1 e 3.2, pode ser observado que para os filmes de poli(3-metiltiofeno) as estruturas são mais compactas e analisado-se os dois monômeros diferentes em meio de $LiCF_3SO_3$, percebe-se que ao aumentar o tamanho da cadeia alquílica tem-se a formação de agregados maiores com estruturas menos regulares. A variação da cadeia alquílica produz importantes modificações na morfologia do polímero, assim, aumentando o comprimento da cadeia alquílica ocorre uma extensão no comprimento da conjugação principal⁵⁹. Estudos⁶² mostraram que ocorre uma diminuição dos sítios eletroativos nos poli-3(alquiltiofenos) quando o comprimento da cadeia alquílica aumenta. Este fator resulta em modificações na espessura e morfologia dos filmes. Os autores observaram que enquanto o poli(3-etiltiofeno) e o poli(3-propiltiofeno) formam filmes muito compactos, similar ao poli(3-metiltiofeno), os poli(3-alquiltiofenos) com cadeias alquílicas maiores apresentam estruturas menos regulares e mais porosas. Assim, os filmes contêm agregados com dimensões aumentadas quando o comprimento da cadeia alquílica aumenta⁶².

Toda esta análise de planejamento fatorial foi útil para o conhecimento do comportamento dos polialquiltiofenos em diferentes condições de preparação. Através deste estudo fica claro que, dependendo do parâmetro que é analisado, as variáveis de preparação precisam ser analisadas em conjunto, pois uma interfere na outra. A melhor condição de preparação depende do que se deseja estudar. Neste trabalho o interesse foi realmente o conhecimento do sistema, e assim escolheu-se algumas variáveis que influenciam fortemente nas propriedades do polímero.

3.4 - Influência da água no comportamento eletroquímico e magnético do poli(3-metiltiofeno).

Com o objetivo de analisar as propriedades magnéticas do poli(3-metiltiofeno), realizou-se um estudo da magnetização em função do campo magnético aplicado. As amostras de poli(3-metiltiofeno) foram analisadas na forma de pastilhas prensadas em uma prensa isostática e com um pastilhador de borracha de silicone. O cuidado com a escolha do pastilhador está relacionado com a necessidade de se obter amostras não contaminadas com partículas de metais (ou mesmo óxidos) com propriedades ferromagnéticas, de tal forma que possa demonstrar que as propriedades magnéticas observadas são intrínsecas do polímero.

As amostras de poli(3-metiltiofeno) foram obtidas eletroquimicamente na forma de pó, no seu estado oxidado (0,80 V), através da aplicação de um potencial constante de 1,5 V, até o acúmulo de carga de aproximadamente 22 C cm^{-2} . Em seguida realizou-se a redução parcial do polímero, até 0,35 V, através de medidas de potencial de circuito aberto¹⁶⁷. Após a obtenção da amostra no estado de redução desejado, esta foi lavada com acetonitrila, seca e prensada sob 250 bar em um pastilhador de borracha de silicone, usando uma prensa isostática, e então realizou-se as medidas magnéticas.

Após um amplo estudo durante o trabalho de mestrado sobre o grau de dopagem do polímero, foi concluído que as amostras de poli(3-metiltiofeno) preparadas em meio de LiClO_4 e acetonitrila, a 25°C e parcialmente reduzidas até o potencial de 0,35 V, apresentavam o melhor comportamento ferromagnético.

Com respeito às propriedades ferromagnéticas, evidências de interações deste tipo foram observadas por alguns autores^{133-134,146-148}. YOSHIZAWA *et al.*¹⁴⁷ analisaram a poli(m-anilina) dopada com iodo e

KORSHAK *et al.*¹⁶⁸ realizaram a polimerização do biradical estável 1-4-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-oxi-piperidil-oxil)-butadiino a temperatura ambiente, sendo que em ambos os casos, nenhuma curva de histerese foi observada. Uma curva de histerese ferromagnética, a temperatura ambiente, foi observada no triaminobenzeno por TORRANCE *et al.*¹⁶⁹, que constatou o comportamento ferromagnético acima de 420 °C, em uma única amostra e que nunca foi reproduzida. DORTMANN¹⁴⁹ mostra que para magnetos orgânicos não se deve esperar altos valores de magnetização de saturação, magnetização remanente e campo coercivo. RAJA *et al.*¹⁵⁰ observaram o ordenamento magnético a baixas temperaturas em um polímero orgânico.

A Figura 3.20 apresenta a curva de magnetização em função do campo magnético em duas diferentes temperaturas de medida. A Figura 3.20 (a) mostra a porção central dos ciclos magnéticos para $T = 5$ K (triângulos) e $T = 300$ K (círculos) e a Figura 3.20 (b) mostra as curvas completas. Analisando-se as curvas pode-se observar o comportamento ferromagnético, através da histerese ferromagnética, porém, também observou-se que o comportamento ferromagnético não ocorre na amostra toda. Assim, na temperatura de 5 K existe uma contribuição paramagnética sobreposta ao comportamento ferromagnético, manifestada como uma linha reta de inclinação positiva. A temperaturas mais altas, 300 K, uma contribuição diamagnética torna-se importante, como evidenciado pela inclinação negativa na curva de magnetização em função do campo magnético, para campos de magnitude maior do que 1 kOe.

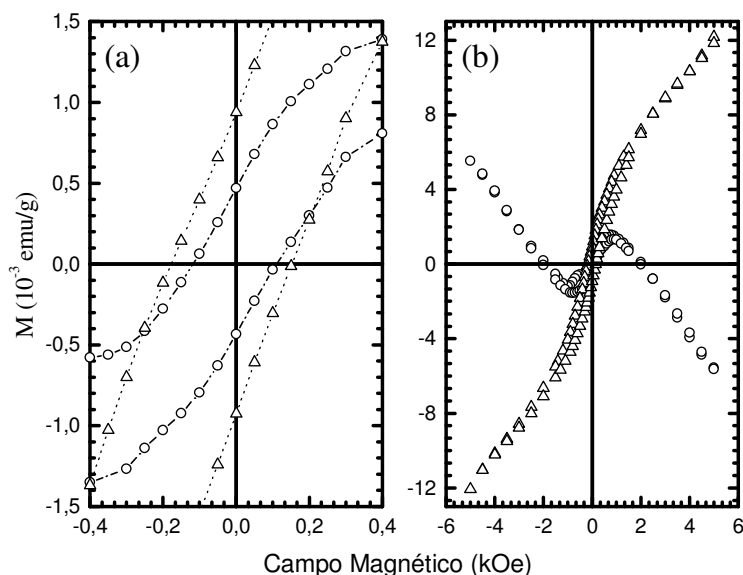


FIGURA 3.20: Magnetização em função do campo magnético a 5 K e a 300 K para o poli(3-metiltiofeno) dopado com ânions ClO_4^- e parcialmente reduzido a 0,35 V. (a) Detalhes das curvas; (b) Curva de histerese completa. Os triângulos representam a medida de magnetização realizada a 5 K e os círculos a 300 K.

Houve uma dificuldade na reprodutibilidade dos dados obtidos, isto é, todas as amostras preparadas mantinham comportamento ferromagnético, porém, os valores do campo coercivo variavam, e após uma ampla análise concluiu-se que a umidade do ambiente influenciava na resposta da amostra. Observou-se que as amostras preparadas em dia de muita umidade apresentavam maiores valores de campo coercivo do que aquelas preparadas em dia de pouca umidade. A Figura 3.21 apresenta a resposta magnética de duas amostras distintas, uma preparada em dia de muita umidade e outra preparada em dia de pouca umidade. Pode-se observar claramente as diferenças nos campos coercivos das duas amostras, 120 Oe para a amostra preparada em dia de muita umidade e 25 Oe para a amostra preparada em dia de pouca umidade.

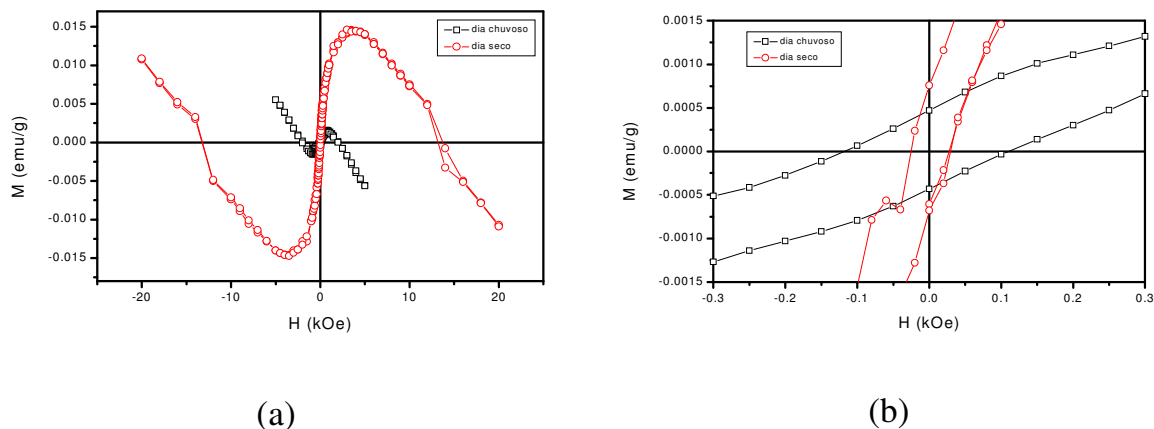


FIGURA 3.21: (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético para amostras preparadas em dia de muita umidade e dia de pouca umidade. (b) Ampliação das curvas.

Decidiu-se então preparar amostras com pequenas quantidades de água e analisar as suas propriedades eletroquímicas e magnéticas. Desta forma, realizou-se uma análise da influência da água, porém em uma atmosfera controlada, isto é, a preparação das amostras foi realizada dentro de uma câmara seca, em atmosfera de argônio.

Uma primeira análise sobre o comportamento do polímero, sintetizado em diferentes quantidades de água, foi realizada sobre a cinética de polimerização utilizando as curvas de densidade de corrente em função do tempo para o polímero preparado com uma carga de 500 mC cm^{-2} .

A partir das curvas de densidade de corrente em função do tempo analisou-se os seguintes parâmetros: tempo mínimo, t_{\min} , densidade de corrente mínima, i_{\min} , e densidade de corrente para o tempo de 3,0s, i_{3s} , os quais correspondem a regiões características na curva de crescimento do polímero.

A Tabela 3.24 mostra os valores de t_{\min} , i_{\min} e i_{3s} para os polímeros preparados em diferentes quantidades de água.

TABELA 3.24: Valores de t_{\min} , i_{\min} e i_{3s} para as amostras de poli(3-metil tiofeno) preparadas sem adição de água e com 200 ppm. Os valores foram obtidos da curva de crescimento, i-t.

<i>Quantidade de água (ppm)</i>	i_{\min} (s)	i_{\min} (mA/cm ²)	i_{3s} (mA/cm ²)
0	0,26	0,750	2,45
200	0,08	1,98	4,40

Através da Tabela 3.24 pode-se observar que ocorre uma diminuição no t_{\min} com a adição de 200 ppm de água na preparação do polímero. Assim, com 200 ppm de água o processo de nucleação e crescimento do polímero inicia mais rapidamente, já que no t_{\min} é onde começa o processo de nucleação. Esta diminuição no t_{\min} com a presença de 200 ppm de água pode significar que estão sendo formados aglomerados oligoméricos mais insolúveis, na região de alta densidade oligomérica, os quais precipitam rapidamente na superfície do eletrodo, e assim formando polímeros com cadeias mais curtas. Analisando i_{\min} e i_{3s} pode ser visto que os dois parâmetros apresentam o mesmo tipo de comportamento, isto é, ocorre um aumento na i_{\min} e na i_{3s} para o polímero preparado com 200 ppm de água. A presença de água causa modificações no mecanismo e na cinética de formação do filme. Como já foi visto na literatura, a presença de água modifica o comprimento da cadeia do polímero, assim, a cadeia do politiofeno obtido na presença de água é mais curta do que aquela dos polímeros obtidos em solventes não aquosos¹²⁰. No entanto, o aumento da concentração de água pode levar à formação de espécies solúveis e o papel da água pode ser apenas reagir com o radical cátion, como foi visto por DOWNARD e PLETCHER¹¹⁰. Assim, pelos resultados obtidos, observa-se que a presença de 200 ppm de água causa um forte efeito no início da polimerização, isto é, na formação dos primeiros núcleos, onde tem-se a diminuição do t_{\min} e aumento de i_{\min} , formando depósito polimérico com cadeias

mais curtas. No entanto, como ocorre um aumento na densidade de corrente durante o seu processo de crescimento, indica que a água estaria reagindo menos com os radicais cátions do tiofeno após o início do processo de nucleação e, portanto permitindo a formação de filmes mais espessos.

De uma maneira geral, através destes resultados foi possível observar que a presença de água influencia tanto o processo de formação de oligômeros, como a sobreposição de seus sítios e também o seu crescimento tridimensional progressivo.

HILLMAN e MALLE¹¹³, ao realizarem a síntese sem prévia secagem dos reagentes observaram que, após 4,0 s ocorreu um bloqueio no processo de crescimento do polímero, causando uma queda da corrente até zero. Uma possível explicação seria que a quantidade de água utilizada neste trabalho de doutorado, totalmente controlada em câmara seca, seria ainda menor que aquela apresentada no trabalho de HILLMAN e MALLE¹¹³, e então uma grande quantidade de água estaria reagindo com os radicais cátions do tiofeno bloqueando a continuidade da formação do polímero.

A fim de analisar a influência da água no processo de polimerização do 3-metiltiofeno foram realizadas medidas de UV-Visível das soluções após cada síntese. Assim, a Figura 3.22 apresenta a absorvância em função do comprimento de onda das soluções onde foram sintetizados os polímeros sem adição de água e na presença de 200 ppm.

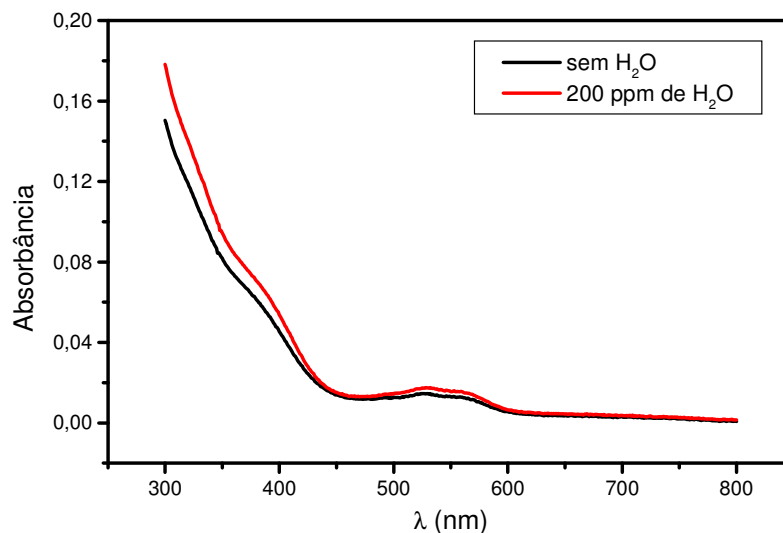


FIGURA 3.22: Absorbância em função do comprimento de onda das soluções onde foram sintetizados os polímeros sem adição de água e na presença de 200 ppm de água.

Através da Figura 3.22 pode ser visto que entre 500 e 600 nm existe um aumento na absorbância da solução onde o polímero foi sintetizado com 200 ppm de água. Isto pode significar um aumento no número de oligômeros presentes na solução, pois a água deve reagir com o radical cátion do tiofeno, aumentando a formação de oligômeros.

Com o objetivo de analisar o efeito da água na resposta eletroquímica do poli(3-metiltiofeno), realizou-se então um estudo das curvas de voltametria cíclica dos polímeros preparados sem a adição de água e na presença de 200 ppm.

A Tabela 3.25 mostra a densidade de corrente de pico anódica, i_a , e o potencial de pico anódico, E_{pa} , em função da quantidade de água utilizada na preparação do polímero, sendo que estes valores foram obtidos através das curvas de voltametria cíclica.

TABELA 3.25: Valores de i_a e E_{pa} para o poli(3-metiltiofeno) sintetizado sem adição de água e na presença de 200 ppm. Os valores foram obtidos da curva de voltametria cíclica.

<i>Quantidade de água (ppm)</i>	<i>i_a (mA/cm²)</i>	<i>E_{pa} (mV)</i>
0	1,83	616
200	2,07	572

Através da Tabela 3.25 observou-se que a síntese do polímero na presença de 200 ppm de água causa modificações na resposta eletroquímica do filme, pois ocorre um aumento na i_a e diminuição no E_{pa} . Assim, a síntese com 200 ppm de água estaria provocando um aumento no número de espécies oxidadas na cadeia polimérica e a oxidação estaria acontecendo em potenciais mais negativos, portanto a oxidação estaria sendo facilitada. Este resultado está de acordo com aqueles obtidos das curvas de crescimento do polímero, pois com 200 ppm de água é que se obteve menor valor de t_{min} e maiores valores de i_{min} e $i_{3,0s}$.

Analisando estes resultados, foi observado que o filme preparado com 200 ppm de água leva a formação de oligômeros insolúveis, os quais aderem mais rapidamente na superfície do eletrodo e assim iniciando a polimerização com cadeias mais curtas. No entanto, após o início da polimerização ocorre um aumento na densidade de corrente indicando que a água estaria reagindo menos com o radical cátion. Assim, nesta condição haveria uma maior e mais rápida dopagem.

Para analisar o efeito da água nas propriedades do poli(3-metiltiofeno) realizou-se ainda um estudo da morfologia dos filmes formados sem a adição de água e na presença de 200 ppm, através da análise por microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 3.23 apresenta as micrografias dos filmes de poli(3-metiltiofeno) preparados em meio de LiClO_4 em acetonitrila (0,1 M), 0,1 M de concentração de monômero, preparados dentro da câmara seca, sem adição de água e na presença de 200 ppm. As micrografias foram medidas com uma ampliação de 3000 vezes.

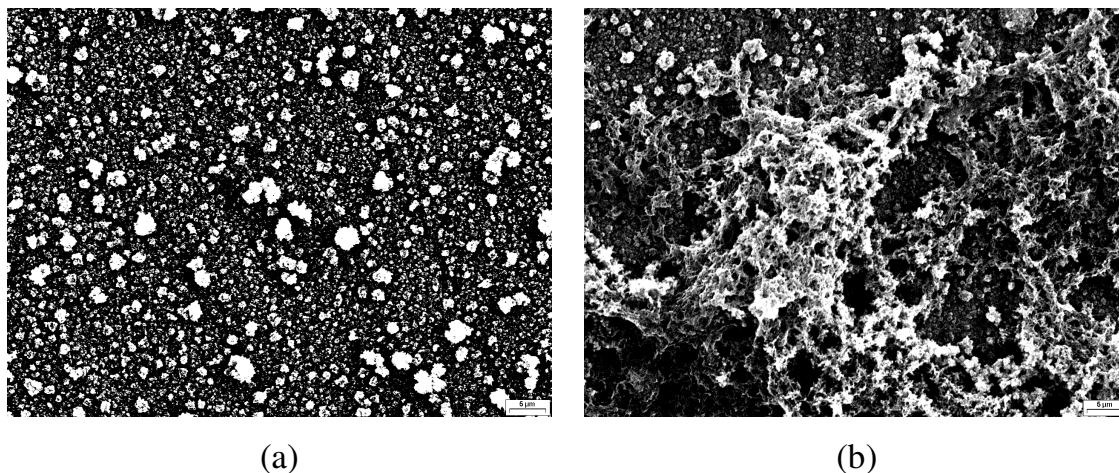


FIGURA 3.23: Micrografias dos filmes de poli(3-metiltiofeno) preparados em meio de LiClO_4 em acetonitrila (0,1 M), 0,1 M de concentração de monômero, e com diferentes quantidades de água: (a) sem adição de água; (b) 200 ppm de água. As micrografias foram feitas com uma ampliação de 3000 vezes.

Através da Figura 3.23 observou-se que as morfologias dos filmes preparados sem adição de água e com 200 ppm são bem diferenciadas, na presença de água os aglomerados apresentam-se mais rugosos. Este comportamento deve ocorrer porque com 200 ppm tem-se o processo de nucleação mais rápido, pois possui o menor valor de t_{\min} e maior valor de i_{\min} , assim, conduz à formação de cadeias mais curtas e menos organizadas. Já os processos de nucleação mais longos permitem a formação de cadeias mais longas e assim constituindo uma estrutura mais homogênea, como observada na Figura 3.23 (a).

Realizou-se então, o estudo do comportamento magnético das amostras de poli(3-metiltiofeno) preparadas sem adição de água e com 200 ppm. As amostras foram preparadas conforme descrito no início desta seção, no entanto a preparação do polímero foi realizada em uma câmara seca, para ter controle da quantidade de água adicionada na síntese.

A Figura 3.24 apresenta as curvas de magnetização em função do campo magnético, em 300 K, para as amostras preparadas sem adição de água e com 200 ppm. Observa-se que nos dois casos existe uma histerese ferromagnética e ainda uma porção diamagnética que corresponde à porção linear da curva em altos campos magnéticos, pois neste limite a parte ferromagnética já se encontra saturada.

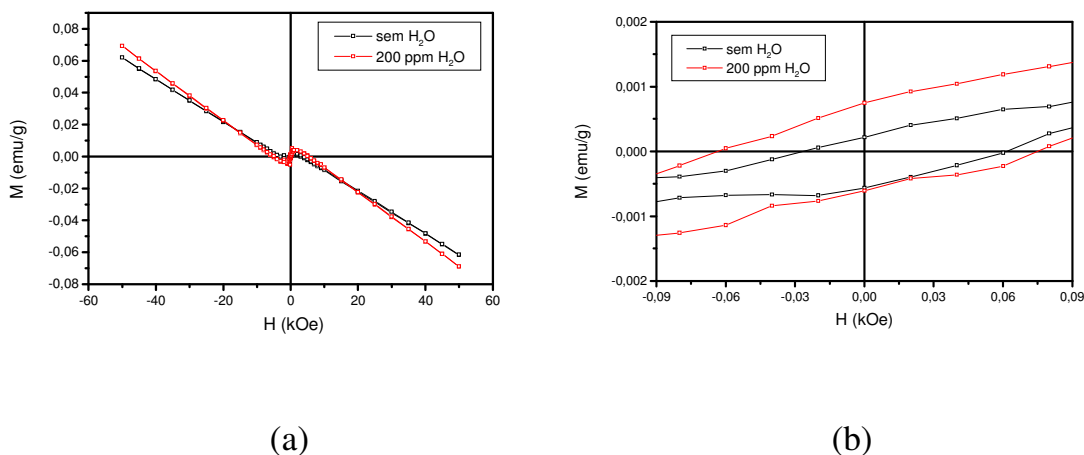


FIGURA 3.24: Magnetização em função do campo magnético em 300 K para o poli(3-metiltiofeno) dopado com ânions ClO_4^- , preparado sem adição de água e na presença de 200 ppm, parcialmente reduzido a 0,35 V e prensado com 250 bar. (a) Representação da curva de histerese completa; (b) Detalhes das curvas.

A Figura 3.25 mostra as curvas de magnetização em função do campo magnético, a 300 K, para as mesmas amostras, mas fazendo-se um ajuste linear para o regime de altos campos e subtraindo-se a porção diamagnética das curvas, deixando apenas a fase ferromagnética.

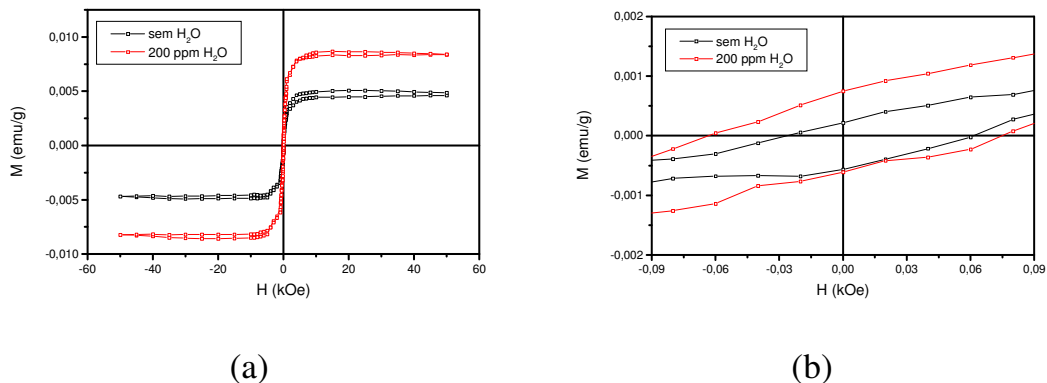


FIGURA 3.25: Magnetização em função do campo magnético subtraindo a porção diamagnética do poli(3-metiltiofeno) dopado com ânions ClO_4^- , preparado sem adição de água e na presença de 200 ppm, e parcialmente reduzido a 0,35 V. Medidas realizadas em 300 K. (a) Representação da curva de histerese completa; (b) Detalhes das curvas.

Através da Figura 3.25 pôde-se extrair os valores do campo coercivo, H_c , magnetização remanente, M_r , e Magnetização de saturação, M_s , os quais são apresentados na Tabela 3.24.

TABELA 3.26: Valores de H_c , M_r , e M_s obtidos da curva de magnetização em função de campo magnético para as amostras de poli(3-metiltiofeno) preparadas sem adição de água e na presença de 200 ppm.

<i>Quantidade de água (ppm)</i>	<i>H_c (Oe)</i>	<i>M_r (emu/g)</i>	<i>M_s (emu/g)</i>
0	44,5	$4,0 \times 10^{-4}$	$46,5 \times 10^{-4}$
200	69,6	$6,8 \times 10^{-4}$	$84,0 \times 10^{-4}$

Pela Tabela 3.26 observa-se que os maiores valores de H_c , M_r e M_s foram obtidos para o polímero preparado na presença de 200 ppm de água. Os maiores valores de H_c e M_r indicam que nesta condição existe uma histerese ferromagnética maior, portanto o comportamento ferromagnético é maior. O

fato de M_s possuir maior valor significa que todos os momentos magnéticos encontram-se alinhados em um valor de magnetização maior, indicando a possibilidade de um número maior de momentos magnéticos. O comportamento magnético do polímero está relacionado com suas condições de preparação e, portanto com sua curva de crescimento, assim os maiores valores de H_c , M_r e M_s foram obtidos para o polímero que possui maiores valores de i_{\min} e $i_{3,0s}$ e menor valor de t_{\min} , que é aquele preparado com 200 ppm de água.

Foram realizadas medidas de “zero field cooled/ field cooled”, as quais são medidas para determinar se existe irreversibilidade no processo, e estão apresentadas na Figura 3.26. Isto é feito resfriando a amostra para a temperatura mais baixa com $H = 0$. Uma vez estabilizada a temperatura, um campo magnético é aplicado e o momento magnético é medido como uma função da temperatura e as medidas são realizadas conforme a temperatura aumenta (ZFC). A parte “field-cooled” (FC) é feita coletando os dados conforme a amostra é resfriada.

Através da Figura 3.26 pode-se observar o comportamento paramagnético em temperaturas mais baixas. Observa-se também que conforme aumenta a temperatura, as curvas de FZC e FC vão se aproximando até praticamente se coincidirem. Pode ainda ser visto que o polímero sintetizado com 200 ppm de água possui maior valor de magnetização.

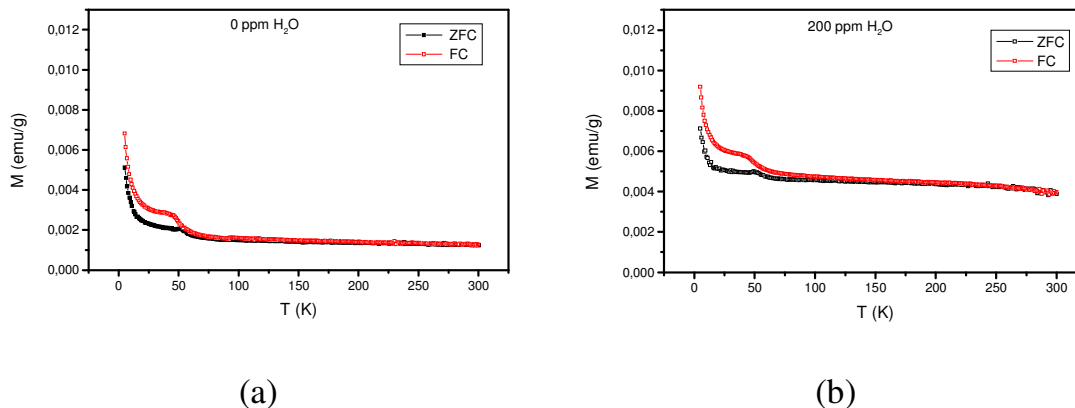


FIGURA 3.26: Magnetização em função da temperatura para o poli(3-metiltiofeno) dopado com ânions ClO_4^- , preparado sem adição de água (a) e na presença de 200 ppm (b), parcialmente reduzido até 0,35 V e prensado com 250 bar. As medidas foram realizadas a 1000 Oe. ZFC = zero field cooled e FC = field cooled.

Desta forma, no início da polimerização, a presença de 200 ppm de água acelera o processo de nucleação, devido a uma diminuição do t_{\min} . Isto significa que estão sendo 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 seja favorecida, permitindo então a formação de um maior número de momentos magnéticos.

Assim, este estudo da influência da água nas propriedades do poli(3-metiltiofeno) foi importante para mostrar que as suas propriedades ferromagnéticas são melhores evidenciadas em polímeros preparados com pequenas quantidades de água, já que, de um modo geral na literatura^{5,107,112,113} existe um grande cuidado em realizar a sua síntese em um meio totalmente seco.

3.5 – Influência da pressão sobre as propriedades magnéticas do poli(3-metiltiofeno).

Como foi visto até agora, as variáveis de preparação possuem forte influência nas propriedades do polímero, assim, para o aprofundamento no estudo do comportamento magnético do poli(3-metiltiofeno) foi escolhida uma amostra padrão, sendo que esta foi a mais estudada e, portanto, explorado o conhecimento em suas propriedades. Esta amostra é aquela preparada eletroquimicamente a 25 °C, a potencial constante de 1,5 V, com 3-metiltiofeno 0,1 M, em meio de LiClO₄ 0,1 M em acetonitrila e parcialmente reduzida até 0,35 V.

Para as medidas magnéticas foi observado que a pressão utilizada na prensagem das amostras exerce papel importante nas propriedades magnéticas do polímero. Para avaliar o papel da pressão aplicada, as amostras foram prensadas com diferentes valores: 250 bar, 583 bar e 833 bar, usando um pastilhador de borracha de silicone e uma prensa isostática.

A Figura 3.27 apresenta as curvas de magnetização em função do campo magnético, a 300 K, para amostras de poli(3-metiltiofeno) prensadas com valores diferentes e assim, pode-se observar que existem diferentes contribuições magnéticas nas amostras. Na Figura 3.27 (a) são observadas as contribuições: diamagnética, representada pela inclinação negativa da curva, e a paramagnética, representada pela inclinação positiva. A Figura 3.27 (b) mostra uma ampliação da parte central da curva, onde pode ser evidenciado o comportamento ferromagnético através da histerese ferromagnética.

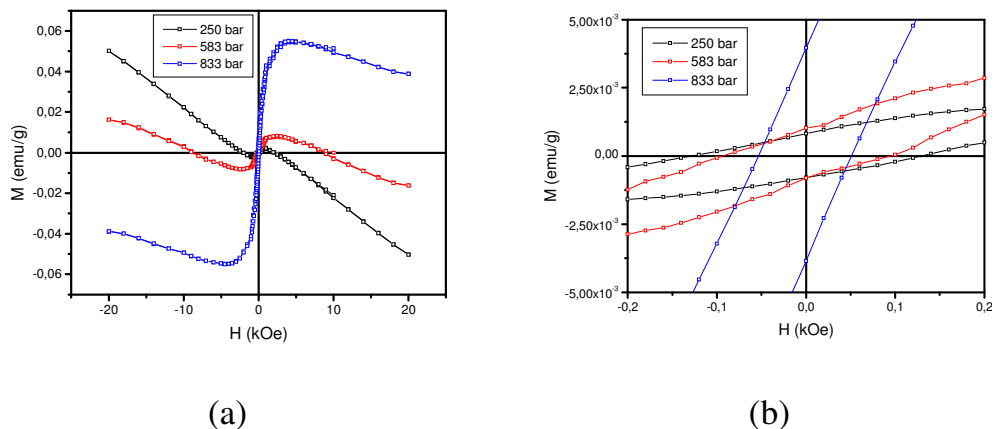


FIGURA 3.27: Magnetização em função do campo magnético em 300 K para o poli(3-metiltiofeno) dopado com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzido a 0,35 V e prensado com diferentes pressões: 250, 583 e 833 bar. (a) Representação da curva completa; (b) Detalhes das curvas.

Assim, através da Figura 3.27 pode ser visto que o aumento da pressão diminui a contribuição diamagnética na amostra, e como esta contribuição está provavelmente relacionada com as porções não dopadas das amostras indica que o aumento da pressão favorece um aumento na interação na fase dopada do polímero. Desta forma, a contribuição diamagnética pode ser subtraída das curvas para então analisar somente as contribuições relacionadas com a porção dopada das amostras.

Portanto, a Figura 3.28 mostra as curvas de magnetização em função do campo magnético, a 300 K, para as amostras prensadas com diferentes valores; no entanto, subtraiu-se a porção diamagnética das curvas, deixando apenas as fases ferromagnética e paramagnética.

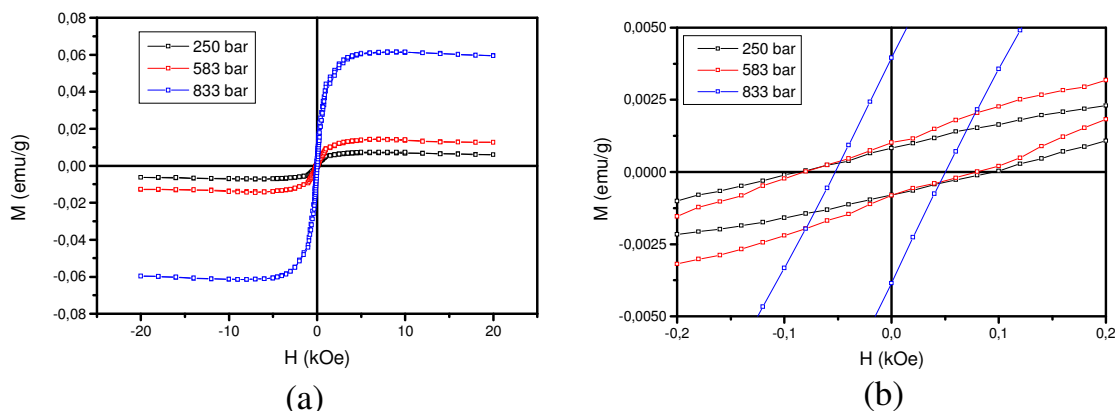


FIGURA 3.28: Magnetização em função do campo magnético subtraindo a porção diamagnética do poli(3-metiltiofeno) dopado com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzido a 0,35 V e prensado com diferentes pressões: 250 bar, 583 bar e 833 bar. Medidas realizadas em 300 K. (a) Representação da curva completa; (b) Detalhes das curvas.

Através da Figura 3.28 pode-se extrair os valores de campo coercivo, H_c , magnetização remanente, M_r , e magnetização de saturação, M_s , os quais estão apresentados na Tabela 3.27.

TABELA 3.27: Valores de campo coercivo, H_c , magnetização remanente, M_r , e magnetização de saturação, M_s , obtidos das curvas de magnetização em função do campo magnético para as amostras prensadas com diferentes valores.

<i>Pressão (bar)</i>	<i>H_c (Oe)</i>	<i>M_r (emu/g)</i>	<i>M_s (emu/g)</i>
250	87	$7,7 \times 10^{-4}$	$0,65 \times 10^{-2}$
583	85	$8,2 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-2}$
833	51	40×10^{-4}	$6,0 \times 10^{-2}$

Através da Tabela 3.27 observa-se que o maior valor para o campo coercivo é para a amostra prensada com 250 bar, indicando que para a magnetização retornar a zero é necessário um campo mais alto. Os maiores valores de magnetização remanente e de saturação são para amostras prensadas

com valores maiores, desta forma, a amostra prensada com 833 bar possui os maiores valores, indicando que obtém-se polímeros com maior porção ferromagnética quando se prensa as amostras com valores mais altos.

Os valores de magnetização remanente e de saturação são dependentes da pressão usada para fazer as pastilhas. O aumento da pressão é necessário para fazer a conexão entre as porções magnéticas dentro do polímero, assim as estruturas tornam-se mais condensadas estabelecendo um caminho tridimensional para o ordenamento magnético.

A Figura 3.29 apresenta as curvas de magnetização em função da temperatura, zero field cooled (ZFC) e field cooled(FC), para uma amostra de poli(3-metil tiofeno) dopada com LiClO_4 , parcialmente reduzida a 0,35 V e prensada com 250 bar. As medidas foram realizadas aplicando um campo magnético de 100 Oe e 1000 Oe.

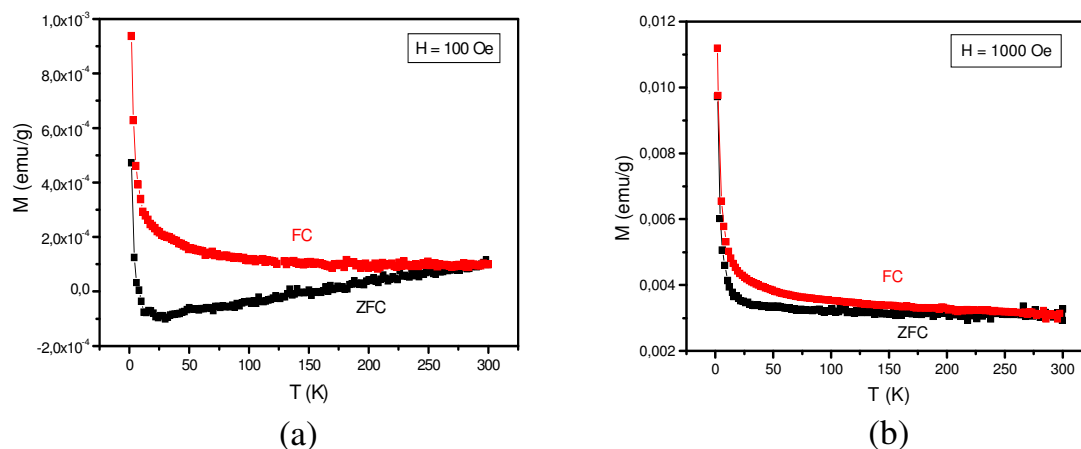


FIGURA 3.29: Curvas de magnetização em função da temperatura (ZFC-FC) para uma amostra de poli(3-metil tiofeno) dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida a 0,35 V e prensada com 250 bar. (a) $H = 100$ Oe e (b) $H = 1000$ Oe.

Na Figura 3.29 pode ser observado um aumento na magnetização com a temperatura para a medida de ZFC em baixo campo. Para as curvas FC

em baixo e em alto campo e para a curva ZFC em alto campo, a magnetização diminui com a temperatura. Assim, o aumento da magnetização observado na curva ZFC em baixo campo é uma evidência de um comportamento antiferromagnético. Assim, a amostra além de apresentar o comportamento diamagnético, paramagnético e ferromagnético, apresentaria ainda o comportamento antiferromagnético.

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 transição de fase de um estado antiferromagnético é chamada transição de Néel e ocorre em uma temperatura T_N , sendo que acima desta temperatura a energia térmica de um momento excede a energia de troca e o material torna-se paramagnético e abaixo de T_N a magnetização cai com o aumento da temperatura¹²⁵⁻¹²⁷.

Assim, para o comportamento ferromagnético observado no polímero, neste trabalho foi proposto uma interação de “*superexchange*” de *Dzialoshinski-Morya*¹³⁰, através dos ânions dopantes. O antiferromagnetismo possui diferentes formas de interação entre os spins, pode ser simples, onde se tem spins contrários, como também pode ocorrer spins “*canted*”. Neste caso, a interação pólaron-dopante-pólaron é principalmente antiferromagnética, sendo que os spins estariam na posição “*canted*” e, portanto a interação de “*superexchange*” entre eles faria com que os spins se alinhassem paralelamente, provocando uma magnetização espontânea, a qual é responsável pelo ferromagnetismo fraco observado nas amostras.

A evidência deste comportamento pode ser obtida através da Figura 3.29, pois na curva ZFC e em baixos valores de campo magnético os spins na porção paramagnética não estão bem alinhados e o comportamento antiferromagnético pode ser observado. Isto não ocorre para a curva ZFC e altos campos.

3.6 – Propriedades magnéticas do poli(3-metiltiofeno)

Através das medidas magnéticas pode ser observado que existe uma fase ferromagnética fraca nas de pastilhas poli(3-metiltiofeno), dopadas com ânions ClO_4^- e prensadas. Este comportamento foi observado através de medidas magnéticas na faixa de temperatura de 1,8 até 300 K. A magnetização depende das condições de preparação das amostras, como a quantidade de água na síntese, a pressão aplicada nas amostras e o nível de dopagem. Assim, estas variáveis possuem uma forte influência no estabelecimento da fase ferromagnética.

O caráter intrínseco deste comportamento ferromagnético foi comprovado através das análises das amostras por absorção atômica em forno de grafite, a qual é uma técnica muito sensível, onde é possível detectar quantidades muito pequenas de metal. Através destas análises foi possível detectar a quantidade de ferro, cobalto e níquel presente nas amostras, sendo que estes valores estão apresentados na Tabela 3.28. Assim, pode ser confirmado que não existe contaminação nas amostras com partículas metálicas.

TABELA 3.28: Valores de ferro, cobalto e níquel presente nas amostras de poli(3-metiltiofeno).

Metal	Quantidade (ppb)
Fe	< 0,40
Co	< 0,33
Ni	< 1,13

Nesta seção será mostrado que o poli(3-metiltiofeno) apresenta, além das fases magnéticas vistas anteriormente, também um comportamento metamagnético¹²⁶, o qual é originado através de uma fase antiferromagnética.

A Figura 3.33 mostra as curvas de magnetização em função do

campo magnético aplicado (M versus H) para a amostra de poli(3-metiltofeno). O polímero foi dopado com ânions ClO_4^- , na presença de 200 ppm de água, parcialmente reduzido até 0,35 V, prensado com 250 bar e preparado dentro da câmara seca. As medidas foram realizadas em duas temperaturas diferentes, 300 e 5 K.

Na Figura 3.30 a contribuição diamagnética foi subtraída das curvas. Esta subtração foi feita realizando um ajuste linear em 300 K, acima do campo de saturação, o qual ocorre em torno de 5 kOe e então subtraiu-se a porção diamagnética das duas curvas da amostra. O valor da suscetibilidade diamagnética obtido pelo ajuste foi: $\chi_D = -1,44 \times 10^{-6} \text{ emug}^{-1} \text{Oe}^{-1}$.

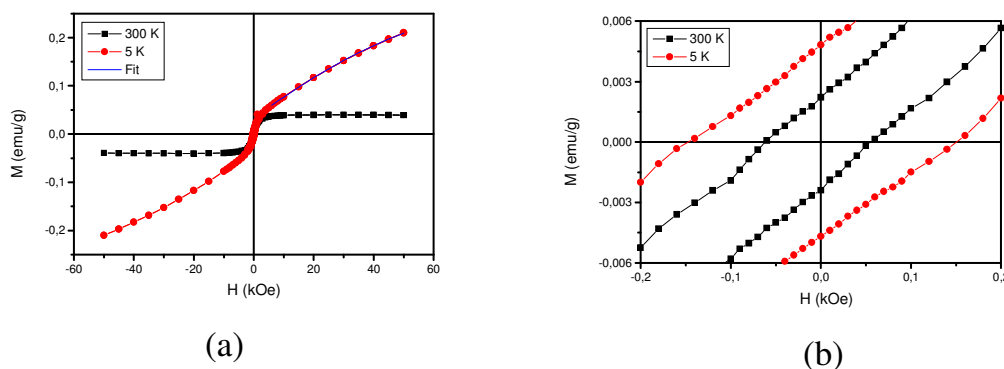


FIGURA 3.30: Curvas de magnetização em função do campo magnético, subtraindo a porção diamagnética para a amostra de poli(3-metiltofeno) dopada com ânions ClO_4^- , na presença de 200 ppm de água, parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada dentro da câmara seca. (a) Curva completa e ajuste com a expressão $M(H) = M_1 + M_2 \tanh(\alpha H)$ para $H \geq 5 \text{ kOe}$. (b) Detalhes das curvas.

Analisando a Figura 3.30, para as curvas em 300 K, observa-se somente o comportamento ferromagnético por causa dos pequenos valores da contribuição paramagnética. Com o aumento da temperatura ocorre um maior ordenamento nos momentos magnéticos da amostra, evidenciado pela magnetização de saturação (300 K), onde todos os momentos magnéticos estão

alinhados na direção do campo magnético. Este comportamento não seria esperado pois, para um material ferromagnético, todos os momentos magnéticos são alinhados na direção do campo quando a temperatura é zero, sendo que quando a temperatura aumenta a magnetização diminui até que a energia térmica predomine sobre a energia de ordenamento e o material passa a ter um comportamento paramagnético¹²⁵⁻¹²⁷. Estas amostras, em baixas temperaturas, apresentam um comportamento ferromagnético e ainda um comportamento metamagnético^{126,128}, sendo que este comportamento metamagnético é responsável pelo comportamento “tipo” paramagnético para a baixa temperatura. Assim, abaixo da temperatura de Néel, um metamagneto típico é um antiferromagneto, mas aumentando o campo aplicado pode vencer as forças de anisotropia e mudar a estrutura magnética interna. A transição magnética resultante, induzida pelo campo, de um estado de baixa magnetização para um estado mais alto é chamado de metamagnetismo.

A Tabela 3.29 apresenta os valores da magnetização remanente (M_r) e do campo coercivo (H_c) para a amostra medida em 5 e em 300 K, os valores foram obtidos através das curvas da Figura 3.30.

TABELA 3.29: Valores da magnetização remanente (M_r) e do campo coercivo (H_c) para a amostra medida em 5 e 300 K.

<i>Temperatura (K)</i>	<i>M_r (emu/g)</i>	<i>H_c (Oe)</i>
5	$4,8 \times 10^{-3}$	150
300	$2,3 \times 10^{-3}$	60

Através da Tabela 3.29 observa-se que os maiores valores da M_r e do H_c é para a medida em temperatura mais baixa, assim o comportamento ferromagnético é melhor evidenciado.

Na Figura 3.30, na curva em 5 K, foi realizado um ajuste para campos acima de 5 kOe, usando a equação obtida do modelo teórico proposto

para o ferromagnetismo. Neste modelo, cada dipolo magnético atômico sofre a ação de um campo magnético efetivo criado pelos vizinhos, que tende a fazer com que eles fiquem alinhados na mesma direção. Este campo efetivo \vec{B} é proporcional à magnetização local \vec{M} .

$$\vec{B} = \chi \vec{M} \quad (3.1)$$

sendo λ um parâmetro adimensional característico de cada material, determinado empiricamente. Desta forma, cada dipolo tende a se alinhar com \vec{B} e, portanto, com \vec{M} , cuja direção é dada pela média de todos dipolos vizinhos. Este modelo pode ser utilizado para calcular a magnetização local em função da temperatura e do campo aplicado H_0 . Assim:

$$M = N g \mu_B J B_J(x) \quad (3.2)$$

$$x = \frac{J g \mu_B H}{K_B T} \quad (3.3)$$

$$B_J = \left(\frac{2J+1}{2J}\right) \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \left(\frac{1}{2J}\right) \coth\left(\frac{1}{2J} x\right) \quad (3.4)$$

$$M_s = N g \mu_B J \quad (3.5)$$

Para sistemas magnéticos no qual o acoplamento é desprezível tem-se $J = \frac{1}{2}$ e $g = 2$. Então:

$$B_{\frac{1}{2}} = 2 \coth(2x) - \coth(x) \quad (3.6)$$

A equação (3.6) pode ser reescrita como:

$$B_{\frac{1}{2}} = \tanh(x) \quad (3.7)$$

Portanto,

$$M = M_s \tanh(x) \quad (3.8)$$

$$M(H) = M_1 + M_2 \tanh(\alpha H) \quad (3.9)$$

Para o sistema estudado neste trabalho utilizou-se de uma aproximação da equação (3.8) que é mostrada na equação (3.9), pois o comportamento da amostra não é apenas ferromagnético, existe a presença de uma fase metamagnética. Para isto, adicionou-se um termo M_1 referente à magnetização de saturação da amostra devido ao ferromagnetismo fraco, sendo que o segundo termo da equação corresponde à magnetização da amostra em baixas temperaturas, para campos maiores que 5 kOe, onde já se tem a presença da fase metamagnética.

A Tabela 3.30 apresenta os valores de M_s , obtido da curva de 300 K, M_1 , M_2 e α , obtidos pelo ajuste em baixa temperatura.

TABELA 3.30: Valores de M_s , obtido da curva de 300 K; M_1 , M_2 e α , obtidos através do ajuste em 5 K.

T (K)	M_s (emu/g)	M_1 (emu/g)	M_2 (emu/g)	α (Oe ⁻¹)
5	0,04	0,0338	0,256	1,68 x 10 ⁻⁵

Analisando-se a Tabela 3.30 pode ser observado que o valor da magnetização de saturação a 5 K ($M_1 = 0,0338$ emu/g) é menor comparado com

aquele obtido pela curva em temperatura ambiente (0,04 emu/g), isto ocorre porque que em baixas temperaturas o “canting” é menor, provavelmente devido a efeitos de congelamento sobre as cadeias poliméricas.

Através do comportamento observado na Figura 3.30 não se pode esperar um comportamento de Curie-Weiss para as curvas de magnetização em função da temperatura, pois a amostra apresenta a fase metamagnética.

A Figura 3.31 apresenta as medidas de magnetização em função da temperatura, na faixa de temperatura de 1,8 até 300 K, com diferentes valores de campo magnético: (a) $H = 0,5$ kOe; (b) $H = 1$ kOe; (c) $H = 5$ kOe e (d) $H = 10$ kOe. A amostra foi rapidamente resfriada a partir da temperatura ambiente e sem a aplicação de campo (procedimento “zero-field cooling”) e a medida foi realizada aumentando a temperatura em uma taxa de 2 K/min.

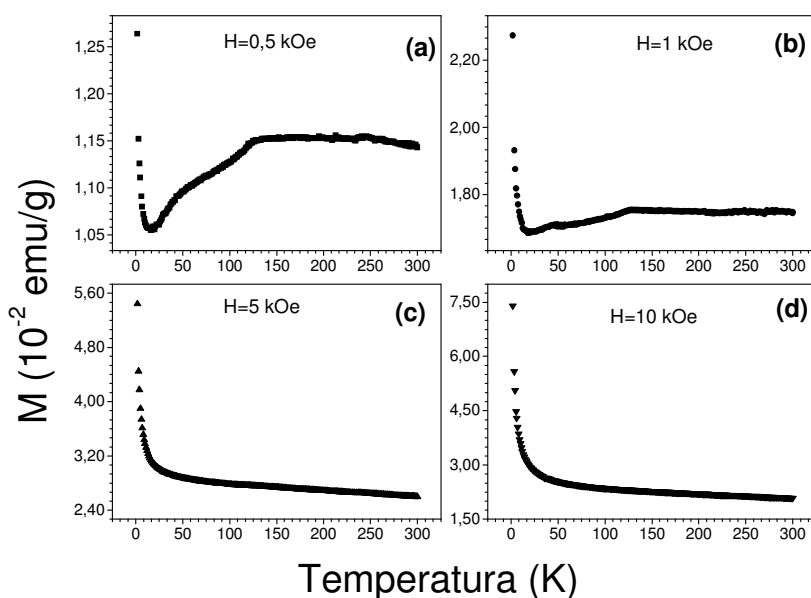


FIGURA 3.31: Medidas de “zero-field cooling” realizada para a amostra de poli(3-metil tiofeno), preparada na presença de 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada dentro da câmara seca. (a) 0,5; (b) 1; (c) 5 e (d) 10 kOe.

Pela Figura 3.31 pode-se comprovar a presença do comportamento metamagnético na amostra através da mudança do comportamento antiferromagnético, o qual é observado pelo aumento da magnetização nas curvas a e b, para o comportamento paramagnético com o aumento do campo magnético aplicado.

A Figura 3.32 apresenta a intensidade da linha de EPR em função da temperatura, mostrado em uma escala logarítmica, para a amostra de poli(3-metiltiofeno).

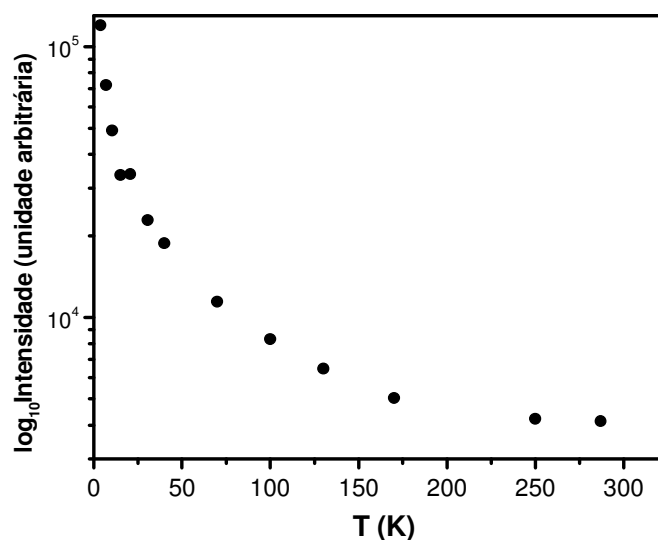


FIGURA 3.32: Intensidade da linha de EPR em função da temperatura para a amostra de poli(3-metiltiofeno) preparada com 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada dentro da câmara seca.

Comparando as intensidades, obtida pela medida de EPR e apresentada na Figura 3.32, que é proporcional à susceptibilidade, com a magnetização obtida dos dados do SQUID, apresentados na Figura 3.30, é observada uma grande diferença. Na medida de EPR, a variação da temperatura é mais pronunciada do que nas medidas do SQUID. Ao contrário das medidas do SQUID, o dado obtido através das medidas de EPR mostra a contribuição do

momento magnético individual, independente das suas interações com os momentos vizinhos. Deste modo, a técnica de EPR permite uma estimativa do número de spins por grama na amostra. Isto pode ser feito comparando a área do espectro de absorção do EPR de uma amostra com massa conhecida, com uma amostra padrão com número de spins conhecido. A largura da linha de EPR para a amostra de poli(3-metiltiofeno) preparada com 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V e prensada com 250 bar é ao redor de 4G, enquanto que para a amostra padrão é 4,24 G. O valor obtido para a amostra estudada foi de $5,29 \times 10^{19}$ spin/g.

Baseado neste resultado, pode ser feita uma estimativa do número de spins da amostra medidas no SQUID. A discussão que segue abaixo é baseada nos valores obtidos para a amostra de poli(3-metiltiofeno) preparada com 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada dentro da câmara seca, a qual foi medida em 5 K e 300 K.

Considerando 0,04 emu/g o valor da magnetização de saturação para a medida a 300 K e dividindo-o pelo magnetômetro de Bohr (μ_B), o valor de $4,313 \times 10^{18}$ spin/g é obtido. Considerando que o valor de $5,29 \times 10^{19}$ spin/g, obtido pela medida de EPR, corresponde a 100%, o valor de $4,313 \times 10^{18}$ spin/g corresponde a 8,1 %. Isto significa que 8,1% do número total de spin estão contribuindo com o comportamento ferromagnético (para a amostra a 300 K).

Através do ajuste da Figura 3.30 (a) a 5 K pode-se escrever o valor de α :

$$\alpha = \frac{\mu}{k_B (T - T_C)} \quad (3.10)$$

onde μ é o momento magnético, k_B é a constante de Boltzmann e T_C a temperatura crítica para a transição ferromagnética-paramagnética.

Pelo ajuste a 5 K é obtido o valor da magnetização de saturação, $M_1 = 0,0338$ emu/g, sendo que este valor é menor comparado com aquele obtido pela curva em temperatura ambiente (0,004 emu/g). Como dito anteriormente, isto pode ser entendido considerando que em baixas temperaturas o “canting” é menor, provavelmente devido a efeitos de congelamento sobre as cadeias poliméricas. Pelo valor de M_1 a 5 K pode-se estimar que 6,8% (valor obtido fazendo a relação onde 0,04 emu/g corresponde a 8,1%) do número total de spins estão contribuindo para a fase ferromagnética. Tem-se então um valor de $\mu = 0,93 \mu_B$ para a contribuição que vem da componente metamagnética. Se houvesse apenas a contribuição de apenas uma fase então teria $\mu = \mu_B$, mas como tem-se a existência de duas fases, então $\mu = 0,07 \mu_B$ (aproximando o valor de 6,8%) para a fase de ferromagnetismo fraco e $\mu = 0,93 \mu_B$ para a fase metamagnética. Como o valor de α é obtido pelo fit ($\alpha = 1,68 \times 10^{-6} \text{ Oe}^{-1}$), pode-se então calcular o valor de T_c , sendo neste caso 1,28 K. Através do valor de $M_2 = 0,256$ emu/g, pode-se então calcular o número de spins (N):

$$N = \frac{M_2}{\mu}, \text{ onde } \mu = 0,93 \mu_B \quad (3.11)$$

Assim, o número de spins é $2,97 \times 10^{19}$ spin/g e, portanto, a 5 K cerca de 43,8% dos momentos magnéticos ainda estão ligados antiferromagneticamente.

A Tabela 3.31 apresenta a porcentagem de momentos magnéticos na porção ferromagnética e na porção antiferromagnética para a amostra de poli(3-metiltiofeno), referente à temperatura de 5 K. A tabela apresenta ainda a temperatura crítica para a transição ferromagnética-paramagnética (T_c).

TABELA 3.31: Porcentagem de momentos magnéticos na porção ferromagnética, na porção antiferromagnética e T_c , para a amostra medida a 5 K.

<i>Temperatura</i> (K)	<i>Porção</i> <i>Ferromagnética</i> (%)	<i>Porção</i> <i>Antiferromagnética</i> (%)	T_c (K)
5	6,8	43,8	1,28

A Figura 3.33 apresenta a curva de termoremanência para uma amostra de poli(3-metil tiofeno) preparada com 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V e prensada com 250 bar. A amostra foi resfriada da temperatura ambiente até 1,8 K sem a aplicação de campo magnético. A 1,8 K um campo magnético de 500 Oe foi aplicado por dez minutos e então removido. Os dados foram coletados aumentando a temperatura a taxa de 2 K/min. Através da curva de termoremanência pode ser observado o comportamento ferromagnético na amostra, por causa da diminuição da magnetização com a temperatura seguindo a Lei de $T^{3/2}$, a qual é típica de um ferromageto¹²⁷. A confirmação deste comportamento pode ser vista pelo ajuste realizado na curva onde se tem: $M(T) = M(0) - aT^{3/2}$. Desta forma, quando a temperatura é zero, todos os momentos magnéticos estão alinhados, mas à medida que a temperatura aumenta, a magnetização diminui devido à agitação térmica dos momentos.

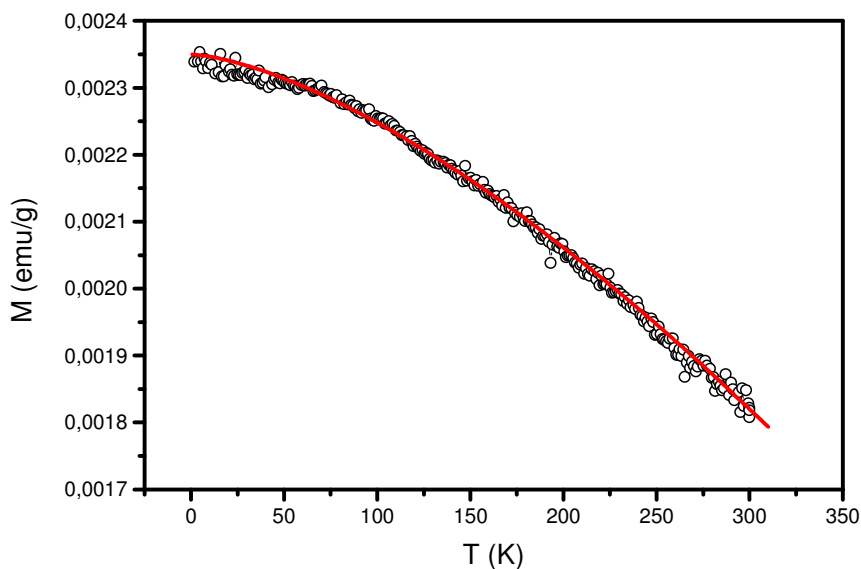


FIGURA 3.33: Curva de termoremanência para uma amostra de poli(3-metiltiofeno) preparada na presença de 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada na câmara seca. $H = 500 \text{ Oe}$.

O comportamento ferromagnético observado nas amostras foi atribuído aos pólarons formados nas cadeias poliméricas, onde deve ocorrer uma interação de “*superexchange*” entre os ânions dopantes. A baixa simetria do sistema permite um comportamento ferromagnético fraco, que aparece por causa da interação Dzialoshinki-Morya entre os spins “*canted*”¹³⁰.

Para confirmar o comportamento metamagnético observado pela Figura 3.31, realizou-se uma medida de “zero-field cooling” em baixo campo (10 Oe) para a amostra de poli(3-metiltiofeno) preparada com 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada na câmara seca. Assim, a Figura 3.34 apresenta a curva de magnetização em função da temperatura.

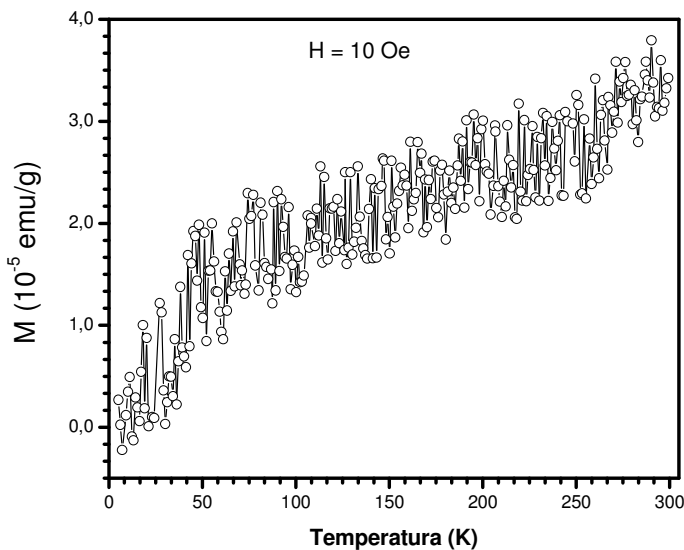


FIGURA 3.34: Dados de “zero-field cooling” mostrando a magnetização em função da temperatura medida em baixo campo (10 Oe) para a amostra de poli(3-metil tiofeno) preparada com 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada na câmara seca.

Pela Figura 3.34 pode-se observar uma grande dispersão dos dados, sendo que isto ocorre porque a magnetização em função da temperatura está sendo medida com um campo magnético muito pequeno (10 Oe), assim tem-se valores de magnetização muito pequenos, os quais estão próximos do limite do aparelho. No entanto, através desta figura o comportamento antiferromagnético é agora observado em toda a faixa de temperatura. Este é o estado antiferromagnético esperado, para baixos campos, em um sistema metamagnético¹²⁶.

CAPÍTULO IV

4 – CONCLUSÕES

Pela análise das condições de preparação do poli(3-metiltiofeno) e do poli(3-hexiltiofeno) observou-se quais variáveis influenciam mais fortemente em certas propriedades dos polímeros. Analisando os planejamentos fatoriais 2^2 para os dois polímeros, observou-se que a variável potencial aplicado possui uma influência maior nas propriedades eletroquímicas dos polímeros. Dependendo do parâmetro analisado existe interação entre as variáveis e, portanto, devem ser analisadas em conjunto. Através do planejamento 2^2 , onde o monômero foi utilizado como variável e o eletrólito suporte sendo a outra variável, foi observado que a variável eletrólito suporte possui maior influência que o comprimento da cadeia alquílica, sendo que alguns parâmetros também apresentaram interação entre as variáveis.

Estudou-se 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 modificam suas propriedades eletroquímicas e magnéticas. No início da polimerização, a presença de 200 ppm de água acelera o processo de nucleação; significando que estão sendo 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 seja favorecida, permitindo então a formação de um maior número de momentos magnéticos.

A pressão aplicada nas amostras de poli(3-metiltiofeno) afeta suas propriedades magnéticas, sendo que o aumento da pressão diminui a contribuição diamagnética na amostra e, como esta contribuição está

provavelmente relacionada com as porções não dopadas das amostras, indica que o aumento da pressão favorece um aumento na dopagem do polímero. O aumento da pressão é necessário para fazer a conexão entre as porções magnéticas dentro do polímero, assim as estruturas tornam-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 pólarons formados nas cadeias poliméricas, onde deve ocorrer uma interação de “*superexchange*” entre os ânions dopantes. A baixa simetria do sistema permite um comportamento ferromagnético fraco, que aparece por causa da interação Dzialoshinki-Morya entre os spins “*canted*”.

O aumentando da temperatura, na medida de $M \times H$, causa 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 comportamento paramagnético. Neste caso, o aumento da temperatura provoca um maior ordenamento nos momentos magnéticos devido à presença de uma fase metamagnética. Esta fase aparece em materiais que são antiferromagnéticos e 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.

A importância deste trabalho foi o aprofundamento no estudo do comportamento magnético do poli(3-metiltiofeno), onde conseguiu-se obter resultados inéditos e reprodutíveis.

CAPÍTULO V

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK Y. W.; HEEGER A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J., GAU, S. C. & MACDIARMID, A. G. “Electrical conductivity in doped polyacetylene”. *Phys. Rev. Lett.*, 39: 1098, 1977.
2. DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K. & GARDINI, G. P. “Electrochemical Polymerization of Pyrrole”. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 373:635, 1979.
3. DIAZ, A. F. & LOGAN, J. A. “Electroactive polyaniline films”. *J. Electroanal. Chem.*, 111: 111, 1980.
4. LIN, J. W. P. & DUDEK, L. P. “Synthesis and properties of poly(2,5-thienylene)”. *J. Polym. Science.*, 28: 2869, 1980.
5. TOURILLON, G. & GARNIER, F. “New electrochemically generated organic conducting polymers”. *J. Electroanal. Chem.*, 135: 173, 1982.
6. DIAZ, A. F.; CROWLEY, J.; BARGON, J.; GARDINI, G. P. & TORRANCE, J. B. “Electrooxidation of aromatic oligomers and conducting polymers”. *J. Electroanal. Chem.*, 121: 355, 1981.
7. NIGREY, P. J.; MACINNES, D.; NAIRNS, D. P. & MACDIARMID, A. G. “Lightweight rechargeable storage batteries using $(\text{CH})_x$ as the cathode-active materials”. *J. Electrochem. Soc.*, 128: 1651, 1981.
8. NAGATOMO, T. & OMOTO, O. “Poly(3-methylthiophene). A stable cathode-active material for secondary batteries”. *J. Electrochem. Soc.*, 135: 2124, 1988.
9. SCROSATI, B. “Electrode and electrolyte materials for polymer-based lithium batteries”. *J. Electrochem. Soc.*, 136: 2774, 1989.
10. OYAMA, N. & HATOZAKI, O. “New composite for lithium rechargeable batteries”. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 349: 329, 2000.
11. KARAMI, H.; MOUSAVI, M. F. & SHAMSIPUR, M. “A new design for dry polyaniline rechargeable batteries”. *J. Power Sources*, 117: 255, 2003.
12. LU, Y. G.; RYU, K. S. & CHANG, S. H. “Chemically synthesized high molecular weight poly(2,2'-dithiodianiline) (PDTDA) as a cathode material for lithium rechargeable batteries”. *J. Power Sources*, 119: 321, 2003.
13. CORRADINI, A.; MARINANGELI, A. M.; MASTRAGOSTINO M. & SCROSATI B. “Polydithienothiophene: a conducting polymer as electrochromic material”. *Solid State Ionics*, 28-30: 1728, 1988.

14. CORRADINI, A.; MARINANGELI, A. M. & MASTRAGOSTINO M. "Ito as counter- electrode in a polymer based electrochromic device". *Electrochim. Acta*, 35: 1757, 1990.
15. RODRIGUES, M. A.; DE PAOLI, M. A. & MASTRAGOSTINO, M. "Electrochromic properties of chemically prepared polyaniline". *Electrochim. Acta*, 36: 2143, 1991.
16. JELLE, B. P.; HAGEN, G. & ODEGARD, R. "Transmission spectra of na electrochromic window based on polyaniline, tungsten oxide and solid polymer electrolyte". *Electrochim. Acta*, 37: 1377, 1992.
17. GIROTTO, E. M. & DE PAOLI, M. A. "Flexible electrochromic windows: A comparison using liquid and solid electrolytes" *J. Braz. Chem. Soc.*, 10: 394, 1999.
18. HECKNER, K. H. & KRAFT, A. "Similarities between electrochromic windows and thin film batteries" *Solid State Ionics*, 152: 899, 2002.
19. SOMANI, P. R. & RADHAKRISHNAN, S. "Electrochromic materials and devices: present and future" *Mat. Chem. Phys.*, 77: 117, 2003.
20. LU, W; FADUV, A. G.; QI, B. & MATTES, B. R. "Stable conducting polymer electrochemical devices incorporating ionic liquids" *Synth. Met.*, 135: 139, 2003.
21. KOEZUKA, H. & TSUMURA, A. "Field-effect transistor utilizing conducting polymers". *Synth. Met.*, 28: C753, 1989.
22. TSUMURA, A.; FUCHIGAMI, H. & KOEZUKA, H. "Field effect transistor with a conducting polymer film". *Synth. Met.*, 41-43: 1181, 1991.
23. MYAUCHI, S.; DEI, T.; TSUBATA, I. & SORIMACHI, Y. "Junction field-effect transistor using polythiophene as na active component". *Synth. Met.*, 41-43: 1155, 1991.
24. LU, J; PINTO, N. J. & MACDIARMID, A. G. "Apparent dependence of conductivity of a conducting polymer on an electric field effect transistor configuration" *J. Appl. Phys.*, 92: 6033, 2002.
25. OKUZAKI, H.; ISHIHARA, M. & ASHIZAWA, S. "Characteristics of conducting polymer transistor prepared by line patterning" *Synth. Met.*, 137: 947, 2003.
26. LEVENTIS, N. & HUANG, L.Y. "Electroluminescent polymers". *Polym. News*, 20: 307, 1995.
27. INGANÄS, O.; BERGGREN, M., ANDERSON, M. R.; GUSTAFSSON, G.; HJERTBERG, T.; WENNERSTRÖM, O.; DYREKLEV, P. & GRANSTRÖM, M. "Thiophene polymers in light emitting diodes: making multicolour devices". *Synth. Met.*, 71: 2121, 1995.
28. FRIEND, R. H.; DENTON, G.J.; HALLS, J. J. M.; HARISON, N. T.; HOLMES, A. B.; KÖHLER, A.; LUX, A.; MORATTI, S. C.; PECHLER, K.; TESSLER, N. & TOWNS, K. "Electronic processes of conjugated polymers in semiconductor device structures". *Synth. Met.*, 84: 463, 1997.

29. TADA, K.; ONODA, M. & NAKAYAMA, H. "Optically patternable polymer light-emitting device" *Japan. J. Appl. Phys. Part 2- Letters*, 38: L833-L836, 1999.
30. TADA, K. & ONODA, M. "Photooxidation study of polymer light-emitting devices" *Thin Sol. Films*, 393: 358, 2001.
31. FIJISAWA, T.; SONODA, T.; OOTAKE, R.; FUJII, A. & YOSHINO, K. "Microring light-emitting devices with self-assembled multilayer structures based on poly(p-phenylene vinylene)s" *Synth. Met.*, 121: 1739, 2001.
32. DOGAN, S.; AKBULUT, U.; YALCIN, T. & SUZER, S. "Conducting polymers of aniline. II. A composite as a gas sensor" *Synth. Met.*, 60: 27, 1993.
33. SELAMPINAR, F.; TOPPARE, L.; AKBULUT, U.; YALÇIN, T. & SUZER, S. "A conducting composite of polypyrrole II. As a gas sensor" *Synth. Met.*, 109, 1995.
34. GANGOPADHYAY, R. & DE, A. "Conducting polymer composites: novel materials for gas sensing" *Sens. Actuat. B – Chemical*, 77: 326, 2001.
35. LINDFORS, T. & IVASKA, A. "pH sensitivity and its substituted derivatives" *J. Electroanal. Chem.*, 531: 43, 2002.
36. RIUL J., A.; DOS SANTOS, D. S.; WOHNATH J., K.; DI TOMMAZO, R.; CARVALHO, A. C. P. L. F.; FONSECA, F. J.; OLIVEIRA J., O. N.; TAYLOR, D. M. & MATTOSO, L. H. C. "Artificial taste sensor: efficient combination of sensors made from langmuir-blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex and self-assembled films of an azobenzene-containing polymer" *Langmuir*, 18: 238, 2002.
37. FERREIRA, M.; RIUL J., A.; WOHNATH, K.; FONSECA, F. J.; OLIVEIRA J., O. N. & MATTOSO, L. H. C. "High-performance taste sensor made from langmuir-blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex" *Anal. Chem.*, 75: 953, 2003.
38. RIUL J., A.; GALLARDO SOTO, A. M.; MELLO, S. V.; BONE, S.; TAYLOR, D. M. & MATTOSO, L. H. C. "An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline" *Synth. Met.*, 132: 109, 2003.
39. NGUYEN, T. A.; BARISCI, J. N.; PARTRIDGE, A. & WALLACE, G. G. "Investigation of conducting polymer materials for sensor array" *Synth. Met.*, 137: 1445, 2003.
40. DING, L.; JONFORSEN, M.; ROMAN, L. S.; ANDERSSON, M. R. & INGANAS, O. "Photovoltaic cells with a conjugated polyelectrolyte" *Synth. Met.*, 110: 133, 2000.
41. GRATZEL, M. "Photoelectrochemical cells" *Nature*, 414: 338, 2001.
42. KYMAKIS, E. & AMARATUNGA, G. A. J. "Single-wall carbon nanotube / conjugated polymer photovoltaic devices" *Appl. Phys. Lett.*, 80: 112, 2002.

43. ZHANG, F. L.; JOHANSSON, M.; ANDERSSON, M. R.; HUMMELEN, J. C. & INGANAS, O. "Polymer photovoltaic cells with conducting polymer anodes" *Adv. Mater.*, 14: 662, 2002.
44. OTERO, T. F.; RODRIGUEZ, J. & SANTAMARIA, C. "Electrochemomechanical properties from a bilayer – polypyrrole nonconducting and flexible material artificial muscle" *J. Electroanal. Chem.*, 341: 369, 1992.
45. OTERO, T. F.; RODRIGUEZ, J.; ANGULO, E. & SANTAMARIA, C. "Artificial muscles from bilayer structures" *Synth. Met.*, 57: 3713, 1993.
46. OTERO, T. F. & SANSINENA, J. M. "Artificial muscles based on conducting polymers" *Bioelectrochem. Bioenergetics*, 38: 411, 1995.
47. SANSINENA, J. M.; OLAZABAL, V.; OTERO, T. F.; DA FONSECA, C. N. P. & DE PAOLI, M. A. "A solid state artificial muscle based on polypyrrole and a solid electrolyte working in air" *Chem. Commun.*, 22: 2217, 1997.
48. OTERO, T. F.; VILLANUEVA, S.; CORTES, M. T.; CHENG, S. A.; VAZQUEZ, A.; BOYANO, I.; ALONSO, D. & CAMARGO, R. "Electrochemistry and conducting polymers: soft, wet, multifunctional and biomimetic materials" *Synth. Met.*, 119: 419, 2001.
49. OTERO, T. F. & CORTES, M. T. "Artificial muscles with tactile sensitivity" *Adv. Mater.*, 15: 279, 2003.
50. NORRIS, I. D.; SHAKER, M. M.; KO, F. K. & MACDIARMID, A. G. "Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyanilene / polyethylene oxide blends" *Synth. Met.*, 114: 109, 2000.
51. MACDIARMID, A. G. "Synthetic metals: a novel role for organic polymers" *Synth. Met.*, 125: 11, 2001.
52. DUVAIL, J. L.; RÉTHEO, P.; GODON, C.; MARHIC, C.; LOUARN, G.; CHAUVET, O.; CUENOT, S.; NYSTEN, B.; DAUGINET-DE PRA, L. & DEMOUSTIER-CHAMPAGNE "Physical properties of conducting polymer nanofibers" *Synth. Met.*, 135: 329, 2003.
53. ELSENBAUMER, R. L.; JEN, K-Y. & OBOODI, R. "Processible and environmentally stable conducting polymers" *Synth. Met.*, 15: 169, 1986.
54. JEN, K-Y.; MILLER, G. G. & ELSENBAUMER, R. L. "Highly conducting, soluble, and environmentally-stable poly(3-alkylthiophenes)" *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 17: 1346, 1996.
55. YOSHINO, K.; NAKAJIMA, S. & SUGIMOTO, R. "Fusibility of polythiophene derivatives with substituted long alkyl chain and their properties" *Japan. J. Appl. Phys.*, 26: L1038, 1987.
56. SATO, M.; SUSUMO, T. & KAERIYAMA, K. "Soluble conducting polythiophenes" *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 11: 873, 1986.
57. SATO, M.; SUSUMO, T. & KAERIYAMA, K. "Electrochemical preparation of conducting poly(3-methylthiophene): comparison with polythiophene and poly(3-ethylthiophene)" *Synth. Met.*, 14: 279, 1986.

58. YASSAR, A.; RONCALI, J. & GARNIER, F. "Conductivity and conjugation length in poly(3-methylthiophene) thin films" *Macromolecules*, 22: 804, 1989.
59. RONCALI, J. "Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications" *Chem Rev.*, 92: 711, 1992.
60. RONCALI, J. & GARNIER, F. "Control of the electrical and electrochemical properties of poly-3-methylthiophene films by the synthesis conditions" *New J. Chem.*, 10: 237, 1986.
61. RONCALI, J.; GARNIER, F.; LEMAIRE, M. & GARREAU, R. "Poly monotrithiophene, bitriophene and trithiophene – effect of oligomer chain-length on the polymer properties" *Synth. Met.*, 15: 323, 1986.
62. RONCALI, J.; GARREAU, R.; YASSAR, A.; MARQUE, P.; GARNIER, F. & LEMAIRE, M. "Effects of steric factors on the electrosynthesis and properties of conducting poly(3-alkylthiophenes)" *J. Phys. Chem.*, 91: 6706, 1987.
63. HOTTA, S.; GUGHOOPUTH, S. D. D. V.; HEEGER, A. J.; WUDL "Spectroscopic studies of soluble poly(3-alkylthienylenes)" *Macromolecules*, 20: 212, 1987.
64. BOLOGNESI, A.; CATELLANI, M.; DESTRI, S.; ZAMBONI, R. & TALIA, C. "Poly(dithieno[3, 4 – B - 3', 4' D]thiophene – A new transparent conducting polymer" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 4: 246, 1986.
65. HOTTA, S.; SOGA, M. & SONODA, N. "Novel organosynthetic routes to polythiophene and its derivatives" *Synth. Met.*, 26: 267, 1988.
66. LI, J. & AOKI, K. "Electrochemical gelation of poly(3-hexylthiophene) film" *J. Electroanal. Chem.*, 453: 107, 1998.
67. VILLAREAL, I.; MORALES, E. & ACOSTA, J. L. "Nucleation and growth of LiCF₃SO₃-doped polyalkylthiophenes" *Polymer*, 42: 3779, 2001.
68. SKOMPSKA, M. & SZKURLAT, A. "The influence of the structural defects and microscopic aggregation of poly(3-alkylthiophenes) on electrochemical and optical properties of the polymer films: discussion of an origin of redox peaks in the cyclic voltametry" *Electrochim. Acta*, 46: 4007, 2001.
69. KANETO, K. & YOSHINO, K. "Electrical and optical properties of polaronic states in conducting polymer polythiophene". *Synth. Met.*, 18: 133, 1987.
70. XU, Z.; HOROWITZ, G. & GARNIER, F. "Cathodic electropolymerization of polythiophene on platinum and various semiconducting electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, 246: 467, 1988.
71. DONG, S. & ZHANG, W. "Study on conducting polythiophene electrochemically polymerized in phosphoric acid aqueous solution". *Synth Met.*, 30: 359, 1989.
72. HARADA, H.; FUCHIGAMI, M. T. & NANAKA T. "Degradation and its prevention, and the deactivation and reactivation of electroactive

- polythiophene films during oxidation/reduction cycles”. *J. Electroanal. Chem.*, 303: 193, 1991.
73. XU, Z. & HOROWITZ, G. “From oligomers to polymer. An insight into the electrochemical doping-dedoping of polythiophene from electrochemical data on thiophene oligomers”. *J. Electroanal. Chem.*, 335: 123, 1992.
74. ZOTTI, G. & SCHIAVON, G. “Electrochemistry of end-capped oligothiophenyls. New insights into the polymerization mechanism and the charge storage, conduction and capacitive properties of polythiophene”. *Synth. Met.*, 61: 81, 1993.
75. HOURANI M. “Desulfurization of thiophene by electrochemical perturbation”. *J. Electroanal. Chem.*, 368: 139, 1994.
76. PEREIRA, E. C. & BULHÕES, L. O. S. “Analysis of redox process in poly(3-methylthiophene) using capacitance-potential curves”. *Synth. Met.*, 63: 183, 1994a.
77. ZOTTI, G.; SCHIAVON, G. & ZECCHIN, S. “Irreversible processes in the electrochemical reduction of polythiophenes. Chemical modification of the polymer and charge-trapping phenomena”. *Synth. Met.*, 72: 275, 1995.
78. MARQUE, P.; RONCALI, J. & GARNIER, F. “Electrolyte effect on the electrochemical properties of poly(3-methylthiophene) thin films”. *J. Electroanal. Chem.*, 218: 107, 1987.
79. PERN, F-J. & FRANK, A. J. “Electrochemical and optical characterization of poly(3-methylthiophene). Effects of solvent, anion and applied potential”. *J. Electrochem. Soc.*, 137: 2769, 1990.
80. PEULON, V.; BARBEY, G. & MALANDAIN, J-J. “Influence of doping anion on electrochemical and physical properties of polyselenienyl thiophene polymer”. *Synth. Met.*, 82: 111, 1996.
81. CASALBORE-MICELI, G.; CAMAIONI, N.; BEGGIATO, G.; FICHERA, M. & GALLAZZI, M. C. “Influence of the supporting electrolyte and of film thickness on the ratio between the crystal and amorphous structure in electrosynthesised poly(4,4'-dipentoxy-2,2'-bithiophene). *Synth. Met.*, 98: 143, 1998.
82. SCHREBLER, R.; GREZ, P.; CURY, P.; VEAS, C.; MERINO, M.; GÓMEZ, H.; CÓRDOVA, R. & VALLE, M. A.” Nucleation and growth mechanisms of poly(thiophene). Part 1. Effect of electrolyte and monomer concentration in dichloromethane”. *J. Electroanal. Chem.*, 430: 77, 1997.
83. KABASAKALOGLU, M; KIYAK, T.; TOPRAK, H. & AKSU, M. L. “Electrochemical properties of polythiophene depending on preparation conditions”. *Appl. Surface Science*, 152: 115, 1999.
84. KAPLIN, D. A. & QUTUBUDDIN, S. “Electrochemically synthesized polypyrrole films: effects of polymerization potential and electrolyte type”. *Polymer*, 36: 1275, 1995.
85. OTERO, T. F.; GRANDE, H. & RODRIGUEZ, J. “Influence of the counterion size on the rate of electrochemical relaxation in polypyrrole”. *Synth. Met.*, 83: 205, 1996.

86. LEVI, M. D.; LOPEZ, C.; VIEIL, E. & VOROTYNTSEV, M. A. "Influence of ionic size on the mechanism of electrochemical doping of polypyrrole films studied by cyclic voltametry." *Electrochim. Acta*, 42: 757, 1997.
87. BRIE, M.; TURCU, R. & MIHUT, A. "Stability study of conducting polypyrrole films and polyvinylchloride composites doped with different counterions". *Mater. Chem. Phys.*, 49: 174, 1997.
88. SUN, J. J.; BURFORD, R. P. & SKYLLAS-KASACOS, M. "Stability and mechanical-properties of electrochemically prepared conducting polypyrrole films" *J. Mater. Sci.*, 24: 4024, 1989.
89. KUDOY, Y.; FUKUYAMA, M. & YOSHIMURA, S. "Stability study of polypyrrole and application to highly thermostable aluminum solid electrolytic capacitor" *Synth. Met.*, 66: 157, 1994.
90. SILK, T.; HONG, Q.; TAMM, J & COMPTON, R. G. "AFM studies of polypyrrole film surface morphology. The influence of film thickness and dopant nature". *Synth. Met.*, 93: 59, 1998.
91. KRYLOV, V. A.; KONOSHCHUC, N. V. & POKHODENKO, V. D. "Influence of the electrolyte nature on the electrochemical synthesis and doping of poly-3-phenylthiophene". *Russian J. Electrochem.*, 29: 1174, 1993.
92. SCHARIFKER, B. R.; PASTORIZA-GARCIA, E. & MARINO, W. "The growth of polypyrrole films on electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, 300: 85, 1991.
93. OTERO, T. F. & ANGULO, E. "Comparative kinetic studies of polypyrrole electrogeneration from acetonitrile solutions". *J. of Appl. Electrochem.*, 22: 369, 1992.
94. KONTTURI, K.; POHJAKALLIO, M.; SUNDHOLM, G. & VIEIL, E. "Potential controlled electrosynthesis of poly(thiophene-3-methanol): application of the two-dimensional layer-by-layer nucleation and growth model". *J. Electroanal. Chem.*, 384: 67, 1995.
95. MANDIC, Z.; DUIC, L. & KOVACICEK, F. "The influence of counter-ions on nucleation and growth of electrochemically synthesized polyaniline films". *Electrochim. Acta*, 42: 1389, 1997.
96. VILLAREAL, I; MORALES, E. & ACOSTA, J. L. "Nucleation and growth of LiCF₃SO₃-doped polyalkylthiophenes". *Polymer*, 43: 3779, 2001.
97. GHOLAMIAN M. S. & CONTRACTOR A. Q.; "Effect of the temperature of synthesis on the conductivity and electrochemical behaviour of polyaniline". *J. Electroanal. Chem.*, 252: 291, 1988.
98. OTERO, T. F; RODRÍGUEZ, J. & LARRETA-AZELAIN, E. "Electrogeneration of polythiophene films: temperature influence and electrical properties". *Polymer*, 31: 220, 1990.
99. MATTOSO, L. H. C.; MACDIARMID, A. G. & EPSTEIN, A. J. "Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline)". *Synth. Met.*, 68: 1, 1994.

100. ADAMS, P. N.; LAUGHLIN, P. J.; MONKMAN, A. P. & KENWRIGH, A. M. "Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline". *Polymer*, 37: 3411, 1996.
101. ADAMS, P. N.; LAUGHLIN, P. J.; MONKMAN, A. P. & KENWRIGH, A. M. "Synthesis of high molecular weight polyaniline at low temperatures". *Synth. Met.*, 76: 157, 1996.
102. TESHIMA, K.; YAMADA, K; KOBAYASHI, M. & HIROHASHI, R. "Effect of electropolymerization temperature on structural, morphological and conductive properties of poly(aniline) deposits prepared in 1,2-dichloroethane without a proton donor". *J. Electroanal. Chem.*, 426: 97, 1997.
103. STEJSKAL, J.; RIEDE, A.; HLAVATÁ, D.; PROKES, J.; HELMSTEDT, M. & HOLLER, P. "The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline". *Synth. Met.* 96: 55, 1998.
104. HU, X. & XU, L. "Structure and properties of 3-alkoxy substituted polythiophene synthesized at low temperature". *Polymer*, 41: 9147, 2000.
105. DOWNARD, A. J. & PLETCHER, D. "A study of the conditions for the electrodeposition of polythiophen in acetonitrile". *J. Electroanal. Chem.*, 206: 147, 1986.
106. OTERO, T. F; GRANDE, H. & RODRÍGUEZ, J. "An electromechanical model for the electrochemical oxidation of conducting polymers" *Synth. Met.*, 76: 293, 1996.
107. SATO, M.; TANAKA, S. & KAERIYAMA, K. "Electrochemical preparation of highly polythiophene films" *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 713,1985.
108. BECK, F.; OBERST, M. & JANSEN, R. "On the mechanism of the film-forming electropolymerization of polypyrrole in acetonitrile with water" *Electrochim. Acta*, 35: 1841, 1990.
109. AUDEBERT, P. & BIDAN, G. "Synthesis and electrochemical-behavior of some polymers issued from halogenated derivatives of polypyrrole" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 118: 187, 1985.
110. DOWNARD, A. J. & PLETCHER, D. "The influence of water on electrodeposition of polypyrrole in acetonitrile". *J. Electroanal. Chem.*, 206: 139, 1986.
111. HEINZE, J. "Electronically conducting polymers" *Topics in Current Chem.*, 152: 1, 1990.
112. DOWNARD, A. J. & PLETCHER, D. "A Study of the conditions for the electrodeposition of polythiophen in the acetonitrile". *J. Electroanal. Chem.*, 206: 147, 1986.
113. HILLMAN, A. R. & MALLÉN, E. F. "A spectroelectrochemical study of the electrodeposition of polythiophene films". *J. Electroanal. Chem.*, 243: 403, 1988.

114. TOURILLON, G. & GARNIER, F. “Structural effect on the electrochemical properties of polythiophene and derivatives”. *J. Electroanal. Chem.*, 161: 51, 1984.
115. CZERWINSKI, A.; ZIMMER, H.; VANPHAM, C. V. MARK, H. B. Jr. “The electrochemical deposition of conducting (3-methyl-2,5-thienylene) films from aqueous-media”. *Electrochem. Soc.*, 132: 2669, 1985.
116. DONG, S e ZHANG, W. “Study on conducting polythiophene electrochemically polymerized in phosphoric acid aqueous solution”. *Synth. Met.*, 20: 356, 2989.
117. BAZZAOU, E. A.; AEIYACH, S e LACAZE, P. C. “Low potential of thiophene in aqueous perchloric acid” *J. Electroanal. Chem.*, 364: 63, 1994.
118. GOLDENBERG, L. M.; AEIYACH, S E LACAZE, P. C. “Low potential anodic polymerization of benzene in strong acid and superacid solutions”. *J. Electroanal. Chem.*, 355: 151, 1992.
119. HU, X.; WANG, G. e WONG, T. K. S. “Effect of aqueous and organic solvent ratio on the electropolymerization of bithiophene in the mixed solutions”. *Synth. Met.*, 106: 145, 1999.
120. MU, S e PARK, S-M. “Electrochemistry of conductive polymers XVII. Preparation and characterization of polythiophene in aqueous solution”. *Synth. Met.*, 69: 311, 1995.
121. BARSCH, U. e BECK, F. “Anodic overoxidation of polythiophenes in wet acetonitrile electrolytes”. *Electrochim. Acta.*, 41: 1761, 1996.
122. SKOMPSKA, M.; SZKURLAT, A.; KOWAL, A. & SZKLARCZYK, M. “Spectroelectrochemical and AFM studies of doping-undoping of poly(3-hexilthiophene) films in propylene carbonate and aqueous solutions of LiClO₄” *Langmuir*, 19: 2318, 2003.
123. REZENDE, S. M. *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Editora da Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 1996.
124. CRAYSTON, J. A.; DEVINE, J. N. & WALTON, J. C. “Conceptual and Synthetic Strategies for the Preparation of Organic Magnets” *Tetrahedron*, 56: 7829, 2000.
125. MORRISH, A. H. *The Physical Principles of Magnetism*, John Willy & Sons, New York, 1965.
126. HURD, C. M. “Varieties of Magnetic Order in Solids” *Comtemp. Phys*, 23: 469, 1982.
127. KITTEL, C. *Solid State Physics*, ed. Seitz F., Turnbull, D. e Ehrenreich, Academic, New York, Vol. 22, 1968.
128. MYDOSH, J. A. *Spin Glasses: an Experimental Introduction*, Taylor and Francis, London – Washington , DC, 1993.
129. MORYA, T. “Weak Ferromagnetism”, *Magnetism*, vol. 1, editado por Rado, G. T. & Suhl, H. (Academic Press, New York and London, 1963).

130. HELD, K.; ULMKE, M. & VOLLHARDT, D. "Correlated-Electron Theory of Strongly Anisotropic Metamagnets" *Phys. Rev. B*, 56: 14469, 1995.
131. SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MAC DIARMID, A.G.; CHIANG, C.K. & HEEGER, A.J. "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers-Halogen Derivatives of Polyacetylene" *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 16: 578, 1977.
132. CHIANG, C.K.; FISCHER, C.R.; PARK, Y.W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; GAU, S.C. & MAC DIARMID, A.G. "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene" *Phys. Rev. Lett.*, 39: 1098, 1977.
133. FUKUTOME, H.; TAHASHI, A & OZAKI, M. "Design of Conjugated Polymers with Polaronic Ferromagnetism" *Chem. Phys. Lett.*, 133: 34, 1987.
134. BREDAS, J. L. e STREET, G. B. "Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers" *Acc. Chem. Res.*, 18: 309, 1985.
135. GENIES, E. M. & LAPKOWSKI, M. "Electrochemical in situ EPR evidence of two polaron-bipolaron states in polyaniline" *J. Electroanal. Chem.*, 236: 199, 1987.
136. KULSZEWICZ-BAJER, I.; ZAGÓRSKA, M.; DENOUD, F.; KRUSZKA, J.; STOCKA, K.; PRON, A. & NECHTSCHHEIN, M. "Electrochemical spin resonance in polyalkylthiophenes and polydialkylbithiophenes" *Synth. Met.*, 35: 129, 1990.
137. ONODA, M.; NAKAYAMA, H.; MORITA, S. & YOSHINO, K. "Electrochemical doping properties and electronic states of poly(3-phenylthiophene)" *J. Appl. Phys.*, 73: 2859, 1993 .
138. BACSKAI, J.; INZELT, G.; BARTL, A.; DUNSCH, L. & PAASCH, G. "In situ electrochemical ESR investigations of the growth of one and two-dimensional polypyrrole films" *Synth. Met.*, 67: 227, 1994.
139. NALWA, H. S. "Phase transitions in polypyrrole and polythiophene conducting polymers demonstrated by magnetic susceptibility measurements" *Phys. Rev. B*, 39: 5964, 1989.
140. PEREIRA, E. C.; BULHÕES, L. O. S.; PAWLICKA, A.; NASCIMENTO, O. R.; FARIA, R. M. & WALMSLEY, L. "Thermal-history-dependent transition in pressed pellets of ClO_4^- doped poly(3methylthiophene)" *Phys. Rev. B*, 50: 3648, 1994.
141. NASCIMENTO, O. R.; CORREA A. A.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C.; PAWLICKA A. & WALMSLEY, L. "Kinetics of crystallization in conducting polymers observed from electron spin resonance" *J. Chem. Phys.*, 109: 8729, 1998.
142. CÍK, G.; SERSEN, F.; DLHAN, L.; SZABO, L. & BARTUS, J. "Anomaly in magnetic properties of poly(3-alkylthiophene)s depending on alkyl chain length" *Synth. Met.*, 75: 43, 1995.

143. GENOUD, F.; NECHTSCHHEIN, M.; PLANCHE, M. F. & THIÉBLEMONT, J. C. “ESR and conductivity on polypyrrole: effect of ageing” *Synth. Met.*, 69: 339, 1995.
144. SANJAI, B.; RAGHUNATHAN, A.; NATARAJAN, T. S.; RANGARAJAN, G.; THOMAS, S.; PRABHAHARAN, P. V. & VENKATACHALAM, S. “Charge transport and magnetic properties in polyaniline doped with methane sulphonic acid and polyaniline-polyurethane blend” *Phys. Rev. B*, 55: 10734, 1997.
145. MIZOGUCHI, K.; KACHI, H.; SAKAMOTO, H.; KUME, K.; YOSHIOKA, K.; MASUBUCHI, S. & KAZAMA, S. “Magnetic properties in polypyrrole doped by series of dopants” *Synth. Met.*, 84: 695, 1997.
146. MACEDO, A.M.S.; DOS SANTOS, M.C.; COUTINHO-FILHO, M.D. & MACEDO, C.A. “Magnetism and Phase-Separation in Polymeric Hubbard Chains” *Phys. Rev. Lett.*, 74: 1851, 1995.
147. YOSHIZAWA, K.; TANAKA, K.; YAMATO, T. & YAMAUCHI, J. “Ferromagnetic Interaction in Poly(m-aniline): Electron Spin Resonance and Magnetic Susceptibility” *J. Chem. Phys.*, 96: 5516, 1992.
148. DEVINE, J.N.; CRAYSTON, J. A. & WALTON, J.C. “Synthesis and Design of Potential Polaronic Ferromagnets” *Synth. Met.*, 103: 2294, 1999.
149. DORTMANN, E. “Magnetism in Organic Materials” *Synth. Met.*, 71: 1781, 1995.
150. RAJCA, A.; WONGSRIRATANAKUL, J. & RAJCA, S. “Magnetic ordering in an organic polymer” *Science*, 294: 1503, 2001.
151. CORREA, A. A.; WALMSLEY, L.; BULHÕES, L. O. S.; ORTIZ, W. A.; de OLIVEIRA, A. J. A. & PEREIRA, E. C. “Weak Ferromagnetism in Poly(3-methylthiophene)(PMTTh)” *Synth. Met.*, 121: 1836, 2001.
152. PEREIRA, E. C.; CORREA, A. A.; BULHÕES, L. O. S.; ALEIXO, P. C.; NÓBREGA, J. A.; de OLIVEIRA, A. J. A.; ORTIZ, W. A. & WALMSLEY, L. “Polaronic ferromagnetism in conducting polymers” *J. Magnetism Magnetic Mater.*, 226: 2023, 2001.
153. de OLIVEIRA, A. J. A.; PEREIRA, E. C.; WALMSLEY, L.; CORREA, A. A.; ORTIZ, W. A. & BULHÕES, L. O. S. “Room temperature ferromagnetic behavior in pressed pellets of doped poly(3-methylthiophene)” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 374: 385, 2002.
154. NASCIMENTO, O. R.; de OLIVEIRA, A. J. A.; CORREA, A. A.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C.; SOUZA, V. M. & WALMSLEY, L. “Magnetic behavior of poly(3-methylthiophene): metamagnetism and room temperature weak ferromagnetism” *Phys. Rev. B*, 67: 144422, 2003.
155. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. & BRUNS, R. E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Editora da Unicamp, Campinas, 1995. cap. 3.

156. BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G. & HUNTER, J. S. *Statistics for Experiments*. John Wiley & Sons, New York, 1978. cap. 10.
157. MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley & Sons, New York, 1991. cap. 4.
158. HILLMAN, A. R. & MALLEEN, E. F. "Nucleation and growth of polythiophene films on gold electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, 220: 351, 1987.
159. HAMNETT, A. & HILLMAN, A. R. "An ellipsometric study of the nucleation and growth of polythiophene films". *J. Electrochem. Soc.*, 135: 2517, 1988.
160. LUKKARI, J.; ALANKO, M.; PITKÄNEN, V.; KLEEMOLA, K. & KANKARE, J. "Photocurrent spectroscopic study of the initiation and growth of poly(3-methylthiophene) films on electrode surfaces with different adsorption properties". *J. Phys. Chem.*, 98: 8525, 1994.
161. PEULON, V.; BARBEY, G. & VALLETON, J. M. "Electrochemical and structural studies of polyselenienyl thiophene nucleation". *Synth. Met.*, 74: 15, 1995.
162. HEINZE, J.; STORZBACH, M. & MORTENSEN, J. "Experimental and theoretical-studies on the redox properties of conducting polymers". *Phys. Chem.*, 92: 1266, 1988.
163. ZOTTI, G. & SCHIAVON, G. "The polythiophene puzzle-electrochemical and spectroelectrochemical evidence for 2 oxidation levels". *Synth. Met.*, 31: 347, 1989.
164. MARQUE, P. & RONCALI, J. "Structural effect on the redox thermodynamics of the poly(thiophenes)". *J. Phys Chem.*, 94: 8614, 1990.
165. CHAO, F. & COSTA, M. "The asymmetry between the mechanism of oxidation and reduction of poly(3-methylthiophene) studied by ellipsometry". *Synth. Met.*, 39: 97, 1990.
166. KONDRAT'EV, V. V.; TOLSTOPYATOVA, E. G. & MALEV, V. V. "Electrochemical properties of poly-3-methylthiophene films: a cyclic voltametry and chronoamperometry study". *Russian J. Electrochem.*, 38: 589, 2002.
167. SILVA, D. X. Estudo das propriedades redox de filmes de poli(3-metiltiofeno). *Dissertação de mestrado*, UFSCar, São Carlos, 1998.
168. KORSHAK, Y. V.; MEDVEDEVA, T. V.; A. A.; OVCHINNIKOV, A. A. & SPECTOR, V. N. "Organic polymer ferromagnet". *Nature*, 326: 370, 1987.
169. TORRANCE, J. B.; OOSTRA, S. & NAZZAL, A. "A new simple model for organic ferromagnetism and the first organic ferromagnet". *Synth. Met.*, 19: 709, 1987.