

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

**“PREPARAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE FILMES
DE POLIPIRROL MODIFICADOS COM PARTÍCULAS METÁLICAS
MAGNÉTICAS”**

FRANCIELE DE OLIVEIRA FREITAS BERGAMASKI*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título de mestre em
química, área de concentração: Físico-química.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza

***Bolsista FAPESP**

São Carlos – SP

2005

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

B493pi

Bergamaski, Franciele de Oliveira Freitas.

Preparação e investigação das propriedades de filmes de polipirrol modificados com partículas metálicas magnéticas / Franciele de Oliveira Freitas Bergamaski. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

113 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Polímeros condutores. 2. Polipirrol. 3. Eletrodeposição. 4. Níquel. 5. Cobalto. 6. Quimiometria. I. Título.

CDD: 547.7 (20^a)

*Ao Kleber,
Aos meus pais Noêmia e Aparecido (in memória),
Aos meus irmãos Glaucia e Glauber
A Deus*

*“...porque qualquer homem,
mesmo perfeito, entre os homens,
não será nada, se lhe faltar
a sabedoria que vem de vós.”*

(Sabedoria 9,6)

*“Não há nada melhor para o homem que
Comer, beber e gozar o bem-estar no seu trabalho.
Mas eu notei que também isso vem da mão de Deus;
pois quem come e bebe senão graças a ele?
Àquele que lhe é agradável,
Deus dá sabedoria, ciência e alegria...”
(Eclesiastes 2: 24, 25)*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. **Ernesto Chaves Pereira** pela amizade, apoio e presença constante durante a realização deste trabalho.

A Prof(a) Dr(a) **Lucia Helena Mascaro** pelas discussões científicas realizadas durante os seminários de grupo.

A **Elvira** pela amizade e acompanhamento em grande parte deste trabalho e pelas discussões sobre polímeros condutores.

Ao **Mauro** pela amizade e colaboração na realização e interpretação dos experimentos de microbalança de cristal de quartzo.

Ao Prof. Dr. **Pedro Nascente** (DEMA) pela realização e ajuda na interpretação dos espectros de XPS.

Ao Galo (DF-UFSCar) pelas micrografias.

Aos técnicos **Ademir, Edilson e Amarildo** pela confecção de células e eletrodos, e pela amizade.

Às secretárias do Departamento de Química: **Rose, Luciane e Ariane**, sempre cordiais e dispostas a ajudar.

A todos os amigos do laboratório de eletroquímica: **Elvira, Márcia, Mauro, Flora, Renato, Fernando, Luis Fernando, Leandro, Chico, Fábio, Luciana, Cezar, Mercedes, Kênia, Valéria, Robson, Murilo, Marcela, Simone, Cris Pontes, Cris Gonçalves, Carla, Alex, Rodrigo, Daniel, Adriane, Janaina** e a todos que lá encontrei pela paciência que tiveram comigo e contribuição ao meu trabalho.

Aos membros da banca, por dedicarem parte de seu tempo a este trabalho.

Ao **LIEC** pela infra-estrutura concedida.

A **FAPESP** pelo apoio financeiro.

Em especial ao **Kleber** pelo apoio, amizade e compreensão durante a realização deste trabalho.

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 A: Variáveis de síntese dos filmes de polipirrol e PPy/Ni seus valores e respectivos níveis estudados no planejamento fatorial 2^3 .	36
Tabela 2.1 B: Variáveis de síntese dos filmes de PPy/Co, seus valores e respectivos níveis estudados no planejamento fatorial 2^3 .	36
Tabela 3.1: Variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^3 e seus níveis.	58
Tabela 3.2: Valores médios das respostas para cada ensaio do planejamento fatorial 2^3 .	58
Tabela 3.3: Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 com o erro experimental. Resposta: $Q_{pc} Ni$, $mC cm^{-2}$ (do primeiro ciclo).	67
Tabela 3.4: Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 com o erro experimental. Resposta: ΔQ , $mC cm^{-2}$ (do primeiro para o quarto ciclo).	68
Tabela 3.5: Valores médios das respostas para cada ensaio do planejamento fatorial 2^3 com a triplicata do ponto central.	71
Tabela 3.6: Ensaio e respostas (Y) após a otimização.	75
Tabela 3.7: Valores de Q_{pc} experimentais, obtidos após a otimização, comparados aos valores teóricos obtidos a partir da equação 3.6.2.1.2.	77
Tabela 4.1: Variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^3 e seus níveis.	100
Tabela 4.2: Valores médios das respostas para cada ensaio do planejamento fatorial 2^3 .	101
Tabela 4.3: Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 com o	103

erro experimental. Resposta: $Q_{pc} C_o$, $mC\ cm^{-2}$ (do primeiro ciclo).

Tabela 4.4: Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 com o erro experimental. Resposta: ΔQ , $mC\ cm^{-2}$ (do primeiro para o oitavo ciclo). 105

Listas de Figuras

Figura 1.1: Estruturas de polímeros orgânicos condutores nas suas formas neutras.	5
Figura 1.2: Esquema para o crescimento de um filme de polipirrol no seu estado oxidado (A) e reduzido (B).	7
Figura 1.3: Representação esquemática do modo de vibração em um cristal de quartzo.	16
Figura 1.4: Vista do topo de um cristal de quartzo com corte do tipo AT.	18
Figura 1.5: Esquema experimental para a realização de medidas com microbalança de cristal de quartzo.	19
Figura 2.1: Desenho esquemático do sistema usado na destilação do pirrol.	30
Figura 2.2: Representação da célula eletroquímica utilizada na síntese e na análise dos filmes. (a) visão lateral; e (b) visão superior da tampa.	31
Figura 2.3: Célula eletroquímica utilizada para as medidas com a MECQ. (A) eletrodo de trabalho, (B) contra eletrodo, (C) eletrodo de referencia.	32
Figura 2.4: Representação do eletrodo de trabalho	33
Figura 2.5: Eletrodo de cristal de quartzo recoberto com um filme fino de platina com área de $0,2 \text{ cm}^2$, corte do tipo AT e frequência de ressonância de 9 MHz.	33
Figura 2.6: Representação esquemática do Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS), eletrodo de referência utilizado.	34
Figura 3.1: Voltamograma cíclico de um eletrodo de platina em	41

solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 3.2: Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de platina em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (voltamograma na cor preta) e em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NiSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (voltamogramas na cor vermelha). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 42

Figura 3.3: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para o polipirrol (A) e PPy/Ni (B), NiSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $E_s = 750 \text{ mV}$, $Q = 800 \text{ mC cm}^{-2}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 44

Figura 3.4: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para: o primeiros ciclos dos processos do polipirrol (voltamograma na cor vermelha) e PPy/Ni (voltamograma na cor preta), NiSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $E_s = 750 \text{ mV}$, e $Q = 800 \text{ mC cm}^{-2}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 45

Figura 3.5: Micrografias para um mesmo filme de polipirrol visto sob diferentes aumentos: (A) 500x e (B) 1000x. $E_s = 750 \text{ mV}$, $Q = 800 \text{ mC cm}^{-2}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 48

Figura 3.6: Micrografias para um mesmo filme de PPy/ $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ visto sob diferentes aumentos: (A) 500x e (B) 1000x. $E_s = 750 \text{ mV}$, $Q = 800 \text{ mC cm}^{-2}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 49

Figura 3.7: Micrografias para um mesmo filme de PPy/ $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ visto sob diferentes aumentos: (A) 500x e (B) 1000x. $E_s = 750 \text{ mV}$, $Q = 400 \text{ mC cm}^{-2}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 50

Figura 3.8: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os compósitos PPy/Ni sintetizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NiSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em dois potenciais de síntese distintos. (A) 750 mV (B) 900 mV . $Q = 800 \text{ mC cm}^{-2}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 52

Figura 3.9: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os 54

compósitos PPy/Ni sintetizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NiSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em duas densidades de carga de síntese distintas. (A) 800 mC cm^{-2} (B) 400 mC cm^{-2} . $E_s = 750 \text{ mV}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 3.10: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os compósitos PPy/Ni sintetizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com duas concentrações de NiSO_4 distintas. (A) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (B) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. 800 mC cm^{-2} , $E_s = 750 \text{ mV}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 56

Figura 3.11: Voltamograma referente ao ensaio número 3 ilustrando o modo como foi calculada a carga de pico do processo catódico do níquel. 59

Figura 3.12: Diagrama para interpretação das respostas no planejamento fatorial 2^3 . Resposta dada por: $Q_{pc} \text{ Ni}$, mC cm^{-2} . 60

Figura 3.13: Interpretação geométrica dos efeitos principais, da carga de síntese (A), do potencial de síntese (B) e da concentração de níquel (C). Os efeitos principais são contrastes entre as faces opostas. 61

Figura 3.14: Interpretação geométrica dos efeitos de interação, $E_s Q$ (A), $E_s[\text{Ni}^{2+}]$ (B) e $Q[\text{Ni}^{2+}]$ (C). 63

Figura 3.15: Diagrama para interpretação das respostas no planejamento fatorial 2^3 . Resposta dada por: $\Delta Q_{pc} \text{ Ni}$, mC cm^{-2} (do primeiro para o quarto ciclo). 68

Figura 3.16: Representação da adição de ponto central num planejamento fatorial 2^3 . 70

Figura 3.17: Primeiro ciclo dos voltamogramas cíclicos do compósito referentes ao ensaio 16, após a otimização (em preto) e ao ensaio 3 antes da otimização (em azul). 78

Figura 3.18: Voltamogramas cíclicos referentes aos ensaios 16 (A) e 3 (B). 79

- Figura 3.19:** Curvas de crescimento sob condições potencioestáticas para o PPy (em vermelho) e PPy/Ni (em preto) sintetizados em LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e NiSO₄ 0,01 mol L⁻¹, respectivamente. Cronoamperogramas (A) comportamento das curves de carga (B), comportamento da variação da mass (C). Es = 750 mV, t = 50 s, θ = 25 °C. 81
- Figura 3.20:** Comportamento eletroquímico (A) e variação da massa (B) em LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ para os filmes de PPy (em vermelho) e PPy/Ni (em preto) sintetizados em LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, NiSO₄ 0,01 mol L⁻¹. Es = 750 mV, t = 50 s, v = 50 mV s⁻¹, θ = 25 °C. 84
- Figura 3.21:** Comportamento eletroquímico (A) e variação de massa (B) do compósito PPy/Ni, usando vários potenciais de inversão anódicos. Sintetizado em LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, NiSO₄ 0,01 mol L⁻¹. Es = 750 mV, t = 50 s, v = 50 mV s⁻¹, θ = 25 °C. 87
- Figura 3.22:** Variações de massa como uma função das curvas de carga para o processo anódico da Figura 3.7.2.2. Variação de massa em função da carga para o processo anódico da Figura 3.7.2.2 em um intervalo de potenciais de - 0,9 a 0,4 V (A) e variações de massa em função da carga para os processos anódicos da Figura 3.7.2.2 em vários intervalos de potenciais (B). 88
- Figura 4.1:** Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de platina em solução aquosa de LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ (voltamograma na cor preta) e em solução aquosa de LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e CoSO₄ 0,01 mol L⁻¹ (voltamograma na cor vermelha). v = 100 mV s⁻¹. 91
- Figura 4.2:** Voltamogramas cíclicos em LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹ para os compósitos PPy/Co sintetizados em LiClO₄ 0,1 mol L⁻¹, CoSO₄ 0,01 mol L⁻¹, em dois potenciais de síntese distintos.(A) 750 mV (B) 900 93

mV. $Q = 400 \text{ mC cm}^{-2}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 4.3: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os compósitos PPy/Co sintetizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, CoSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. (A) $E_i = -1200 \text{ mV}$ e $E_f = 600 \text{ mV}$, (B) $E_i = -1000 \text{ mV}$ e $E_f = 400 \text{ mV}$. $E_s = 750 \text{ mV}$, $Q = 400 \text{ mC cm}^{-2}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$. 95

Figura 4.4: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os compósitos PPy/Co sintetizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, CoSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em duas densidades de carga de síntese distintas. (A) 400 mC cm^{-2} (B) 800 mC cm^{-2} . $E_s = 750 \text{ mV}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. 97

Figura 4.5: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os compósitos PPy/Co sintetizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, CoSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, sintetizados até uma carga de síntese de 800 mC cm^{-2} em duas temperatura de síntese e análise distintas. (A) 5°C e (B) 25°C . $E_s = 750 \text{ mV}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. 99

Figura 4.6: Diagrama para interpretação das respostas no planejamento fatorial 2^3 . Resposta dada por: $Q_{pc} \text{ Co}$, mC cm^{-2} . 102

Figura 4.7: Diagrama para interpretação das respostas no planejamento fatorial 2^3 . Resposta dada por: $\Delta Q_{pc} \text{ Co}$, mC cm^{-2} (do primeiro para o oitavo ciclo). 104

Resumo

Neste trabalho, foram sintetizados filmes de polipirrol modificados por partículas de níquel ou cobalto. Como metodologia de intercalação das partículas metálicas na matriz do polipirrol, foi utilizado o método de polimerização na presença de íons metálicos na solução de síntese. As variáveis de preparação utilizadas foram: carga de síntese, potencial de síntese e concentração de níquel para a síntese do polipirrol/Ni e carga de síntese, potencial de síntese e temperatura, para polipirrol/Co. Considerando que o número de variáveis investigadas é grande, foi utilizado o planejamento fatorial e a análise de superfície de resposta para otimizar a incorporação das partículas metálicas no polipirrol. Através desse estudo, observou-se que ao modificar as condições de preparação dos filmes, o comportamento do polímero também varia. Os filmes foram caracterizados inicialmente por voltametria cíclica onde foi identificado um novo pico de corrente atribuído à redução das partículas metálicas. Foram realizados também estudos de microbalança de cristal de quartzo para o compósito polipirrol/níquel. Este estudo nos levou propor a existência de um par redox entre o polímero e as partículas de níquel incorporadas. A caracterização morfológica dos filmes de polipirrol e polipirrol/níquel foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os resultados mostraram que as morfologias dos filmes são afetadas tanto pela presença das partículas de níquel, quanto pelos parâmetros empregados durante a síntese.

Abstract

In this work, it was investigated the preparation and characterization of polypyrrole and nickel or cobalt doped polypyrrole. To prepare the doped samples, the monomer was polymerized in a solution containing the metal salt. The following preparation variables were investigated using the factorial design: synthesis charge, nickel salt concentration and synthesis potential or synthesis charge, synthesis potential and temperature for nickel and cobalt doped samples, respectively. Besides, the surface response analysis was used to propose an empirical law to describe the amount of incorporated particles in the samples. The polymers were characterized using cyclic voltammetry and a new reduction current density peak was detected which was attributed to the reduction of the metallic particles. The quartz crystal microbalance allowed us to propose the existence of a redox pair between the polypyrrole and the nickel particles. The nickel doped film morphologies were characterized using the SEM technique and the results that these parameters were affected by the presence of nickel salt during the sample preparation.

Sumário

	1
Prólogo	
1 Introdução	4
1.1 Aspectos gerais sobre polímeros condutores	4
1.2 Polipirrol	6
1.3 Incorporação de Partículas Metálicas em Polímeros Condutores	9
1.4 Microbalança de cristal de quartzo	15
1.4.1 Considerações gerais	15
1.4.2 Efeito piezoelétrico	16
1.4.3 O cristal de quartzo	17
1.4.4 Correlações massa-freqüência	19
1.5 Transporte de massa em polímeros condutores e aplicações de microbalança de cristal de quartzo	20
1.6. Quimiometria	26
1.6.1 Planejamento fatoriais	27
1.6.2 metodologia de superfície de resposta	28
Capítulo 2	30
2 Materiais e Métodos	30
2.1 Reagentes e Soluções	30
2.2 Células Eletroquímicas	31
2.3 Eletrodos	32
2.3.1 Eletrodo de trabalho	32
2.3.2 Contra Eletrodo	34
2.3.3 Eletrodo de Referência (ER)	34
2.4 Metodologias experimentais	35
2.4.1 Estudo eletroquímico dos substratos de platina na solução	35

eletrolítica	
2.4.2 Síntese e caracterização dos filmes de polipirrol, polipirrol/Ni e polipirrol/Co	35
2.4.3 Caracterização morfológica	36
2.4.4 Medidas Eletrogravimétricas	37
2.5 Equipamentos	38
Capítulo 3	40
3 Resultados e discussões: Modificação de filmes de polipirrol por partículas de níquel	40
3.1 Estudo preliminar do comportamento do substrato de platina	40
3.2 Caracterização voltamétrica do substrato de platina em presença de íons níquel e dos filmes de polipirrol e polipirrol/níquel	42
3.2.1 Estudo do comportamento do substrato de platina em presença de íons níquel	42
3.3 Estudo do comportamento voltamétrico do polipirrol e do compósito polipirrol/níquel	43
3.4 Análise das morfologias dos filmes de polipirrol e polipirrol/níquel	48
3.5 Estudo eletroquímico das variáveis de preparação para o compósito polipirrol/níquel	51
3.5.1 Potencial de síntese do compósito	51
3.5.2 Densidade de carga de crescimento do compósito	53
3.5.3 Concentração de níquel na solução de síntese	55
3.6 Planejamento fatorial estudado para o compósito polipirrol/níquel	57
3.6.1 Planejamento Fatorial 2^3	57
3.6.2 Otimização do Planejamento Fatorial 2^3 : Metodologia de Superfície de Resposta	69
3.6.2.1 Otimização do Planejamento Fatorial 2^3	70

3.7 Estudos eletrogravimétricos de filmes de polipirrol/níquel utilizando a microbalança de cristal de quartzo	80
3.7.1 Investigação da cinética do processo de nucleação do polipirrol e de polipirrol/níquel	80
3.7.2 Investigação dos processos redox e de transferência de massa em polipirrol e polipirrol/níquel	83
Capítulo 4	90
4 resultados e discussões: Modificação de filmes de polipirrol por partículas de cobalto	90
4.1 Estudo do comportamento do substrato de platina em presença de íons cobalto	90
4.2 Estudo do comportamento voltamétrico do compósito polipirrol/cobalto	91
4.2.1 Potencial de síntese do compósito	92
4.2.2 Potencial inferior e superior de inversão dos voltamogramas cíclicos	94
4.2.3 Densidade de carga de crescimento do compósito	96
4.2.4 Temperatura da solução de síntese e análise do compósito	98
4.3 Planejamento fatorial estudado para o compósito polipirrol/cobalto	100
4.3.1 Planejamento Fatorial 2^3	100
Capítulo 5	106
5 Conclusões	106
Capítulo 6	108
6 Referências Bibliográficas	108

PRÓLOGO

Desde a sua descoberta os polímeros condutores têm despertado o interesse de diferentes grupos de pesquisa devido o seu grande potencial de aplicações tecnológicas, tais como em baterias, sensores, células eletrocromáticas e eletrodos modificados. Dentre estes materiais, podemos ressaltar alguns dos mais estudados, como a polianilina, o politiofeno e o polipirrol, bem como diferentes derivados destes.

No início da década de 80, os estudos de incorporação de partículas metálicas começaram a ser relatados na literatura, principalmente, com a finalidade de aumentar a atividade catalítica destes eletrodos modificados. Entretanto, poucos trabalhos relatam à incorporação de metais não nobres em matrizes poliméricas. Diferentes metodologias de intercalação de partículas metálicas em polímeros condutores foram apontadas na literatura. A incorporação de níquel em filmes de polipirrol foi estudada por processos de deposição *electroless* que proporcionou um compósito com inserção efetiva do metal na matriz, chegando a um material com boa atividade catalítica frente à reação de desprendimento de hidrogênio^{1, 2}. Um outro trabalho aborda a polimerização de polipirrol com incorporação de íons níquel usando o níquel metálico como substrato^{3, 4}. Além da deposição de polipirrol no eletrodo de níquel, o substrato simultaneamente sofre dissolução.

Neste sentido, foi realizada em nosso laboratório a intercalação de partículas metálicas onde o compósito é obtido durante a polimerização do filme na superfície do eletrodo suporte. Neste caso a solução eletrolítica contém tanto o monômero quanto os íons de metal a ser incorporados. Uma vez que já se tinha experiência na preparação de compósitos polipirrol/cobalto⁵, outras condições experimentais foram estudadas. Além disso, para a incorporação de níquel, o estudo foi realizado considerando todas as variáveis já estudadas para o

caso do cobalto como o potencial de síntese, a carga de síntese e a concentração de níquel.

Tendo em vista, que as condições de preparação afetam de forma significativa a morfologia e o comportamento voltamétrico de polímeros modificados com partículas metálicas e que a caracterização dos processos redox de polímeros condutores e destes quando em presença de metais é uma das linhas de pesquisa em andamento no nosso laboratório, os objetivos deste trabalho foram: (a) preparar e caracterizar filmes de polipirrol modificados por partículas de cobalto e níquel por via eletroquímica; (b) verificar a cinética dos processos de intercalação das partículas metálicas no polipirrol utilizando a microbalança de cristal de quartzo; (c) investigar as características morfológicas do polipirrol e dos compósitos formados; (d) investigar a correlação entre as variáveis de preparação e as propriedades dos compósitos formados utilizando o planejamento fatorial e a análise de superfície de resposta para otimizar a incorporação de partículas metálicas no polipirrol. Para facilitar a compreensão do que foi realizado no decorrer deste trabalho esta dissertação foi subdividida em seis capítulos:

O Capítulo 1 apresenta uma abordagem sobre os aspectos gerais dos polímeros condutores, a incorporação de partículas metálicas nestes materiais, os aspectos teóricos e as aplicações de microbalança de cristal de quartzo, técnica utilizada no estudo da cinética dos compósitos estudados e alguns conceitos de quimiometria.

O Capítulo 2 descreve todos os procedimentos experimentais adotados neste trabalho para a síntese e análise dos filmes formados.

O Capítulo 3 contém os resultados obtidos para o compósito PPy/Ni utilizando as técnicas de voltametria cíclica, microscopia eletrônica de

varredura, cronoamperometria, microbalança eletroquímica de cristal de quartzo juntamente com a discussão dos mesmos e a análise dos compósitos PPy/Ni através de técnicas quimiométricas.

No Capítulo 4 contém os resultados obtidos para o compósito PPy/co utilizando a técnica de voltametria cíclica, juntamente com a discussão dos mesmos e a análise dos compósitos PPy/Co através de técnicas quimiométricas.

No Capítulo 5 Contém as conclusões obtidas através da interpretação dos resultados obtidos nos capítulos 3 e 4.

No Capítulo 6 estão todas as referências utilizadas neste trabalho.

CAPÍTULO 1

Neste capítulo será realizada uma introdução sobre os aspectos gerais dos polímeros condutores, destacando o polipirrol. Será realizada também uma discussão sobre a incorporação de partículas metálicas em matrizes poliméricas. Serão discutidos ainda os aspectos teóricos da microbalança de cristal de quartzo e algumas aplicações em polímeros condutores. Por fim, serão abordados brevemente alguns conceitos de quimiometria.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais sobre polímeros condutores

Inicialmente os polímeros orgânicos eram conhecidos somente por suas propriedades não condutoras, sendo utilizados como isolantes elétricos. No entanto, a síntese e dopagem do poliacetileno em 1977⁶, pela exposição a agentes oxidantes ou redutores, aumentou sua condutividade em até dez ordens de grandeza. Esse fato atraiu a atenção da comunidade científica e fez surgir grupos de pesquisa dedicados ao estudo desses materiais, então chamados polímeros intrinsecamente condutores.

A instabilidade térmica e a improcessabilidade do poliacetileno motivaram as investigações de outros materiais que apresentassem além da condutividade boa estabilidade e processabilidade, descobrindo-se assim, vários outros polímeros. A polianilina⁷, o politiofeno⁸ e o polipirrol⁹ são alguns dos polímeros condutores mais estudados. Estes materiais são caracterizados pela presença de ligações π conjugadas em sua estrutura. Na Figura 1.1 são mostrados alguns desses polímeros condutores em suas formas neutras.

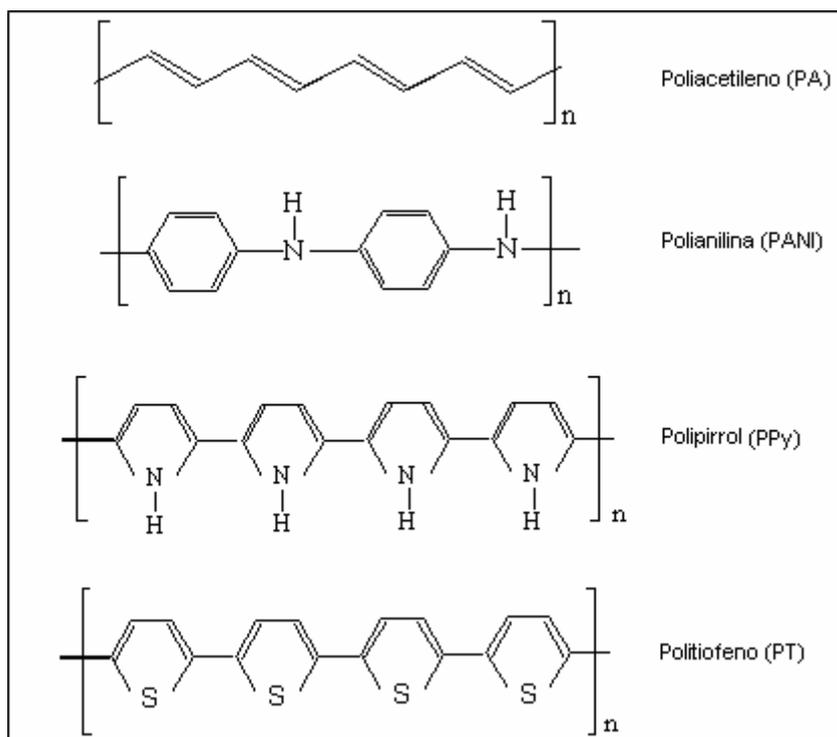


FIGURA 1.1: Estruturas de polímeros orgânicos condutores nas suas formas neutras.

Os polímeros passam de isolantes a condutores através de dopagem, que consiste de reações de óxido-redução por via química ou eletroquímica¹⁰ envolvendo a inserção de contra-íons na matriz polimérica. O mecanismo de formação de portadores de carga em polímeros condutores é similar ao mecanismo dos semicondutores inorgânicos, no qual o polímero neutro, isolante, é convertido em um complexo iônico condutor por meio da oxidação de sua cadeia polimérica (dopagem tipo p) ou redução (dopagem tipo n).

A oxidação da cadeia polimérica ocorre por meio da retirada de um elétron da banda de valência formando cátions radicais, *polarons*, os quais podem deslocalizar-se em até 5 anéis da rede polimérica. Quando mais um elétron é retirado da cadeia por oxidações subseqüentes, um dicátion pode ser formado, denominado *bipolaron*, pela interação de dois polarons. A alta condutividade eletrônica de polímeros condutores é atribuída à presença dos polarons, bipolarons e, no caso do poliacetileno, a solitons.

O método de síntese empregado e as variáveis envolvidas no processo de polimerização afetam de forma significativa as propriedades do material. Muitos trabalhos relatados na literatura abordam a influência das variáveis de síntese nos polímeros condutores. Dentre algumas dessas variáveis estão: o eletrólito de suporte¹¹, temperatura¹², solvente^{13, 14}, natureza do substrato¹⁵ e outros.

Dentre as diversas aplicações para os polímeros condutores podemos mencionar sensores¹⁶, proteção à corrosão¹⁷, eletrocatalise¹⁸, dispositivos orgânicos emissores de luz (LED)¹⁹, baterias²⁰, células eletrocrômicas²¹, dispositivos fotovoltaicos²², e outras.

1.2 Polipirrol

Pirrol foi primeiro quimicamente polimerizado em 1916²³ pela oxidação do mesmo com H₂O₂, formando um pó amorfo. No entanto, pouco interesse foi mostrado por este material até que o mesmo foi preparado eletroquimicamente na forma de filmes contínuos. A síntese eletroquímica de polipirrol foi primeiro relatada por Dall'Olio *et al.*²³ em 1968, os quais obtiveram o polímero por oxidação eletroquímica em ácido sulfúrico aquoso sobre um eletrodo de platina. Entretanto, a forma condutora do polipirrol só foi conhecida em 1979 quando Diaz *et al.*⁹ sintetizaram o mesmo sobre um eletrodo de platina em meio de acetonitrila.

A polimerização eletroquímica, para a síntese de polipirrol é considerada o método mais útil para obter o polímero com alta condutividade. O polipirrol é produzido eletroquimicamente pela imposição de uma corrente anódica em uma célula eletroquímica.

Muitos trabalhos têm sido realizados para elucidar a eletrooxidação de pirrol. Entretanto, várias etapas presentes no processo não são completamente entendidas. O processo de polimerização pode ser considerado uma reação de

condensação onde prótons na posição α são eliminados²³, como pode ser deduzido pelo decréscimo no pH da solução eletrolítica durante o crescimento do filme²⁴. A Figura 1.2 ilustra o crescimento do filme de polipirrol em seu estado oxidado, estado mais condutor e reduzido, forma isolante.

Diaz *et al.*²⁵ propuseram um mecanismo geral para a eletropolimerização de pirrol, o qual consiste na oxidação do monômero para formar um cátion radical, sendo que a segunda etapa do processo envolve a dimerização do monômero por acoplamento radical-radical. Nesta etapa os dois prótons são eliminados do dímero duplamente carregado e formam uma espécie neutra. Como o dímero é oxidado mais facilmente do que o monômero, devido ao aumento da estabilidade do cátion radical formado, este é reoxidado a um cátion e sofre posterior acoplamento com um cátion radical monomérico. Desta forma, a eletropolimerização procede através de sucessivas etapas eletroquímicas e químicas.

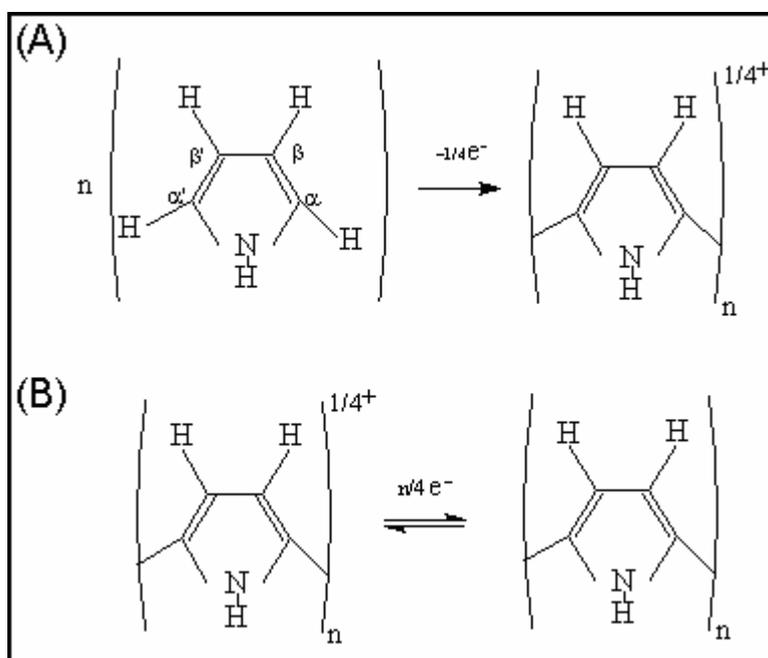


FIGURA 1.2: Esquema para o crescimento de um filme de polipirrol no seu estado oxidado (A) e reduzido (B).

A composição final e as propriedades dos filmes de polipirrol eletrogerados são dependentes dos parâmetros de síntese escolhidos. No entanto,

as condições de síntese podem ser selecionadas a fim de otimizá-las. Um controle adequado requer a análise dos efeitos de cada parâmetro, como: potencial de síntese, eletrólito suporte, solvente, e outros.

O potencial de síntese tem influência na estrutura e propriedades dos filmes de polipirrol. A dependência mais crítica sobre o potencial de síntese corresponde à condutividade elétrica dos filmes gerados, Satoh *et al.*¹³ relataram que a condutividade de filmes de polipirrol preparados potenciostaticamente em soluções aquosas tem um máximo em 750 mV *versus* ECS. O fato de filmes polimerizados a potenciais mais baixos possuírem uma condutividade mais alta pode estar relacionado com uma morfologia melhor, maior comprimento da cadeia, menor “cross-linking” e menos defeitos estruturais.

As principais exigências para a escolha do eletrólito suporte são a solubilidade do sal, seu grau de dissociação e a reatividade de ânions e cátions com menção especial a nucleofilicidade do ânion. Grande *et al.*²³ obtiveram filmes com boa qualidade com o uso de ânions que não são nucleofílicos. Ânions nucleofílicos como haletos, acetatos, e hidróxidos não são eficientes na produção de polímeros. Os filmes de polipirrol com maior condutividade foram obtidos com ânions de p-toluenosulfonato por Satoh *et al.*¹³.

O solvente tem uma forte influência sobre o mecanismo e propriedades dos polímeros. Como a polimerização procede via cátions radicais intermediários, a reação é particularmente sensível à nucleofilicidade do meio na região perto da superfície do eletrodo, onde cátions radicais são gerados. Ouyang e Li¹⁴ estudaram o efeito de oito solventes de diferentes basicidades sobre a condutividade e estrutura dos filmes de polipirrol. Foi verificado baixa condutividade para solventes básicos, como dimetil formamida (DMF) e dimetil sulfóxido (DMSO), enquanto que solventes menos básicos apresentaram maior condutividade.

Para finalizar, podemos ressaltar que os esforços devotados ao estudo de filmes de polipirrol são justificados pela sua alta estabilidade ao

ambiente, boa processabilidade, alta integridade mecânica, possibilidade de formar blendas e compósitos, as quais podem ser aplicadas para o desenvolvimento de materiais específicos como sensores²⁶, baterias²⁷, proteção antiestática ou magnética²⁸, eletrodos modificados ou dispositivos moleculares²⁹.

1.3 Incorporação de Partículas Metálicas em Polímeros Condutores

Uma aplicação importante de eletropolimerização é a formação de filmes poliméricos contendo partículas metálicas, clusters ou agregados incorporados na cadeia do polímero. A deposição dessas partículas metálicas em filmes poliméricos tem sido ativamente estudada desde 1980^{30, 31}. O motivo da grande atenção dada à investigação desses eletrodos modificados são as suas propriedades únicas em aplicações nas áreas de magnetismo, sensores e também no campo da eletrocatalise. A dispersão de uma quantidade apropriada de partículas metálicas ao longo das fibras poliméricas proporciona uma alta área ativa e permite uma eficiente transferência de elétrons.

A maioria das publicações relata a inclusão de metais nobres em polianilina, polipirrol, politiofeno e seus derivados, os quais têm se mostrado matrizes atrativas para a incorporação de eletrocatalisadores, como a platina. Vork e Barendrecht³² investigaram as propriedades catalíticas de partículas de platina incorporadas na cadeia polimérica do polipirrol. Os autores relataram que a atividade catalítica do eletrodo modificado era influenciada pelo método de incorporação do metal na matriz do polímero e a deposição das partículas de platina no filme de polipirrol, preparados em altas densidades de corrente levavam a formação de H₂O e em densidades de corrente menores geravam a formação de H₂O₂.

Mourato *et al.*³³ também estudaram a influência das condições de síntese nos filmes de polianilina crescidos potenciodinamicamente sobre um substrato de ouro a diferentes velocidades de varredura e diferentes números de

ciclos. Os autores estudaram também, a incorporação de partículas de paládio no polímero por *electroless*. Foi relatado que as velocidades de polimerização maiores conduzem a filmes mais rugosos, embora o valor preciso das espessuras não seja conhecido. Portanto, o processo redox referente ao paládio ocorre não somente sobre a superfície, mas também dentro da matriz polimérica, o que está em concordância com a formação de um filme mais heterogêneo. O comportamento observado pelos autores para os filmes polimerizados a velocidades de varredura menores indica que a oxidação do filme e redução simultânea de Pd (II) para Pd (0) ocorre principalmente em sítios ativos sobre a superfície de polianilina, o qual concorda com a presença de um filme uniforme.

A inclusão de metais nobres em polímeros condutores também foi proposta por Ivanov *et al.*³⁴. Os autores estudaram a eletrocristalização de prata sobre eletrodos de platina cobertos por polianilina, a fim de explorar a especificidade da nucleação e o processo de crescimento do metal para várias espessuras de camadas do polímero. Foi encontrado que dependendo da espessura das camadas de polianilina, existem dois regimes diferentes para crescimento e nucleação da prata. Para coberturas finas do polímero sobre o substrato metálico, a cristalização da prata ocorre com uma densidade de nucleação alta em sítios ativos localizados na interface eletrodo metálico/camada de polímero. Isto ocorre devido ao fato de que a superfície do eletrodo de metal não se encontra completamente coberta pela polianilina em camadas poliméricas finas. O número de sítios ativos disponíveis no eletrodo modificado metal/polímero para a cristalização da prata diminui prontamente com o aumento da cobertura de polianilina. Então, a densidade de nucleação do metal ocorre a uma velocidade mais baixa nos sítios ativos localizados, mais provavelmente, na superfície do polímero.

A eletrodeposição de prata sobre um eletrodo de Pt modificado por poli(o-aminofenol) (POAP) foi estudada por Hernandez *et al.*³⁵ usando as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os resultados sugerem que

o processo ocorre na interface polímero/eletrodo, em razão do filme polimérico ser mais insensível à eletrodeposição da prata devido à baixa condutividade do mesmo a potenciais onde ocorre a cristalização. Os autores concluíram que a eletrocristalização de prata sobre um eletrodo de platina modificado com POAP segue uma nucleação progressiva com crescimento tridimensional. Também foi observado um efeito do pH. Em pH 5, ocorre a formação de um complexo prata-polímero através dos grupos amina do polímero, o qual muda o comportamento eletroquímico do sistema e a morfologia do depósito.

Trabalhos relatados na literatura para o uso de polímeros condutores na incorporação de metais não nobres são menos comuns. Abrantes e Correia^{1, 2} estudaram a incorporação de partículas Ni-P em filmes de poli(3-metil-tiofeno) e polipirrol por deposição espontânea (*electroless*). Os autores relataram que as condições de síntese do polímero têm um papel importante na quantidade e na dispersão das partículas metálicas nessas matrizes poliméricas e concluíram que os filmes modificados com as partículas metálicas apresentam boa atividade catalítica para a reação de desprendimento de hidrogênio.

Outros metais não nobres também têm sido estudados quando incorporados em matrizes poliméricas. Bello e Pereira⁵ investigaram as propriedades eletroquímicas de filmes de polipirrol modificados com partículas de cobalto. Usando voltametria cíclica, foi identificado um novo par redox no composto comparando-se ao filme de polipirrol puro. Além disso, a incorporação do metal no polipirrol modificou o processo redox do mesmo, deslocando os potenciais de pico anódico e catódico.

A inclusão de cobalto em polipirrol também foi relatada por Watanabe *et al.*³⁶. Os autores caracterizaram os filmes compostos sintetizados por meio de espectroscopia de absorção de raios-X (XAS). Os resultados espectroscópicos mostraram que a reação de incorporação começa com a entrada de Co^{2+} na matriz polimérica como um complexo. Em potenciais mais negativos (-1,2V) os íons de Co^{2+} são reduzidos formando cobalto metálico sobre a matriz

polimérica. Em potenciais menos negativos (-0,8V) uma mistura das formas oxidada e reduzida está presente. Os autores também propuseram uma interação entre o metal e o grupo amina do polipirrol. Com base nos resultados de XAS foi determinado que somente o nitrogênio do polipirrol apresentou uma modificação em sua estrutura eletrônica depois da deposição do metal. A natureza das interações polímero/metal é influenciada, principalmente, pelas condições de síntese, especialmente o pH da solução. No caso da inserção de cobalto, a solução de síntese apresentava pH 5,7. Conseqüentemente o nitrogênio do pirrol não tem possibilidade de sofrer uma protonação neste pH. Desta forma, ocorre uma interação entre o cobalto e o nitrogênio. Neste trabalho estudaram-se também as propriedades magnéticas dos filmes de polipirrol/Co, onde foi observada a curva de magnetização antes e depois da presença de Co no filme. A curva de magnetização inicialmente mostrou uma resposta diamagnética, como esperada para o polímero. Uma vez iniciada a incorporação de Co, observou-se que o sinal de magnetização aumentava com a quantidade de metal.

Watanabe *et al.*³⁷, indicaram que a reação de inserção de cobre no filme de polipirrol começa com a formação de um complexo no qual o cobre liga-se aos átomos de oxigênio do surfactante (OSO_3^-), do ânion dopante. Uma redução parcial dos íons Cu^{2+} ocorre a potenciais mais negativos (-0,1V), sendo que as espécies co-existem no filme. Para o potencial de -0,2V, todo o Cu^{2+} presente no filme encontra-se completamente reduzido. Os filmes de polipirrol/cobre foram sintetizados em pH ácido (1,4), e para essa condição, o nitrogênio pirrólico apresenta-se protonado, evitando assim qualquer possibilidade de interação com o metal.

Compósitos de polipirrol com Fe, Co, Ni e suas ligas foram sintetizados por Ko *et al.*³⁸. Os autores observaram que estes materiais apresentavam propriedades magnéticas e que estes compósitos de polímero condutor/metal magnético podem ser facilmente preparados por eletrodeposição.

Observou-se que a magnetização de saturação decresce de Fe, Co e Ni, respectivamente.

A eletropolimerização de polímeros condutores utilizando um metal ativo como substrato tem sido também discutido na literatura. Ferreira *et al.*³⁹ mostraram que o filme de polipirrol poderia ser eletrodepositado sobre um eletrodo de ferro, apesar de sua dissolução durante o processo. A eletrodeposição de polímeros condutores sobre substratos oxidáveis também foi investigada por Marawi *et al.*³ Eles encontraram íons níquel nas camadas de poli(3-metiltofeno) depositado sobre o eletrodo de níquel. O depósito de um filme de polipirrol sobre um eletrodo de níquel foi estudado por Zalewska *et al.*⁴, os quais propuseram que a eletrodeposição sobre uma base ativa pode conduzir a inserção de íons do substrato, devido a sua dissolução, para dentro do polímero. Os autores observaram através de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) Ni²⁺ quimicamente ligado na cadeia polimérica.

Filmes homogêneos e uniformes também podem ser crescidos eletroquimicamente sobre metais não nobres sem dissolução notável do substrato. Cascalheira *et al.*⁴⁰ realizaram a eletrodeposição de polipirrol sobre substratos de cobre em soluções aquosas de salicilato. Eles verificaram que o comportamento redox observado nestes filmes é similar ao exibido para crescer polipirrol sob as mesmas condições sobre metais nobres. Os autores apontaram que uma forte aderência do polipirrol no cobre depende da natureza da solução eletrolítica. Sendo esta forte aderência observada somente quando polipirrol está em seu estado oxidado, pois ela é perdida quando o sistema é submetido a potenciais menores do que $-0,5$ V *versus* ECS (eletrodo de calomelano saturado). Hulser e Beck⁴¹ já haviam verificado que para alcançar filmes de polipirrol fortemente aderentes sobre um substrato de ferro, o mesmo deve ser pré-tratado quimicamente com ácido nítrico diluído.

A caracterização de polipirrol eletrosintetizado sobre alumínio foi investigado por Saidman e Kinzani⁴². A técnica de voltametria cíclica foi usada

para estudar o papel dos ânions sobre as propriedades redox do polipirrol sobre o metal ativo em soluções alcalinas. A resposta eletroquímica foi comparada com a obtida sobre eletrodo de carbono vítreo. As diferenças na forma dos voltamogramas foram explicadas por uma participação diferente dos íons. A melhor atividade redox do polímero foi obtida em íons nitrato (NO_3^-) devido o fato de este ânion limitar a dissolução anódica do substrato de alumínio permitindo a ciclagem do filme polimérico, já com o ânion OH^- uma significativa dissolução do alumínio ocorre. Segundo os autores, os íons de Al^{3+} gerados durante a eletrodissolução são incorporados dentro do polímero a fim de equilibrar a carga do filme.

Em uma outra publicação, Saidman⁴³ estudou o efeito do pH na polimerização eletroquímica de pirrol sobre alumínio em soluções de nitrato. O autor estudou uma faixa de pH de 4-13, e encontrou que, somente a solução com pH 12 permitia a eletropolimerização. A camada de óxido formada neste pH inibiu a dissolução do metal sem impedir a oxidação do monômero.

Tendo em vista que a preparação de filmes de polímeros condutores modificados com partículas metálicas pode levar ao desenvolvimento de novos materiais com propriedades elétricas e magnéticas inusitadas, uma vez que podem ocorrer interações entre os polarons das cadeias poliméricas com os elétrons das partículas metálicas, é importante conhecer como as partículas metálicas influenciam nos processos redox em polímeros intrinsecamente condutores. Uma técnica muito poderosa para a investigação dos processos redox que ocorrem em filmes poliméricos é a eletrogravimetria utilizando uma Microbalança de cristal de quartzo (MCQ).

1.4 Microbalança de Cristal de quartzo

1.4.1 Considerações gerais

A microbalança de cristal de quartzo (MCQ) é um sensor baseado em características piezoelétricas. Este sensor consiste, basicamente, em um disco confeccionado em cristal de quartzo revestido parcialmente em ambas as faces por um filme fino de metal. Este cristal, acoplado a um circuito elétrico apropriado, oscila em sua frequência de ressonância. Entretanto, quando a MCQ é usada *in situ* em experimentos eletroquímicos, nos quais uma das faces de um destes dispositivos é utilizada como eletrodo de trabalho, em uma célula eletroquímica convencional contendo uma solução eletrolítica, a mesma permite o monitoramento simultâneo dos parâmetros eletroquímicos do sistema assim como da massa efetiva do eletrodo. Então, o termo microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) é usado. A MECQ tornou-se uma importante ferramenta no estudo de reações eletroquímicas que produzem modificações na interface eletrodo/eletrólito e se destacou como uma técnica de baixo custo comparado a outras utilizadas em eletroquímica. No momento em que as reações redox são produzidas, ocorrem variações na massa do eletrodo, o que provoca uma mudança na frequência de ressonância do cristal. A relação entre a alteração da frequência e a variação da massa do cristal, para materiais que se deformam elasticamente, é dada pela equação de Sauerbrey⁴⁴, o qual foi o pioneiro a apresentar este dispositivo como uma ferramenta para investigar variações de massa na superfície do cristal. Como a frequência de ressonância é característica da massa e forma do cristal, a relação indica que é possível medir pequenas variações na massa do mesmo se a frequência do cristal for medida precisamente.

1.4.2 O Efeito Piezoelétrico

A microbalança de cristal de quartzo se fundamenta na propriedade que alguns materiais cristalinos apresentam chamada de efeito piezoelétrico. Esta propriedade fornece uma ligação conveniente entre as oscilações mecânicas do cristal, que ocorrem numa frequência bem definida, e as propriedades elétricas do circuito do qual o cristal faz parte. Estes materiais cristalinos podem apresentar efeitos piezoelétricos direto e reverso. O efeito piezoelétrico direto se refere ao fenômeno da geração de um campo elétrico quando submetidos a deformações mecânicas sendo que, ao inverter-se a polaridade da perturbação mecânica, há também a inversão do campo elétrico gerado. Já no efeito piezoelétrico reverso aplica-se um campo elétrico sobre o material piezoelétrico provocando uma deformação. Estas variações mecânicas no cristal podem seguir as variações de direção da mesma maneira que a perturbação elétrica. O efeito piezoelétrico reverso é à base da operação da microbalança de cristal de quartzo eletroquímica.

Quando a perturbação elétrica tem as características adequadas (amplitude e frequência), as quais são determinadas pela geometria e propriedades do cristal, este oscilará mecanicamente num modo ressonante, isto é, um cristal piezoelétrico pode oscilar em seu modo de cisalhamento onde a propagação da onda é perpendicular ao campo elétrico. A Figura 1.3 mostra um desenho esquemático que representa o deslocamento em forma de cisalhamentos dos planos do cristal quando se aplica um campo elétrico perpendicular à superfície do mesmo.

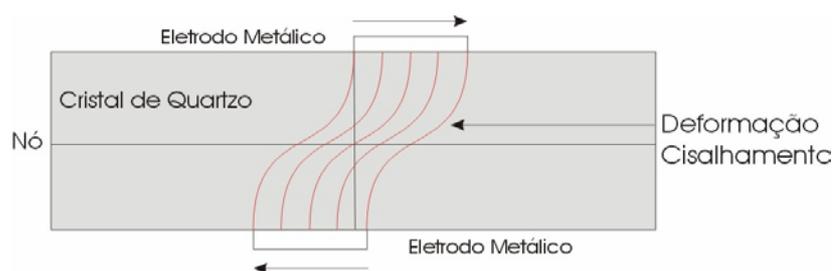


FIGURA 1.3: Representação esquemática do modo de vibração em um cristal de quartzo.

A operação da balança de cristal de quartzo ocorre da seguinte maneira: à medida que um potencial elétrico alternado é aplicado ao cristal, este promove um movimento vibracional no mesmo com uma frequência determinada, que é função de vários parâmetros, entre os quais a massa do cristal, e todos os outros componentes presentes sobre a superfície do eletrodo de cristal. Desta forma, estabelece-se uma onda acústica transversa que se propaga através do cristal de quartzo. Como resultado ocorre um deslocamento dos átomos do cristal paralelo a sua superfície. Se um material é depositado sobre a superfície do cristal ocorre uma redução no movimento de oscilação, resultando em diminuição da frequência de ressonância. Conseqüentemente, mediante um monitoramento contínuo da frequência do cristal é possível se investigar os fenômenos interfaciais e superficiais.

1.4.3 O cristal de quartzo

Quando um cristal de quartzo é cortado em diferentes ângulos em relação aos eixos cristalográficos, diferentes piezóides são obtidos. Os mais comuns são AT, BT e SC⁴⁴ os quais são denominados de acordo com seus ângulos. Por exemplo, cristais preparados por um corte de ângulo 35°15' e 49°00' com respeito ao eixo z, são AT e BT, respectivamente. O cristal de corte AT tem se tornado o mais popular por exibir coeficiente de dependência com a temperatura praticamente zero. Em medidas com a MCQ em meio líquido, variações da viscosidade do meio podem depender da temperatura⁴⁴.

A frequência fundamental de vibração é inversamente proporcional à espessura do cristal de quartzo. As mais utilizadas estão entre 5 e 10 MHz porque estes cristais têm espessuras razoáveis que facilitam o manuseio e o arranjo experimental. Como a sensibilidade de detecção depende da frequência de ressonância, a sensibilidade é maior para frequências maiores. A aplicação de um campo elétrico através do cristal produz uma tensão no módulo de

cisalhamento proporcional ao potencial aplicado. Esta deformação é elástica para o quartzo e para o quartzo coberto com um filme rígido muito fino. Para tais filmes, é suposto que as propriedades acústicas do filme são idênticas as do quartzo.

A Figura 1.4 apresenta um esquema de um cristal de quartzo com depósito de platina sobre ambas as faces do eletrodo (a natureza do metal varia segundo a sua aplicação). Cada parte metálica apresenta duas regiões: uma região circular de $0,2 \text{ cm}^2$ prolongado por um retângulo que permite o contato elétrico sobre a borda do cristal. A superfície geométrica total do depósito metálico (platina ou ouro) sobre cada face é cerca de $0,25 \text{ cm}^2$.

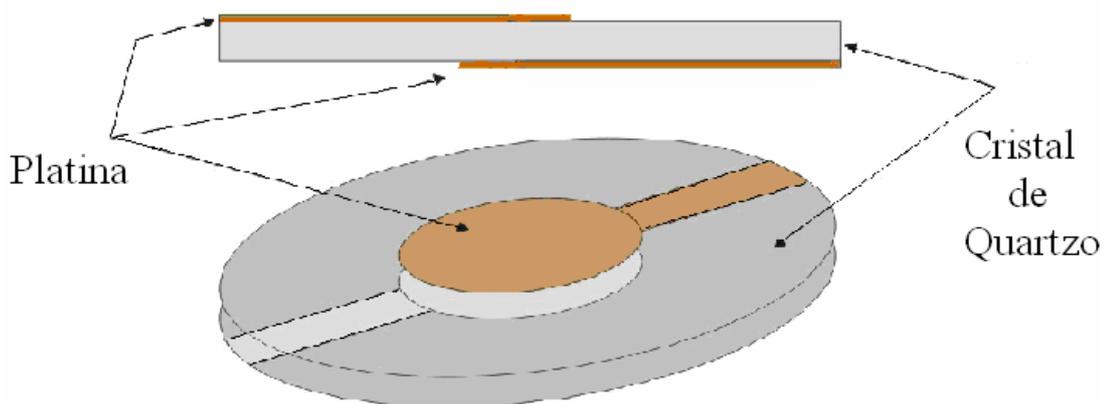


FIGURA 1.4: Vista do topo de um cristal de quartzo com corte do tipo AT.

Este eletrodo é fixado a uma base de teflon contendo a célula eletroquímica com uso de o-rings. Uma das faces do eletrodo contendo o filme metálico (em contato com a solução eletrolítica) fica conectada ao circuito oscilador e ao potenciostato e a variação na frequência de ressonância é medida através de um frequencímetro e todo o sistema é conectado a um microcomputador permitindo a obtenção dos dados e o controle do experimento, de acordo com a Figura 1.5.

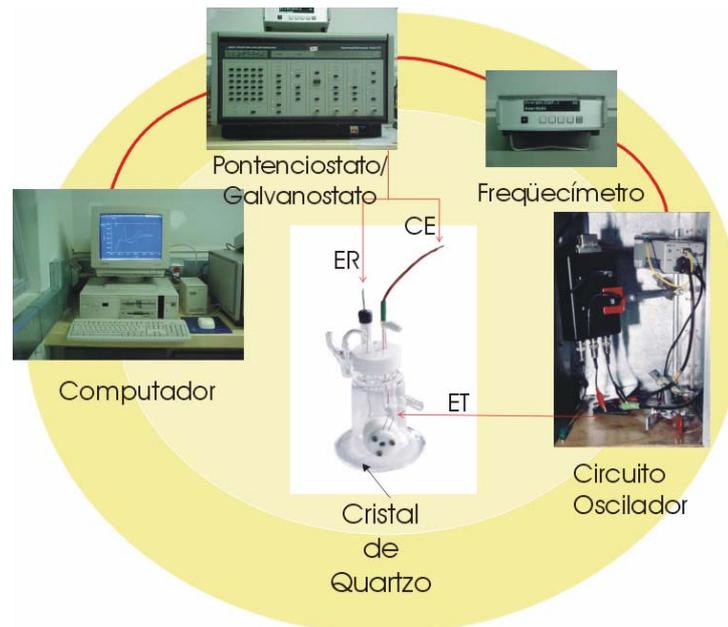


FIGURA 1.5: Esquema experimental para a realização de medidas com microbalança de cristal de quartzo.

1.4.4 Correlações Massa-Freqüência

Como as medidas obtidas pela MECQ se referem às variações de freqüência e não de massa, é utilizada a equação de Sauerbrey⁴⁴ para obter a relação massa/freqüência:

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2 \Delta M}{A \sqrt{\mu_i \rho_i}} = - K \cdot \Delta M$$

Onde:

Δf – variação de freqüência de ressonância (Hz)

A – área piezoelétrica ativa (cm²)

f^0 – freqüência fundamental do cristal (Hz)

ΔM – variação da massa (g)

μ_i – módulo de ressonância do cristal de corte AT ($2,947 \times 10^{11}$ g.cm⁻¹.s⁻²)

ρ_i – densidade do quartzo (2,648 g.cm⁻³)

Se um cristal de quartzo for recoberto por um polímero condutor que absorve seletivamente íons, a massa do cristal aumenta se os íons estiverem presentes e, como efeito a frequência ressonante do cristal de quartzo diminui. Quando os íons são removidos, o cristal retorna a sua frequência original.

Para empregar esta equação para medidas de variação de massa, devem-se levar em consideração alguns fatores, por exemplo, os filmes devem estar rigidamente ligados ao metal e a espessuras dos filmes devem ser menores que 2% da espessura do cristal de quartzo⁴⁴.

No próximo item serão descritos, brevemente, alguns dos estudos que vêm sendo realizados na investigação dos processos redox em eletrodos modificados por polímeros condutores na ausência e na presença de grupos funcionais imobilizados, através de estudos *in situ* utilizando uma microbalança de cristal de quartzo.

1.5 Transporte de Massa em Polímeros Condutores e Aplicações de Microbalança de Cristal de Quartzo

Durante a polimerização eletroquímica de alguns monômeros, a eletroneutralidade é conservada pelo movimento de condutores de carga, isto é, a difusão de íons entre a solução e o filme polimérico. Esta compensação iônica pode ocorrer em três modos: inserção e expulsão de ânions, inserção e expulsão de cátions, ou ainda, inserção e expulsão de cátions e ânions. Muitas das aplicações desses polímeros estão relacionadas às suas propriedades de transporte. Desse modo, torna-se indispensável o conhecimento dos mecanismos de transporte de massa nestes materiais. Dentre as técnicas utilizadas, a Microbalança de Cristal de Quartzo (MCQ) é uma técnica altamente sensível para obter informações sobre os movimentos de íons dentro dos filmes durante os processos redox de polímeros condutores^{45 - 49}.

Vários grupos de pesquisa investigaram os processos de transporte de massa que se produzem simultaneamente à transferência de carga em

polímeros intrinsecamente condutores. Orata e Buttry⁴⁵, os quais foram os pioneiros no estudo desses processos em polímeros condutores, relataram o processo de carga e descarga da polianilina, que ocorre durante a oxidação e redução da mesma, utilizando as técnicas de voltametria cíclica e microbalança de cristal de quartzo. Os autores observaram, um aumento de massa na varredura anódica durante a oxidação da polianilina para sua forma esmeraldina e uma diminuição de massa na varredura catódica durante a sua redução para a forma leucoesmeraldina. O ganho e perda de massa observado durante os processos redox do polímero ocorrem pela entrada e saída de ânions a fim de conservar a eletroneutralidade, quando ocorre a oxidação e redução do mesmo. A compensação de carga em polímeros condutores também foi investigada por Hillman⁴⁶. Neste trabalho⁴⁶, o autor estudou através de determinação gravimétrica a mobilidade de íons e moléculas de solvente dentro do filme de polivinilferroceno (PVF) durante os processos redox do polímero. Uma interpretação das variações de massa correspondentes a cada espécie foi proposta, segundo o autor a variação total de massa observada, correspondia a soma de três contribuições, associadas ao ânion (contra-íon), moléculas de solvente e sal eletrolítico, de acordo com a equação 1.1:

$$\Delta M = \Delta M_A + \Delta M_S + \Delta M_{CA} \quad (1.1)$$

Onde, ΔM é a variação de massa total, ΔM_A é a variação de massa relacionada a contribuição de ânions, ΔM_S de moléculas de solvente e ΔM_{CA} do eletrólito. Entretanto, a eletroneutralidade é conservada somente pela contribuição de ânions, exceto quando a concentração do eletrólito é suficientemente alta excedendo a concentração de sítios ativos no filme. Neste caso a contribuição ΔM_{CA} não é desprezível e cátions também participam dos processos de compensação de carga. Niu *et al.*⁴⁷, consideraram um modelo para explicar a transferência de íons e moléculas de solvente dentro do filme polimérico. O desenvolvimento do modelo de transferência de íons foi usado para analisar o comportamento de transferência de íons em poli(3,4-

etilenodioxítiofeno). Os autores relataram que ambos, ânions e cátions estão envolvidos em processos de n-dopagem e de p-dopagem. O comportamento de íons de diferentes eletrólitos também foi estudado, sendo que o modelo desenvolvido mostrou que moléculas de solvente também são transferidas em conjunto com a transferência de íons. *Peres et al.*⁴⁸ apresentaram uma alternativa para o tratamento dos dados, através do qual calcula-se a fração de massa molar de ânions e cátions envolvidos nos processos redox como uma função do potencial. Por meio desses cálculos obtêm-se as quantidades integrais de variação de massa e densidade de carga do fluxo das espécies participantes dos processos redox.

Para entender o mecanismo redox dos filmes poliméricos, é importante determinar de qual modo a compensação iônica depende da natureza do eletrólito. *Naoi et al.*⁴⁹, compararam medidas de microbalança de cristal de quartzo para filmes de polipirrol preparados com ânions poliméricos de volume grande (PVS^- e PSS^-), médio (TOS^-) e pequeno (ClO_4^- e BF_4^-). Os autores concluíram que os filmes dependiam fortemente do volume dos ânions provenientes do eletrólito. Filmes de polipirrol preparados com ânions pequenos como ClO_4^- e BF_4^- mostraram exclusivamente a intercalação de ânions durante o processo de oxidação, o que significa que somente ânions agem na compensação de carga dos sítios oxidados no polímero. Os filmes formados com ânions poliméricos grandes como PVS^- e PSS^- mostraram a liberação de cátions e movimento de solvente durante a oxidação do polipirrol. Entretanto, os filmes preparados com ânions de volume médio como TOS^- , mostraram um comportamento intermediário, isto é, o movimento de ambos os ânions e cátions foram observados durante os processos de oxidação e redução do polímero. *Reynolds et al.*⁵⁰ também estudaram o comportamento eletroquímico de filmes de polipirrol formados com diferentes eletrólitos. Em geral, uma diminuição de massa foi observada no começo da oxidação seguido por um aumento da massa quando o filme polimérico era completamente oxidado. *Pigani et al.*⁵¹

apresentaram na literatura os resultados obtidos no estudo da eletrosíntese de politiofeno carregando grupos alquila conduzidos na presença de eletrólitos suportes diferentes e utilizando técnicas eletrogravimétricas.

A influência de ânions sobre as propriedades eletroquímicas e superoxidação de poli (o-metoxianilina) foi estudada por Widera *et al.*⁵² na presença dos ácidos HCl e HClO₄. Os autores examinaram a eficiência da eletropolimerização, ou seja, a contribuição do monômero e moléculas de solvente e o movimento de íons e moléculas de água durante a reação redox e degradação do filme polimérico. A principal diferença observada pelos autores para os filmes preparados em HCl e HClO₄ nas curvas de massa versus o potencial de polimerização foi no primeiro ciclo. Na solução de HClO₄, o aumento de massa é quase o mesmo nas varreduras direta e reversa, enquanto que, em HCl o aumento de massa na varredura reversa é mais do que duas vezes aquela da varredura direta. Na opinião dos autores, as diferenças no transporte de massa em soluções de HCl e HClO₄ devem-se a diferentes interações dos ânions com o monômero. Ânions perclorato formam fortes pares iônicos com as moléculas de monômero neutro ou oxidado. Estes podem adsorver-se sobre o eletrodo, conduzindo a uma baixa eficiência de polimerização, em particular no primeiro ciclo. Já os ânions cloreto, são hidratados e não interagem tão fortemente com o monômero. Por outro lado, as moléculas de solvente podem entrar no filme polimérico oxidado, como as camadas de hidratação de contra-íons Cl⁻. Isto resulta em uma maior degradação do filme devido ao ataque nucleofílico de moléculas de água sobre os radicais catiônicos. Os produtos da reação de hidrólise são removidos do filme na varredura catódica. Vorotyntsev *et al.*⁵³, apresentaram resultados de voltametria cíclica e micro balança de cristal de quartzo eletroquímica para filmes de polipirrol em meio eletrolítico de tetrafenilborato (TFB) e acetonitrila (AC). A diminuição do carregamento do filme observada foi relacionada com uma concentração máxima muito menor de ânions dentro do filme devido ao grande volume dos ânions de TFB. Os gráficos

de massa/carga mostraram formas bastante diferente para filmes polimerizados a altos e baixos potenciais.

O efeito do pH da solução eletrolítica sobre a variação de massa que ocorre simultaneamente com as transformações eletroquímicas de polímeros condutores, foi investigado por Pruneanu *et al.*⁵⁴. Os autores estudaram filmes de polianilina em contato com diferentes soluções eletrolíticas aquosas de ácidos 4-toluenosulfônico, 5-sulfosalicílico, e compararam os filmes obtidos com filmes preparados em diferentes concentrações de HClO₄. Segundo os autores, os resultados eletroquímicos e medidas de microbalança de cristal de quartzo mostram que as participações relativas de prótons e ânions nos processos de troca iônica são determinadas pelo pH da solução, ou seja, com o aumento do pH ocorre um aumento de massa dentro do filme polimérico devido à incorporação de ânions. Semelhantemente, Xie *et al.*⁵⁵ demonstraram que o polipirrol sofria o efeito do pH nas propriedades redox e que cátions participavam efetivamente do processo de compensação de carga.

Os processos de carregamento e descarregamento de polímeros condutores são acompanhados por troca de íons entre o polímero e o eletrólito. O tipo, volume e valência do contra-íon incorporado e os íons na solução tem uma enorme influencia sobre as propriedades de troca de íons do polímero condutor. Neste contexto, Weidlich *et al.*⁵⁶ investigaram o comportamento de troca de íons do polipirrol (PPy) em dependência do contra-íon incorporado durante a síntese e os íons na solução do eletrólito usando uma MECQ e voltametria cíclica. Baseado nestas investigações, um esquema generalizado foi derivado, o qual permitiu a predição do comportamento de troca de íon do polipirrol para diferentes contra-íons e diferentes composições eletrolíticas. Os resultados revelaram que o comportamento de troca de íons do polipirrol não é somente governado pela mobilidade de contra íons no polímero, mas também pela valência do contra-íon e íons na solução eletrolítica, e de suas combinações as quais denotam uma forte influência sobre as propriedades de troca de íons.

Por exemplo, o polipirrol sintetizado em presença de um contra-íon univalente, troca exclusivamente cátions univalentes quando o ânion correspondente é bivalente. Independente da composição da solução eletrolítica, a troca de cátions é alcançada pela incorporação de contra-íons imóveis.

Um dos campos mais importantes da eletroquímica moderna é a modificação da superfície do eletrodo por polímeros condutores com grupos funcionais imobilizados (complexos metálicos, biomoléculas, grupos aniônicos ou catiônicos). Neste sentido, vários grupos de pesquisa vêm estudando a influência de grupos funcionais incorporados em polímeros condutores sob o processo redox desses materiais. Skompska *et al.*⁵⁷, relataram na literatura resultados de MECQ para a eletropolimerização de filmes de polipirrol com núcleos de titanoceno ($(C_5H_5)_2TiCl_2$) imobilizados no filme. A eficiência da polimerização, obtida pela curva de variação de massa em função da carga de deposição oscilou entre 54 e 75%. Uma perda gradual de atividade redox dos núcleos de titanoceno durante ciclos redox consecutivos do filme é explicado em termos da eliminação de íons Cl^- do complexo de titanoceno e acomodação de moléculas de solvente.

Varela *et al.*⁵⁸ descreveram o estudo do transporte iônico em eletrodos modificados de polianilina e polipirrol polimerizados em presença de NiTsPc, com o objetivo de investigar a influência do mesmo sob o processo redox filmes poliméricos obtidos eletroquimicamente. O impacto da incorporação de NiTsPc sob o processo de compensação de carga foi estudado em várias soluções eletrolíticas sob condições potenciodinâmicas usando uma MECQ. A atividade do compósito PANI/NiTsPc mostrou fraca dependência sob a solução eletrolítica e o transporte de próton mostrou ser o responsável principal pela manutenção da eletroneutralidade dentro do filme durante a ciclagem. Por outro lado, o processo de compensação de carga em eletrodos modificados de PPy/NiTsPc mostrou ser dependente da área do cátion. Em

ambos os casos a troca iônica foi ponderada em termos de uma participação de cátions (ou prótons no caso dos filmes de PANI/NiTSPc) e ânions.

Torresi *et al.*⁵⁹, relataram o estudo do processo de troca iônica em polipirrol dopado com um surfactante aniônico, dodecilbenzenosulfonato (DBS⁻), em diferentes eletrólitos suportes. Uma análise quantitativa dos resultados indicou um grau de dopagem de 20% depois da eletropolimerização galvanostática. Estudos realizados em soluções livres de monômero mostrou que ambos ânions e cátions do eletrólito tem papel importante no processo redox. Cálculos quantitativos também levaram em conta a transferência de espécies neutras e moléculas de solvente. Os autores mostraram que o ânion anfifílico, DBS⁻, não participa de reação redox, ou seja, o mesmo fica preso na matriz polimérica e durante o processo redox, a eletroneutralidade do polímero é alcançada pela participação de cátions e ânions hidratados, sendo que, a participação de cátions é importante devido ao fato dos mesmos compensarem a carga dos ânions anfifílicos imobilizados na rede polimérica.

1.6 Quimiometria

A quimiometria é uma área da química que usa métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar procedimentos ótimos de medidas, a fim de extrair o máximo de informações químicas com a análise dos dados obtidos. Neste trabalho, foi feito uso de duas técnicas quimiométricas: o planejamento dos experimentos e a otimização da resposta analisada através de metodologia de superfície de resposta.

1.6.1 Planejamento Fatorial

A técnica de planejamento fatorial é aplicada à química para tornar os experimentos mais eficientes, ou seja, obter mais informações com menor número de experimentos.

Geralmente, os objetivos de um pesquisador são o de otimizar uma dada resposta do seu sistema, seja o aumento de uma reação, seja a diminuição de um processo de degradação. Existem dois modos para solucionar este problema: Um deles é fixarmos um dos fatores, num certo nível e variarmos o outro até descobrirmos qual o nível desse fator que produz a maior resposta. Encontrado o nível ótimo para esse fator, fixa-o então neste nível e altera o fator que tinha sido fixado até descobrir o nível desse fator que também produza um rendimento máximo. Mas será que a resposta encontrada deste modo realmente corresponderá ao valor máximo? Provavelmente, não. A razão para isso é que as variáveis podem se influenciar mutuamente e o valor ideal para cada uma delas pode depender do valor da outra. Esse fenômeno é chamado de interação entre os fatores. Raras são as situações em que dois fatores atuam de forma realmente independente. Uma maneira de resolver esse problema é fazer uso de uma técnica estatística de planejamento de experimentos.

A técnica de planejamento fatorial foi proposta por Box *et al.*⁶⁰, e consiste em fazer variar todas as variáveis ao mesmo tempo. No planejamento de qualquer experimento, a primeira coisa que devemos fazer é decidir quais são os fatores e os níveis em que cada fator deve ser estudado e também as respostas de interesse. Os fatores em geral são as variáveis independentes (que o experimentador pode controlar) e as respostas são as variáveis dependentes. Então, identificados os fatores e as respostas devemos definir qual o objetivo que pretendemos alcançar com os experimentos para que possamos escolher o planejamento apropriado.

Para realizar um planejamento fatorial completo, devemos realizar experimentos em todas as combinações dos níveis dos fatores. Em geral, se houver n_1 níveis do fator 1, n_2 níveis do fator 2, ..., e n_k do fator k, o planejamento será um fatorial $n_1 \times n_2 \times n_k$. Isso não significa que serão realizados apenas $n_1 \times \dots \times n_k$ experimentos. Este é o número mínimo necessário para o planejamento fatorial completo. Se for utilizado um planejamento fatorial de dois níveis, e k fatores estiverem sendo investigados, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de 2^k experimentos, sendo chamado de planejamento fatorial 2^k . Neste trabalho, estudou-se dois planejamentos fatoriais 2^3 , dois níveis e três fatores, que serão discutido nos itens 3.6 e 4.3. Foi usado no trabalho presente a denominação variável no lugar de fatores.

1.6.2 Metodologia de superfície de resposta

A maioria das vezes nosso objetivo principal é otimizar nosso sistema, isto é, maximizar ou minimizar algum tipo de resposta. Nessa situação, uma técnica conveniente é a metodologia de superfície de resposta.

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por G. E. P. Box nos anos cinquenta e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos.

A metodologia de superfície de resposta é composta de duas etapas distintas: a modelagem e o deslocamento, que podem ser repetidas quantas vezes forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando modelos lineares ou quadráticos à respostas obtidas com planejamentos fatoriais. O deslocamento ocorre sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada. Barros Neto *et al.*⁶¹ e Box *et al.*⁶⁰.

A aplicação da metodologia de superfície de resposta será explicada nos item 3.6, onde exibir-se-á o uso da mesma nos resultados obtidos neste trabalho.

Este trabalho tem como propósito investigar algumas variáveis de eletropolimerização do pirrol em presença de íons níquel e cobalto e verificar o efeito das condições de preparação no comportamento eletroquímico desses compósitos. Para analisarmos de forma sistemática a influência de cada variável no comportamento eletroquímico desses materiais e, além disso, otimizar a resposta desejada de forma racional e econômica, o emprego de conhecimentos estatísticos pode ajudar o pesquisador a obter o máximo de informações úteis, fazendo um número mínimo de experimentos.

CAPÍTULO 2

Neste capítulo, serão apresentados os reagentes utilizados, os eletrodos, as células eletroquímicas e os equipamentos utilizados nas diferentes técnicas. Também será apresentada uma descrição sobre as metodologias adotadas para a realização dos experimentos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes e Soluções

As soluções foram preparadas com água purificada por um sistema de destilação simples e, em seguida, por um sistema de Osmose Reversa. Como monômero, foi utilizado o pirrol (Alfa Aesar) recém destilado sob pressão reduzida (veja Figura 2.1).

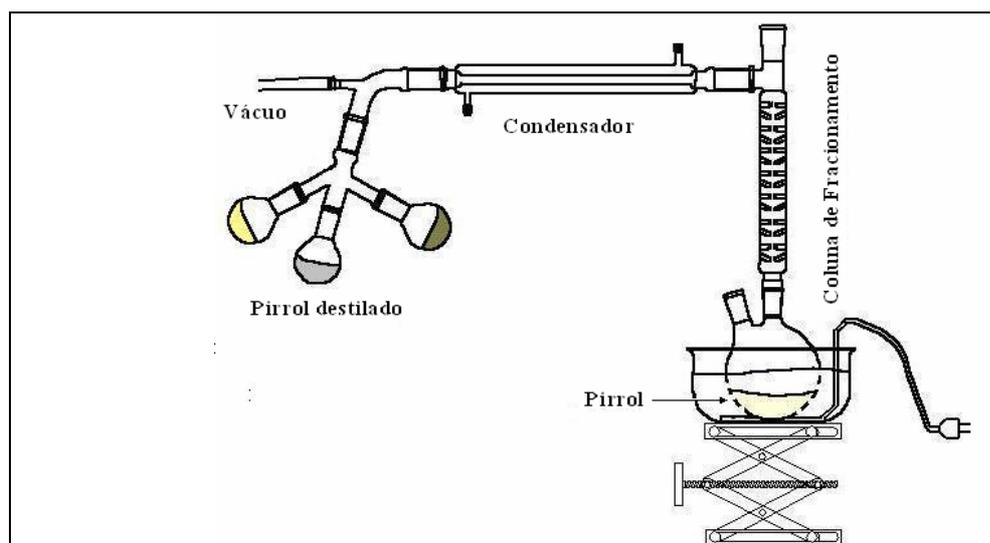


FIGURA 2.1: Desenho esquemático do sistema usado na destilação do pirrol.

Após cada destilação, o pirrol era armazenado em um frasco escuro e mantido a baixa temperatura como um modo de evitar os processos de fotodegradação.

O perclorato de lítio, LiClO_4 (Alfa Aesar) foi utilizado como eletrólito suporte e os sais empregados na eletrodeposição dos íons Ni^{2+} e Co^{2+} na matriz do polímero foram o NiSO_4 , da marca Synth e o CoSO_4 , da marca Mallinckrodt.

2.2 Células Eletroquímicas

Para o estudo voltamétrico das variáveis de síntese do polipirrol e dos compósitos polipirrol/Ni (PPy/Ni) e polipirrol/Co (PPy/Co), foram utilizadas duas células eletroquímicas idênticas, uma para a síntese e outra para análise, a fim de evitar a presença de monômero na célula de caracterização. As células eram constituídas de entradas para os três eletrodos e para o gás inerte. Para manter a temperatura constante, a célula possuía uma camisa externa para termostatização, conforme ilustrado na Figura 2.2.

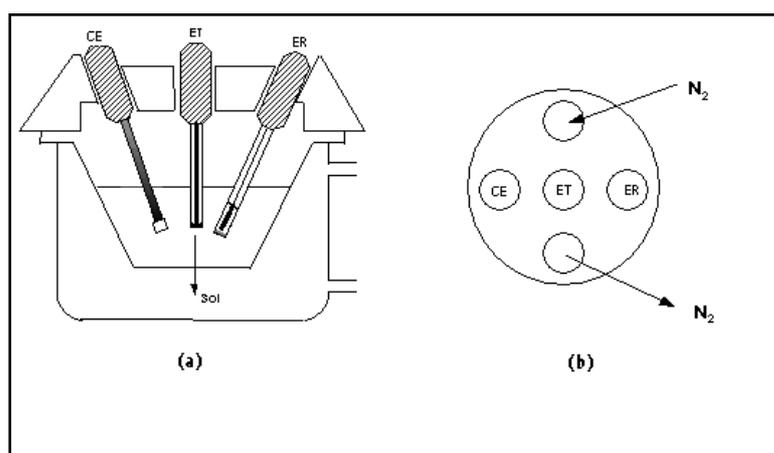


FIGURA 2.2: Representação da célula eletroquímica utilizada na síntese e na análise dos filmes. (a) visão lateral; e (b) visão superior da tampa.

Para as medidas simultâneas com a microbalança de cristal de quartzo do polipirrol e do compósito PPy/Ni, foi utilizada uma célula de vidro

Pyrex[®], com um encaixe feito com teflon[®] na parte inferior que é o suporte para o eletrodo de trabalho. A célula eletroquímica utilizada nas medidas eletrogravimétricas está representada na Figura 2.3.



FIGURA 2.3: Célula eletroquímica utilizada para as medidas com a MECQ. (A) eletrodo de trabalho, (B) contra eletrodo, (C) eletrodo de referência.

2.3 Eletrodos

2.3.1 Eletrodo de trabalho

Como eletrodo de trabalho foram utilizadas placas de platina com área geométrica de $0,532 \text{ cm}^2$, as quais foram medidas com um paquímetro e rotuladas.

A cada placa foi soldado, utilizando solda ponto, um fio de platina com uma curvatura em sua extremidade através do qual conectava o eletrodo ao corpo do mesmo. Este último consistia de um fio de platina com um anel em sua extremidade para ser conectado à placa; à outra extremidade foi soldado a um fio de cobre, para contato elétrico, conforme ilustrado na Figura 2.4.

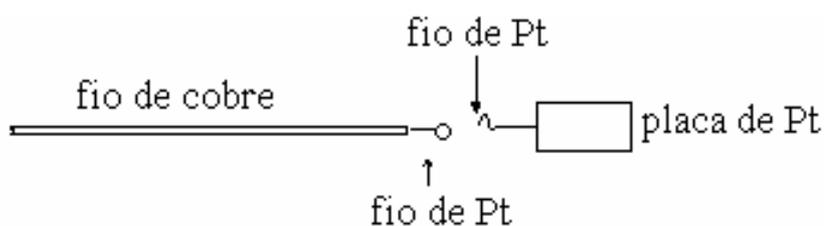
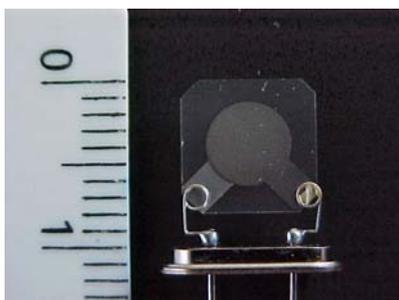


FIGURA 2.4: Representação do eletrodo de trabalho

Previamente a cada medida, conectava-se o fio de platina juntamente com a placa ao corpo do eletrodo. Apenas a placa de platina era colocada em contato com a solução eletrolítica para não haver alteração na área do eletrodo.

Antes de cada síntese, o eletrodo de platina era submetido à chama redutora do bico de Bunsen e, posteriormente, enxaguado exaustivamente com água e mantido por 5 minutos em solução sulfonítrica (ácido nítrico/ácido sulfúrico – 50% v/v). Decorrido este tempo, enxaguava-se novamente o eletrodo com bastante água.

Para o estudo do polipirrol e do compósito PPy/Ni realizado na microbalança de cristal de quartzo, utilizou-se um cristal de quartzo (área = 0,2 cm²) com frequência fundamental de 9 MHz (SEIKO), contendo um filme de platina depositado em ambos os lados. A limpeza da superfície deste eletrodo era feita, quando necessária, com solução sulfonítrica e lavando com água deionizada. A Figura 2.5 mostra uma foto do cristal de quartzo usado como eletrodo de trabalho.

FIGURA 2.5: Eletrodo de cristal de quartzo recoberto com um filme fino de platina com área de 0,2 cm², corte do tipo AT e frequência de ressonância de 9 MHz.

2.3.2 Contra Eletrodo

Foram utilizadas duas placas de platina, para cada célula eletroquímica, como contra eletrodo arranjadas nas células cada qual ao lado de uma face do eletrodo de trabalho, com o intuito de manter homogêneas as linhas de campo entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo.

O contra eletrodo utilizado nas medidas de microbalança de cristal de quartzo era constituído de uma placa de platina.

2.3.3 Eletrodo de Referência (ER)

Como eletrodo de referência, foi utilizado para todas as medidas um Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) construído em nosso laboratório e testado periodicamente para verificar o potencial, Figura 2.6.

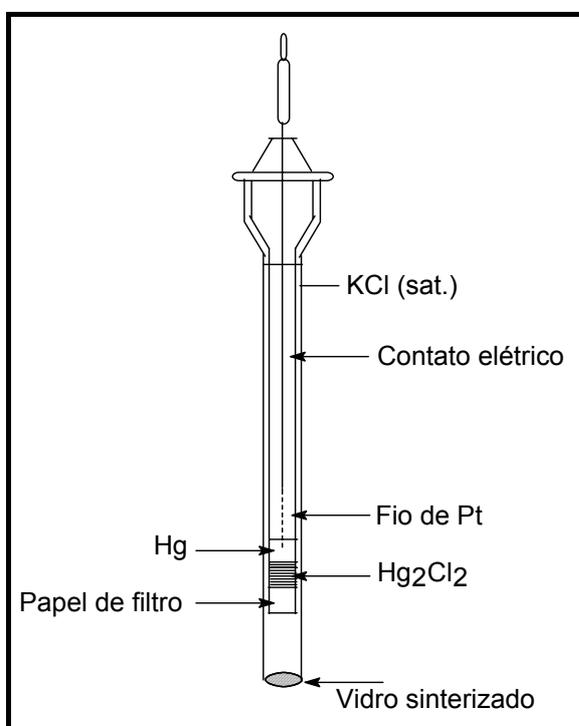


FIGURA 2.6: Representação esquemática do Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS), eletrodo de referência utilizado.

2.4 Metodologias experimentais

2.4.1 Estudo eletroquímico dos substratos de platina na solução eletrolítica

Foram realizados estudos do substrato de platina por voltametria cíclica em meio aquoso de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e em meio aquoso de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com NiSO_4 e CoSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência de monômero. As voltametrias cíclicas foram medidas a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} em um intervalo de potenciais de $-1,2 \text{ V}$ a $2,0 \text{ V}$. Antes da caracterização, os substratos de platina foram submetidos a queima no Bico de Bunsen e imergidos em solução sulfonítrica.

Após a caracterização das placas de platina as mesmas foram usadas como substrato para os filmes do polipirrol e dos compósitos PPy/Ni e PPy/Co.

2.4.2 Síntese e caracterização dos filmes de polipirrol, polipirrol/Ni e polipirrol/Co

Os filmes de polipirrol, PPy/Ni e PPy/Co foram sintetizados sobre os substratos de platina em potencial constante até as densidades de carga de crescimento estabelecidas, em uma solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo o monômero, pirrol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NiSO_4 $0,01$ ou $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou CoSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. A síntese dos filmes de polipirrol puro diferenciava-se pela ausência dos íons níquel ou cobalto na solução de polimerização.

Após a síntese os filmes eram enxaguados com água para que fossem retirados os oligômeros solúveis. Em seguida, os mesmos eram acondicionados em um béquer o qual continha a solução eletrolítica sem o monômero e deixados por 20 minutos. Decorridos os 20 minutos transferia-se o eletrodo com o filme para a célula de análise onde seria caracterizado por

voltametria cíclica em um intervalo de potenciais de varredura de $-1,2$ a $0,6$ V para os filmes compósitos PPy/Ni, já os filmes compósitos PPy/Co foram caracterizados em quatro intervalos de potenciais: $-1,2$ a $0,6$ V, $-1,0$ a $0,4$ V, $-1,1$ a $0,4$ V e $-1,4$ a $0,6$ V, utilizando uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

As soluções tanto na síntese quanto na caracterização foram desoxigenadas através do borbulhamento de nitrogênio por 20 minutos; o monômero só era acrescentado à solução de síntese nos últimos 2 minutos de borbulhamento devido à volatilidade do pirrol. A caracterização era realizada numa solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os experimentos foram realizados por planejamento fatorial 2^3 nas seguintes condições de síntese apresentadas nas Tabelas 2.1 A e B.

TABELA 2.1 A: Variáveis de síntese dos filmes de polipirrol e PPy/Ni seus valores e respectivos níveis estudados no planejamento fatorial 2^3 .

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Potencial de síntese, E_s (mV)	750	900
Carga de crescimento, Q (mC cm^{-2})	400	800
Concentração de níquel, $[\text{Ni}^{2+}]$ (mol L^{-1})	0,01	0,1

TABELA 2.1 B: Variáveis de síntese dos filmes de PPy/Co, seus valores e respectivos níveis estudados no planejamento fatorial 2^3 .

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Potencial de síntese, E_s (mV)	750	900
Carga de crescimento, Q (mC cm^{-2})	400	800
Temperatura de síntese, θ ($^{\circ}\text{C}$)	5	25

2.4.3 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica dos filmes do compósito PPy/Ni foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS DSM 940, com um feixe de elétrons de 10 kV. Os filmes foram preparados segundo procedimentos descritos anteriormente e fixados no porta-amostra com cola de prata condutora,

para o contato entre o substrato e o porta amostra. Como procedimento final, foi depositada uma fina camada de ouro por 30 segundos através de um “sputter-coater”. As micrografias dos filmes foram feitas sob diferentes aumentos.

2.4.4 Medidas Eletrogravimétricas

Os filmes de polipirrol e PPy/Ni foram sintetizados sobre um eletrodo de cristal de quartzo/platina com frequência ressonante de 9 MHz, a potencial constante (750 mV versus ECS) por 50 s, em uma solução aquosa de LiClO_4 0,1 mol L^{-1} contendo o monômero, pirrol 0,1 mol L^{-1} e NiSO_4 0,01 mol L^{-1} . A síntese dos filmes de polipirrol puro diferenciava-se pela ausência dos íons níquel na solução de polimerização. A espessura dos filmes de polipirrol e PPy/Ni foi pequena comparada à espessura do cristal de quartzo, para medidas de MECQ a fim de permitir os efeitos viscoelásticos. O fator de proporcionalidade usado para o cálculo da massa da frequência foi de 1,25 ng/Hz.

Após a síntese dos filmes, os mesmos eram enxaguados com água para que fossem retirados os oligômeros solúveis. Em seguida, eram colocados novamente na célula, em contato com solução eletrolítica (LiClO_4 0,1 mol L^{-1}), onde seriam realizadas as medidas de voltametria cíclica e de variação de massa em um intervalo de potenciais de -0,9 V a 0,4 V para os filmes de polipirrol e PPy/Ni utilizando uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

As soluções, tanto na síntese quanto na caracterização, foram desoxigenadas através do borbulhamento de nitrogênio por 10 minutos. A caracterização era realizada numa solução aquosa de LiClO_4 0,1 mol L^{-1} .

2.5 Equipamentos

Para a síntese eletroquímica e medidas voltamétricas do polipirrol e dos compósitos, foi utilizado um potenciostato/galvanostato EG&G PARC Modelo 283 acoplado a um sistema informatizado de aquisição de dados com software M270.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS DSM 940A, com um feixe de elétrons de 10KV e diferentes ampliações.

As medidas de variação de massa associadas às medidas de voltametrias cíclicas foram realizadas utilizando uma microbalança de cristal de quartzo SEIKO EG&G MODELO QCA917 acoplada ao potenciostato/galvanostato da EG&G PARC modelo 273. Este sistema foi gerenciado pelo software M270 da EG&G PARC.

CAPÍTULO 3

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para o PPy e para o compósito PPy/Ni. Inicialmente discutiremos a caracterização do substrato de platina na solução eletrolítica; em seguida será discutido como algumas variáveis de síntese, avaliadas separadamente, influenciam as propriedades eletroquímicas e morfológicas dos filmes de PPy e PPy/Ni. Discutiremos ainda o uso das técnicas quimiométricas no estudo do compósito. Por fim analisaremos a influência das partículas de níquel intercaladas no polímero no processo de compensação de carga do polipirrol.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES: MODIFICAÇÃO DE FILMES DE POLIPIRROL POR PARTÍCULAS DE NÍQUEL

3.1 Estudo preliminar do comportamento do substrato de platina

O caminho para o estudo da geração eletroquímica dos filmes de polipirrol ou qualquer outro polímero condutor deve ser iniciado pelo estudo da variação do potencial elétrico em que os diferentes processos faradáicos ocorrem. Para este propósito é conveniente conhecer a janela de potencial do eletrodo de trabalho no eletrólito de suporte, ou seja, a voltametria cíclica deste eletrodo na solução branco (na ausência do monômero).

A Figura 3.1 mostra um voltamograma cíclico de um eletrodo de platina na solução do eletrólito suporte puro (solução branco), ou seja, na ausência de monômero e de íons níquel. Este voltamograma representa um perfil típico do eletrodo de platina em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o qual foi utilizado neste trabalho como substrato para a eletropolimerização dos filmes de polipirrol e

dos compósitos PPy/Ni e PPy/Co. No voltamograma da Figura 3.1, observa-se ombros ou máximos de corrente relativos ao substrato de platina. No entanto, quando o pirrol está presente, o processo de polimerização leva à formação do polímero sobre toda a superfície do eletrodo. Desta forma, a natureza do eletrodo muda e uma nova interface aparece produzindo novas reações, oxidação e redução do polímero.

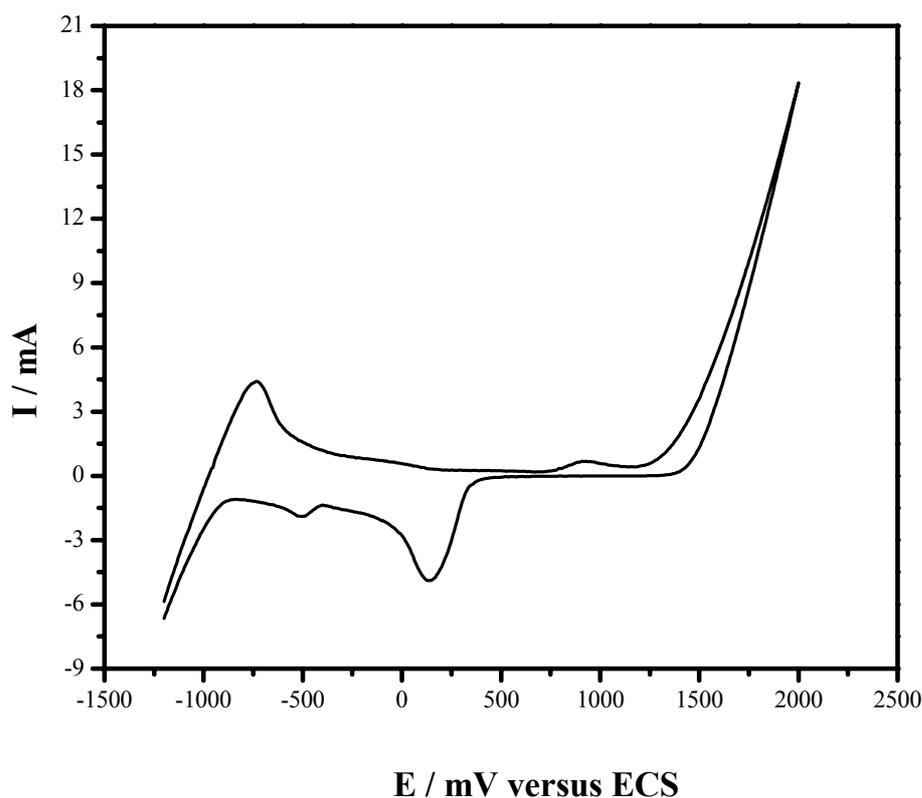


FIGURA 3.1: Voltamograma cíclico de um eletrodo de platina em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O critério de limpeza utilizado para estes eletrodos foi a queima em chama do bico de Bunsen e posterior imersão dos mesmos em solução sulfonítrica, como já descrito no capítulo anterior. As demais placas de platina foram também caracterizadas por voltametria cíclica e todas apresentaram o mesmo comportamento observado na Figura 3.1.

3.2 Caracterização voltamétrica do substrato de platina em presença de íons níquel e dos filmes de polipirrol e polipirrol/níquel

3.2.1 Estudo do comportamento do substrato de platina em presença de íons níquel

Com o objetivo de estudar os potenciais onde a oxidação e redução do níquel ocorrem sobre o substrato de platina foi efetuado uma varredura do mesmo no intervalo de $-1,2$ a $2,0$ V. A Figura 3.2 mostra os voltamogramas cíclicos na ausência e na presença de íons níquel em solução.

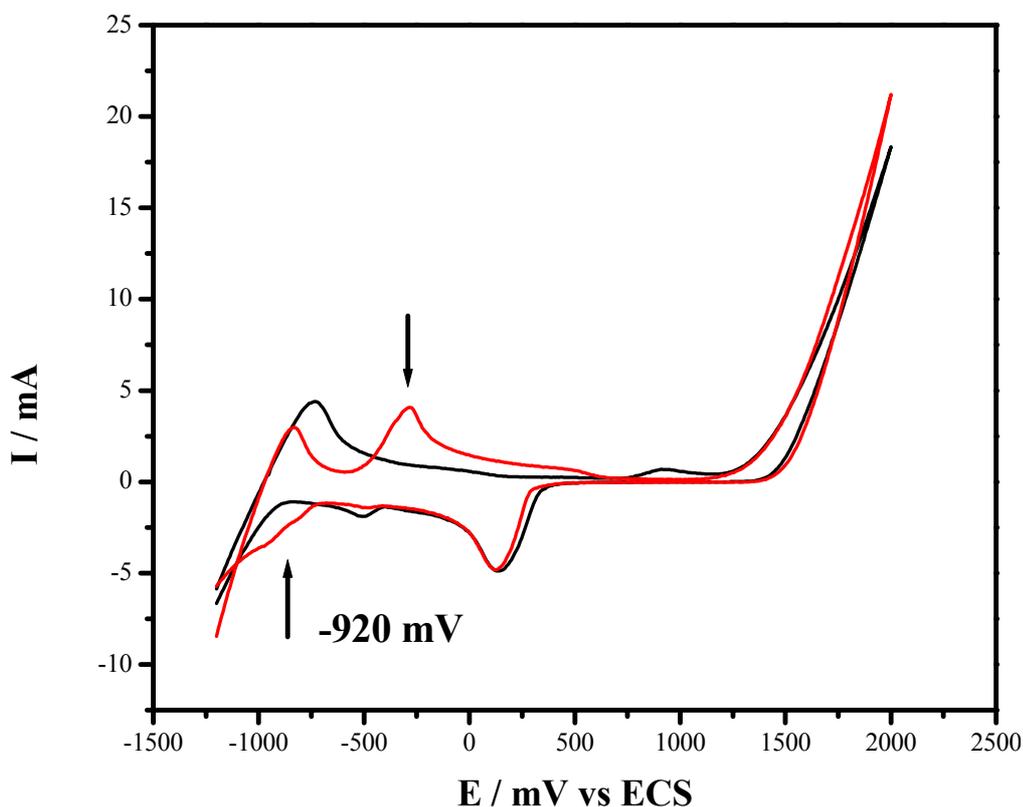


FIGURA 3.2: Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de platina em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (—) e em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NiSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (—) $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Observando a Figura 3.2, nota-se o aparecimento no voltamograma da platina em presença de íons níquel um pico anódico e um ombro na varredura catódica. Como essas observações não são feitas no branco da platina o ombro

observado em aproximadamente -920 mV deve corresponder à redução dos íons níquel e o pico em aproximadamente -300 mV corresponde à oxidação do níquel.

Estudo semelhante foi realizado para o filme polimérico formado em presença de íons níquel (II), assim como no polímero puro, o que será discutido no próximo item.

3.3 Estudo do comportamento voltamétrico do polipirrol e do compósito polipirrol/níquel

As condições de preparação e o modo como as variáveis interagem afetam de forma significativa as propriedades finais dos polímeros condutores. Portanto, neste trabalho estudou-se através de um planejamento fatorial 2^3 , o potencial de síntese (E_s), a carga de crescimento (Q_s) e a concentração de níquel (Ni^{2+}). Desta maneira é possível estudar como a interação dessas variáveis influencia as propriedades dos filmes de polipirrol modificados com partículas de níquel, o que será discutido detalhadamente no item 3.4. Dentre o total dos oito experimentos do planejamento fatorial 2^3 , ou seja, das várias condições de síntese estudadas, a que proporcionou um melhor resultado em termos de maior carga para o processo de redução dos íons níquel foi à condição de síntese dos filmes mostrados na figura 3.3. A Figura 3.3 mostra os voltamogramas do polipirrol (A) e do compósito PPy/Ni (B).

Os voltamogramas cíclicos exibidos na Figura 3.3 correspondem aos filmes do polímero puro e do compósito PPy/Ni crescido a um potencial de 750 mV até uma densidade de carga de crescimento de 800 mC cm⁻², sendo que a única diferença entre os mesmos foi a presença de $NiSO_4$ $0,01$ mol L⁻¹ na solução de síntese do compósito.

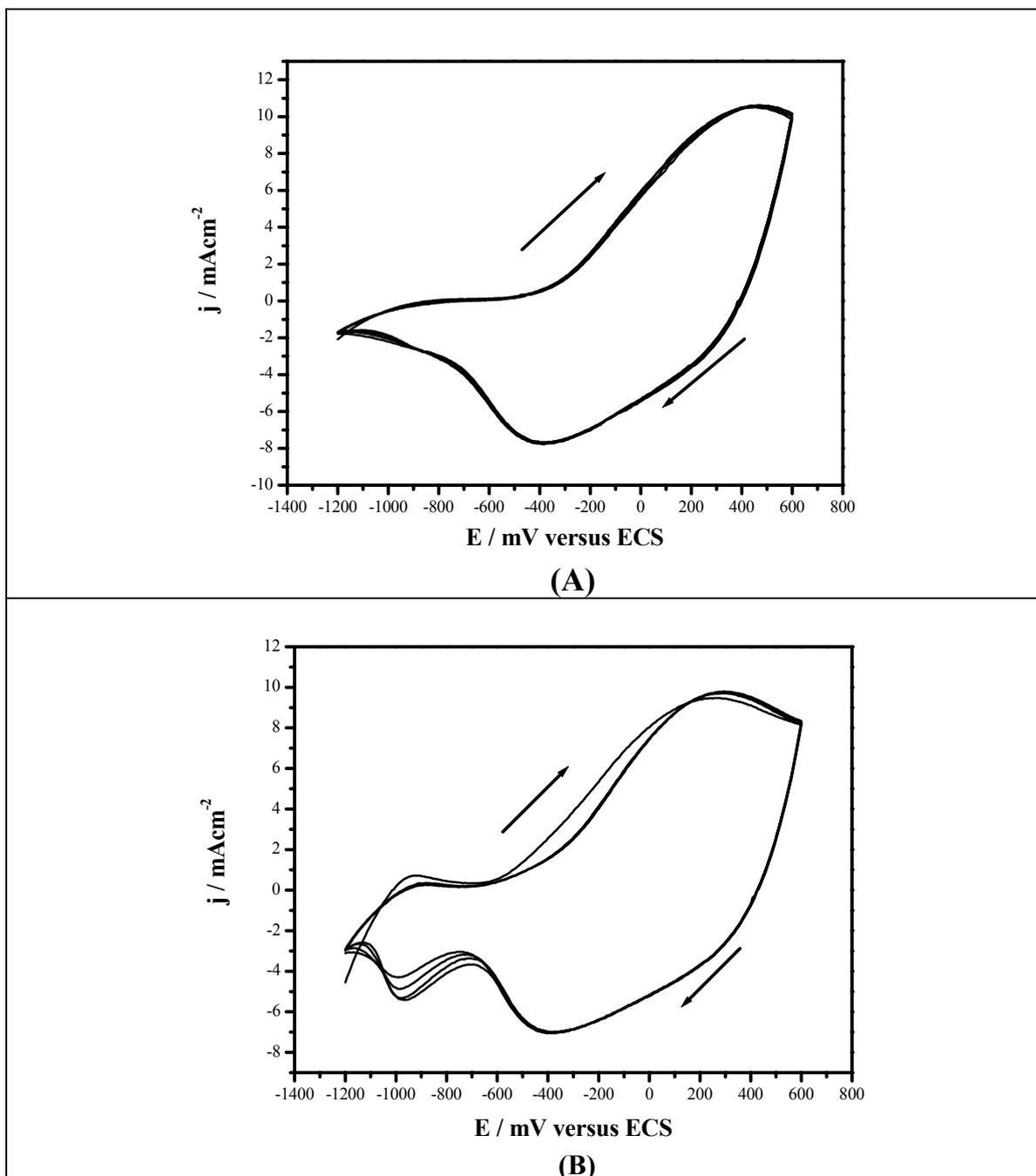


FIGURA 3.3: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para o polipirrol (A) e PPy/Ni (B), NiSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $E_s = 750 \text{ mV}$, $Q = 800 \text{ mC cm}^{-2}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os primeiros ciclos voltamétricos destes polímeros estão ilustrados na Figura 3.4 com o intuito de confrontar as diferenças no comportamento voltamétrico entre o polipirrol puro e o composto.

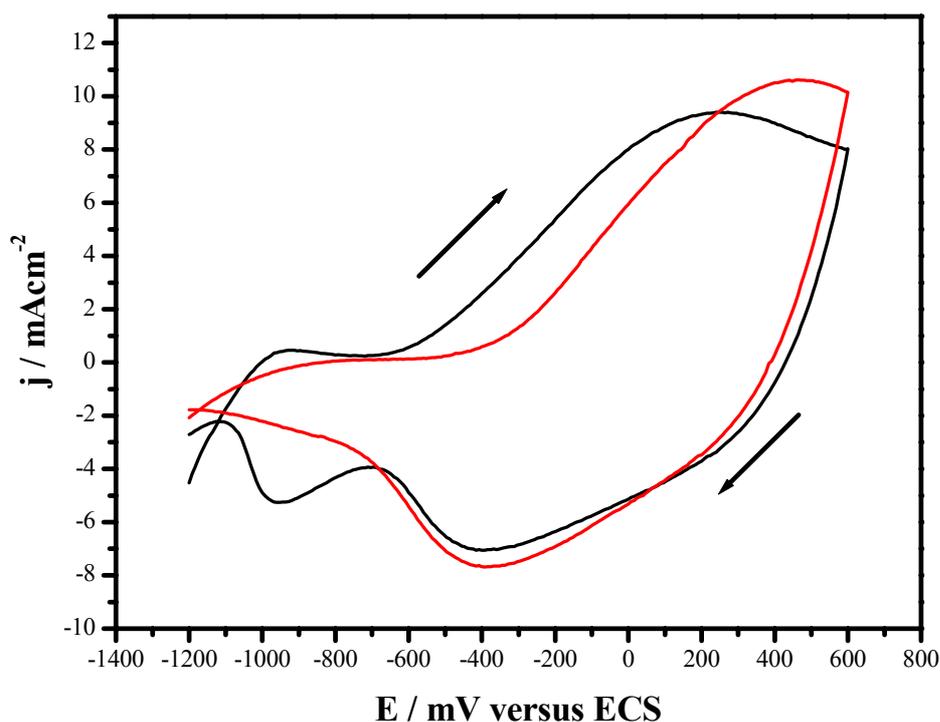


FIGURA 3.4: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para: o primeiros ciclos dos processos do polipirrol (—) e PPy/Ni (—), NiSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $E_s = 750 \text{ mV}$, e $Q = 800 \text{ mC cm}^{-2}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os voltamogramas da Figura 3.4 mostram algumas diferenças relevantes. Um novo pico, em -976 mV , surge na varredura catódica o qual foi atribuído à redução dos íons Ni^{2+} . Além disso, a incorporação das partículas metálicas dentro da matriz do polipirrol modifica o processo anódico associado com o polímero, o pico de oxidação do polipirrol desloca-se para valores mais negativos, não sendo observado nenhuma alteração no processo catódico do mesmo. Também deve ser apontado o surgimento de um ombro anódico que aparece antes do pico de oxidação do polipirrol, entre -1100 mV e -950 mV , para o filme sintetizado em presença de íons níquel.

Alguns trabalhos encontrados na literatura observaram o contrário do exposto por nós sobre o processo redox do polímero. Abrantes e Correia¹ estudando a incorporação de partículas Ni-P por deposição *electroless* em filmes de poli(3-metiltofeno) compararam o comportamento redox destes eletrodos modificados para diferentes quantidades de níquel. Os autores verificaram que, com o aumento de níquel no filme, o potencial do pico de oxidação do polímero

alterava-se para valores mais anódicos. Estes resultados sugeriram que o fluxo de íons Ni^{2+} na rede polimérica retarda a oxidação do poli(3-metiltiofeno). Em outro artigo, Abrantes e Correia² também verificaram uma alteração positiva no pico de oxidação do polímero quando estudaram a deposição *electroless* de Ni-P dentro do filme de polipirrol. Cascalheira *et al.*⁴⁰ estudando a eletrodeposição de polipirrol sobre substratos de cobre observaram comportamento redox similar ao exibido para polipirrol polimerizado nas mesmas condições sobre metais nobres. Os filmes apresentaram um deslocamento dos picos de potenciais anódicos e catódicos para valores mais negativos. O mesmo tipo de efeito foi observado por nós para o compósito PPy/Ni durante o processo anódico relacionado ao polipirrol. Já um deslocamento no pico catódico do polímero, não foi observado. No filme compósito que sintetizamos, Figura 3.4, o deslocamento do pico de oxidação do polipirrol para potenciais mais negativos resulta em uma maior reversibilidade do polímero frente à presença do metal. O ombro anódico observado no voltamograma do compósito PPy/Ni, em aproximadamente -968 mV foi associado a presença do níquel, uma vez que este processo não está presente no voltamograma do polipirrol puro. Também observou-se que, na primeira varredura, este ombro apresenta uma onda anódica mais saliente e com pico localizado em potenciais mais negativos comparado com os ciclos posteriores. O deslocamento do potencial e a observação de uma onda menos pronunciada podem ser resultado de uma estabilização do níquel na matriz polimérica, Figura 3.3 (B).

O surgimento do pico catódico, em -976 mV, como já mencionado, foi atribuído a redução do níquel. Mas de que forma estes íons níquel estão ligados na matriz do polímero?

O níquel mostra uma variação de estados de oxidação de (-I) até (+IV), mas seu comportamento químico é essencialmente o do estado (+II). Os íons Ni^{2+} são estáveis em solução e em compostos simples e formam muitos complexos. Os estados de oxidação mais elevados são instáveis (J. D. Lee,⁶²).

Logo, os íons Ni^{2+} , possivelmente, estão ligados na rede polimérica do polipirrol através da oxidação de radicais formados com simultânea redução dos íons Ni^{2+} a Ni^0 dando origem ao pico catódico em -976 mV.

O potencial de deposição do níquel sobre o substrato de platina foi de aproximadamente -920 mV. Neste ponto é importante ressaltar que o processo de redução do níquel ocorre quase 60 mV mais negativo na matriz de polipirrol do que a deposição do mesmo sobre o substrato de platina. Desta forma, esta é uma evidência da forte interação entre o polímero e as partículas de níquel, sugerindo a formação de um complexo do polipirrol com o níquel.

Com respeito à natureza da interação polímero/metal, diferentes propostas têm sido apresentadas na literatura. Watanabe et al.³⁷ sugeriram a formação de um complexo do polipirrol com o Cu^{2+} e discutiram o efeito do pH sobre a interação do mesmo. Neste estudo, o pH da solução de deposição era $1,4$. Os autores relataram que nesta condição o nitrogênio do pirrol era protonado evitando qualquer possibilidade de interagir com o metal. No entanto, a interação ocorria pela ligação dos cátions, Cu^{+2} , nos átomos de oxigênio do surfactante (SOS_3^-), ânion dopante preso no filme. Em outro trabalho Watanabe et al.³⁶ propuseram uma interação entre o cobalto e o nitrogênio do grupo amina do polipirrol, neste caso o pH da solução era $5,7$, e neste pH o nitrogênio do polímero não é protonado, permitindo a interação com o cobalto. Hernandez et al.³⁵ propuseram a interação entre a prata e poli(o-aminofenol). Os autores observaram que a pH 5 formava-se um complexo da prata com o polímero através do grupo amina do mesmo. Zalewska et al.⁴ também sugeriram que durante a formação do polipirrol sobre a superfície do eletrodo de níquel um complexo composto de Ni^{2+} - PPy é formado e este composto faz parte do filme. Os autores relataram que os complexos de Ni-PPy são formados dentro do filme polimérico durante seu crescimento.

Considerando as características observadas no perfil voltamétrico do compósito obtido por nós, sugerimos uma interação entre o polímero e o

níquel incorporado, como a formação de um complexo do polipirrol com o níquel. Entretanto, o tipo de interação entre o metal e a matriz polimérica é que ainda não está claro.

No próximo item serão discutido as características morfológicas tanto do polipirrol como do compósito, cuja caracterização foi realizada por microscopia eletrônica de varredura.

3.4 Análise da morfologia dos filmes de polipirrol e polipirrol/níquel

Os filmes de polipirrol e PPy/Ni foram caracterizados morfológicamente, pelo uso de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 3.5 estão apresentadas as micrografias obtidas para o pirrol eletrodepositado sobre um substrato de platina, com ampliações de 500 e 1000 vezes. O filme de polipirrol analisado apresentou morfologia nodular. Este resultado está de acordo com trabalhos relatados na literatura sobre as características morfológicas dos filmes de polipirrol eletropolimerizados.

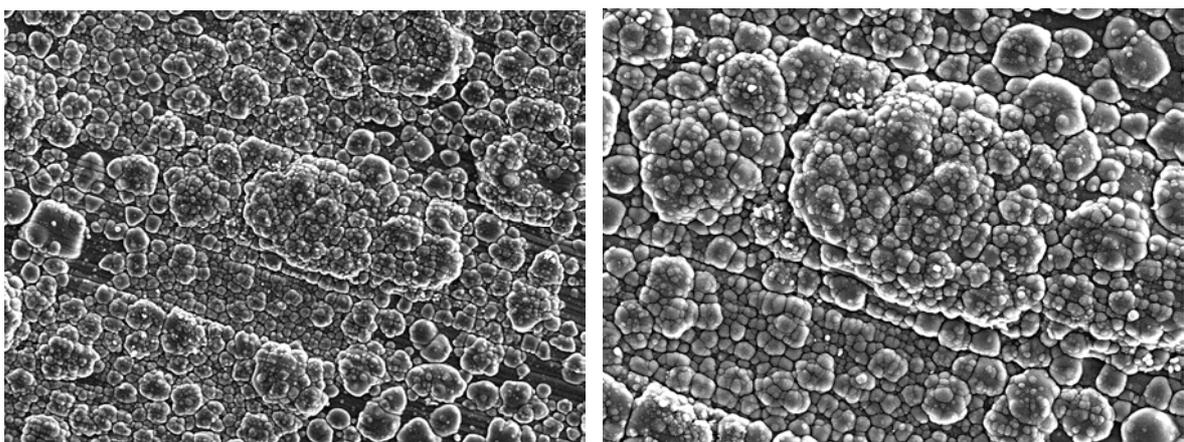


FIGURA 3.5: Micrografias para um mesmo filme de polipirrol visto sob diferentes aumentos: (A) 500x e (B) 1000x. $E_s = 750$ mV, $Q = 800$ mC cm⁻², $\theta = 25$ °C.

Lemon e Haigh⁶³ estudaram a morfologia de filmes de polipirrol depositados eletroquimicamente em meio aquoso. Os filmes mostraram morfologia nodular semelhante a pequenas esferas. Os autores sugeriram que a formação de nódulos observada em filmes de polipirrol eletropolimerizados é um resultado da produção de oxigênio gasoso na superfície do eletrodo de trabalho durante a deposição eletroquímica. Ko *et al.*⁶⁴ também estudaram a morfologia de filmes de polipirrol preparados eletroquimicamente em soluções aquosas e encontraram morfologias distintas das obtidas para filmes preparados em meio não aquoso (acetonitrila). Os autores observaram pelas micrografias, que filmes preparados em meio aquoso têm poros maiores do que aqueles preparados em acetonitrila e morfologia nodular em ambos os solventes.

Enquanto a morfologia de polipirrol mostrou-se nodular e porosa, para o filme do compósito PPy/Ni depositado eletroquimicamente foi identificada uma morfologia bem ordenada e mais compacta e com nódulos menores, como pode ser observado na Figura 3.6.

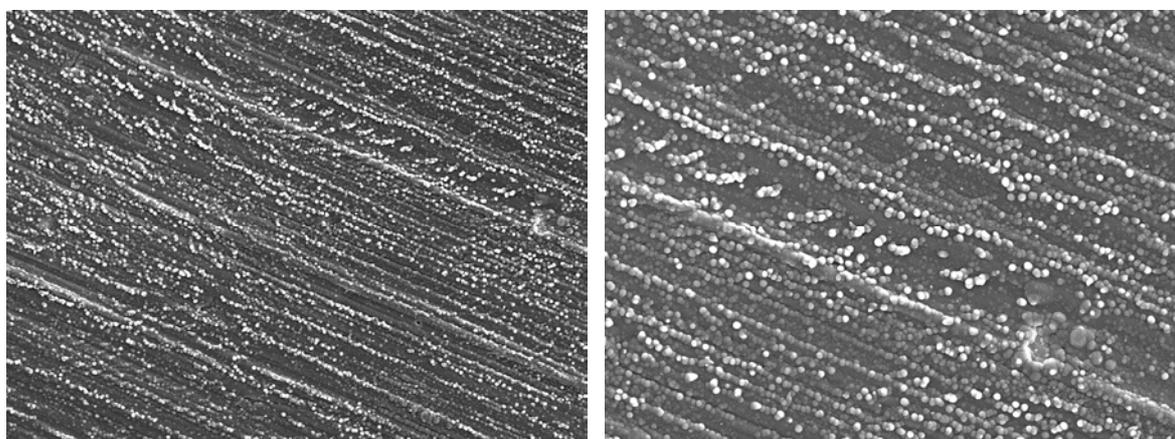


FIGURA 3.6: Micrografias para um mesmo filme de PPy/ $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ visto sob diferentes aumentos: (A) 500x e (B) 1000x. $E_s = 750 \text{ mV}$, $Q = 800 \text{ mC cm}^{-2}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Liu e Hwang^{65, 66}, estudaram as morfologias de filmes de polipirrol e polipirrol modificado com partículas de cobre sob atmosfera de oxigênio. Os autores observaram para os filmes de polipirrol uma morfologia mais porosa e para os filmes de polipirrol modificados com cobre uma estrutura mais

compacta. Segundo os autores, a estrutura mais compacta do compósito contribuiu para a estabilidade relativa do eletrodo modificado de PPy/Cu do ponto de vista de decrescer a permeabilidade de oxigênio no filme. No entanto, uma morfologia mais porosa com área específica da superfície muito grande é susceptível ao ataque de gases, resultando em fácil degradação. Zalewska *et al.*⁴ compararam as morfologias de filmes de polipirrol eletrodepositados sobre eletrodos de platina e níquel. As micrografias mostraram morfologia porosa para o filme depositado sobre o eletrodo de platina. Sobre o eletrodo de níquel a morfologia do filme de polipirrol encontrada foi compacta.

Variações nos parâmetros de síntese usados durante a preparação de filmes poliméricos, tais como densidade de carga de crescimento pode afetar grandemente a morfologia do polímero resultante. Na Figura 3.7 estão apresentadas as micrografias obtidas para o compósito PPy/Ni eletropolimerizado sobre um substrato de platina em condições de síntese diferentes das usadas na preparação do filme da Figura 3.7, com ampliações de 500 e 1000 vezes.

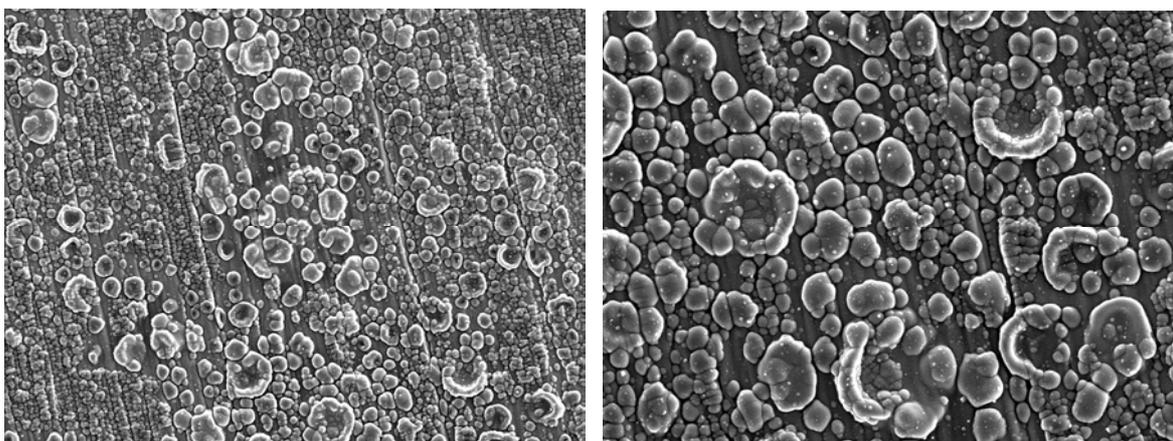


FIGURA 3.7: Micrografias para um mesmo filme de PPy/ $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ visto sob diferentes aumentos: (A) 500x e (B) 1000x. $E_s = 750 \text{ mV}$, $Q = 400 \text{ mC cm}^{-2}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

As micrografias do compósito mostradas na Figura 3.7 apresentam aparências distintas ao microscópio eletrônico de varredura comparado ao polímero puro e ao compósito apresentado na Figura 3.6. Observa-se nas

micrografias do compósito crescido com metade da carga que além de uma morfologia dendrítica com nódulos, nota-se ainda o aparecimento de uma estrutura do tipo “meia lua” distribuídas pela superfície.

Micrografias similares foram obtidas por Bello e Pereira⁵. Os autores eletropolimerizaram filmes de polipirrol modificados com partículas de cobalto, em condições idênticas às usadas na síntese do compósito PPy/Ni (Figura 3.7) e compararam com filmes de polipirrol puro. As características morfológicas observadas para os filmes foram estruturas do tipo “meia lua” para o compósito e uma estrutura nodular para os filmes de polipirrol puro.

3.5 Estudo eletroquímico das variáveis de preparação para o compósito polipirrol/níquel

Serão discutidas nesta parte as condições de síntese estudadas, comparando-as à condição de preparação a qual proporcionou comportamento voltamétrico bem definido já apresentado na Figura 3.3 (B) na página 41. Esta condição de síntese já foi discutida no item anterior e será abordada agora somente como uma referência para a análise da influência das condições de preparação sobre o compósito ao variar um parâmetro de síntese.

3.5.1 Potencial de síntese do compósito

O polipirrol pode ser depositado por vários métodos. Um deles é o método potenciostático, no qual aplica-se um potencial fixo ao eletrodo de trabalho. Em qualquer caso, as condições elétricas aplicadas introduzem efeitos sobre as propriedades dos filmes eletrogerados. Neste item, abordaremos o estudo da eletropolimerização do compósito PPy/Ni a dois potenciais de síntese distintos, com valores de 750 mV e 900 mV. A Figura 3.8 mostra o comportamento voltamétrico do compósito sintetizado a 750 mV (já apresentado na Figura 3.3 (B)) e o voltamograma do compósito sintetizado a 900 mV.

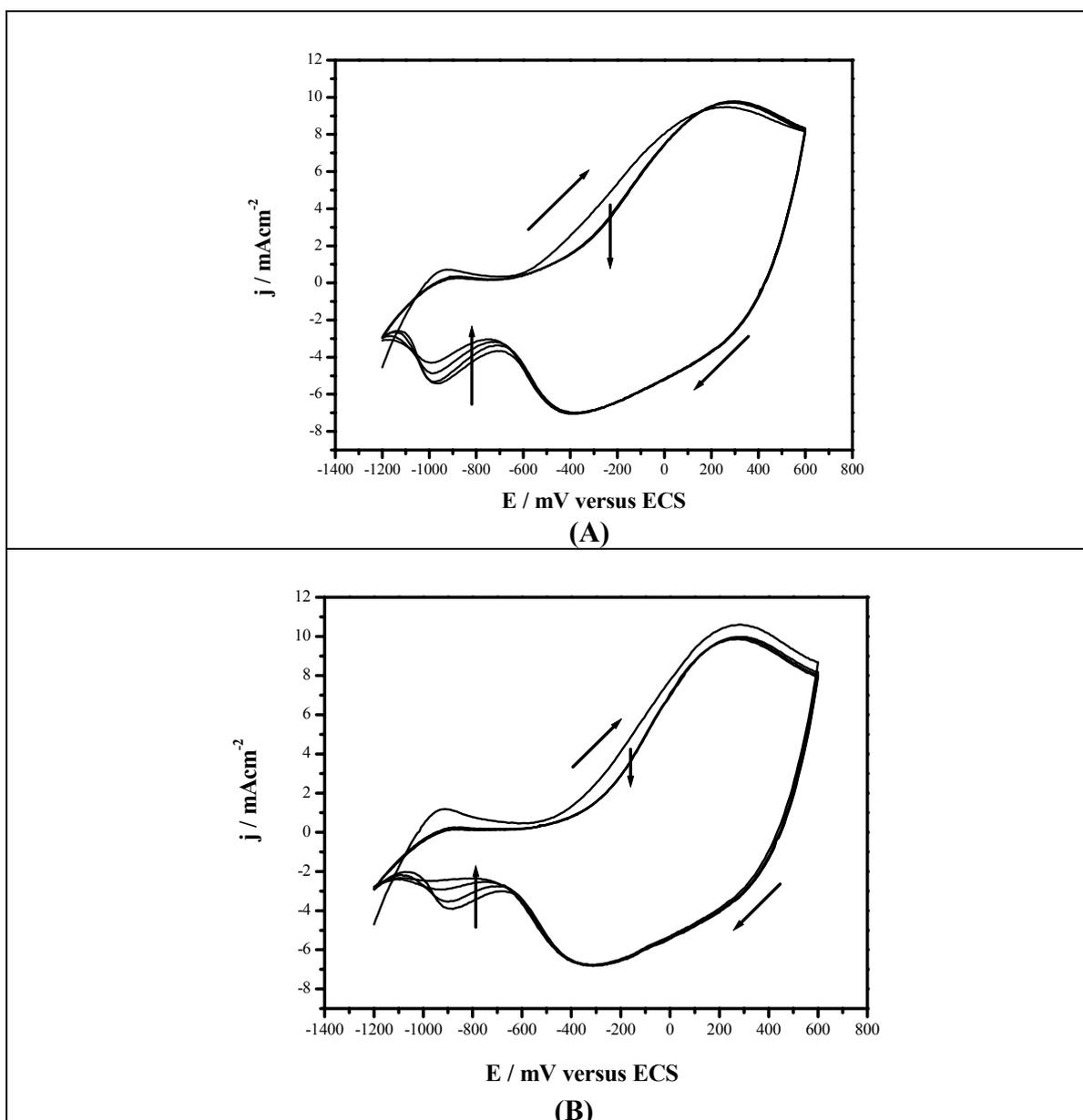


FIGURA 3.8: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os compostos PPY/Ni sintetizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NiSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em dois potenciais de síntese distintos: (A) 750 mV (B) 900 mV . $Q = 800 \text{ mC cm}^{-2}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O pico catódico de redução do níquel para o composto sintetizado a 900 mV ocorre em potenciais mais positivos e sofre um leve deslocamento para potenciais mais negativos nos ciclos subsequentes. Observa-se também que houve uma diminuição maior no valor da corrente do pico catódico do níquel para o mesmo filme comparado com o composto sintetizado a 750 mV , isto é, ocorreu maior lixiviação das partículas metálicas incorporadas ao polímero, o

que pôde ser observado na diminuição da corrente relacionada ao processo catódico de redução do níquel nos três ciclos sucessivos.

Deve ser apontado também que o ombro anódico aparecendo antes do pico de oxidação do polipirrol é notoriamente mais saliente, para os filmes sintetizados a 900 mV.

Filmes poliméricos sintetizados a potenciais mais baixos exibem as condutividades mais altas, como relatado por Satoh *et al.*¹³ o qual mostrou que a condutividade de filmes de polipirrol preparados potenciostaticamente em soluções aquosas tem um máximo em 750 mV versus ECS. Este fato pode estar relacionado com uma morfologia mais ordenada com menos defeitos estruturais, e/ou comprimento da cadeia mais longa⁶⁷.

3.5.2 Densidade de carga de crescimento do compósito

Além do potencial de síntese, a densidade de carga de crescimento do compósito foi outra variável estudada neste trabalho. A espessura do filme polimérico é diretamente proporcional à carga de crescimento empregada na eletrodeposição, e o efeito que esta variável causa no comportamento voltamétrico dos filmes sintetizados pode ser claramente observado nos voltamogramas da Figura 3.9.

Ao comparar os filmes compósitos sintetizados nas mesmas condições de preparação, por exemplo, filmes crescidos a 750 mV em solução aquosa de LiClO_4 0,1 mol L⁻¹ contendo Ni^{2+} 0,01 mol L⁻¹, a carga 800 mC cm⁻² (Figura 3.9A) e 400 mC cm⁻² (Figura 3.9B), observa-se que para uma carga de síntese maior a corrente de pico do processo catódico do níquel diminui acentuadamente.

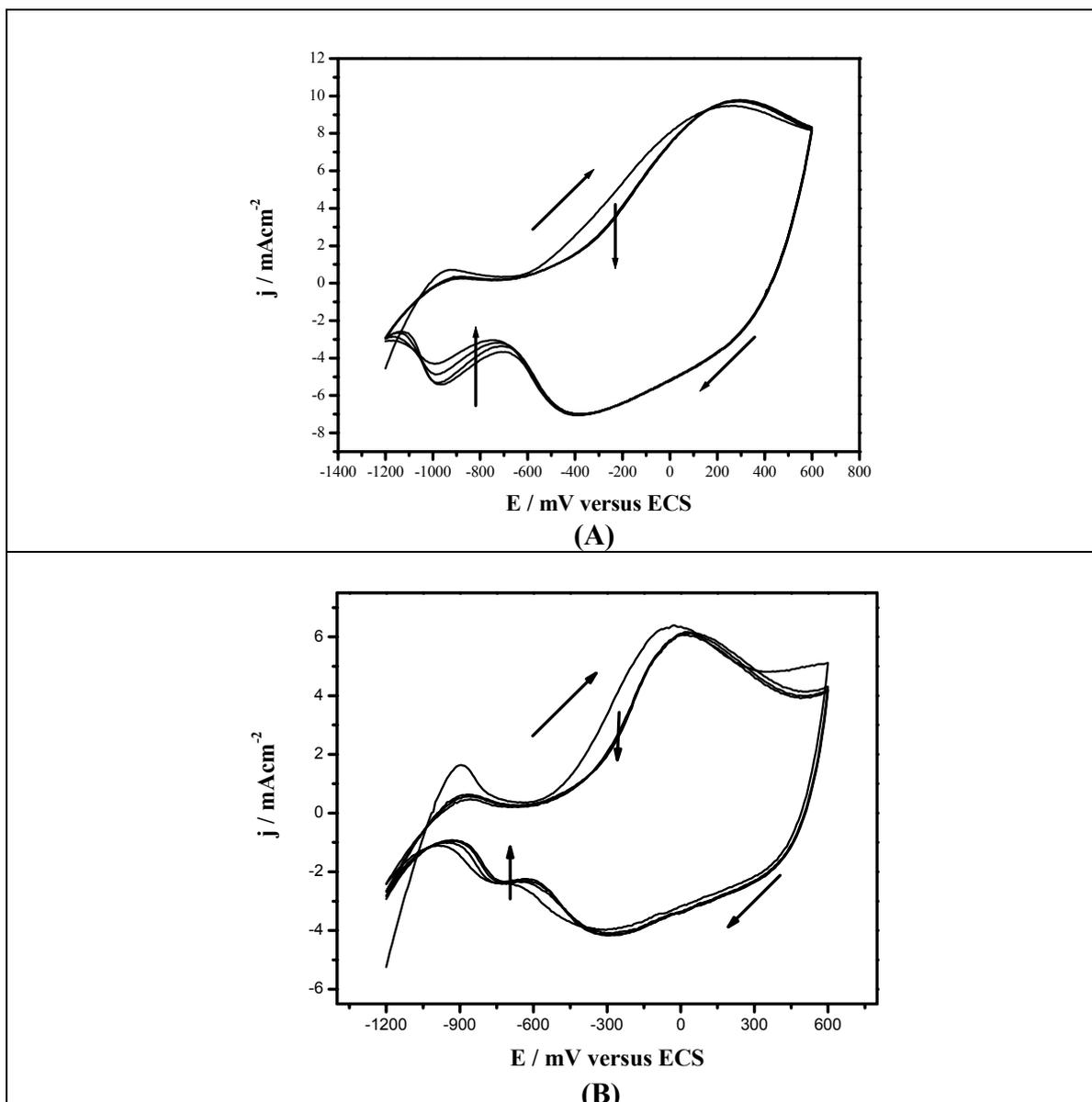


FIGURA 3.9: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os compósitos ppY/Ni sintetizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NiSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em duas densidades de carga de síntese distintas. (A) 800 mC cm^{-2} (B) 400 mC cm^{-2} . $E_s = 750 \text{ mV}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pode-se observar também através das figuras que a variável carga de crescimento influencia não somente a corrente de pico catódico do níquel, mas também todas as correntes dos processos relacionados ao polímero. Outra observação foi que os potenciais de pico de oxidação e de redução do polipirrol deslocam-se para potenciais mais negativos e mais positivos, respectivamente, para filmes sintetizados até a carga de crescimento de 400 mC cm^{-2} conferindo maior reversibilidade ao polímero. Entretanto, verificou-se que, com a

diminuição da densidade de carga de crescimento, o potencial de pico anódico do polipirrol sofre um deslocamento para valores mais negativos e a ciclagem do composto até potenciais de inversão de 600 mV começa a promover a degradação do filme, o que pode ser verificado na resposta de corrente, onde já se observa o início de um aumento na densidade de corrente seguido à oxidação do polímero.

3.5.3 Concentração de níquel na solução de síntese

Foram estudados dois valores de concentração do níquel nas soluções de síntese dos compostos $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O aumento na concentração de níquel na solução de polimerização do filme não conduziu a um aumento na incorporação do metal na matriz polimérica e este resultado não era esperado. Os voltamogramas dos compostos sintetizados com os dois valores de concentração de níquel na solução de síntese dos filmes estão ilustrados na Figura 3.10.

O voltamograma apresentado na Figura 3.10 (A), discutido em detalhes nos tópicos anteriores é exibido agora juntamente com um segundo voltamograma, Figura 3.10 (B) que foi sintetizado nas mesmas condições, exceto o valor da concentração do metal que em (B) foi aumentado em uma ordem de grandeza.

Não foi verificada alteração nos processos redox do polipirrol com o aumento na concentração de níquel, ao contrário do que foi observado por Abrantes e Correia¹. Estes autores relataram o deslocamento dos picos anódicos e catódicos do poli(3-metil-tiofeno) para potenciais mais positivos, com o aumento na quantidade de níquel na matriz do polímero.

No composto PPy/Ni que obtivemos, ao aumentar a quantidade do metal na solução de síntese, foi observado um deslocamento no pico catódico do processo de redução do níquel para potenciais mais positivos e não houve um

aumento na carga de pico catódico do metal. Observa-se que para uma menor concentração do íon, Figura 3.10 (A), existe uma carga de deposição maior do que para o filme formado em meio a uma maior concentração do sal de níquel.

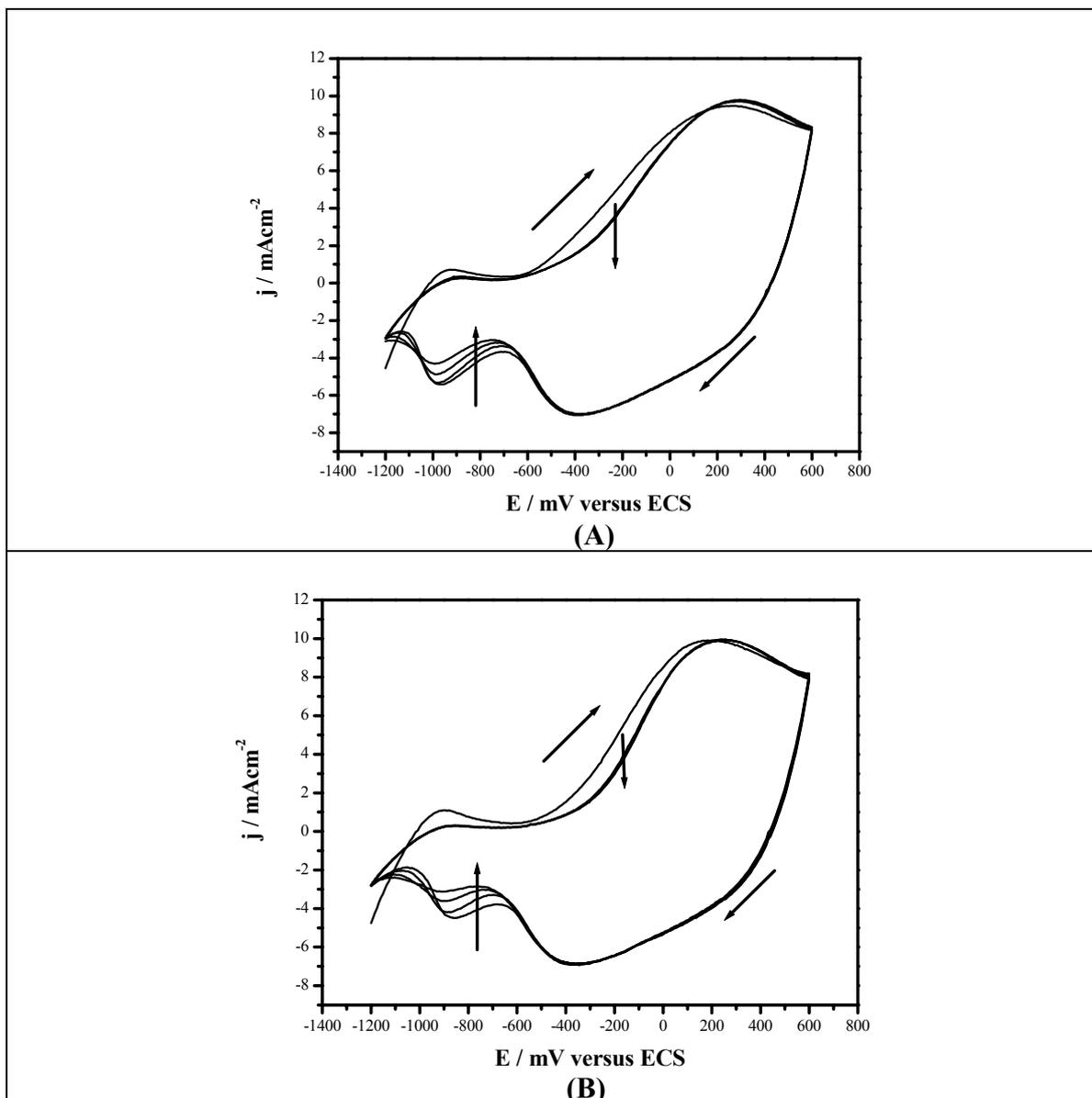


FIGURA 3.10: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os compósitos PPy/Ni sintetizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com duas concentrações de NiSO_4 distintas. (A) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (B) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. 800 mC cm^{-2} , $E_s = 750 \text{ mV}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Com esta discussão, finalizamos o estudo das variáveis de síntese do compósito PPy/Ni, que foram investigadas separadamente neste item. No

próximo item, algumas destas variáveis serão analisadas, mas não mais independentemente.

3.6 Planejamento fatorial estudado para o compósito polipirrol/níquel

Nesta parte serão discutidos os resultados obtidos com o planejamento fatorial 2^3 , onde o maior enfoque será no uso das técnicas estatísticas utilizadas para planejar e otimizar experimentos. O interesse neste trabalho de utilizar os recursos da quimiometria veio com o propósito de otimizar a incorporação de níquel na matriz polimérica. Portanto, depois de realizados os experimentos através do planejamento fatorial o nosso interesse voltou-se para a criação de um modelo empírico que nos mostrasse a direção de aumento da quantidade de metal intercalado no polímero.

3.6.1 Planejamento Fatorial 2^3 estudado

Algumas das condições do planejamento fatorial 2^3 já foram discutidas nos itens 3.3 e 3.5. Outras condições de síntese para o compósito PPy/Ni serão apresentadas agora explorando como algumas variáveis de síntese interagem umas com as outras.

Um planejamento fatorial 2^3 foi estudado incluindo as seguintes variáveis de síntese: potencial de síntese (Es), carga de síntese (Qs) e concentração de níquel ($[Ni^{2+}]$). Então cada variável foi investigada em dois níveis. O planejamento fatorial realizado está apresentado na Tabela 3.1.

TABELA 3.1: Variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^3 e seus níveis.

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Potencial de síntese, E_s (mV)	750	900
Carga de crescimento, Q_s (mC cm ⁻²)	400	800
Concentração de níquel, $[Ni^{2+}]$ (mol L ⁻¹)	0,01	0,1

A Tabela 3.2 está exibindo o resultado completo do planejamento fatorial 2^3 , onde X_E , X_Q e $X_{[Ni^{2+}]}$ são as variáveis codificadas referentes às variáveis E_s , Q_s e $[Ni^{2+}]$, respectivamente e Q_{pc} e ΔQ são as respostas médias (em módulo) dos valores da carga de pico catódico do processo de redução do níquel (Q_{pc}) e da diferença da carga de pico catódico do processo do níquel entre o primeiro e o quarto ciclos respectivamente. Estas respostas foram calculadas das duplicatas dos voltamogramas do compósito para cada condição de síntese. As duas análises foram realizadas com o objetivo de visualizar o efeito da interação das variáveis na quantidade de espécies de níquel intercaladas ao polímero, no primeiro ciclo voltamétrico e a variação desta quantidade de níquel lixiviadas durante a ciclagem entre o primeiro e o quarto ciclos.

TABELA 3.2: Valores médios das respostas para cada ensaio do planejamento fatorial 2^3 .

Ensaio	E_s , (mV)	Q_s , (mC cm ⁻²)	$[Ni^{2+}]$, (mol L ⁻¹)	X_{E_s}	X_{Q_s}	$X_{[Ni^{2+}]}$	Q_{pc} , (mC cm ⁻²)	ΔQ , (mC cm ⁻²)
1	750	400	0,01	-1	-1	-1	1,09	0,292
2	900	400	0,01	+1	-1	-1	0,92	0,567
3	750	800	0,01	-1	+1	-1	5,37	2,30
4	900	800	0,01	+1	+1	-1	3,56	3,33
5	750	400	0,1	-1	-1	+1	0,81	0,153
6	900	400	0,1	+1	-1	+1	0,63	0,329
7	750	800	0,1	-1	+1	+1	3,39	1,74
8	900	800	0,1	+1	+1	+1	1,25	0,541

A Figura 3.11 está exemplificando exatamente como foi calculada a carga de pico do processo catódico do níquel para os primeiros e os quartos

ciclos voltamétricos, sendo que, a carga do primeiro ciclo (Q_{pc}) e a diferença entre o primeiro e o quarto ciclos (ΔQ) foram escolhidas como respostas neste planejamento fatorial. A escolha da carga dos picos do processo catódico do níquel se deve ao fato de que o seu valor foi tomado como uma medida da quantidade de níquel incorporado ao polipirrol.

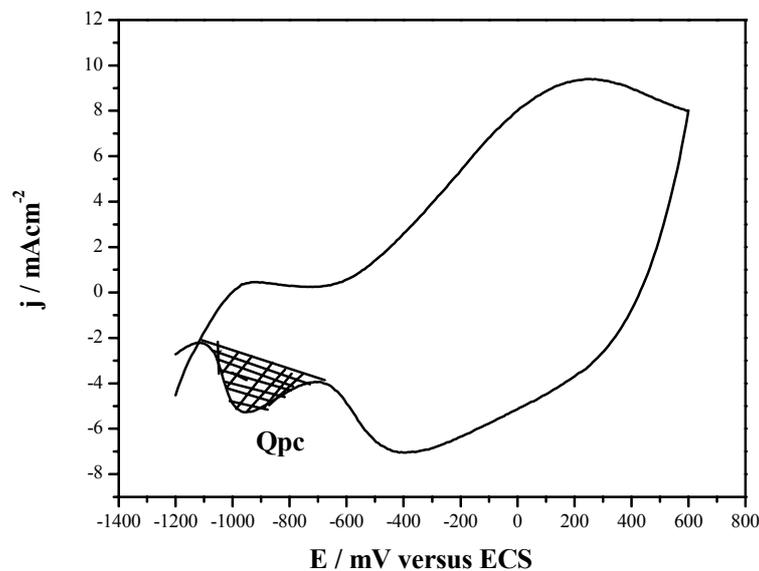


FIGURA 3.11: Voltamograma referente ao ensaio número 3 ilustrando o modo como foi calculada a carga de pico do processo catódico do níquel.

A razão para o uso de planejamentos fatoriais na realização de experimentos é que as variáveis podem se influenciar mutuamente, e o valor ideal para uma delas pode depender do valor das outras. Esse comportamento é chamado de interação entre as variáveis. Ao observar a tabela nota-se que as respostas aumentam ou diminuem para certas combinações de condições de síntese e parâmetros empregados. Analisaremos as interações entre as variáveis através de uma figura geométrica. A Figura 3.12 mostra a interpretação geométrica das respostas do planejamento fatorial 2^3 ; os oito ensaios da matriz de planejamento correspondem aos vértices do cubo.

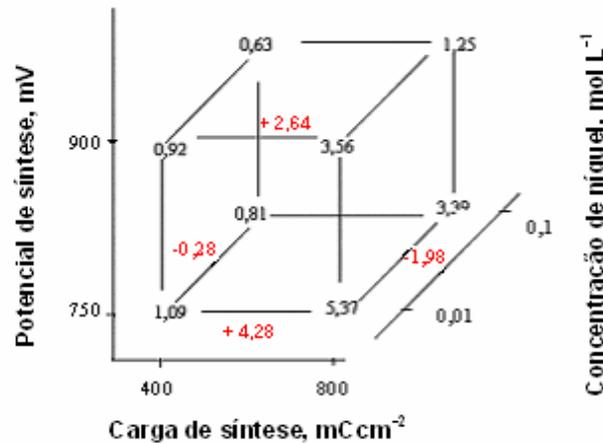


FIGURA 3.12: Diagrama para interpretação das respostas no planejamento fatorial 2^3 . Resposta dada por: Qpc Ni/mC cm^{-2} .

O diagrama nos possibilita fazer uma análise da interação entre as variáveis. Observando a Figura 3.12 pode-se ver que, quando sintetizamos o compósito a um potencial de síntese de 750 mV e variamos a carga de crescimento de 400 para 800 mC cm^{-2} a uma concentração de níquel de 0,01 mol L^{-1} , a resposta cresce em média de 1,09 para 5,37 mC cm^{-2} . Um aumento médio de 4,28 mC cm^{-2} . Se a síntese for realizada a um potencial de síntese de 900 mV quando a carga de síntese passa de 400 para 800 mC cm^{-2} , a uma concentração de níquel de 0,01 mol L^{-1} , é de apenas 2,64 mC cm^{-2} o aumento na resposta. Portanto, o efeito que tem a carga de síntese na resposta depende do nível em que a variável potencial de síntese foi medida. Essa análise sugere a existência de interação entre as variáveis.

A mesma interpretação pode ser feita quando sintetizamos o compósito com uma carga de síntese de 400 mC cm^{-2} e variamos a concentração de níquel de 0,01 para 0,1 mol L^{-1} . A resposta decresce em média de 1,09 para 0,81 mC cm^{-2} , isto é, um decréscimo de 0,28 mC cm^{-2} . Se a síntese for realizada a uma carga de síntese de 800 mC cm^{-2} quando a concentração de níquel de 0,01 para 0,1 mol L^{-1} a resposta decresce em média de 5,37 para 3,39 mC cm^{-2} , um decréscimo de 1,98 mC cm^{-2} . Nesta análise, também constatamos a possível interação entre as variáveis.

A variação na resposta causada pela mudança em algum parâmetro, do nível mais baixo para o nível mais alto é o que chamamos de efeito principal da variável na resposta. O efeito principal de um fator é, por definição, a média dos efeitos deste fator nos dois níveis do outro fator. Já os efeitos de interação são calculados considerando os produtos de várias variáveis. Pela análise estatística estimam-se os efeitos de aumento ou decréscimo de níveis das variáveis sob a resposta.

Os efeitos principais e as interações de dois fatores são contrastes entre dois planos. O efeito principal de um fator no planejamento fatorial 2^3 é o contraste entre duas faces opostas do cubo e perpendiculares ao eixo da variável correspondente. As interações de dois fatores por sua vez, são contrastes entre dois planos diagonais, perpendiculares a um terceiro plano definido pelos eixos das duas variáveis envolvidas na interação.

Por exemplo, no calculo do efeito principal da carga de síntese, os ensaios da face esquerda do cubo são perpendiculares ao eixo da variável carga de síntese e estão situados no nível inferior desse fator, os outros ensaios estão na face oposta, que correspondem ao nível superior dessa variável. O efeito principal é, portanto, o contraste entre a face do cubo com nível superior de carga de síntese (lado direito do cubo) e a face do cubo com nível inferior de carga de síntese (lado esquerdo do cubo) como mostra a Figura 3.13 para as três variáveis.

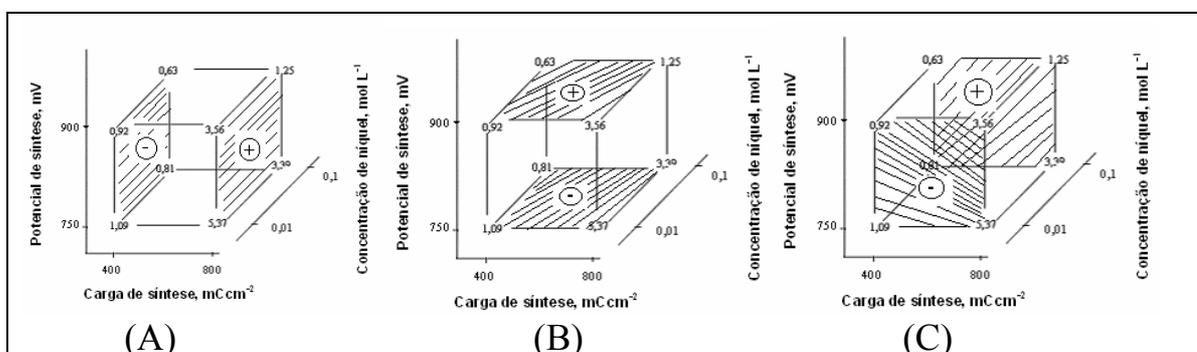


FIGURA 3.13: Interpretação geométrica dos efeitos principais, da carga de síntese (A), do potencial de síntese (B) e da concentração de níquel (C). Os efeitos principais são contrastes entre as faces opostas.

Cálculo do efeito principal da carga de síntese (Q):

$$Q = (1/4) (5,37+3,39+3,56+1,25) - (1/4) (1,09+0,81+0,92+0,63)$$

$$Q = 2,53$$

Cálculo do efeito principal do potencial de síntese (Es):

$$Es = (1/4) (1,25+3,56+0,92+0,63) - (1/4) (3,39+5,37+1,09+0,81)$$

$$Es = -1,07$$

Cálculo do efeito principal da concentração de níquel (Ni²⁺):

$$[Ni^{2+}] = (1/4) (1,25+0,63+0,81+3,39) - (1/4) (3,56+0,92+1,09+5,37)$$

$$[Ni^{2+}] = -1,21$$

O efeito principal da carga de síntese mostrou-nos que a resposta cresce em média 2,53 mC cm⁻² quando variamos a carga de síntese de 400 mC cm⁻² para 800 mC cm⁻². A espessura do filme polimérico que se forma na superfície do eletrodo é proporcional à carga de crescimento empregada durante a síntese do material. Se for considerado que a incorporação do níquel está relacionada à espessura do polipirrol, esta relação sugere que as espécies de níquel intercaladas na matriz estão presas ao filme polimérico e não se depositando sobre a superfície do polipirrol. Já o efeito do potencial de síntese é negativo e isso quer nos dizer que a resposta cai em média 1,07 mC cm⁻² quando o potencial passa de seu nível inferior (750 mV) para seu nível superior (900 mV). Os valores mais altos de carga de pico catódico (Q_{pc}) do níquel foram verificadas para o potencial de síntese de 750 mV, pois baixos potenciais de síntese favorecem o crescimento de um filme mais ordenado e com menos defeitos estruturais, já que eles crescem de um modo mais lento do que filmes formados a potenciais mais altos. O mesmo acontece com a concentração de

níquel que quando passa de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a resposta cai em média $1,21 \text{ mC cm}^{-2}$. O aumento na concentração de níquel na solução de polimerização não resultou em um aumento na incorporação do metal. Este foi um resultado inesperado e, no momento, não temos explicação para o mesmo. A influência da carga de síntese, do potencial de síntese e da concentração de níquel sobre o comportamento eletroquímico dos filmes compósitos já foram discutidos nos itens 3.3 e 3.5.

Cálculo dos efeitos de interação:

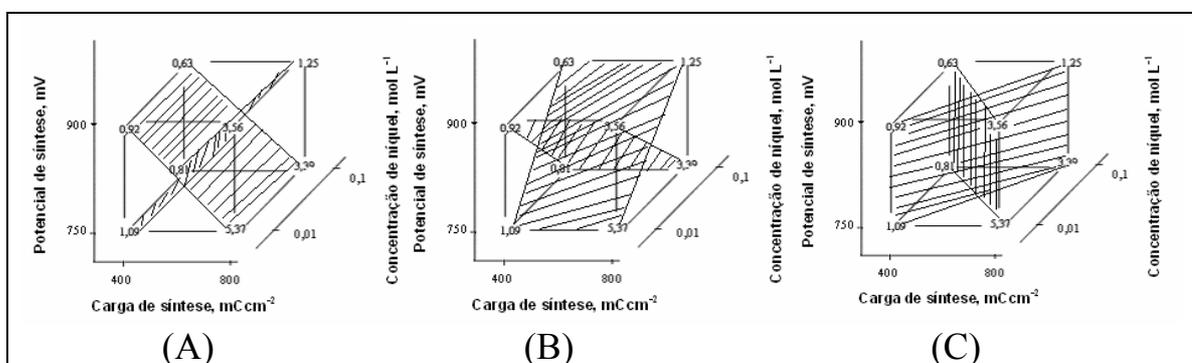


FIGURA 3.14: Interpretação geométrica dos efeitos de interação, EsQ (A), Es[Ni²⁺] (B) e Q[Ni²⁺] (C).

Os efeitos de interação são contrastes entre dois planos diagonais, perpendiculares a um terceiro plano definido pelos eixos das duas variáveis envolvidas na interação.

Cálculo do efeito de interação EsQ:

A um potencial de síntese de 900 mV quando a carga de síntese passa de 400 para 800 mC cm^{-2} :

$$[(1,25-0,63) + (3,56-0,92)] / 2 = 1,64$$

A um potencial de síntese de 750 mV quando a carga de síntese passa de 400 para 800 mC cm⁻²:

$$[(3,39-0,81) + (5,37-1,09)] / 2 = 3,43$$

$$\text{Diferença} = [1,635-3,43] / 2 = - 0,89$$

Cálculo do efeito de interação Es[Ni²⁺]:

A um potencial de síntese de 900 mV quando a concentração de níquel passa de 0,01 para 0,1 mol L⁻¹:

$$[(1,25-3,56) + (0,63-0,92)] / 2 = -1,3$$

A um potencial de síntese de 750 mV quando a concentração de níquel passa de 0,01 para 0,1 mol L⁻¹:

$$[(3,39-5,37) + (0,81-1,09)] / 2 = -1,13$$

$$\text{Diferença} = -0,085$$

Cálculo do efeito de interação Q[Ni²⁺]:

A uma carga de síntese de 400 mC cm⁻² quando a concentração de níquel passa de 0,01 para 0,1 mol L⁻¹:

$$[(0,81-1,09) + (0,63-0,92)] / 2 = -0,285$$

A uma carga de síntese de 800 mC cm⁻² quando a concentração de níquel passa de 0,01 para 0,1 mol L⁻¹:

$$[(3,39-5,37) + (1,25-3,56)] / 2 = -2,145$$

$$\text{Diferença} = [(-2,145) - (-0,285)] / 2 = -0,93$$

Cálculo do efeito de interação EsQ[Ni²⁺]:

Estimativa de EsQ a dois níveis (inferior e superior) de [Ni²⁺]:

Nível superior (+1): [Ni²⁺] = 0,1 mol L⁻¹:

$$(1,25+0,81/2) - (3,39+0,63/2) = -0,98$$

Nível inferior (-1): [Ni²⁺] = 0,01 mol L⁻¹:

$$(1,09+3,56/2) - (5,37+0,92/2) = -0,82$$

$$\text{Diferença} = (-0,98) - (-0,82)/2 = -0,08$$

Depois de calculados os efeitos, precisa-se decidir quais desses efeitos são estatisticamente significativos, não diferentes de zero e, portanto merecedores de interpretação, isto é, verificar se os valores das respostas dos quais foram calculados os efeitos pertencem a uma distribuição normal, ou seja, se refletem a variabilidade do processo em toda a faixa de estudo.

Os ensaios da Tabela 3.2 foram realizados em duplicata, para que pudéssemos ter uma estimativa do erro experimental, e a partir daí avaliar a significância estatística dos efeitos. Para isso é preciso que as duplicações seja uma repetição autêntica, se as repetições forem de forma imprópria, sem incluir a variabilidade total do processo, os erros vão parecer menores do que na realidade são, e talvez sejamos levados a enxergar efeitos significativos onde na realidade eles não existem.

A significância estatística dos efeitos de interação ratifica aquela primeira análise de que as variáveis interagem e como tal, não devem ser analisadas separadamente.

Cada um dos ensaios foi realizado apenas duas vezes, e por isso fornece uma estimativa da variância com apenas um grau de liberdade, e uma estimativa conjunta com oito graus de liberdade (um grau por ensaio).

A estimativa conjunta da variância experimental pode ser dada por:

$$S^2 = (v_1s_1^2 + v_2s_2^2 + \dots + v_ms_m)/(v_1 + v_2 + \dots + v_m) \quad (\text{eq. 3.1})$$

Onde, $v_i = n_i - 1$ é o grau de liberdade de cada ensaio, e n_i é o número de réplicas sendo s_i^2 a variância de cada ensaio.

Portanto a variância total é:

$$S^2 = [(1 \times 0,2796^2) + (1 \times 0,0846^2) + (1 \times 0,0007^2) + (1 \times 0,7580^2) + (1 \times 0,0969^2) + (1 \times 0,0912^2) + (1 \times 0,2956^2) + (1 \times 0,5269^2)] / (1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1)$$

$$S^2 = 0,130$$

$$S = 0,361$$

Portanto $S = 0,361$ é uma estimativa com oito graus de liberdade do desvio padrão, ou seja, do erro experimental.

Num planejamento fatorial 2^3 , cada efeito é uma combinação linear de oito valores, com coeficientes $\pm 1/4$. Como os experimentos foram realizados aleatoriamente e com repetições autênticas pode-se, por definição, assumir que as correlações entre todas as variáveis são nulas, onde considera-se que as variâncias dos efeitos são iguais. Assim sendo, pode-se aplicar a equação 3.2, Barros Neto *et al.* ⁶¹

$$S(\text{efeito}) = \sum_i (1/2 \times 1/N) \times 1/2 S^2 \quad (\text{eq. 3.2})$$

$N =$ número de ensaios

$$S(\text{efeito}) = (1/16 + 1/16 + 1/16 + 1/16 + 1/16 + 1/16 + 1/16 + 1/16) \times (1/2 \times 0,130)$$

$$S(\text{efeito}) = 0,0325$$

$$\text{Erro} = (0,0325)^{1/2} = 0,18$$

Com o resultado do cálculo do erro em mãos, pode-se passar para a análise da significância estatística, ou seja, dos efeitos principais e de interação

que são diferentes de zero aplicando o teste t de *student* com 95 % de confiança. Com 95 % de confiança o valor de t correspondente a oito graus de liberdade é 2,306, só serão considerados estatisticamente significativos os efeitos cujo valor absoluto for superior a $(2,306 \times 0,18) = 0,42$. Na Tabela 3.3 estão os valores de todos os efeitos e seus erros padrões.

TABELA 3.3: Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 com o erro experimental. Resposta: Qpc/Ni, mC cm⁻² (do primeiro ciclo).

Estimativas dos efeitos \pm erro						
Efeitos Principais \pm 0,18			Efeitos de Interação \pm 0,18			
Es	Qs	[Ni ²⁺]	EsQs	Es[Ni ²⁺]	Qs[Ni ²⁺]	EsQs[Ni ²⁺]
-1,07	2,53	-1,21	-0,899	-0,087	-0,934	0,081

Aplicando o critério mencionado anteriormente vemos que todos os efeitos mostraram significância estatística com exceção dos efeitos de interação Es[Ni²⁺] e EsQs[Ni²⁺]. Não há evidência da interação da concentração de níquel com o potencial de síntese, pois quando a concentração aumenta de 0,01 mol L⁻¹ para 0,1 mol L⁻¹, ocorre um decréscimo na resposta muito próximo para os dois níveis de potencial de síntese estudados (ver Figura 3.12).

A significância estatística dos efeitos de interação ratifica aquela primeira análise de que as variáveis interagem e como tal, não devem ser analisadas separadamente. Quando dizemos que as variáveis interagem sem conhecer o resultado do teste t , como fizemos logo que iniciamos a discussão do planejamento, não podemos garantir que essa interação seja em decorrência apenas do efeito entre as variáveis. Podemos estar interpretando como interação efeitos meramente aleatórios. Claro que numa primeira aproximação é bastante válida esta análise, mas não se deve continuar afirmando a existência de uma interação se não prosseguirmos com a realização do teste t , e constatação dos efeitos de interação estatisticamente significativos.

A seguir, na Figura 3.15 os valores de ΔQ , processo de lixiviação do níquel depois de quatro ciclos, está também graficamente representado por um diagrama cúbico.

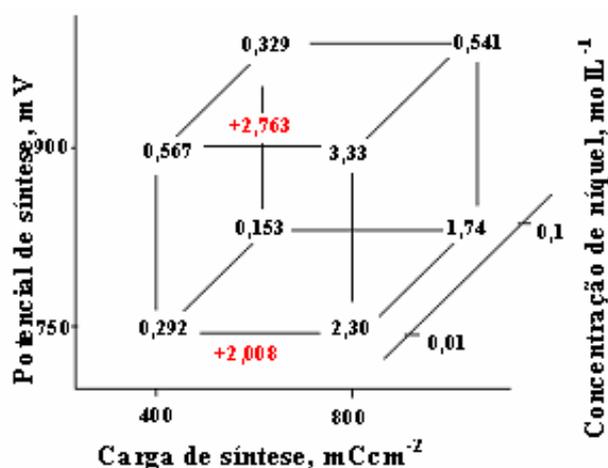


FIGURA 3.15: Diagrama para interpretação das respostas no planejamento fatorial 2^3 . Resposta dada por: ΔQ_{pc} Ni/mC cm^{-2} (do primeiro para o quarto ciclo).

Quanto maior ΔQ significa que o processo de lixiviação das partículas de níquel foi mais intenso. O maior valor de ΔQ foi observado para filmes sintetizados na seguinte condição: 800 mC cm^{-2} , 900 mV, e usando uma solução de síntese de concentração de 0,01 mol L^{-1} NiSO₄. Da representação cúbica podemos inferir que quando a variável carga de síntese passa de seu nível inferior para o superior, o valor de ΔQ é aumentado.

A Tabela 3.4, mostra os efeitos principais e de interação juntamente com seus erros padrão, para as respostas ΔQ .

TABELA 3.4: Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 com o erro experimental. Resposta: $\Delta Q/mC$ cm^{-2} (do primeiro para o quarto ciclo).

Estimativas dos efeitos \pm erro						
Efeitos Principais \pm 0,277			Efeitos de Interação \pm 0,277			
Es	Qs	[Ni ²⁺]	EsQs	Es[Ni ²⁺]	Qs[Ni ²⁺]	EsQs[Ni ²⁺]
0,0705	1,64	-0,931	-0,155	-0,582	-0,743	-0,532

Com o resultado do cálculo do erro em mãos, pode-se passar para a análise da significância estatística. Com 95 % de confiança o valor de t correspondente a oito graus de liberdade é 2,306, então só serão considerados estatisticamente significativos os efeitos cujo valor absoluto for superior a $(2,306 \times 0,277) = 0,638$.

Aplicando o critério mencionado vemos que os efeitos principais de Q e de $[Ni^{2+}]$ e o efeito de interação entre $Q[Ni^{2+}]$ mostraram significância estatística. O efeito da carga de síntese é positivo, portanto a lixiviação do níquel, do filme para a solução, aumenta em média $1,64 \text{ mC cm}^{-2}$ quando a carga de síntese passa de seu nível inferior (400 mC cm^{-2}) para seu nível superior (800 mC cm^{-2}). Já o efeito principal da concentração de níquel é negativo, então, a lixiviação do metal, diminui em média $0,931 \text{ mC cm}^{-2}$, quando variamos a concentração de níquel de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O efeito de interação entre a $Q[Ni^{2+}]$ também apresentou significância estatística, e o seu resultado nos diz que a lixiviação do níquel diminui em média $0,743$ quando estas variáveis passam de seus níveis inferiores para seus níveis superiores. Uma possível explicação para a maior lixiviação das partículas de níquel em filmes sintetizados a uma densidade de carga de síntese mais alta seria relacionada à variação de morfologia à medida que a espessura do filme aumenta.

Partiremos agora para a otimização da resposta obtida no planejamento fatorial. A resposta utilizada no processo de otimização foi a carga de pico catódico do processo de redução do níquel (Q_{pc}), do primeiro ciclo voltamétrico.

3.6.2 Otimização do Planejamento Fatorial 2^3 : Metodologia de Superfície de Resposta

Neste item discutiremos sobre a otimização das respostas obtidas no planejamento fatorial 2^3 , ou seja, a construção de um modelo empírico que relaciona fatores (variáveis independentes) e resposta (variável dependente), a

fim de encontrar a região ótima de forma rápida e eficiente. A metodologia de superfície de resposta (MSR) é uma técnica estatística baseada no emprego de planejamentos fatoriais. Esta técnica descreve a alteração na resposta em face de mudanças nas variáveis. Otimizar significa descobrir quais valores das variáveis que produzirão na resposta maior rendimento ou característica desejada.

3.6.2.1 Otimização do Planejamento Fatorial 2^3

Para iniciarmos a investigação da superfície de resposta precisamos, em primeiro lugar, adicionar um ponto central ao planejamento fatorial, e deste modo, varrer três níveis de cada variável e não apenas dois. Como neste trabalho iniciou-se o estudo pelo planejamento fatorial e não em torno de um ponto central, adicionaremos agora um ponto central ao nosso planejamento. Ver Tabela 3.5 A Figura 3.16 mostra uma representação da adição de um ponto central.

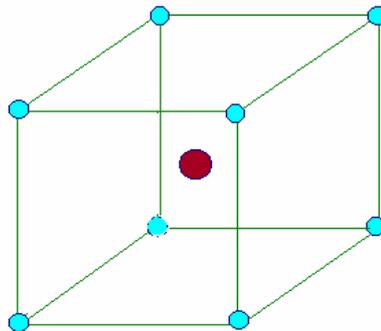


FIGURA 3.16: Representação da adição de ponto central num planejamento fatorial 2^3 .

TABELA 3.5: Valores médios das respostas para cada ensaio do planejamento fatorial 2^3 com a triplicata do ponto central.

Ensaio	Es, mV	Qs, mC cm ⁻²	[Ni ²⁺], Mol L ⁻¹	X _{Es}	X _{Qs}	X _[Ni2+]	Qpc, mC cm ⁻²
1	750	400	0,01	-1	-1	-1	1,09
2	900	400	0,01	+1	-1	-1	0,92
3	750	800	0,01	-1	+1	-1	5,37
4	900	800	0,01	+1	+1	-1	3,56
5	750	400	0,1	-1	-1	+1	0,81
6	900	400	0,1	+1	-1	+1	0,63
7	750	800	0,1	-1	+1	+1	3,39
8	900	800	0,1	+1	+1	+1	1,25
9	825	600	0,05	0	0	0	1,99
10	825	600	0,05	0	0	0	1,67
11	825	600	0,05	0	0	0	1,83

O ponto central é a média dos níveis (-1) e (+1) de cada variável. A parte inicial da metodologia de superfície de resposta consiste em fazer a modelagem, isto é, investigar o ajustamento para modelos lineares ou quadráticos. A triplicata do ponto central foi utilizada para estimar o erro experimental e checar se havia ou não falta de ajuste para um modelo linear (modelo de primeira ordem), o que seria impossível se tivéssemos usado apenas dois níveis. Ao todo foram realizados onze ensaios, sendo três deles repetições do ponto central. O ponto médio foi tomado para que cada variável tivesse a mesma contribuição sem favorecimento do nível de qualquer um dos fatores.

Os valores, X_{Es} , X_{Qs} e $X_{[Ni2+]}$ apresentados na Tabela 3.5, representam os valores das variáveis codificadas. As variáveis originais foram codificadas e os verdadeiros valores de seus níveis foram substituídos por +1 ou -1. Para transformar os valores 750 mV e 900 mV da variável potencial, por exemplo, basta subtrair de cada um deles o valor médio, 825 mV, e dividir o resultado pela metade da amplitude da variação, que é a diferença entre o valor superior e o valor inferior:

$$X_{Es} = (Es - 825) / [(900 - 750)/2]$$

$$X_{Es} = (750 - 825) / 75$$

$$X_{Es} = -1$$

$$X_{Es} = (Es - 825) / [(900 - 750)/2]$$

$$X_{Es} = (900 - 825) / 75$$

$$X_{Es} = +1$$

Da mesma forma, a codificação será feita para as variáveis carga de síntese e concentração de níquel:

$$X_Q = (Q - 600)/200$$

$$X_{[Ni^{2+}]} = ([Ni^{2+}] - 0,05)/0,045$$

Com a codificação cada efeito passa a corresponder sempre à variação de duas unidades da variável correspondente, já que o nível do fator varia de -1 para $+1$.

Se admitirmos que a superfície de resposta é uma função linear das variáveis na região investigada, a resposta pode ser estimada utilizando-se de uma regressão polinomial de baixo grau em uma região das variáveis independentes. Utilizou-se neste trabalho o modelo de regressão polinomial de primeiro grau, dado pela equação 3.3.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_{Es} + \beta_2 X_Q + \beta_3 X_{[Ni^{2+}]} \quad (\text{eq.3.3})$$

Este modelo geralmente funciona bem para uma região relativamente pequena do espaço das variáveis, isto é, é apropriado quando o interesse é aproximado de uma superfície de resposta a um espaço relativamente pequeno na região das variáveis independentes. Escolheu-se este modelo, no presente trabalho, devido a acreditar-se que a região das variáveis estava localizada longe da região de curvatura. Ao encontrar a região de ótimo, um modelo mais elaborado, por exemplo, um modelo de segunda ordem, pode ser empregado, e uma análise pode ser feita para localizar o ponto de máximo ou de mínimo (ponto ótimo).

A superfície representada pelo modelo linear é um plano de inclinação β_1 na direção de X_{Es} , β_2 na direção de X_Q e β_3 na direção de $X_{[Ni^{2+}]}$.

Os valores de β_0 , β_1 , β_2 , β_3 podem ser calculados pelo método dos mínimos quadrados.

Cálculo dos coeficientes β_0 , β_1 , β_2 e β_3 :

$$\beta_1 = 1/8 [(-1 \times 1,09) + (1 \times 0,92) + (-1 \times 5,37) + (1 \times 3,56) + (-1 \times 0,81) + (1 \times 0,63) + (-1 \times 3,39) + (1 \times 1,25)]$$

$$\beta_1 = -0,54$$

$$\beta_2 = 1/8 [(-1 \times 1,09) + (-1 \times 0,92) + (1 \times 5,37) + (1 \times 3,56) + (-1 \times 0,81) + (-1 \times 0,63) + (1 \times 3,39) + (1 \times 1,25)]$$

$$\beta_2 = 1,27$$

$$\beta_3 = 1/8 [(-1 \times 1,09) + (-1 \times 0,92) + (-1 \times 5,37) + (-1 \times 3,56) + (1 \times 0,81) + (1 \times 0,63) + (1 \times 3,39) + (1 \times 1,25)]$$

$$\beta_3 = -0,61$$

O β_1 é a mudança que ocorre na resposta quando X_{Es} muda de uma unidade. Num planejamento fatorial, o efeito principal de um fator é a mudança que ocorre na resposta quando X_{Es} passa de -1 para $+1$, duas unidades, então β_1 é a metade do efeito principal associado a X_{Es} , no caso o potencial de síntese. O mesmo acontece para β_2 e β_3 .

β_0 é o valor populacional da média de todas as respostas do planejamento e também pode ser calculado pelo método dos mínimos quadrados.

$$\beta_0 = 1/11 [(1,09 + 0,92 + 5,37 + 3,56 + 0,81 + 0,63 + 3,39 + 1,25 + 1,99 + 1,67 + 1,83)]$$

$$\beta_0 = 2,05$$

Agora substituindo os coeficientes na equação de Y (eq. 3.3) temos:

$$Y = 2,05 - 0,54 X_{Es} + 1,27 X_Q - 0,61 X_{[Ni^{2+}]} \text{ (eq. 3.4)}$$

A variância das observações é obtida com a triplicata do ponto central como já foi mencionado, e o resultado foi:

$$s^2 = 0,0256$$

A variância dos coeficientes, elementos da matriz b, pode ser encontrada pela equação:

$$V(b) = (X^T X)^{-1} s^2 = \begin{bmatrix} 0,0023 \\ 0,0032 \\ 0,0032 \\ 0,0032 \end{bmatrix}$$

Os erros experimentais associados aos coeficientes são, portanto:

$$S = \pm 0,048 \text{ para } \beta_0$$

$$S = \pm 0,057 \text{ para } \beta_1, \beta_2 \text{ e } \beta_3$$

Uma boa aproximação para validar o modelo linear é considerar que quando o erro experimental está abaixo de 10 % do seu valor de β correspondente, o modelo é satisfatório para descrever a superfície naquela região.

Uma vez validado o modelo, partiu-se para a etapa de deslocamento da MSR para a direção de crescimento da resposta. Em termos algébricos, essa trajetória pode ser determinada a partir da razão entre β_1 , β_2 e β_3 .

$$\beta_1/\beta_2 = -0,43$$

$$\beta_3/\beta_2 = -0,48$$

O que significa que para cada unidade avançada ao longo do eixo X_Q devemos recuar 0,43 ao longo do eixo X_{Es} . Para cada unidade avançada ao longo do eixo X_Q devemos recuar 0,48 ao longo do eixo $X_{[Ni^{2+}]}$. Neste trabalho utilizamos para o deslocamento, a metade destes valores, ou seja, para cada meia unidade avançada ao longo do eixo X_Q recuava-se 0,215 e 0,24 ao longo dos eixos X_{Es} e $X_{[Ni^{2+}]}$, respectivamente, a fim de observar melhor as mudanças experimentais ocorridas com o deslocamento da superfície. Devido também que , se variássemos de uma em uma unidade à concentração de níquel logo perderia o sentido físico tornando-se negativa.

Desta maneira, cria-se um novo conjunto de experimentos visando aumentar a quantidade de níquel na matriz polimérica. As coordenadas dos vários pontos ao longo dessa trajetória estão na Tabela 3.6, tanto nas variáveis codificadas quanto nas unidades reais de potencial de síntese, carga de síntese e concentração de níquel:

$$(Es - 825)/75 = -0,22 \quad (Q - 600)/200 = 0,5 \quad ([Ni^{2+}] - 0,055)/0,045 = -0,24$$

TABELA 3.6: Ensaios e respostas (Y) após a otimização.

Ensaios	X_{Es}	X_Q	$X_{[Ni^{2+}]}$	Es	Qs	$[Ni^{2+}]$	Qpc
12	-0,22	0,5	-0,24	809	700	0,044	2,22
13	-0,43	1,0	-0,48	793	800	0,033	3,10
14	-0,65	1,5	-0,72	776	900	0,023	4,34
15	-0,86	2,0	-0,96	761	1000	0,012	4,59
16	-1,08	2,5	-1,2	744	1100	0,001	9,03

A escolha dos novos valores para as variáveis codificadas deve ser feita sem que seja perdido o significado físico do experimento. Então, tendo determinado o caminho de máxima inclinação passamos à etapa de deslocamento ao longo desse caminho, realizando os experimentos nas condições especificadas na Tabela 3.6. Através do novo conjunto de

experimentos, podemos observar que o deslocamento segue a direção de diminuir o potencial de síntese e a concentração de níquel e aumentar a carga de síntese. Com isso obtemos os resultados da última coluna da Tabela 3.6. Nesta tabela, observa-se um aumento gradativo na resposta seguindo a direção indicada, ou seja, diminuindo o potencial de síntese e a concentração de níquel e aumentando a carga de síntese. A resposta (Q_{pc}) cresce de $2,22 \text{ mC cm}^{-2}$ a $9,03 \text{ mC cm}^{-2}$. Pode-se interpretar esses resultados imaginando que a superfície de resposta seja como um morro onde, inicialmente, os valores aumentam gradativamente e vão se deslocando para cima do morro até chegarem no topo quando, então, inicia-se a descida do morro pelo lado oposto. No caso em estudo, não foi possível observar a diminuição da resposta (a descida), devido a variável concentração de níquel perder o sentido físico, pois como já foi dito anteriormente a concentração do metal teria valores negativos. Portanto na otimização realizada começou-se numa região experimental afastada do máximo, ajustou-se um modelo que mostrasse a direção a ser seguida até alcançar o ótimo de resposta. Então, deslocou-se a superfície nesta direção. Para examinarmos a região que apresentou melhores rendimentos podemos elaborar um novo planejamento, idêntico ao primeiro, porém centrado em torno do melhor ensaio, que é o ensaio de número 16.

Voltando a falar da equação 3.4, vejamos se ela nos leva a valores teóricos próximos daqueles obtidos experimentalmente, segundo o comentário feito nos parágrafos anteriores. Vamos usar os níveis dos cinco ensaios com Q_{pc} conhecido. O resultado está apresentado na Tabela 3.7.

TABELA 3.7: Valores de Q_{pc} experimentais, obtidos após a otimização, comparados aos valores teóricos obtidos a partir da equação 3.4.

Ensaio	X_{Es}	X_Q	$X_{[Ni^{2+}]}$	Es	Qs	$[Ni^{2+}]$	$Q_{pc.e.}$	$Q_{pc.t.}$	Erro Rel. %
12	-0,22	0,5	-0,24	809	700	0,044	2,22	2,95	24,7
13	-0,43	1,0	-0,48	793	800	0,033	3,10	3,84	19,3
14	-0,65	1,5	-0,72	776	900	0,023	4,34	4,74	8,44
15	-0,86	2,0	-0,96	761	1000	0,012	4,59	5,64	18,6
16	-1,08	2,5	-1,2	744	1100	0,001	9,03	6,54	38,1

Pode-se observar uma boa concordância entre os valores de $Q_{pc_{exp}}$ e $Q_{pc_{teo}}$ dos ensaios 12 ao 15, afinal o erro relativo está entre 10 e 20% até o ensaio 15.

O valor teórico do décimo sexto ensaio não ter sido um bom ajuste não significa uma falha no modelo, sim uma limitação. Esses modelos são locais, e quando começamos a afastá-lo muito da região de trabalho o mesmo já não funciona bem. E é justamente isso que começava a ocorrer a partir do décimo sexto ensaio, onde já estamos muito afastados da região máxima inicial.

A Figura 3.17 mostra o primeiro ciclo dos voltamogramas cíclicos dos compósitos referentes ao ensaio 16, após a otimização (em preto) e ao ensaio 3 antes da otimização (em azul).

Todos os processos anódicos e catódicos sofrem um aumento na densidade de corrente, (Figura 3.17), entretanto o aumento na carga de pico catódico do níquel pode ser interpretado como uma maior incorporação do metal na matriz polimérica.

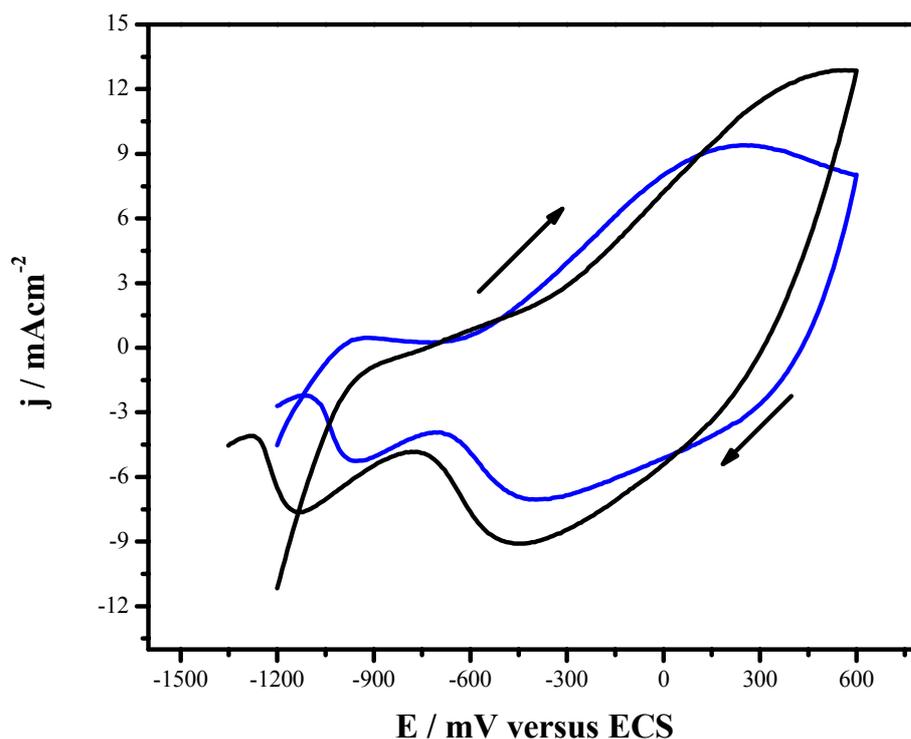


FIGURA 3.17: Primeiro ciclo dos voltamogramas cíclicos do compósito referentes ao ensaio 16, após a otimização (—) e ao ensaio 3 antes da otimização (—).

A maior incorporação do metal no polímero também pode ser observada no voltamograma cíclico após a otimização realizado com 15 ciclos ao compará-lo com o voltamograma do ensaio número 3 com oito ciclos. A Figura 3.18 exibe os dois voltamogramas.

Na realização do planejamento fatorial 2^3 , os voltamogramas cíclicos foram realizados com apenas quatro varreduras, portanto não possibilitou uma análise mais apurada da lixiviação e estabilização do metal na matriz de polipirrol. No entanto com a intenção de observar com quantos ciclos o metal tende a se estabilizar na matriz polimérica realizou-se na melhor condição obtida no planejamento (ensaio 3) um voltamograma com oito varreduras consecutivas e o que foi observado é que o níquel tem uma baixa estabilidade na cadeia polimérica nesta condição de síntese, e que no oitavo ciclo praticamente todo o níquel incorporado na cadeia polimérica havia sido lixiviado, ao contrário do que foi observado por Bello e Pereira⁵ para o cobalto, que se mostrou mais estável que o níquel.

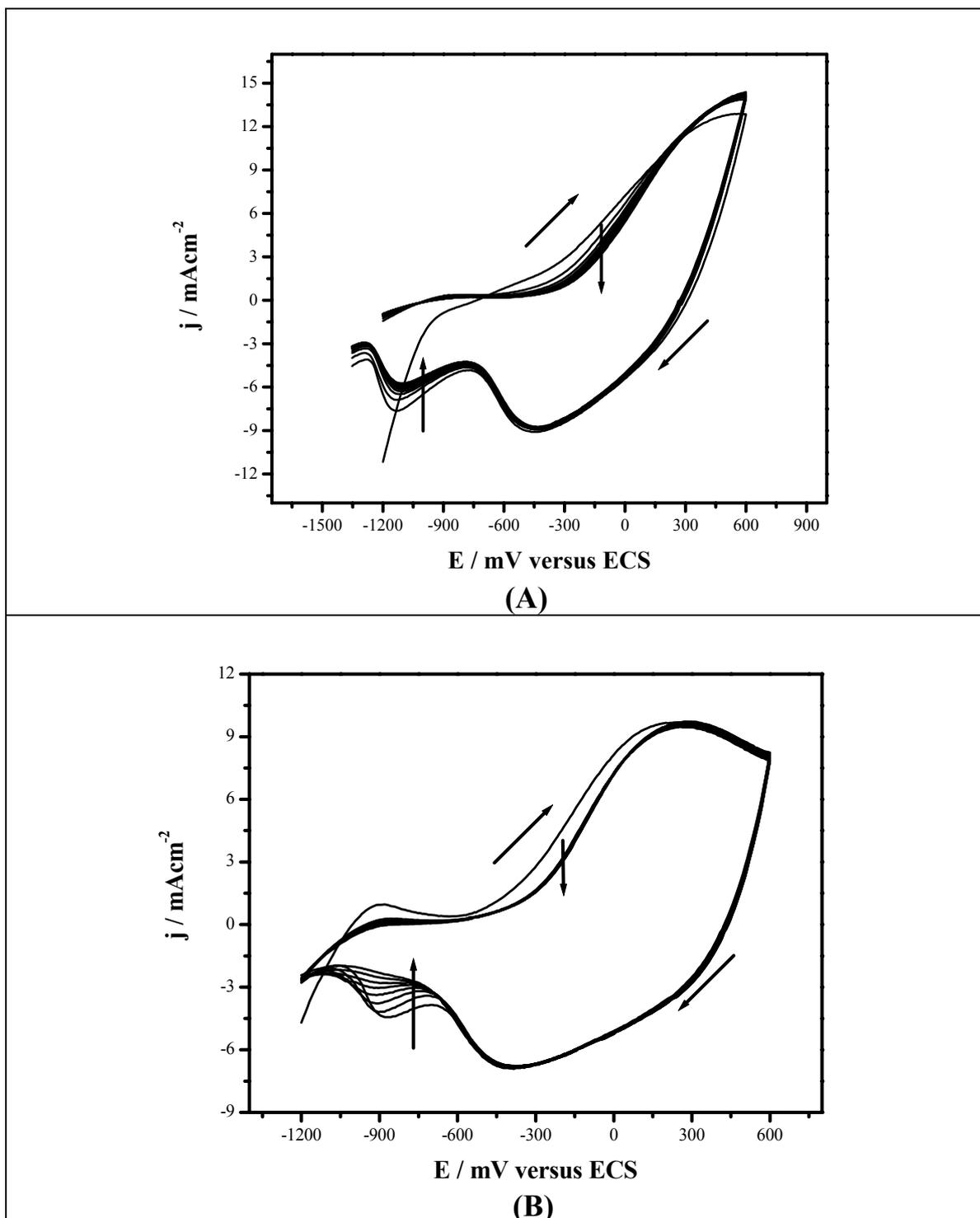


FIGURA 3.18: Voltamogramas cíclicos referentes aos ensaios 16 (A) e 3 (B).

Portanto, além de aumentar a quantidade de níquel na matriz polimérica, obtivemos uma maior estabilidade do complexo formado.

Uma outra parte dos resultados obtidos neste estudo será apresentada no próximo item, cujo maior enfoque é a utilização da microbalança

de cristal de quartzo para estudar a influência das partículas de níquel nos processos redox do polipirrol.

3.7 Estudos eletrogravimétricos de filmes de polipirrol/níquel utilizando a microbalança de cristal de quartzo

3.7.1 Investigação da cinética do processo de nucleação do polipirrol e de polipirrol/níquel

A cinética do processo de intercalação das partículas metálicas no polímero foi estudada utilizando a microbalança de cristal de quartzo, com o objetivo de compreender as modificações que ocorrem nos processos redox e no transporte de massa no polipirrol devido à presença de espécies de níquel na matriz polimérica.

As respostas cronoamperométricas para filmes de PPy e PPy/Ni estão mostradas na Figura 3.19A. Ambos os filmes foram sintetizados em um potencial de síntese de 750 mV por 50 s sobre um eletrodo de cristal de quartzo/platina (área 0,2 cm²). A única diferença entre o filme do polímero e do compósito foi a presença de 0,01 mol L⁻¹ Ni²⁺ na solução de síntese do compósito.

Estes cronoamperogramas representam o processo de nucleação para os filmes de polipirrol e PPy/Ni. Através das curvas cronoamperométricas as diferenças nos processos de nucleação dos filmes podem ser observadas, Figura 3.19 A. Para o filme de polipirrol o processo de nucleação está em concordância com resultados da literatura⁶⁸.

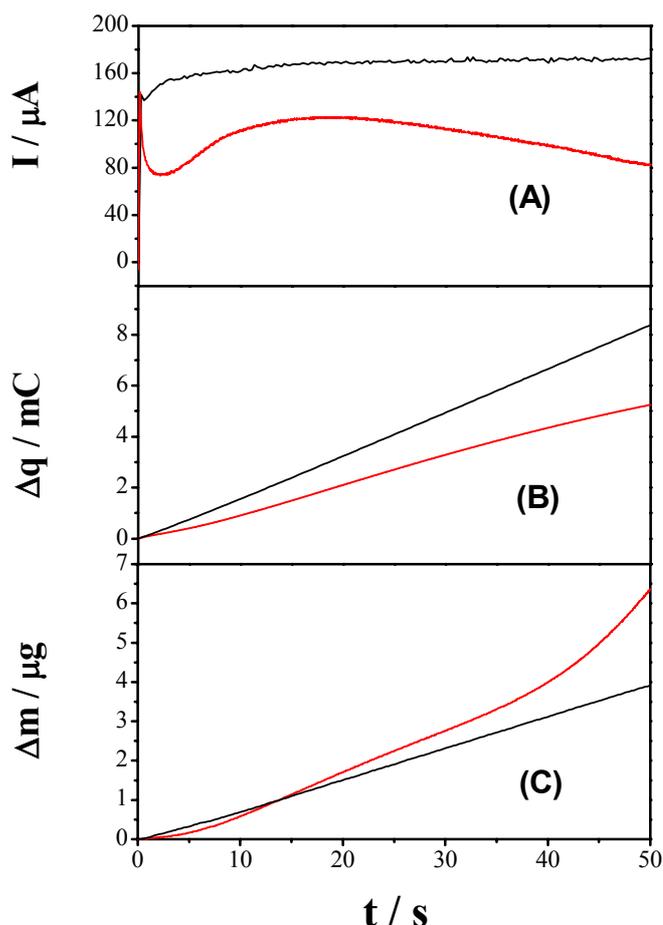


FIGURA 3.19: Curvas de crescimento sob condições potencioestáticas para o PPy (—) e PPy/Ni (—) sintetizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NiSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Cronoamperogramas (A) comportamento das curves de carga (B), comportamento da variação da massa, (C). $E_s = 750 \text{ mV}$, $t = 50 \text{ s}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Poucos trabalhos na literatura relatam o mecanismo de polimerização anódica para a formação de filmes poliméricos. Hillman e Mallen⁶⁹ realizaram estudos para a eletropolimerização anódica de tiofeno e definiram três diferentes estágios do processo de polimerização. Segundo os autores, inicialmente, ocorre a oxidação dos monômeros e difusão dos mesmos para a superfície do eletrodo, depois de oxidados os mesmos retornam para o seio da solução, onde ocorre o processo de oligomerização. À medida que se atinge uma região de saturação oligomérica, então o processo de nucleação é iniciado. Estudos elipsométricos realizados por Hamnett e Hillman⁷⁰ e estudos utilizando a técnica de espectroscopia de fotocorrente feitos por Lukkari et al.⁷¹ demonstraram que para a região inicial do cronoamperograma, que compreende

o aumento da corrente, após um $t = 0$ e o posterior decréscimo da mesma até um valor mínimo, não foi observado pelos autores depósito polimérico, portanto, a carga gasta até este estágio da curva cronoamperométrica, foi atribuída ao carregamento da dupla camada elétrica. Nesta etapa que ocorre a oxidação de monômeros e a formação de oligômeros em solução.

A nucleação, para o caso do compósito, é muito rápida como pode ser observado para a curva de PPy/Ni. Depois do aumento inicial da corrente, seu valor permanece constante durante a medida, independentemente do tempo.

Como uma consequência das curvas de corrente, o comportamento da carga para ambas as amostras é diferente. As respostas de carga versus tempo estão apresentadas na Figura 3.19 B para o PPy e PPy/Ni.

O ponto mais interessante é o comportamento da variação da massa o qual é inesperado. A variação de massa versus tempo está apresentada na Figura 3.19 C. Uma diferença entre a inclinação das curvas para ambos os filmes é observada. Para as amostras de PPy/Ni, observa-se um aumento linear na massa. Por outro lado, para a amostra de PPy é observado um desvio da linearidade para a variação da massa no final da polimerização em tempos maiores do que 40 s. Uma possível explicação seria uma diferença na morfologia dos filmes durante o processo de crescimento, onde o filme de polipirrol teria uma estrutura caracterizada por poros de áreas maiores, enquanto que filmes de PPy/Ni teriam uma estrutura mais fechada e compacta conforme foi mostrado no estudo da morfologia. Esta diferença na inclinação e morfologia dos filmes observada pode indicar a contribuição de uma outra espécie que estaria relacionada com uma maior inserção das moléculas de solvente dentro do filme de polipirrol aumentando a massa do mesmo.

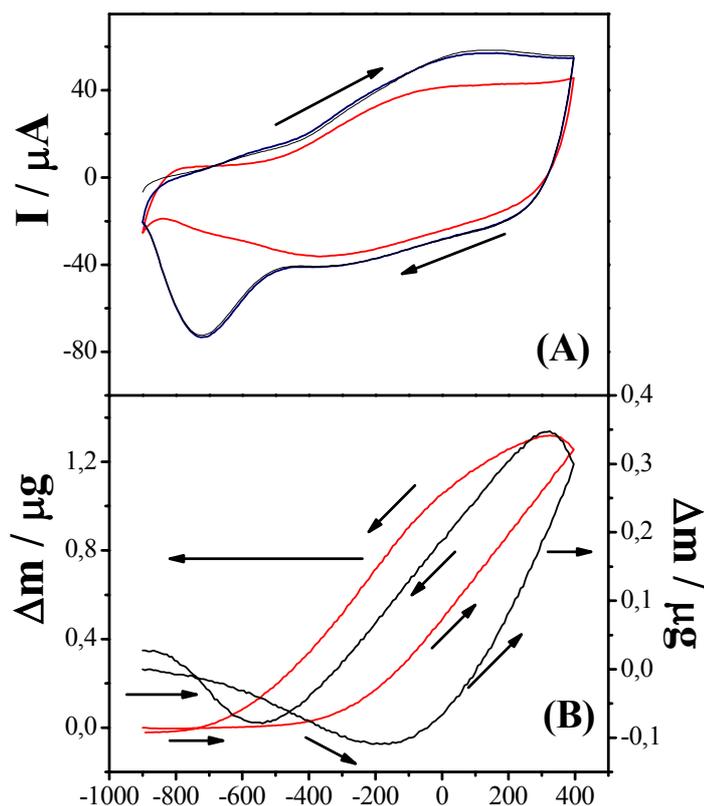
Ao contrário de alguns trabalhos encontrados na literatura, os filmes de polipirrol e do compósito, quando comparados, mostraram diferenças na morfologia em contato com a mesma solução eletrolítica. Pruneanu *et al.*⁵⁴ estudaram filmes de polianilina em soluções eletrolíticas diferentes e

observaram morfologias diversas em relação ao volume dos ânions para os filmes sintetizados, ou seja, os ânions com volumes menores promovem a formação de filmes com estrutura mais compacta, enquanto que o uso de ânions de volumes maiores resultam em filmes com estrutura mais aberta. Os autores observaram também que as diferenças morfológicas em relação aos volumes dos ânions eram desenvolvidas durante a eletropolimerização e um aumento de massa não proporcional à massa molar dos íons era obtido. Portanto, o efeito observado foi interpretado pela inserção ou desinserção de moléculas de solvente na matriz de PANI durante a polimerização potenciodinâmica.

Os filmes de PPy e PPy/Ni foram sintetizados com o mesmo tempo de polimerização, sendo que o filme de PPy e do compósito atingiram cargas de aproximadamente 5,3 mC e 8,6 mC respectivamente. Entretanto, as espessuras dos filmes de polipirrol e PPy/Ni obtidos foram pequenas comparado com a espessura do cristal de quartzo. Então, os filmes devem comportar-se como filmes rígidos. Portanto, a equação de Sauerbrey⁴⁴ ($\Delta f = -K \Delta m$) derivada para camadas elásticas, foi usada para relacionar a variação da frequência do cristal (Δf) com as variações de massa ocorridas no mesmo, simultaneamente à oxidação dos filmes.

3.7.2 Investigação dos processos redox e de transferência de massa em polipirrol e polipirrol/níquel

Os voltamogramas cíclicos e as curvas de massa/potencial registrados para os filmes de PPy e PPy/Ni, cuja síntese foi apresentada no item anterior, estão apresentados na Figura 3.20. Ambos os filmes foram ciclados em um intervalo de potencial de - 900 a 400 V, a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.



E / mV versus ECS

FIGURA 3.20: Comportamento eletroquímico (1^o e 2^o ciclos voltamétricos) (A) e variação da massa (B) em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os filmes de PPy (—) e do composto PPy/Ni (—) sintetizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NiSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. $E_s = 750 \text{ mV}$, $t = 50 \text{ s}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A curva voltamétrica para o polipirrol exibe uma resposta de corrente típica, onde ocorre a oxidação do polímero em aproximadamente 0 mV (versus ECS) e o pico de densidade de corrente relativo ao processo de redução ocorre por volta de -300 mV durante a varredura catódica (Figura 3.20 A). A Figura 3.20 A também mostra o comportamento eletroquímico do composto PPy/Ni onde pode ser visto um perfil diferente comparado com o polipirrol puro. Houve o aparecimento de um novo pico na varredura catódica, em -730 mV . Como este pico não é característico do processo de redução do polímero o mesmo poderia ser explicado pela presença de níquel na matriz do polipirrol.

Os gráficos de variação de massa do PPy e PPy/Ni em função do potencial de varredura (Figura 3.20 B) tiveram assumido como zero os valores iniciais das curvas de massa de ambos os filmes para um melhor efeito de

comparação. As curvas de massa/potencial podem ser explicadas pelo comportamento de troca de íons, durante os processos de carga e descarga do polímero. Para o polipirrol (em vermelho) durante a oxidação ocorre a entrada de ânions perclorato ($M = 99 \text{ g mol}^{-1}$) ($\Delta m = 1.3 \text{ } \mu\text{g}$), a fim de manter a eletroneutralidade, e durante a redução do mesmo, ocorre a saída da mesma quantidade de ânions.

Para o filme do compósito PPy/Ni observou-se que, além dos ganhos e perdas de massa relacionados à entrada e saída de ânions durante oxidação e redução do polímero, foi observado um processo de variação de massa relacionado as espécies níquel intercaladas ao polipirrol. Durante o processo de redução observou-se um aumento de massa ($\Delta m = 0,1 \text{ } \mu\text{g}$) entre -0,55 e -0,90 V provavelmente associado à entrada de ânions na rede polimérica. A mesma quantidade de massa é perdida entre -900 e -200 mV durante a varredura positiva. Este resultado nos levou a considerar a provável existência de um par redox entre o polímero e as partículas de níquel incorporadas.

De fato, a formação de um par redox entre o níquel e o polipirrol foi evidenciada também na Figura 3.19 C onde a razão da variação de massa sobre a carga para PPy/Ni é menor do que aquela calculada para polipirrol na região onde ambos são constantes, entre 0 e 30 s, respectivamente. Neste caso, a cadeia de polipirrol reduz os íons níquel os quais são reoxidados devido ao potencial, consumindo carga, mas não aumentando a massa do filme.

Na literatura, a mudança do comportamento redox de polímeros condutores, por grupos funcionais imobilizados na rede polimérica, tem sido proposto. Varela *et al.*⁵⁸, estudaram a influência de NiTsPc sobre o processo redox de filmes de polipirrol e polianilina. Os autores relataram que os filmes de PANI/NiTsPc tem aparência similar aos filmes de PANI quando sintetizados nas mesmas condições. Entretanto, a incorporação de NiTsPc nos filmes de PANI aumentou o transporte protônico durante o processo de eletroneutralização. Os filmes de PPy/NiTsPc também possuem comportamentos similares ao do

polímero puro. Nos perfis de variação de massa para os filmes de PPy/NiTsPc, foi observado, para todas soluções eletrolíticas estudadas, um decréscimo de massa na varredura anódica e um aumento de massa na varredura catódica. Conseqüentemente, os autores deduziram que a eletroneutralização é dominada pela expulsão/inserção de cátions durante os processos de oxidação/redução.

Skompka *et al.*⁵⁷ estudaram filmes de polipirrol com núcleos de titanoceno ((C₅H₅)₂TiCl₂) incorporados na matriz polimérica. Os autores, ao contrário do que foi observado por nós para o compósito de PPy/Ni, testificaram através de medidas gravimétricas um processo de lixiviação, ou seja, uma perda gradual de atividade redox dos núcleos de titanoceno durante ciclos redox consecutivos, explicado em termos da eliminação de íons Cl⁻ do complexo de titanoceno e acomodação de moléculas de solvente.

Torresi *et al.*⁵⁹ estudaram a dopagem do polipirrol por um surfactante aniônico. O estudo do processo de troca iônica mostrou que ânions e cátions do eletrólito têm um papel importante no processo redox e que também ocorre a transferência de espécies neutras e moléculas de solvente. Os autores mostraram que o ânion anfifílico, DBS⁻, não participa de reação redox, ou seja, o mesmo fica preso na matriz polimérica e, durante o processo redox, a eletroneutralidade do polímero é alcançada pela participação de cátions e ânions hidratados. A participação de cátions é importante devido ao fato dos mesmos compensarem a carga dos ânions anfifílicos imobilizados na rede polimérica.

Para analisar mais profundamente a reação redox que ocorre no compósito PPy/Ni, foi efetuado um estudo utilizando diferentes potenciais anódicos de inversão. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 3.21.

Foi observado que o processo de redução associado às espécies níquel ocorre em uma extensão mais profunda quando o potencial de inversão é deslocado para valores mais positivos. Portanto, isto indica que o ombro o qual ocorre na varredura para potenciais positivos pode estar associado à oxidação das partículas de níquel.

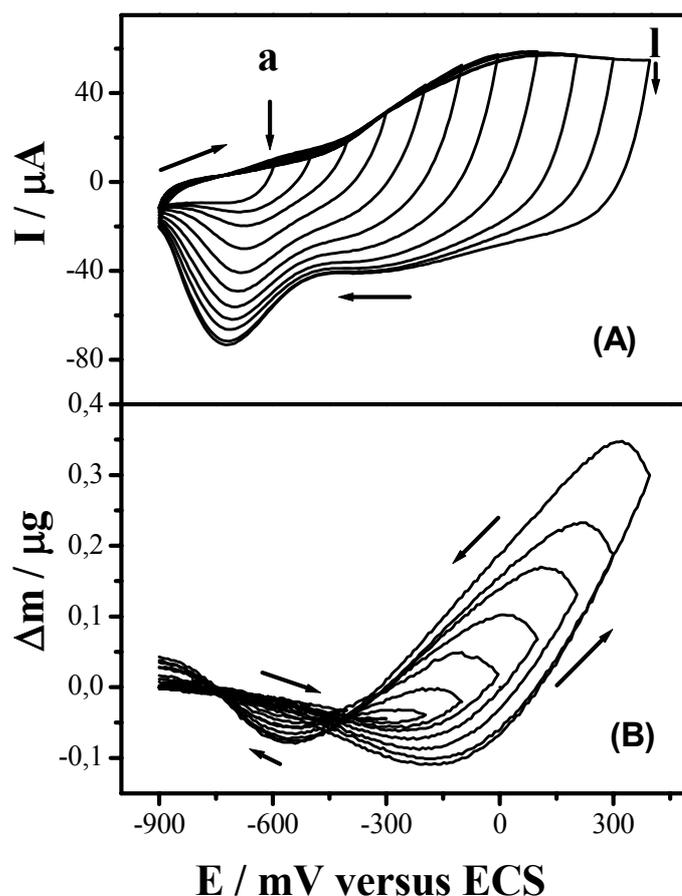


FIGURA 3.21: Comportamento eletroquímico (A) e variação de massa (B) do composto PPy/Ni, usando vários potenciais de inversão anódicos. Sintetizado em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, NiSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. $E_s = 750 \text{ mV}$, $t = 50 \text{ s}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A análise da variação de massa, perda ou ganho, durante a oxidação e redução, respectivamente, nos mostrou que a ciclagem para potenciais mais positivos conduz não somente à presença do par redox entre o polipirrol e as partículas de níquel imobilizadas no polipirrol, mas também que este processo é acompanhado por uma variação de massa.

As variações de massa como uma função das curvas de carga para o processo anódico da Figura 3.21 estão ilustradas na Figura 3.22.

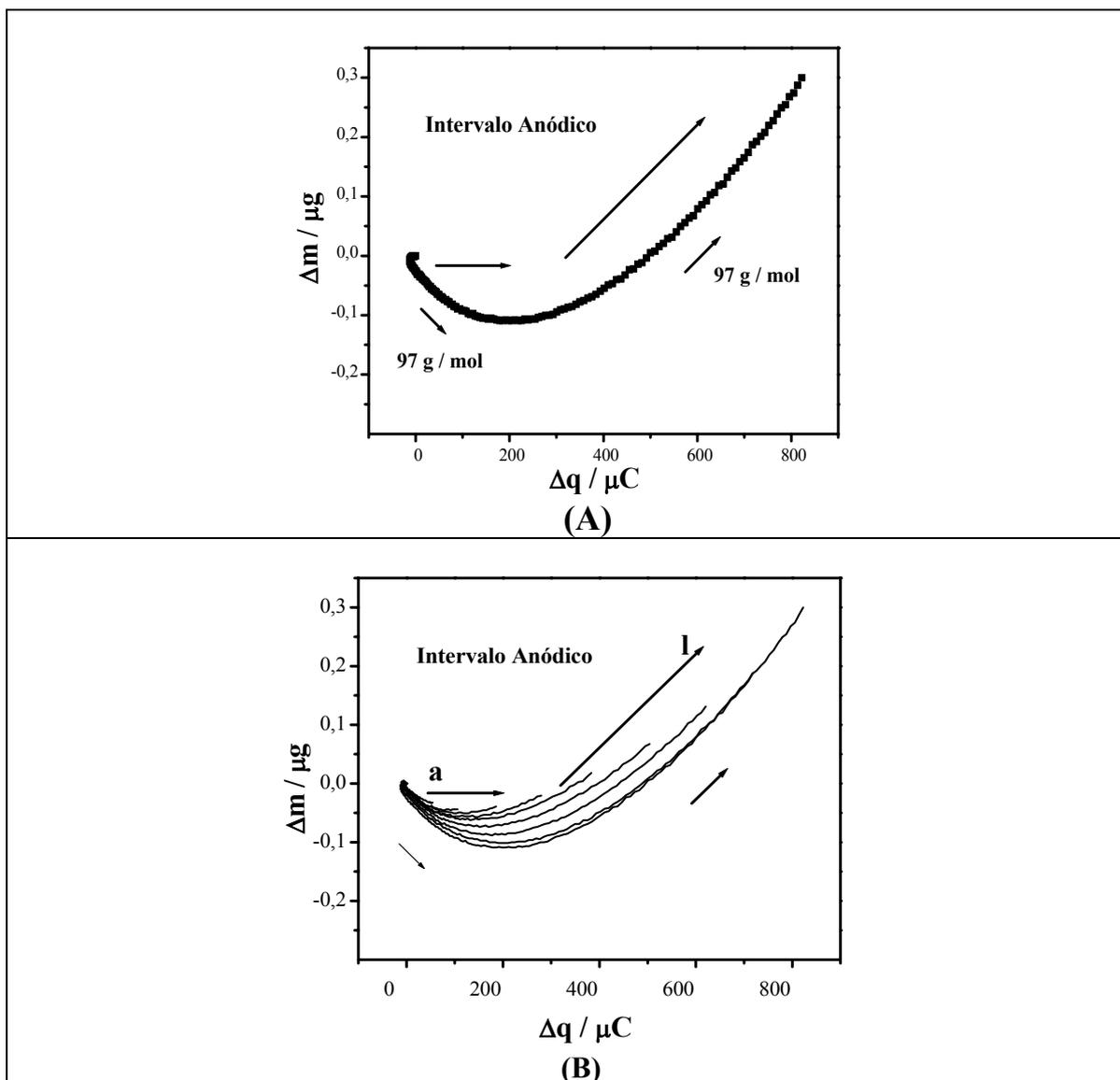
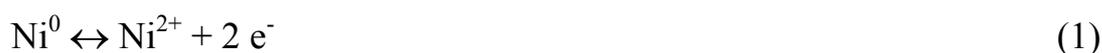


FIGURA 3.22: Variações de massa como uma função das curvas de carga para o processo anódico da Figura 3.20. Variação de massa em função da carga para o processo anódico da Figura 3.20 em um intervalo de potenciais de $-0,9$ a $0,4$ V (A) e variações de massa em função da carga para os processos anódicos da Figura 3.20 em vários intervalos de potenciais (B).

O valor do coeficiente angular das curvas pode ser usado para estimar a massa molar das espécies intercaladas durante a oxidação do composto PPy/Ni. Isto pode ser feito por meio da equação de Faraday: $M = \Delta M / \Delta Q n F$, onde n é o número de elétrons envolvidos no processo de oxidação/redução do composto. O resultado obtido pelo cálculo do coeficiente linear foi 1×10^{-3} g/C, se admitirmos que o número de elétrons envolvidos durante a oxidação de cada espécie níquel é dois e que duas moléculas de

perclorato são intercaladas para compensar cargas positivas geradas, a massa molar obtida pela equação de Faraday é de 97 g mol^{-1} . Portanto, foi sugerido que a única espécie intercalada durante a oxidação do filme é o ânion perclorato, de massa molar igual a 99 g mol^{-1} .

Com base nos resultados obtidos, o par redox proposto entre o PPy e o níquel segue o seguinte mecanismo, durante a oxidação:



e a reação global dentro do polímero será:



Então na varredura mais positiva, a região de potenciais onde ocorre a oxidação do níquel seria relacionada à dessorção de ânions. Por outro lado, durante a redução há uma adsorção de ânions seguindo o esquema representado na equação (3). Baseado nestes resultados propôs-se a formação de um complexo entre o polímero e as partículas de níquel intercaladas, o qual é associado com um par redox bem estabelecido.

Com estes resultados, finalizamos o estudo do compósito PPy/Ni. No próximo capítulo apresentaremos algumas condições experimentais onde foram estudados a incorporação de íons cobalto, como potencial de síntese, carga de síntese, temperatura e potenciais de inversão.

CAPÍTULO 4

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para o compósito PPy/Co. Começaremos discutindo a caracterização do substrato de platina na solução eletrolítica na presença e na ausência do sal de cobalto. Em seguida, discutiremos a influência das variáveis de síntese, avaliadas separadamente, sendo que, as interações entre as variáveis serão investigadas através de técnicas quimiométricas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES: MODIFICAÇÃO DE FILMES DE POLIPIRROL POR PARTÍCULAS DE COBALTO

4.1 Estudo do comportamento do substrato de platina em presença de íons cobalto

O estudo eletroquímico de qualquer polímero condutor necessita de um sistema solvente/eletrolito adequado no qual possa ser realizada a síntese. Como a reação de polimerização procede via intermediários cátions radicais, o processo é muito sensível à nucleofilicidade do meio na região perto da superfície do eletrodo. Neste sentido, há algumas limitações na escolha do solvente e do eletrólito de suporte. Os perfis voltamétricos do substrato de platina na solução eletrolítica na ausência e na presença do sal de cobalto estão ilustrados na Figura 4.1.

O perfil voltamétrico do substrato metálico na solução de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, mostra picos de corrente relativos à platina. No entanto quando o substrato de platina foi ciclado em presença do íon cobalto (II), um novo par redox foi observado no voltamograma cíclico e foi atribuído aos processos de redução e oxidação do cobalto no substrato de platina.

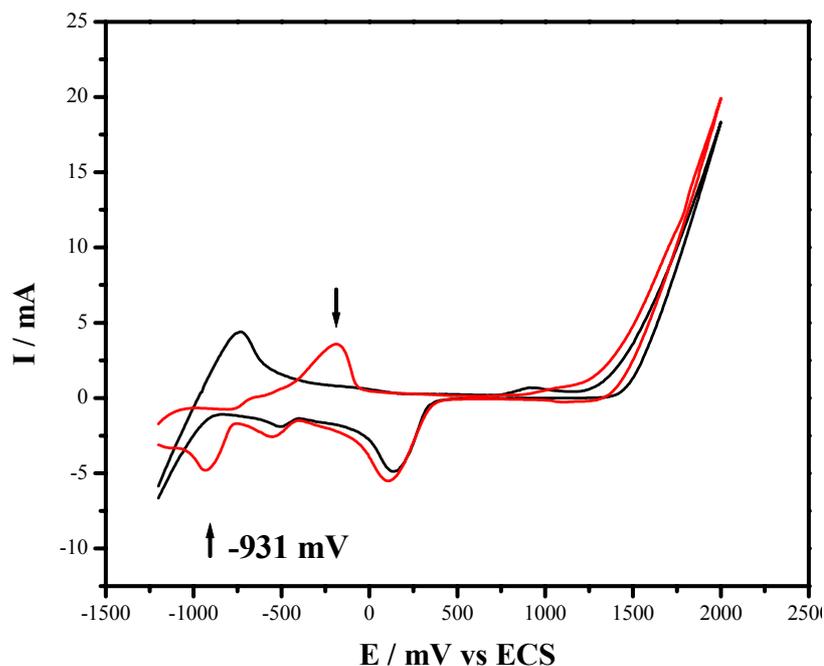


FIGURA 4.1: Voltamogramas cíclicos de um eletrodo de platina em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (—) e em solução aquosa de LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e CoSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (—). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Segundo os voltamogramas da Figura 4.1, a deposição do cobalto metálico sobre um substrato de platina, em meio aquoso de LiClO_4 , é observada em $E = -931 \text{ mV}$.

No próximo item, apresentaremos o efeito das condições de eletrosíntese sobre o comportamento voltamétrico dos filmes de PPy/Co crescidos sobre um substrato de platina, quando um ou outro parâmetro de síntese é mudado.

4.2 Estudo do comportamento voltamétrico do compósito polipirrol/cobalto

O processo eletroquímico de eletropolimerização de pirrol envolve muitas variáveis experimentais. Estas variáveis podem ser químicas, tais como o solvente ou os reagentes (monômero e eletrólito de suporte) ou físicas (temperatura de síntese e análise dos filmes e as condições elétricas durante a síntese). A fim de otimizar as propriedades dos filmes PPy/Co, semelhantemente ao que foi apresentado para o compósito PPy/Ni, realizou-se um estudo, através

de um planejamento fatorial 2^3 , o qual envolveu as variáveis, potencial de síntese (Es), carga de crescimento (Qs) e temperatura (θ). O uso do planejamento fatorial nos possibilita estudar a interdependência dos efeitos dessas variáveis nas propriedades dos filmes formados. Este assunto será discutido detalhadamente no item 4.3. Portanto, será apresentado neste item o estudo da influência das variáveis de preparação sobre o comportamento voltamétrico do compósito PPy/Co.

4.2.1 Potencial de síntese do compósito

Como no caso do compósito de PPy/Ni, a eletropolimerização do compósito de PPy/Co foi estudada em dois diferentes potenciais de síntese, 750 e 900 mV. A Figura 4.2 mostra os voltamogramas cíclicos dos compostos sintetizados a 750 mV (A) e a 900 mV.(B).

Em ambos os filmes observou-se, o deslocamento dos picos de oxidação e redução do polipirrol para potenciais mais positivos, a partir do segundo ciclo voltamétrico. No caso do filme sintetizado a 750 mV o pico de oxidação e redução do polímero encontram-se deslocados para valores mais positivos e mais negativos, respectivamente, quando comparado ao filme sintetizado a 900 mV (Figura 4.2B).

Um deslocamento do potencial de pico catódico do processo de redução do cobalto para valores mais negativos, após os primeiros ciclos, foi observado para ambos os filmes. O pico catódico de redução do cobalto para o compósito sintetizado a 750 mV encontra-se em potenciais mais negativos, -996 mV, que o potencial de pico atribuído a redução do cobalto para o filme sintetizado a 900 mV, situado em -900 mV (Figura 4.2).

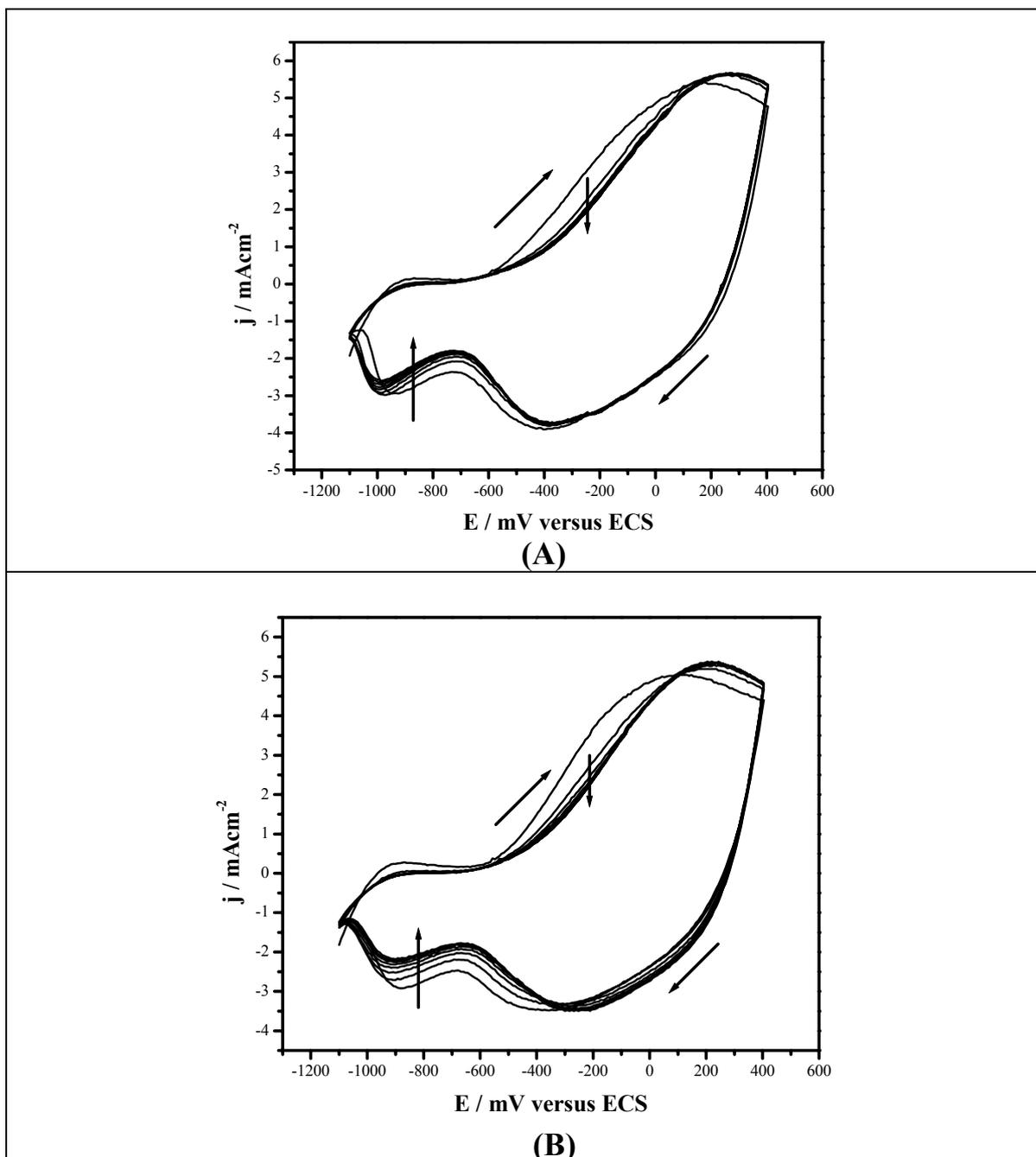


FIGURA 4.2: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os compostos PPy/Co sintetizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, CoSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, em dois potenciais de síntese distintos. (A) 750 mV (B) 900 mV . $Q = 400 \text{ mC cm}^{-2}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Uma maior incorporação do cobalto está associada com um maior valor de carga de pico catódico para o processo de redução do mesmo. Este resultado foi obtido para os filmes sintetizados em potenciais de síntese de 750 mV . Uma possível explicação para este resultado pode estar relacionado com o crescimento de um filme mais ordenado e com menos defeitos estruturais, já que

eles crescem de um modo mais lento do que filmes formados a potenciais mais elevados. Portanto, o processo de intercalação do cobalto pode ser favorecido quando o filme é sintetizado a 750 mV, que segundo estudos de Satoh *et al.*¹³, a condutividade de filmes de polipirrol é máxima quando os filmes são preparados em um potencial de síntese de 750 mV versus ECS.

4.2.2 Potencial inferior e superior de inversão dos voltamogramas cíclicos

Filmes de PPy/Ni sintetizados em condições similares foram investigados em duas janelas de potenciais diferentes, -1200-600 mV e -1000-400 mV. Os dois filmes analisados nas distintas janelas de potenciais estão mostrados na Figura 4.3.

Foi observado que, quando se aumentava a região de potenciais estudada, o pico de oxidação do polipirrol sofria um deslocamento para valores mais negativos de potenciais. Neste ponto, a corrente que continuava passando pelo sistema poderia promover a degradação do filme, Figura 4.3A. Com o intuito de impedir o início de um possível processo de degradação, foi adotado uma diminuição no intervalo de potencial de - 1200-600 mV para - 1000-400 mV (Figura 4.3B).

O potencial de pico do processo catódico do cobalto para os filmes analisados na janela de potencial dos voltamogramas mostrados na Figura 4.3A ocorre em - 736 mV enquanto que, para os filmes analisados na faixa de potencial dos voltamogramas mostrados na Figura B, o pico de corrente do processo catódico do cobalto ocorre em - 920 mV. Para os filmes analisados no intervalo de potencial de -1000-400 mV foi observado um aumento no pico de redução do cobalto, no entanto a diminuição da corrente de pico do processo catódico do metal decresce nos primeiros ciclos voltamétricos, para ambos os filmes.

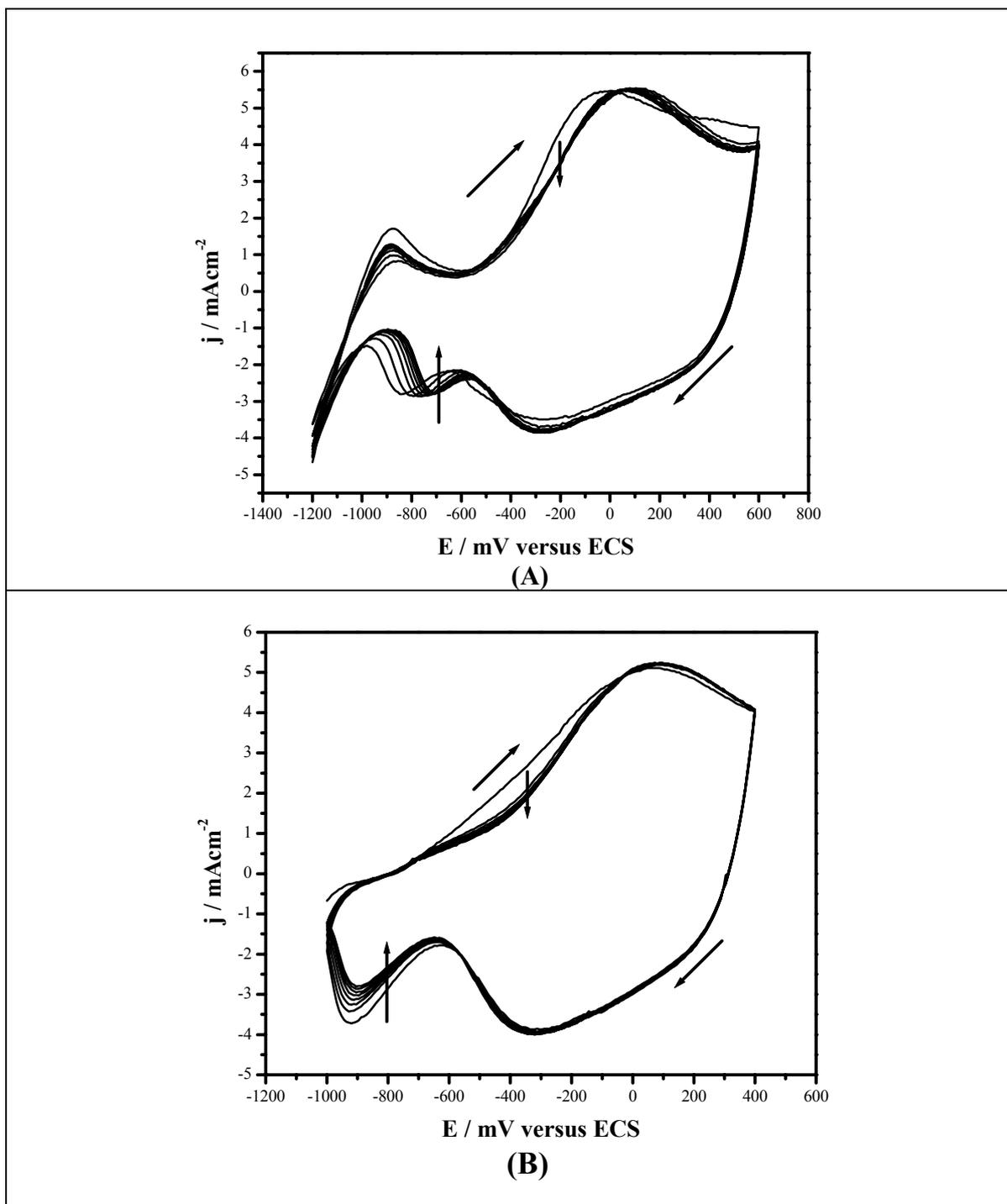


FIGURA 4.3: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os compostos PPy/Co sintetizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, CoSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. (A) $E_i = -1200 \text{ mV}$ e $E_f = 600 \text{ mV}$, (B) $E_i = -1000 \text{ mV}$ e $E_f = 400 \text{ mV}$. $E_s = 750 \text{ mV}$, $Q = 400 \text{ mC cm}^{-2}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$.

Na literatura, não há opinião em comum sobre a região de potenciais onde polipirrol é quimicamente estável. Christensen e Hamnet⁷², por exemplo, têm encontrado que a superoxidação de polipirrol em soluções aquosas

de NaClO_4 começa a potenciais mais altos do que 0,7 V versus ECS. Em trabalhos de Asavapiriyant e colaboradores⁷³, uma deterioração nas características de filmes de polipirrol (decréscimo da condutividade e decréscimo da adesão com o substrato, etc.) inicia-se em solução aquosa de KNO_3 para potenciais mais altos do que 0,8 V versus ECS. Todos estes fatos mostram variações irreversíveis no comportamento de polipirrol devido a aplicação de potenciais excessivamente altos. Entretanto, nenhuma consequência significativa para o limite de potencial catódico no processo de degradação foi relatada na literatura. Rangamani e colaboradores⁷⁴ estudaram o efeito de ambos os limites de potenciais, anódicos e catódicos, da ciclagem sobre a extensão de desativação. Eles observaram que a degradação catastrófica do filme de polipirrol ocorre a potenciais anódicos altos, mas, para limites de potenciais catódicos, nenhum efeito significativo sobre a desativação durante a ciclagem foi observado pelos autores.

4.2.3 Densidade de carga de crescimento do composto

A espessura de um filme polimérico sintetizado eletroquimicamente pode ser controlada se tivermos um controle preciso da densidade de carga de síntese gasta no crescimento do polímero, supondo que a eficiência é constante. A Figura 4.4 mostra os voltamogramas cíclicos para os compostos PPy/Co sintetizados até densidades de carga de crescimento de 400 e 800 mC cm^{-2} .

A mudança na espessura dos filmes causa diferenças no comportamento voltamétrico dos mesmos. Para o filme sintetizado utilizando 800 mC cm^{-2} , observa-se um deslocamento dos picos de redução do PPy e das espécies de cobalto para valores mais negativos enquanto que o pico de oxidação do polímero se desloca para valores mais positivo. Foi também verificado que a corrente de pico do processo catódico do cobalto diminui mais

acentuadamente com a ciclagem, para filmes sintetizados com 800 mC cm^{-2} (Figura 4.4).

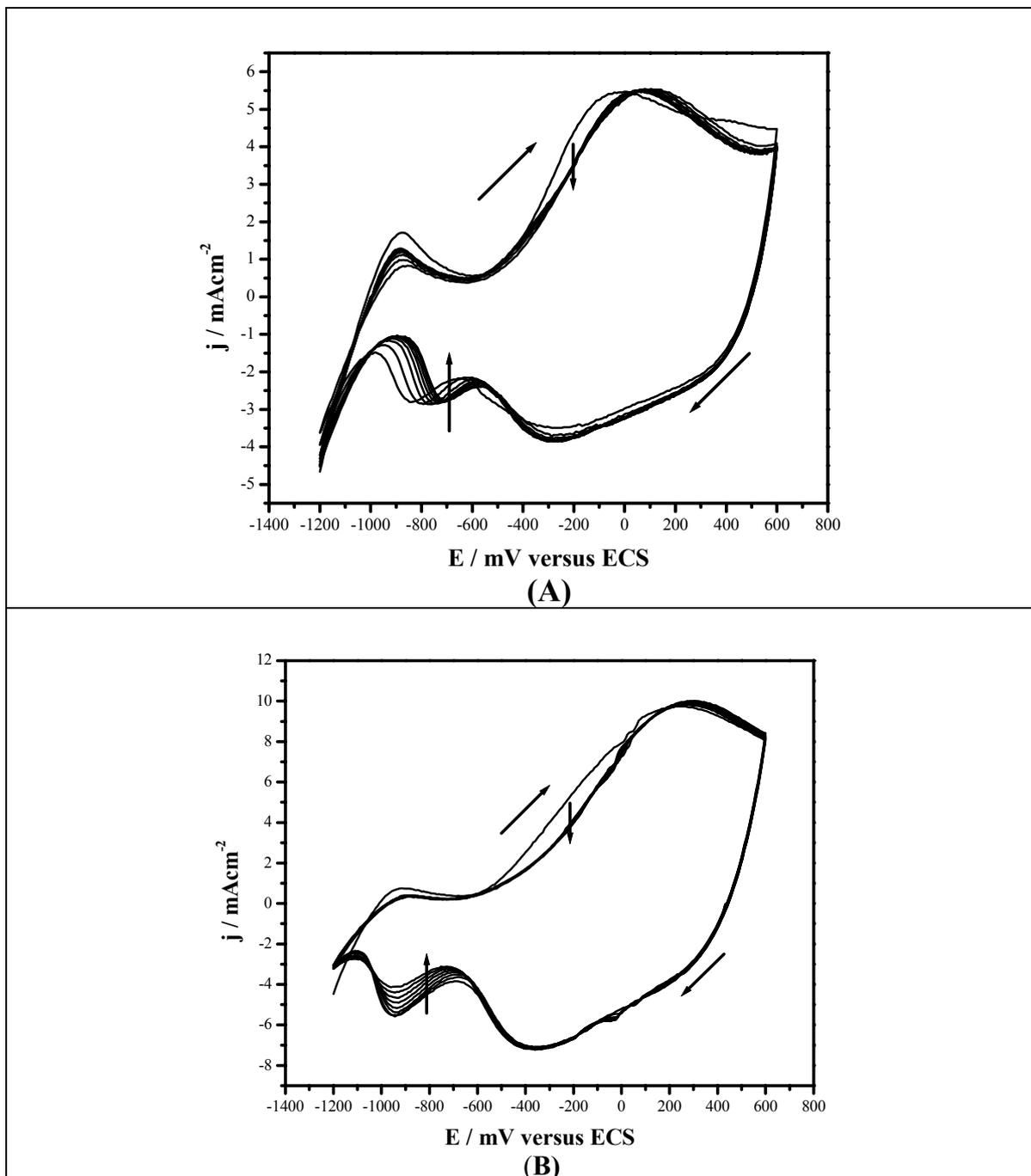


FIGURA 4.4: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os compostos PPy/Co sintetizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, CoSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em duas densidades de carga de síntese distintas. (A) 400 mC cm^{-2} (B) 800 mC cm^{-2} . $E_s = 750 \text{ mV}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Uma outra diferença importante no comportamento de ambos os filmes foi à separação entre os potenciais de pico de oxidação e redução do

polipirrol, que é menor quando o compósito PPy/Co é sintetizado a uma carga de síntese de 400 mC cm^{-2} , indicando que neste caso é mais fácil oxidar e reduzir o filme, ou seja, o compósito sintetizado a 400 mC cm^{-2} apresenta uma maior reversibilidade.

4.2.4 Temperatura da solução de síntese e análise do compósito

Experimentos envolvendo a síntese e análise do compósito PPy/Co foram realizados em diferentes temperatura para as soluções eletrolíticas. Diferentes temperaturas de síntese e análise levam a diferentes perfis voltamétricos. Conforme mostra a Figura 4.5.

A diminuição da temperatura na solução de síntese e análise dos filmes levou a um compósito onde a corrente de pico do processo catódico do cobalto praticamente não decresce com a ciclagem, como mostrado na Figura A ($\Delta I_{pcCo} = 0,37 \text{ mA cm}^{-2}$). No caso do filme sintetizado a uma temperatura mais alta, 25°C , a corrente de pico do processo de redução do cobalto decresce acentuadamente com a ciclagem ($\Delta I_{pcCo} = 1,01 \text{ mA cm}^{-2}$), Figura B, destacando aqui que o número de ciclos voltamétricos foi o mesmo para ambos os casos.

Ainda que as condições de síntese dos filmes tenham sido similares, com exceção da temperatura, os compósitos mais estáveis foram obtidos quando os filmes foram preparados a temperaturas inferiores. Este comportamento voltamétrico sugere que, quando os filmes de PPy/Co são sintetizados e analisados a temperatura inferiores, a dissolução do cobalto é minimizada. Como consequência, não é observado o decréscimo contínuo da corrente de pico catódico com a ciclagem.

Outra característica importante dos filmes eletropolimerizados a 5°C , quanto ao processo catódico do cobalto, foi o surgimento do pico de redução dos íons a valores mais negativos, -1110 mV (a partir do segundo

ciclo), quando comparado aos filmes preparados a 25°C onde o pico ocorre em -944 mV.

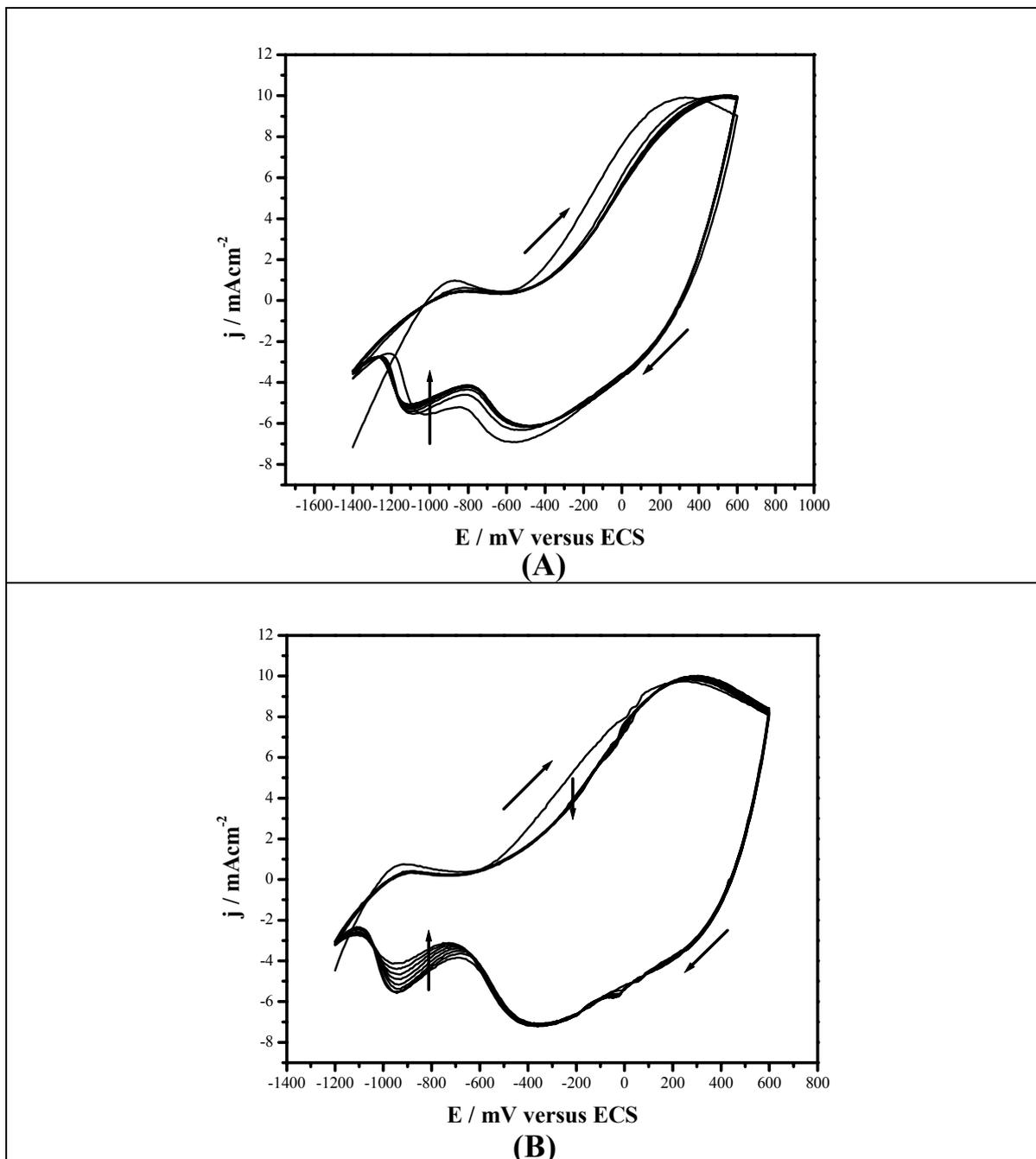


FIGURA 4.5: Voltamogramas cíclicos em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os compósitos PPy/Co sintetizados em LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, CoSO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, sintetizados até uma carga de síntese de 800 mC cm^{-2} em duas temperatura de síntese e análise distintas. (A) 5°C e (B) 25°C . $E_s = 750 \text{ mV}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Todos os filmes preparados a 5°C mostraram uma diferença nos primeiros ciclos voltamétricos em relação aos filmes preparados em 25°C . Quando a temperatura das soluções de síntese e análise foi de 5°C , o pico de

oxidação e redução do polipirrol foi observado em potenciais mais negativos com relação aos ciclos subseqüentes. Já para o pico relacionado ao processo catódico do cobalto, verificou-se em valores mais positivos no primeiro ciclo voltamétrico, se deslocando para potenciais mais negativos a partir do 2 ciclo. Estas observações não foram feitas para os filmes preparados a 25°C.

4.3 Planejamento Fatorial estudado para o compósito polipirrol/cobalto

4.3.1 Planejamento Fatorial 2^3

No planejamento fatorial estudado para o compósito PPy/Co, três variáveis foram investigadas. Vale observar, que uma das variáveis estudadas agora, é diferente das estudadas no planejamento do compósito PPy/Ni. Estas variáveis foram as potenciais de síntese (E_s), as cargas de síntese (Q_s) e as temperaturas (θ). Cada variável foi estudada em dois níveis, apresentados na Tabela 4.1.

TABELA 4.1: Variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^3 e seus níveis.

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Potencial de síntese, E_s (mV)	750	900
Carga de crescimento, Q (mC cm ⁻²)	400	800
Temperatura, θ (°C)	5	25

Os dois valores estudados para a variável temperatura, foram para a solução de síntese e análise do compósito. Ao contrário das variáveis potencial de síntese (E_s) e carga de síntese (Q_s) que foram avaliadas somente na síntese do compósito.

Na Tabela 4.2 está o resultado completo do planejamento fatorial 2^3 , onde X_E , X_Q e X_θ são as variáveis codificadas referentes as variáveis E_s , Q e

θ , respectivamente e Q_{pc} e ΔQ são as respostas média (em módulo) dos valores da carga de pico catódico do processo de redução do cobalto (Q_{pc}) e da diferença da carga de pico catódico do processo do cobalto entre o primeiro e o oitavo ciclo, respectivamente. As duas análises foram realizadas, com o objetivo de visualizar o efeito da interação das variáveis na quantidade de espécies de cobalto intercaladas ao polímero, no primeiro ciclo voltamétrico e a variação desta quantidade de cobalto lixiviadas durante a ciclagem entre o primeiro e o oitavo ciclo.

As cargas de pico catódico do cobalto foram calculadas da mesma forma que para o compósito PPy/Ni, sendo que, as mesmas foram usadas como resposta neste planejamento fatorial.

TABELA 4.2: Valores médios das respostas para cada ensaio do planejamento fatorial 2^3 .

Ensaio	Es, mV	Q, mC cm⁻²	θ, °C	X_{Es}	X_Q	X_θ	Q_{pc}, mC cm⁻²	ΔQ, mC cm⁻²
1	750	400	5	-1	-1	-1	2,175	0,424
2	900	400	5	+1	-1	-1	2,026	0,203
3	750	800	5	-1	+1	-1	5,572	0,601
4	900	800	5	+1	+1	-1	4,906	0,296
5	750	400	25	-1	-1	+1	3,425	1,062
6	900	400	25	+1	-1	+1	2,055	0,204
7	750	800	25	-1	+1	+1	5,352	3,055
8	900	800	25	+1	+1	+1	4,480	0,611

Mais uma vez, vamos começar a analisar o planejamento verificando se as variáveis interagem entre si, pela observação da Figura 4.6. Neste caso, também usamos um gráfico cúbico análogo ao apresentado para o compósito PPy/Ni.

Uma análise da Figura 4.6 nos leva a conclusão de que, também no planejamento realizado para o compósito PPy/Co, as variáveis interagem e, portanto, não devem ser investigadas separadamente.

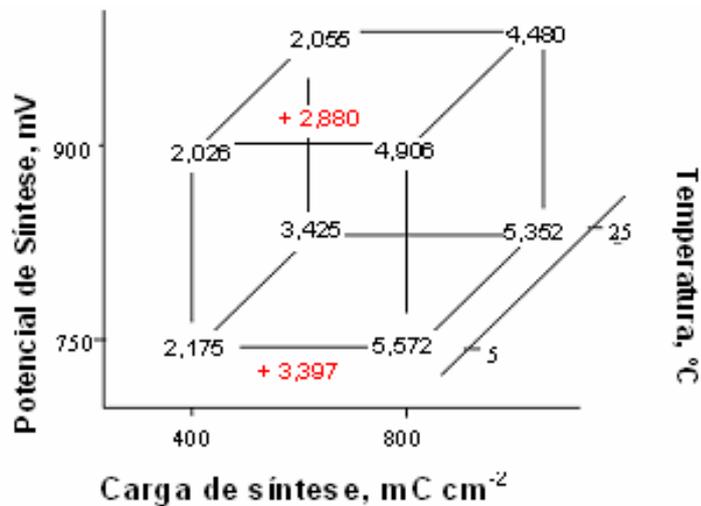


FIGURA 4.6: Diagrama para interpretação das respostas no planejamento fatorial 2^3 . Resposta dada por: Q_{pc}/Co , $mC\ cm^{-2}$.

A Figura 4.6 é uma representação geométrica que torna possível a interpretação da interação das variáveis, e o efeito das mesmas na resposta analisada. Quando sintetizamos o compósito a um potencial de síntese de 750 mV e variamos a carga de crescimento de 400 para 800 $mC\ cm^{-2}$ a uma temperatura da solução de síntese e análise de 5°C, a resposta cresce em média de 2,175 para 5,572 $mC\ cm^{-2}$, um aumento médio de 3,397 $mC\ cm^{-2}$. Se a síntese for realizada em um potencial de síntese de 900 mV, quando a carga de síntese passa de 400 para 800 $mC\ cm^{-2}$, a uma temperatura de 5°C, é de 2,880 $mC\ cm^{-2}$ o aumento na resposta. Portanto, como para os filmes de PPy/Ni, a análise do gráfico sugeriu a existência de interação entre as variáveis de síntese do compósito PPy/Co.

Estes resultados podem ser confirmados pelo cálculo dos efeitos. Neste ponto é importante ressaltar novamente que, o efeito principal é o contraste entre duas faces opostas do cubo e perpendiculares ao eixo da variável correspondente. As interações de dois fatores, por sua vez, são contrastes entre dois planos diagonais, perpendiculares a um terceiro plano definido pelos eixos das duas variáveis envolvidas na interação. Os valores de todos os efeitos principais e de interação juntamente com seus erros padrão, para as respostas Q_{pc} estão na Tabela 4.3. O cálculo dos efeitos e do erro experimental foi

realizado conforme calculado no planejamento fatorial efetuado para o compósito PPy/Ni.

TABELA 4.3: Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 com o erro experimental. Resposta: Qpc Co / mC cm⁻² (do primeiro ciclo).

Estimativas dos efeitos \pm erro						
Efeitos Principais \pm 0,16			Efeitos de Interação \pm 0,16			
Es	Q	t	EsQ	Est	Qt	EsQt
-0,764	2,66	0,158	-0,00475	-0,357	-0,481	0,254

O valor do teste t de student, usando 95% como nível de confiança para 8 graus de liberdade é 2,306, de modo que só são estatisticamente significativos os efeitos cujo valor absoluto seja maior que $(2,306 \times 0,16) = 0,37$.

Na Tabela 4.3, com os efeitos, podemos observar que os efeitos principais do potencial e da densidade de carga de síntese e o efeito de interação Q θ são significamente diferentes de zero. Cabe destacar aqui novamente, que a significância estatística do efeito de interação ratifica aquela primeira análise de que as variáveis interagem e como tal, não devem ser analisadas separadamente. Quando dizemos que as variáveis interagem sem conhecer o resultado do teste t, como foi feito no início da discussão do planejamento, não podemos garantir que essa interação seja em decorrência apenas do efeito entre as variáveis. Podemos estar interpretando como interação efeitos de interação meramente aleatórios. Em uma primeira aproximação a análise feita é bastante válida, mas só após a realização do teste t, e a constatação da significância dos efeitos de interação é que isto pode ser confirmado.

O efeito do potencial de síntese é negativo, portanto a resposta cai em média 0,764 mC cm⁻² quando o potencial passa de seu nível inferior (750 mV) para seu nível superior (900 mV). Já o efeito principal da carga de síntese é positivo, então a resposta cresce em média 2,66 mC cm⁻², quando variamos a carga de síntese de 400 mC cm⁻² para 800 mC cm⁻². Os efeitos principais do

potencial e da densidade de carga de síntese do compósito PPy/Co mostraram a mesma tendência destes efeitos obtidos para o compósito PPy/Ni e podem ser interpretados de maneira análoga.

A seguir, na Figura 4.7 os valores de ΔQ , processo de lixiviação do cobalto depois de oito ciclos, estão também graficamente representados por um diagrama cúbico.

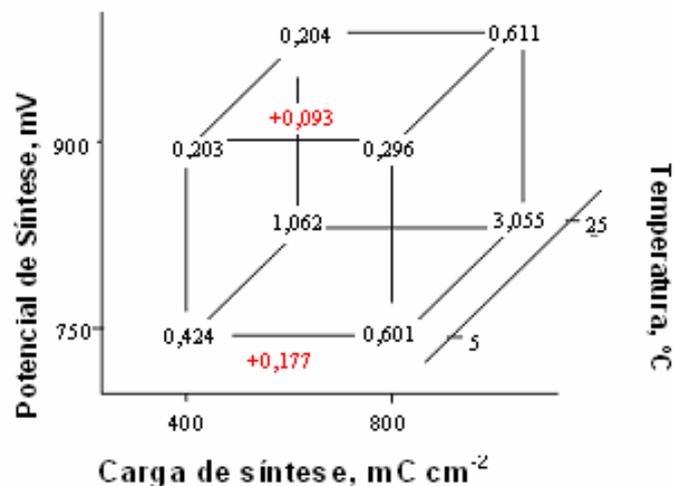


FIGURA 4.7: Diagrama para interpretação das respostas no planejamento fatorial 2^3 . Resposta dada por: $\Delta Q_{pc} Co / mC cm^{-2}$ (do primeiro para o oitavo ciclo).

Quanto maior ΔQ significa que o processo de lixiviação das partículas de cobalto foi mais intenso. O maior valor de ΔQ foi observado para filmes sintetizados na seguinte condição: 800 mC cm⁻², 750 mV, e para uma temperatura da solução de síntese e análise de 25°C. Da representação cúbica, podemos inferir que quando a variável carga de síntese passa de seu nível inferior para o superior, o valor de ΔQ é aumentado. Observou-se também, que quando a temperatura da solução de síntese e análise é mais alta um processo de lixiviação mais acentuado ocorre no compósito.

A Tabela 4.4, mostra os efeitos principais e de interação juntamente com seus erros padrão, para as respostas ΔQ .

TABELA 4.4: Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 com o erro experimental. Resposta: $\Delta Q / \text{mC cm}^{-2}$ (do primeiro para o oitavo ciclo).

Estimativas dos efeitos \pm erro						
Efeitos Principais \pm 0,20			Efeitos de Interação \pm 0,20			
Es	Q	θ	EsQ	Esθ	Qθ	EsQθ
-0,96	0,67	0,85	-0,42	-0,69	0,53	-0,38

Com o resultado do cálculo do erro em mãos, pode-se passar para a análise da significância estatística. Com 95 % de confiança o valor de t correspondente a oito graus de liberdade é 2,306, então só serão considerados estatisticamente significativos os efeito cujo valor absoluto for superior a $(2,306 \times 0,20) = 0,46$.

Aplicando o critério mencionado vimos que todos os efeitos mostraram significância estatística com exceção dos efeitos de interação EsQ e EsQ θ . O efeito do potencial de síntese é negativo, portanto a lixiviação do cobalto, do filme para a solução, cai em média $0,96 \text{ mC cm}^{-2}$ quando o potencial passa de seu nível inferior (750 mV) para seu nível superior (900 mV). Já o efeito principal da carga de síntese e da temperatura é positivo, então, a lixiviação do metal, cresce em média $0,67 \text{ mC cm}^{-2}$ e $0,85 \text{ mC cm}^{-2}$, respectivamente, quando variamos a carga de síntese de 400 mC cm^{-2} para 800 mC cm^{-2} e a temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ para $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Uma possível explicação para a maior lixiviação das partículas de cobalto em filmes sintetizados a uma densidade de carga de síntese mais alta seria relacionada à variação de morfologia à medida que a espessura do filme aumenta.

Com estes resultados finalizamos o estudo das variáveis de síntese do composto PPy/Co, que foram investigadas separadamente no item anterior. Neste, a análise realizada levou em conta a interação entre elas.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, estudou-se a preparação e caracterização eletroquímica dos compósitos PPy/Ni e PPy/Co. Foi observado que o comportamento eletroquímico do polímero é modificado pela inclusão do níquel ou do cobalto na matriz polimérica.

Tendo em vista que as condições de síntese influenciam o comportamento voltamétrico desses compósitos, estudaram-se através de um planejamento fatorial 2^3 as variáveis: potencial de síntese, carga de crescimento e concentração de níquel e potencial de síntese, carga de crescimento e temperatura para os compósitos PPy/Ni e PPy/Co, respectivamente. Através do uso do planejamento fatorial pode-se observar que há uma interação entre as variáveis, e também pelo cálculo dos efeitos principais e de interação encontramos quais variáveis foram mais significativas no estudo desses sistemas.

Em vista da otimização, para o caso do compósito PPy/Ni, em termos de uma maior quantidade do metal níquel na matriz do polipirrol, foi utilizada uma técnica baseada em planejamentos fatoriais, a Metodologia de Superfície de Resposta, que nos mostrasse a direção de crescimento do teor deste metal na matriz do polímero.

Boa reprodutibilidade foi alcançada para a oxidação do eletrodo modificado de PPy/Ni sem decréscimo notável da corrente catódica do processo de redução do níquel em 15 ciclos consecutivos sendo alcançada uma estabilidade após poucas varreduras, obtidas para o compósito sintetizado na condição de síntese ótima: $E_s = 744 \text{ mV}$, $Q_s = 1100 \text{ mC cm}^{-2}$ e $[\text{Ni}^{2+}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, encontrada pela técnica de otimização.

Nos compósitos PPy/Ni e PPy/Co verificou-se um deslocamento no potencial de pico anódico do polipirrol devido à presença dos metais na matriz polimérica. Observou-se também o surgimento de um novo pico catódico em aproximadamente -970 mV para ambos os filmes sintetizados a 750 mV, até uma densidade de carga de crescimento de 800 mC cm⁻² para uma concentração de níquel e cobalto de $0,01$ mol L⁻¹ e temperatura de 25 °C. Através das mudanças voltamétricas do polipirrol devido à presença de níquel, foi proposto uma interação entre o polímero e as partículas de níquel incorporadas, como a formação de um complexo do polipirrol com o níquel.

Os filmes de PPy/Ni e PPy/Co apresentam aparência similar quando sintetizados nas mesmas condições, referindo-se ao perfil voltamétrico e potencial de redução do processo catódico do níquel e cobalto. Entretanto, apesar do níquel possuir uma variação de estados de oxidação de (-I) até (IV) o estado mais estável do mesmo em solução e em complexos é (II), e já para o cobalto, os estados de oxidação (II) e (III) são os mais importantes, mas também se verifica a tendência de ser o estado (II) o mais estável em solução. Logo, os íons Ni²⁺ e Co²⁺, possivelmente, estão ligados na rede polimérica do polipirrol através da oxidação de radicais formados com simultânea redução dos íons Ni²⁺ a Ni⁰ ou Co²⁺ a Co⁰.

Os processos eletroquímicos no PPy e PPy/Ni foram estudados utilizando uma microbalança de cristal de quartzo. O pico do processo catódico do níquel, em -730 mV, observado no polímero com a presença de níquel e a razão massa/carga que indica o ânion perclorato como sendo a principal espécie durante a oxidação e redução permitiram propor a formação de um complexo entre o polímero e o níquel o qual é associado com um par redox bem estabelecido. Então, foi proposto um modelo para assegurar a eletroneutralidade do sistema.

CAPÍTULO 6

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ ABRANTES, L. M. & CORREIA, J. P. “Poly(3-methylthiopheno) incorporating electrolessly deposited Ni-P particles”. *Surface and Coatings Technology*, **107**: 142, 1998.
- ² ABRANTES, L. M. & CORREIA, J. P. “Polypyrrole incorporating electroless nickel”. *Electrochim. Acta*, **45**: 4179, 2000.
- ³ MARAWI, I.; KHASKELIS, A.; GALAL, A.; RUBINSON, J. F.; POPAT, R. P.; BOERIO, F. J. & MARK JR., H. B. “Metal ion incorporation in the conducting polymer electrode matrix using an active metal substrate”. *J. Electroanal. Chem.*, **434**: 61, 1997.
- ⁴ ZALEWSKA, T.; LISOWSZA-OLEKSIK, A.; BIALLOZOR, S. & JASULAITIENE, V. “Polypyrrole films polymerized on a nickel substrate”. *Electrochim. Acta*, **45**: 4031, 2000.
- ⁵ BELLO, M. E. & PEREIRA, E. C. “Preparation and electrochemical characterization of poly(pyrrole) films modified by cobalt particles”. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **374**: 107, 2002.
- ⁶ CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GRAU, S. C. & MACDIARMID, A. G. “Electrical-conductivity in doped polyacetylene”. *Physical Review Letters*, **39**: 1098, 1977.
- ⁷ DIAZ, A. F. & LOGAN, J. A. “Electroactive polyaniline films”. *J. Electroanal. Chem.*, **111**: 111, 1980.
- ⁸ WALTMAN, R. J.; BARGON, J. & DIAZ, A. F. “Electrochemical studies some conducting polythiophene films”. *J. Phys. Chem.*, **87**: 1459, 1983.
- ⁹ DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K. & GARDINI, G. P. “Electrochemical polymerization of pyrrole”. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635, 1979.
- ¹⁰ ARBIZZANI, C.; MASTRAGOSTINO, M. & SCROSATI, B. in Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, ed. H. S. Nalwa, John Wiley & Sons, Chichester, vol. 04, 1997.
- ¹¹ CHAINET, E. & BILLON, M. “In situ STM study of the counterion effect on the doping stages of polypyrrole films”. *Synth. Met.*, **99**: 21, 1999.
- ¹² YOON, C. O.; SUNG, H. K.; KIM, J. H.; BARSOUKOV, E.; KIM, J. H. & LEE, H. “The effect of low-temperature conditions on the electrochemical polymerization of polypyrrole films with high density, high electrical conductivity and high stability”. *Synth. Met.* **99**: 201, 1999.
- ¹³ SATOH, M.; KANETO, K. & YOSHINO, K. “Dependences of electrical and mechanical properties of conducting polypyrrole films on conditions of

electrochemical polymerization in an aqueous media". *Synth. Met.*, **14**: 289, 1986.

¹⁴ OUYANG, J. & LI, Y. "Effect of electrolyte solvent on the conductivity and structure of as-prepared polypyrrole films". *Polymer*, **38**: 1971, 1996.

¹⁵ CHEUNG, K. M.; BLOOR, D. & STEVEN, G.C. "Characterization of polypyrrole electropolymerized on different electrodes". *Electrochim. Acta*, **22**: 1709, 1988.

¹⁶ JOHN, R.; ONGARATO, D. M. & WALLACE G. G. "Development of a conducting polymer-based microelectrode array detection system". *Electroanalysis*, **8**: 623, 1996.

¹⁷ DHAWAN, S. D. & TRIVEDI, D. C. "Poly(o-phenetidine) – a soluble conducting polymer – synthesis, characterization and its uses". *Synth. Met.*, **60**: 67, 1993.

¹⁸ MALINAUSKAS, A. "Electrocatalysis at conducting polymers". *Synth. Met.*, **107**: 75, 1999.

¹⁹ MACDIARMID, A. G & HUANG, F. "Role of ionic species in determining characteristics of polymer LEDs". *Synth. Met.*, **102**: 1026, 1999.

²⁰ FAUTEUX, D.; MASSUCO, A.; MALIN, M.; BUSEN, M. & SHI, J. "Lithium polymer electrolyte rechargeable battery". *Electrochim. Acta*, **40**: 2184, 1995.

²¹ HO, K. C.; RUKAVINA, T. G. & GREENBERG, C. B. "Tungsten oxide-prussian blue electrochromic system based on a proton-conducting polymer electrolyte". *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 2061, 1994.

²² HALLS, J. J. M.; WALSH, C. A.; GREENHAN, N. C.; MARSEGLIA, E. A.; FRIEND, R. H.; MORATTI, S. C. & HOLMES A. B. "Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks". *Nature*, **376**: 498, 1995.

²³ GRANDE, H.; OTERO T. F. & RODRIGUEZ J. "Optimization of electrical and redox properties of electrogenerated polypyrroles". IN: *Electrical and Optical Polymer Systems: fundamentals, methods and applications*. WISE, D.; WNEK, G.; TRANTOLO, D. J.; COOPER, T. M. & GRESSER, J. D. (Eds). Marcel Dekker, 1998, cap 02.

²⁴ STREET, G. B.; CLARKE, T. C.; KROUNBI, M.; KANAZAWA, K. K.; LEE, V.; PFLUGER, P.; SCOTT, J. C. & WEISER G. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **83**: 253, 1982.

²⁵ GENIES, E. M.; BIDAN, G. & DIAZ, A. F. "spectroelectrochemical study of polypyrrole films". *J. Electroanal. Chem.* **149**: 101, 1983.

²⁶ HWANG, L. S.; KO, J. M.; RHEE, H. W. & KIM, C. Y. "A polymer humidity sensor". *Synth. Met.*, **55-57**: 3671, 1993.

²⁷ OSAKA, T.; MOMMA, T.; NISHIMURA, K.; KAKUDA, I. & ISHII, T. "Application of solid polymer electrolyte to lithium/polypyrrole secondary battery system". *J. the Electrochem. Soc.*, **141**: 1994, 1994.

- ²⁸ STANKE, D.; HALLENSLEBEN, M. L. & TOPPARE, L. “Electrically conductive poly(methylmethacrylate-6-pyrrole)”. *Synth. Met.*, **55-57**: 1108, 1993).
- ²⁹ ANDRIEUX, C. P.; AUDEBERT, P & SAVEANT, J. M. “Studies of modified electrodes starting from pyrrole monomers derivated by anthraquinone, phenothiazine or anthracene moieties on the nitrogen or in the 3-position, synthesis, cyclic voltammetry and a study of charge-transfer reactions”. *Synth. Met.*, **35**: 155, 1990.
- ³⁰ BULL, R. A.; FAN, F-RF & BARD, A. J. “Polymer films on electrodes 13. Incorporation of catalysts into electronically conductive polymers: iron phthalocyanine in polypyrrole”. *J. Electrochem. Soc.*, **130**: 1636, 1983.
- ³¹ OKABAYASHI, K.; KEDA, O. & TAMURA, H. “Electrochemical doping with meso-tetrakis(4-sulphonatophenyl)-porphyrincobalt of a polypyrrole film electrode. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **12**: 684, 1983.
- ³² VORK, F. T. A. & BARENDRECHT, E. “The reduction of dioxygen at polypyrrole-modified electrodes with incorporated Pt particles” *Electrochim. Acta*, **35**: 135, 1990.
- ³³ MOURATO, A.; VIANA, A. S.; CORREIA, J. P.; SIEGENTHALER,, H. & ABRANTES, L. M. “Polyaniline films containing electrolessly precipitated palladium”. *Electrochim. Acta*, **49**: 2249, 2004.
- ³⁴ IVANOV, S. & TSAKOVA, V. “Silver electrocrystallization at polyaniline-coated electrodes”. *Electrochim. Acta*, **49**: 913, 2004.
- ³⁵ HERNANDEZ, N.; ORTEGA, J. M.; CHOY, M. & ORTIZ, R. “Electrodeposition of silver on a poly(o-aminophenol) modified platinum electrode”. *J. Electroanal. Chem.*, **515**: 123, 2001.
- ³⁶ WATANABE, N.; MORAIS, J.; ACCIONE, S. B. B.; MORRONE, Â.; SCHMIDT, J. E. & MARTINS ALVES, M. C. “Electronic, structural, and magnetic properties of cobalt aggregates embedded in polypyrrole”. *J. Phys. Chem. B*, **108**: 4013, 2004.
- ³⁷ WATANABE, N.; MORAIS, J. & MARTINS ALVES, M. C. “Chemical environment of copper aggregates embedded in polypyrrole films: the nature of the copper-polypyrrole interaction” *J. Phys. Chem. B*, **106**: 11102, 2002.
- ³⁸ KO, J. M.; PARK, D. – Y.; MYUNG, N. V.; CHUNG, J. S. & NOBE, K. “Electrodeposited conducting polymer-magnetic metal composite films”. *Synth. Met.* **128**: 47, 2002.
- ³⁹ FERREIRA, C. A.; AEIYACH, S.; DELAMAR, M. & LACAZE, P. C. “Electropolymerization of pyrrole on iron electrodes – influence of solvent and electrolyte on the nature of the deposits. *J. Electroanal. Chem.*, **284**: 351, 1990.
- ⁴⁰ CASCALHEIRA, A. C.; AEIYACH, S.; LACAZE, P. C. & ABRANTES, L. M. “Electrochemical synthesis and redox behavior of polypyrrole coatings on copper in salicylate aqueous solution”. *Electrochim. Acta*, **48**: 2523, 2003.

- ⁴¹ HULSER, P. & BECK, F. “Electrodeposition of polypyrrole layers on aluminium from aqueous electrolytes”. *J. Appl. Electrochem.*, **20**: 596, 1990.
- ⁴² SAIDMAN, S. B. & QUINZANI, O. V. “Characterisation of polypyrrole electrosynthesised on aluminium. *Electrochim. Acta*, **50**: 127, 2004.
- ⁴³ SAIDMAN, S. B. “The effect of pH on the electrochemical polymerization of pyrrole on aluminium” *J. Electroanal. Chem.*, **534**: 39, 2002.
- ⁴⁴ VARELA, H.; MALTA, M. & TORRESI, R. M. “Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança de cristal de quartzo”. *Quim. Nova*, **23**(1): 664, 2000.
- ⁴⁵ ORATA, D. & BUTTRY, D. A. “Determination of ion populations and solvent content as functions of redox state and pH in polyaniline”. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**: 3574, 1987.
- ⁴⁶ HILLMAN, A. R. “Polymer modified electrodes: preparation and characterisation”. IN: Linford, R. G. *Electrochemical science and technology of polymers*. **1**: 103, 1987.
- ⁴⁷ NIU, L.; KVARNSTRÖM, C. & IVASKA, A. “Mixed ion transfer in redox processes of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)”. *J. Electroanal. Chem.* **569**: 151, 2004
- ⁴⁸ PERES, R. C. D.; DE PAOLI, M.-A & TORRESI, R. M. “The role of ion-exchange in the redox process of polypyrrole dodecyl-sulfate films as studied by electrogravimetry using a quartz crystal microbalance”. *Synth. Met.*, **48**: 259, 1992.
- ⁴⁹ NAOI, K.; LIEN, M. & SMYRL, W. H. “Quartz crystal microbalance study: ionic motion across conducting polymers”. *J. Electrochem. Soc.*, **138**: 440, 1991.
- ⁵⁰ REYNOLDS, J. R.; SUNDARESAN, N. S.; POMERANTZ, M.; BASAK, S. & BAKER, C. K. “Self-doped conducting copolymers: a charge and mass transport study of poly{pyrrole-co[3-(pyrrol-1-yl)propanesulfonate]}”. *J. Electroanal. Chem.*, **250**: 355, 1988.
- ⁵¹ PIGANI, L.; SEEBER, R.; TERZI, F. & ZANARDI, C. “Influence of the nature of the supporting electrolyte on the formation of poly[4,4'-bis(butylsulphanyl)-2,2'-bithiophene] films. A role for both counter-ion and in the polymer growth and p-doping processes”. *J. Electroanal. Chem.*, **562**: 231, 2004.
- ⁵² WIDERA, J., SKOMPSKA & JACKOWSKA K. “The influence of anions on formation, electroactivity, stability and morphology of poly(o-methoxyaniline) films-EQCM studies”. *Electrochim. Acta*, **46**: 4125, 2001.
- ⁵³ VOROTYNTSEV, M. A.; VIEIL, E. & HEINZE, J. “Charging process in polypyrrole films: effect of ion association”. *J. Electroanal. Chem.*, **450**: 121, 1998.
- ⁵⁴ PRUNEANU, S.; CSAHÓK, E.; KERTÉSZ, V. & INZELT, G. “Electrochemical quartz crystal microbalance study of the influence of the

solution composition on the behaviour of poly(aniline) electrodes”. *Electrochim. Acta*, **43**: 2305, 1998.

⁵⁵ XIE, Q.; KUWUBATA, S. & YONEYAMA, H. “EQCM studies on polypyrrole in aqueous solutions”. *J. Electroanal. Chem.*, **420**: 229, 1997.

⁵⁶ WEIDLICH, C.; MANGOLD, K.-M. & JÜTTNER, K. “EQCM study of the ion exchange behavior of polypyrrole with different counterions in different electrolytes”. *Electrochim. Acta*, **50**: 1547, 2005.

⁵⁷ SKOMPSKA, M.; VOROTYNTSEV, M. A.; GOUX, J.; MOISE, C.; HEINZ, O.; COHEN, Y. S.; LEVI, M. D.; GOFER, Y.; SALITRA, G. & AURBACH, D. “Mechanism of redox transformation of titanocene dichloride centers immobilized inside a polypyrrole matrix-EQCM and XPS evidences”. *Electrochim. Acta*, **50**: 1635, 2005.

⁵⁸ VARELA, H.; BRUNO, R. L. & TORRESI, R. M. “Ionic transport in conducting polymers/nickel tetrasulfonated phthalocyanine modified electrodes”. *Polymer*, **44**: 5367, 2003.

⁵⁹ TORRESI, R. M.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I.; MATENCIO, T. & DE PAOLI, M.-A. “Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate-doped polypyrrole. Parte II: electrochemical quartz crystal microbalance study”. *Synth. Met.*, **72**: 283, 1995.

⁶⁰ BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G. & HUNTER, J. S. *Statistics for Experimenters – an introduction to design, data analysis and model building*. John Wiley & Sons, 1978.

⁶¹ BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. & BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Editora da Unicamp, 2002.

⁶² LEE, J. D. *Química Inorgânica: um novo texto conciso*. São Paulo: Edgard Blucher, 1980.

⁶³ LEMON, P. & HAIGH, J. “The evolution of nodular polypyrrole morphology during aqueous electrolytic deposition: influence of electrolyte gas discharge”. *Materials Research Bulletin*, **34**: 665, 1999.

⁶⁴ KO, J. M.; RHEE, H. W.; PARK, S.-M. & Kim, C. Y. “Morphology and electrochemical properties of polypyrrole films prepared in aqueous and nonaqueous solvents”. *J. Electrochem. Soc.*, **137**: 905, 1990.

⁶⁵ LIU, Y. C. & HWANG, B. J. “Enhancement of conductivity stability of polypyrrole films modified by valence copper and polyethylene oxide in an oxygen atmosphere”. *Thin Solid Films*, **360**: 1, 2000.

⁶⁶ LIU, Y. C. & HWANG, B. J. “Mechanism of conductivity decay of polypyrrole exposed to water and enhancement of conductivity stability of copper(I)-modified polypyrrole”. *J. Electroanal. Chem*, **501**: 100, 2001.

⁶⁷ NAKAZAWA, Y.; EBINE, T.; KUZUNOKI, M.; NISHIZAWA, H.; HANNA J. & KOKADO K. “Preparation of high quality polypyrrole films”. *Jap. J. Appl. Phys.*, **27**: 1304, 1988.

-
- ⁶⁸ OTERO, T. F. & ANGULO E. "Oxidation-reduction of polypyrrole films. Kinetics, structural model and applications". **63**: 803, 1993.
- ⁶⁹ HILLMAN, A. R. & MALLIN, E. F. "Nucleation and growth of polythiophene films on gold electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **220**: 351, 1987.
- ⁷⁰ HAMNET, A. & HILLMAN, A. R. "An ellipsometric study of the nucleation and growth of polythiophene films". *J. Electrochem. Soc.*, **135**: 2517, 1988.
- ⁷¹ 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
- ⁷² CHRISTENSEN, P. A. & HAMNET, A. "In situ spectroscopic investigations of the growth, electrochemical cycling and overoxidation of polypyrrole in aqueous solution". *Electrochim. Acta*, **36**: 1263, 1991.
- ⁷³ ASAVAPIRIYANONT, S.; CHANDLER, G. K.; GUANAWARDENA, G. A. & PLETCHER, D. "The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions". *J. Electroanal. Chem.*, **177**: 229, 1984.
- ⁷⁴ RANGAMANI, A. G.; MCTIGUE, P. T. & VERITY, B. "Slow deactivation of polypyrrole during oxidation-reduction cycles". *Synth. Met.*, **68**: 183, 1995.