

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

FÁBIO CÂNDIDO DOS SANTOS

**CONSTRUÇÃO DE SISTEMA ELETROQUÍMICO COM ELETRODO CIRCULAR
PARA SÍNTESE DE POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES - PIC's.**

Sorocaba
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

FÁBIO CÂNDIDO DOS SANTOS

**CONSTRUÇÃO DE SISTEMA ELETROQUÍMICO COM ELETRODO CIRCULAR
PARA SÍNTESE DE POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES - PIC's.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes.

Co-orientação: Prof. Dr. Fábio de Lima Leite.

Sorocaba
2015

Santos, Fábio Cândido dos.
S237c Construção de sistema eletroquímico com eletrodo circular para síntese de polímeros intrinsecamente condutores – PIC's. / Fábio Cândido dos Santos. -- 2015.
79 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos,
Campus Sorocaba, Sorocaba, 2015
Orientador: Aparecido Junior de Menezes
Banca examinadora: Francisco Trivinho Strixino, Kênia da Silva
Freitas
Bibliografia

1. Polímeros condutores. 2. Eletroquímica - Síntese. I. Título. II.
Sorocaba-Universidade Federal de São Carlos.

CDD 620.192042

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca *Campus* Sorocaba.

FÁBIO CÂNDIDO DOS SANTOS

**CONSTRUÇÃO DE SISTEMA ELETROQUÍMICO COM ELETRODO CIRCULAR
PARA SÍNTESE DE POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES - PIC's.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais Área de concentração Ciências dos Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

Sorocaba, 17 de abril de 2015.

Orientador(a)

Dr. Aparecido Junior de Menezes
Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR

Examinador(a)

Dr. Francisco Trivinho Strixino
Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR

Examinador(a)

Dr.^a Kênia da Silva Freitas
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Dedico este trabalho

A minha família,

*por estar presente nos melhores momentos de minha vida
e ser fonte de toda minha inspiração.*

Aos meus pais,

pelo carinho e educação que tiveram e tem por mim até hoje.

Nunca o homem inventará nada mais simples nem mais belo do que uma manifestação da natureza. Dada a causa, a natureza produz o efeito no modo mais breve em que pode ser produzido.

Leonardo Da Vinci

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus por me presentear com a vida e com a mínima e insignificante sabedoria que tenho;

Ao meu orientador Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes, pela orientação e por te acreditado em mim e no desenvolvimento deste trabalho;

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Fábio de Lima Leite, pelo apoio na realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino, pelas discussões, conhecimento e disponibilidade que muito contribui na execução deste trabalho;

Aos Prof. Dr. Fernando Henrique Cristovan e Prof. Dr. Daniel Komatsu pela disponibilidade de seus laboratórios;

A CPTM, pela disponibilidade para realização deste trabalho, em especial aos meus amigos Dalcy Caetano de Barros Filho, Fernando Cesar Corrêa, Iara de Macedo França, Ramiro Del Valle Neto e Sidrat Pereira da Silva Filho pelo apoio técnico e pessoal;

Ao SENAI, pela disponibilidade de seu laboratório, em especial a Prof.^a Me. Ana Clélia Babetto e ao Prof. Carlos Alberto Alves Santos;

A Prof.^a Ana Rita de Galhardo Tur e ao Prof. Me. Marcos Tremonti pela carta de recomendação e início de todo este processo.

A UFSCAR, seu corpo docente e administrativo, pelo acolhimento e compromisso com a educação e o desenvolvimento humano;

Agradeço aos amigos que fiz, pelo companheirismo, apoio e solidariedade nas diversidades.

RESUMO

SANTOS, Fábio Cândido. *CONSTRUÇÃO DE SISTEMA ELETROQUÍMICO COM ELETRODO CIRCULAR PARA SÍNTESE DE POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES - PIC's*. - 78f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Centro de Ciências e Tecnologias para Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2015.

Este trabalho consiste na construção de um equipamento portátil para polimerização eletroquímica de um Polímero Intrinsecamente Condutor - PIC. Utilizando-se de um eletrodo circular rotativo, esse método permitirá a produção de diversos polímeros em especiais os PIC's, parametrizando, controlando e monitorando todo o processo, de forma que possa ser elaborado um polímero com máxima eficiência.

Por se tratar de um equipamento portátil, acredita-se que possa ser difundido entre os laboratórios de demais universidades e centros de pesquisas que estão trabalhando com polímeros condutores e/ou outra classe de polímeros que possuem interesse na síntese eletroquímica.

Com esse método, além de garantir os parâmetros de contornos bem especificados, a quantidade produzida para elaboração dos ensaios são maiores, permitindo uma melhor caracterização das amostras e na produção de produtos.

O Polímero Condutor estudado, para a qualificação do equipamento portátil foi a Polianilina "PAni", este foi caracterizado através das técnicas de espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR, microscopia eletrônica de varredura – MEV, espectroscopia na região do ultravioleta e visível – UV-VIS, análise termogravimétrica – TGA, análise por voltametria cíclica, e condutividade elétrica volumétrica pelo método de duas pontas.

Palavras-chave: Polímero Condutor. Polianilina. Síntese Eletroquímica. Eletrodo Circular.

ABSTRACT

This work involves the construction of a portable equipment device for electrochemical polymerization of an Intrinsically Conductive Polymer - PIC. Using a rotary circular electrode, this method allows the production of various polymers especially PIC's parameterize, controlling and monitoring all the process, so that a polymer can be prepared with maximum efficiency.

As it is a portable equipment, it is possible to share with the universities labs and research centers that are working with conductive polymers and or other tips of polymers with can be inter interested in electrochemical synthesis.

Using this method, you can ensuring the well contours specified parameters, the produced quantity for the preparation of the tests are larger, allowing a better characterization of the samples and production of products.

The studied Conductive Polymer for the qualification of portable equipment was Polyaniline "PAni", this was characterized by the Fourier transform infrared region - FTIR, scanning electron microscopy – SEM, spectroscopy ultraviolet and Visible - UV-VIS, thermogravimetric analysis – TGA, analysis by cyclic voltammetric and conductivity volumetric by the method at two tips.

Keywords: Polymer Conductor. Polyaniline. Electrochemical synthesis. Circular electrode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação da condutividade elétrica dos principais polímeros condutores com outros materiais.....	15
Figura 2 – Modelo de Banda de Condução.....	16
Figura 3 – Modelo de evolução da estrutura de banda de um polímero condutor, após dopagem.....	18
Figura 4 – Monitoramento do Transiente de Corrente durante o processo de Polimerização da PANi através de método de Voltametria Cíclica.....	20
Figura 5 – Monitoramento do Transiente de Corrente durante o processo de Polimerização da PANi através de método potencioestático.....	21
Figura 6 – Mecanismo de dopagem por oxidação (a) e redução (b) de um Polímero Condutor.....	22
Figura 7 – Mecanismo de polimerização da Polianilina.....	23
Figura 8 – Esquema de dopagem da Polianilina com ácido protônico. (a) base de Esmeraldina; (b) protonação da PANi e formação de bipolarons; (c) formação de polarons; e (d) separação dos polarons.....	24
Figura 9 – Representação esquemática dos principais componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.....	28
Figura 10 – Representação do esquema elétrico para medição da condutividade elétrica pelo método de duas pontas.....	29
Figura 11 – Representação do esquema elétrico para medição da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas.....	30
Figura 12 – Imagem do eletrodo de trabalho circular (W).....	34
Figura 13 – Imagem do Contra Eletrodo (CE).....	35
Figura 14 – Imagem do Eletrodo de Referência (ER).....	36
Figura 15 – Ilustração do sistema eletroquímico de polimerização com eletrodo circular rotativo.....	36
Figura 16 – Imagem do Misturador Mecânico.....	37
Figura 17 – Imagem do sistema eletroquímico de polimerização com eletrodo circular rotativo.....	38

Figura 18 – Diagrama elétrico para alimentação da placa eletrônica ARDUINO UNO e controle de movimentação do motor de passo.....	39
Figura 19 – Diagrama elétrico para alimentação do misturador mecânico, sistema eletroquímico e dos controles de tensão e temperatura da reação.....	39
Figura 20 – Programação da placa eletrônica ARDUINO UNO para controle e movimentação do motor de passo.....	40
Figura 21 – Imagem do filme de PANi sobre o eletrodo de Platina.....	44
Figura 22 – Imagem da amostra de PANi em forma de pastilha, (a) vista frontal e (b) vista lateral.....	45
Figura 23 – Imagem da amostra de PANi com revestimento metálico.....	46
Figura 24 – Variação da Corrente durante a síntese da PANi.....	47
Figura 25 – Medição da temperatura de reação durante a síntese da PANi.....	49
Figura 26 – Imagem da PANi durante o processo de síntese.....	49
Figura 27 – Espectro da amostra de 1% de PANi, da face do eletrodo.....	51
Figura 28 – Espectro da amostra de 1% de PANi, contida na solução	52
Figura 29 – Espectro da amostra de 1% de PANi da face do eletrodo, seca a 100° por 3 horas.....	52
Figura 30 – Espectro FTIR da PANi.....	53
Figura 31 – Espectro de Absorbância da amostra de PANi.....	55
Figura 32 – Espectro de Absorbância da PANi.....	55
Figura 33 – Curvas Termogravimétrica - TG (linha sólida) e Termogravimétrica Derivada - DTG (linha tracejada) da amostra de PANi.....	56
Figura 34 – Curvas Termogravimétrica - TG da PANi.....	57
Figura 35 – Imagem realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra da PANi, resolução (a) X1200 e (b) X5000.....	58
Figura 36 – Imagem realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura da PANi, resolução (a) X1200 e (b) X5000.....	59
Figura 37 – Voltamograma cíclico da PANi (base Esmeraldina) versus ECS, com diferente janelas de potenciais e velocidade de varredura constante de 50mVs ⁻¹ :	

a) 0mV a 600mV; b) -100mV a 800mV; c) -200mV a 900mV e d) -200mV a 1000mV.....60

Figura 38 – Voltamograma cíclico da PANi (base Esmeraldina) versus ECS, entre -200mV e 1000mV com velocidade de varredura de 50mVs⁻¹.....61

Figura 39 – Voltamograma cíclico da PANi (Sal de Esmeraldina) versus ECS, entre -200mV e 1000mV com velocidade de varredura de 50mVs⁻¹.....62

Figura 40 – Voltamograma cíclico da PANi (base Esmeraldina) versus ECS, entre -200mV e 1000mV com diferentes velocidade de Varredura; a) 50mVs⁻¹; b) 100mVs⁻¹ e c) 200mVs⁻¹.....63

Figura 41 – Comportamento resistivo da PANi sob a passagem da corrente elétrica.....64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais Polímeros Condutores e seus monômeros.....	14
Tabela 2 – Análise dos resultados obtidos pelo FTIR.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PIC Polímero Intrinsecamente Condutor

PAni Polianilina

PAni-ES Polianilina Sal de Esmeraldina

PAni-EB Polianilina Base de Esmeraldina

PA Poliacetileno

PPY Polipirrol

PT Polítiofeno

PP Poli(p-fenileno)

PPV Poli(p-fenileno vinileno)

EF Energia de Fermim

BV Banda de Valência

BC Banda de Condução

LDPE/CB Polietileno de baixa densidade / Negro de Fumo

OLED Díodo Orgânico Emissor de Luz

2D 2 Dimensões

3D 3 Dimensões

UV-VIS Ultravioleta e luz Visível

MEV Microscópio Eletrônico de Varredura

EDX Energia Dispersiva por Raio X

FTIR Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

TGA Análise Termogravimétrica

DTG Derivada Termogravimétrica

AISI American Iron and Steel Institute

ACS American Chemical Society

NEMA National Electrical Manufacturers Association

W Eletrodo de Trabalho

CE Contra Eletrodo

ER Eletrodo de Referência

rpm Rotações por minuto

Tg Transição Vítrea

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	11
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
1.1. POLÍMEROS CONDUTORES	13
1.2. MODELO DE CONDUÇÃO	16
1.3. PROCESSO DE SÍNTESE	18
1.3.1. Voltametria Cíclica e Cronoamperometria	19
1.3.2. Formas de Dopagem	21
1.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	24
1.4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier- FTIR	25
1.4.2. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível – UV-VIS	26
1.4.3. Análise Termogravimétrica – TGA	26
1.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	27
1.4.5. Condutividade Elétrica	28
2. OBJETIVO	32
3. MATERIAIS E METODOLOGIA	33
3.1. REAGENTES	33
3.2. CÉLULA ELETROQUÍMICA	33
3.2.1. Eletrodo de Trabalho (W)	34
3.2.2. Contra Eletrodo (CE)	35
3.2.3. Eletrodo de Referência (ER)	35
3.2.4. Sistema Eletroquímico	36
3.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	40
3.3.1. Síntese da Polianilina (PAni)	41
3.3.2. Técnicas de Caracterização	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1. CARACTERIZAÇÃO	51
4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR	51
4.1.2. Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível – UV-VIS	54
4.1.3. Análise Termogravimétrica - TGA/ DTG	56
4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	57

4.1.5. Caracterização Eletroquímica	59
4.1.6. Condutividade elétrica volumétrica	63
5. – CONCLUSÕES	66
6. TRABALHOS FUTUROS	68

INTRODUÇÃO

O estudo, a utilização e a possibilidade de novas aplicações tecnológicas com o uso dos polímeros intrinsecamente condutores (PIC's) nas últimas décadas crescem consideravelmente cada vez que novas descobertas são feitas sobre o comportamento e compreensão das reações dos polímeros, quando são submetidos à condução elétrica.

O conhecimento do processamento, a possibilidade de formação de blendas e copolímeros com polímeros comerciais, fez com que surgisse uma nova classe de materiais chamados de “materiais inteligentes”.

Segundo WALLACE (1997)¹, o conceito de materiais inteligentes surgiu com estudos das forças armadas americanas, que desenvolveram materiais capazes de monitorar e responder as diversas condições ambientais.

Assim, os pesquisadores continuam a investigar as várias propriedades dos PIC's utilizando as diversas técnicas de síntese disponíveis para a polimerização dos polímeros.

As técnicas de síntese mais utilizadas para polimerização dos PIC's são as sínteses química ou eletroquímica.

Por ser uma técnica com possibilidade de controle das variáveis de processo como: tempo de reação, controle da espessura do filme em função do potencial aplicado, a concentração do eletrólito, peso molecular, condutividade, o tipo de ânion entre outros, a eletropolimerização, é a técnica mais aplicada em laboratórios de pesquisas.

As técnicas convencionais de síntese eletroquímica constitui de um eletrodo fixo e estacionário submerso em uma solução eletrolítica, que não necessariamente, mas normalmente possuem uma pequena dimensão, próximo de alguns milímetros quadrados, produzindo uma quantidade bem inferior de polímero na face do eletrodo, sendo necessário muitas polimerizações para realizar as diversas análises e a produção de novos produtos.

Assim, este trabalho foi desenvolvido com a finalidade de produzir um equipamento portátil de eletropolimerização para um polímero intrinsecamente

condutor, utilizando como técnica a transferência de carga a partir de um eletrodo de trabalho circular.

Conseguindo assim, aumentar a quantidade produzida do polímero e controlar as variáveis do processo com as mesmas especificações do eletrodo fixo.

O detalhamento, os resultados alcançados, bem como sua orientação teórica e a possibilidade de trabalhos futuros, ficou subdividida em 6 capítulos, a saber:

Capítulo I, refere-se a revisão bibliográfica, ou seja, aos estudos realizados sobre a síntese eletroquímica dos polímeros condutores e seus principais processos de caracterização. No capítulo II encontra-se o objetivo principal e a motivação da execução deste trabalho. Já no capítulo III são relacionados os materiais e métodos utilizados para a síntese, caracterização e o detalhamento técnico da construção do equipamento portátil de eletropolimerização com eletrodo circular.

No capítulo IV, são apresentados os resultados obtidos e discussões elaboradas e, no capítulo V, as conclusões obtidas sobre a execução deste trabalho. Finalizando, no capítulo VI, descreve-se a possibilidade de trabalhos futuros para continuidade do estudo deste equipamento e novas aplicações.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. POLÍMEROS CONDUTORES

Os Polímeros Intrinsecamente Condutores – PIC's como são chamados na literatura², trata-se de materiais poliméricos que ora isolantes, foram modificados e dopados com elementos que transferiram a eles, a capacidade de condução elétrica.

Diferentemente dos Polímeros Extrinsecamente Condutores, na qual, cargas já condutoras são adicionadas aos Polímeros para proporcionar a capacidade de condução elétrica, como exemplo, o uso de Negro de Fumo como agregado para as propriedades elétricas do compósito LDPE/CB³.

Essa descoberta, no início da década de 70, ocorreu ao acaso no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio⁴, por um erro nas quantidades dos reagentes.

Na tentativa de sintetizar o Poliacetileno, foi produzido um filme prateado, parecido com uma folha de alumínio, cujas propriedades elétricas assemelhavam de um elemento condutor, ao rever a metodologia adotada percebeu-se que havia utilizada uma quantidade 1000 vezes maior de reagentes que a estipulada e necessária para a experiência inicial.

Através deste equívoco, produziu-se um material de origem orgânica, com a capacidade de conduzir corrente elétrica como um material metálico, podendo ainda, produzir efeitos diversos, sob a passagem da corrente elétrica. Surgindo uma nova classe de materiais, os “materiais inteligentes”.

Esta ocorrência gerou um estopim para a área científica, que desde então, vem pesquisando e desenvolvendo novos polímeros condutores para as mais diversas aplicações tecnológicas.

Os polímeros condutores, dependendo do processo de síntese e seus elementos reagentes podem produzir propriedades que variam em diversas classes comerciais. As aplicações mais utilizadas e exploradas para o processo de síntese dos polímeros condutores são: dispositivos eletrocromáticos, sensores químicos e bioquímicos, emissores de luz (OLED – *Organic Light Emitting Diode*),

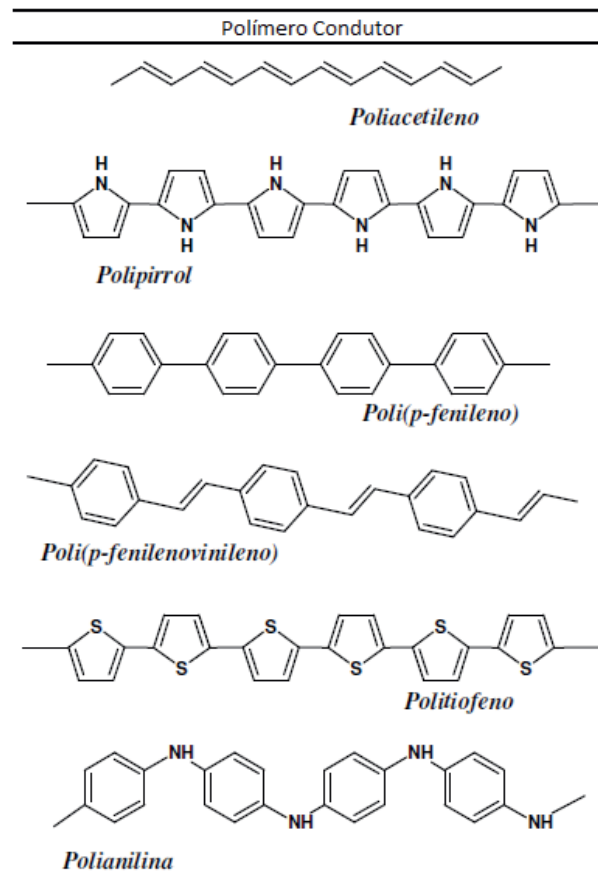
dispositivos eletromecânicos, eletrodos para transferência de carga, protetores antiestáticos, blindagem eletromagnética, músculos artificiais entre outras⁹.

Essas aplicações são empregadas em função das propriedades de: condutividade do polímero ou de suas blendas, das propriedades eletroquímicas de oxi-redução e de morfologia ou em função da microestrutura do polímero^{2, 5}.

Dentre os polímeros mais estudados para estas aplicações estão: o Poliacetileno (PA), a Polianilina (PAni), o Polipirrol (PPY), o Polítiofeno (PT), o Poli(p-fenileno) (PP) e o Poli(p-fenileno vinileno) (PPV).

A Tabela 1 exemplifica os principais polímeros condutores e seus monômeros.

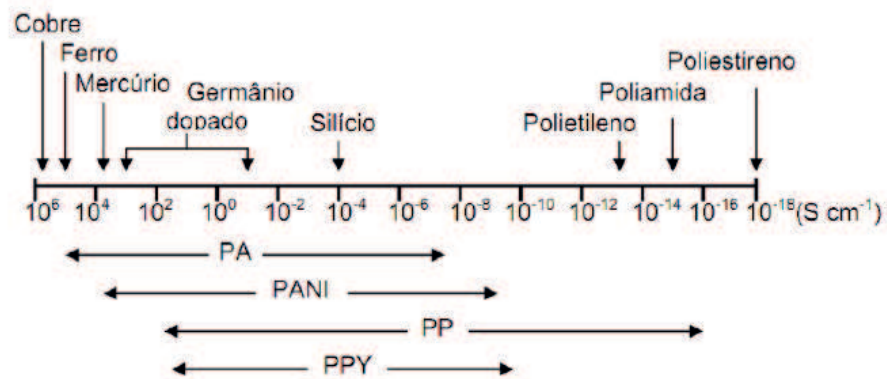
Tabela 1 – Principais Polímeros Condutores e seus monômeros.



Fonte: HEEGER, 2001

A Figura 1 compara a capacidade de condutividade elétrica dos principais polímeros condutores com outros materiais.

Figura 1 – Comparação da condutividade elétrica dos principais polímeros condutores com outros materiais.



Fonte: Maia, 2000.

Além das propriedades excepcionais em que os polímeros condutores podem gerar após sua síntese, é possível explorar a máxima eficiência dos materiais poliméricos com a adoção do uso de blendas e compósitos com materiais poliméricos convencionais de altas propriedades mecânicas e de alta processabilidade, com as propriedades de condução elétrica dos PIC's, aumentando ainda mais o potencial tecnológico destes materiais.⁶

Desta forma, novos materiais são criados, como por exemplo, o Compósito de Borracha Natural com a Polianilina, que aproveitou a elasticidade e tenacidade da borracha e sua fácil processabilidade com as características específicas de capacidade de condução elétrica da Polianilina.

A Anilina foi descoberta a mais de 150 anos aproximadamente, desde então teve sua principal utilização a produção de corantes sintéticos, com grande variedade de cores. Somente na década de 80, em função da descoberta dos polímeros condutores, a Polianilina ganhou interesse dos pesquisadores devido a sua boa estabilidade química em condições ambientais, relativa facilidade de síntese e dopagem, baixo custo e possibilidade de amplas aplicações tecnológicas⁷.

A PAni (Poli-Anilina), como é chamada, é um polímero que para obter as características físico-químicas necessárias para se tornar um polímero condutor, depende do método de preparação e dos parâmetros de síntese. Sendo assim, a morfologia e a condutividade elétrica, esta influenciado pela incorporação de um contra-íon na estrutura, bem como o procedimento de preparação.

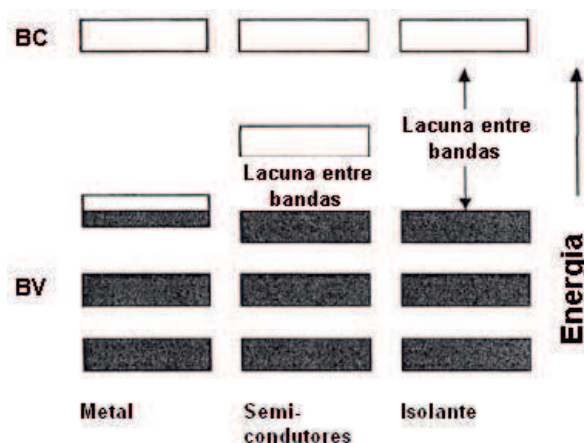
A sua deposição sobre o eletrodo de trabalho no processo de síntese eletroquímica, ocorre por um processo de nucleação, similar a crescimento de grão metálico, sendo que nos estágios iniciais ocorre de forma progressiva em 2D ortogonais ao plano do eletrodo de trabalho e posterior em 3D⁹ de forma volumétrica sobre o filme formado.

1.2. MODELO DE CONDUÇÃO

A explicação convencional para o processo de condução dos polímeros intrinsecamente condutores está relacionada à teoria do modelo de bandas, com a formação dos radicais cátions – polarons^{10,11}

Esse mecanismo de banda de condução exemplificado na Figura 2, demonstra o princípio de condutividade elétrica dos materiais, sendo que, os elétrons são alocados a partir dos estados de menor energia, e o nível de maior energia ocupado por elétrons, denominado de nível de energia de Fermi (EF). Como consequência dessa distribuição eletrônica, podem existir bandas de energia totalmente vazias ou parcialmente preenchidas. A banda que contém os elétrons de valência ou aqueles elétrons de maior estado de energia é denominada de banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de menor energia constituem a banda de condução (BC)¹⁰.

Figura 2 – Modelo de Banda de Condução.



Adicionalmente, pode existir um intervalo de energia, entre as bandas de valência e de condução, denominado de banda proibida, lacuna ou “*gap*” de energia. No caso dos metais o espaço entre as bandas de valência e as bandas de condução é zero ou sobreposta, portanto são materiais altamente condutores, nos materiais semicondutores o espaço entre a banda de valência e a banda de condução varia entre 2,5 – 1,5 eV, onde, para tornarem-se condutores, é necessário na maioria das vezes uma excitação externa nos elétrons da banda de valência, já os materiais isolantes, a lacuna (*gap*) supera os 3,0 eV deixando de ocorrer a condução de elétrons entre as bandas.

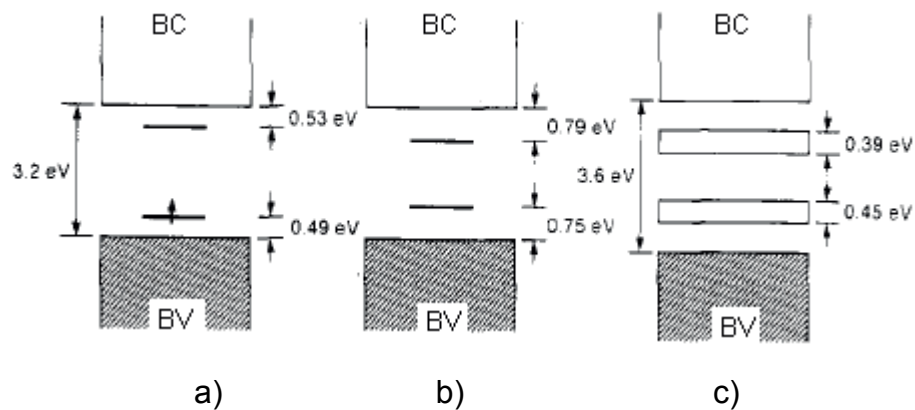
Seguindo o Modelo de Bandas de Condução e, aplicando este sobre o estudo de Polímeros Condutores, podemos entender como materiais ora isolantes podem ter sua estrutura modificada (*doping*) e tornarem-se polímeros condutores elétricos.

Sendo assim, para que ocorra a condução da banda de valência nos polímeros intrinsecamente condutores, é necessário transpor o espaçamento entre as bandas, isto deve ocorrer com a formação de um polaron, que consiste em um íon radical com carga unitária e $spin = 1/2$, associado a uma distorção do retículo e à presença de estados localizados no espaçamento entre as bandas (*band-gap*) ou bipolaron¹¹ que é definido por um par de polaron com uma forte distorção da estrutura do polímero.

Como os polarons podem se mover através das ligações π e são consideradas cargas transportadoras de condutividade elétrica, sua concentração e mobilidade influenciam a condutividade elétrica do polímero.

A Figura 3 demonstra o modelo de bandas com os diferentes níveis de dopagem propostos para ocorrer a condução de um polímero condutor, como exemplo o polipirrol, sendo em: a) com baixo nível de dopagem, formação de polaron; b) com médio nível de dopagem, formação de polaron; c) com alto nível de dopagem (33 mol %), formação de bandas de bipolaron.

Figura 3 – Modelo de evolução da estrutura de banda de um polímero condutor, após dopagem.



Fonte: BREDAS, 1985

1.3. PROCESSO DE SÍNTESE

Para obtenção de um polímero condutor, podem-se utilizar três processos de síntese, por fotoeletroquímica, por síntese química e por eletropolimerização ou eletroquímica¹², sendo os dois últimos, os processos mais utilizados.

Para realização do processo por síntese química¹³, um agente oxidante é utilizado como dopante, que ao ser introduzido no meio reacional, provoca a formação de um cátion radical, gerando uma reação com baixo controle. Este método é fortemente utilizado na indústria, por permitir uma elevada produção do polímero⁵.

No processo de eletropolimerização¹⁴, para ocorrer a síntese, usualmente executa-se com eletrólitos em meio aquoso através de um circuito elétrico gerado por uma diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e contra-eletrodo, sendo que este depende fortemente das condições de contorno, ou seja, temperatura da reação, concentração dos monômeros, natureza do meio eletrolítico, entre outros. Esse método é altamente utilizado em laboratório por permitir a obtenção de filmes estáveis e reprodutíveis sobre a superfície do eletrodo, através da variação do potencial e da corrente elétrica aplicada.

A técnica por eletropolimerização⁵ proporciona uma formação homogênea do polímero na face do eletrodo em temperatura ambiente, independentemente de

sua dimensão, podendo ser aplicado em microeletrodos ou eletrodos com área superiores a 10 cm² sem a necessidade de agentes oxidantes e/ou catalizadores.

Outra vantagem é a possibilidade de controle da taxa de deposição em função da variação do potencial, podendo ainda ser utilizada duas técnicas de eletropolimerização: a potenciostática (cronoamperometria), ou através da técnica de voltametria cíclica.

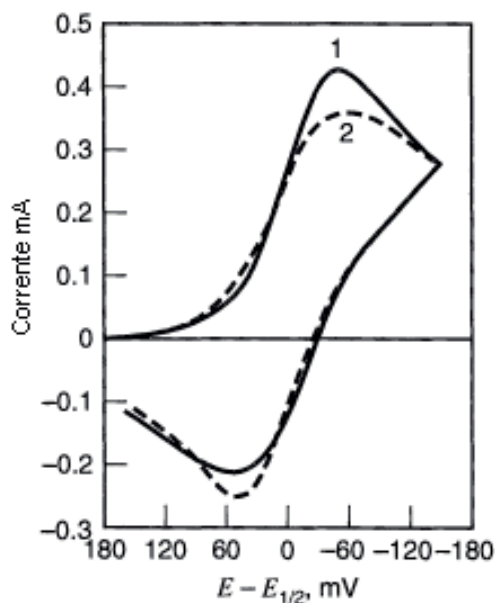
Na maioria dos processos eletroquímicos, os eletrodos são fixos e submersos na solução eletrolítica, onde ocorre a polimerização. No entanto, uma abordagem de utilização de um eletrodo rotativo em forma de tambor possibilitaria uma maior produção de forma contínua¹⁵.

Porém, uma desvantagem pode ocorrer com o processo de eletropolimerização, como se trata de uma célula eletroquímica, o processo de reação de oxi-redução e o meio eletrolítico (solução) podem atacar o eletrodo de trabalho.

1.3.1. Voltametria Cíclica e Cronoamperometria

A síntese utilizando a técnica de Voltametria Cíclica, consiste em variar linearmente o potencial aplicado sobre um eletrodo estacionário submerso em uma solução eletrolítica, sendo que tal variação pode ser repetida, gerando ciclos potenciais¹⁶. Durante esse processo, é possível mensurar a corrente que flui sobre cada potencial, gerando uma curva característica da corrente pela tensão ($I \times V$) em função dos parâmetros físicos e químicos da solução e de seus reagentes¹⁷, conforme demonstra a Figura 4.

Figura 4 – Monitoramento do Transiente de Corrente durante o processo de Polimerização da PANi através de método de Voltametria Cíclica.



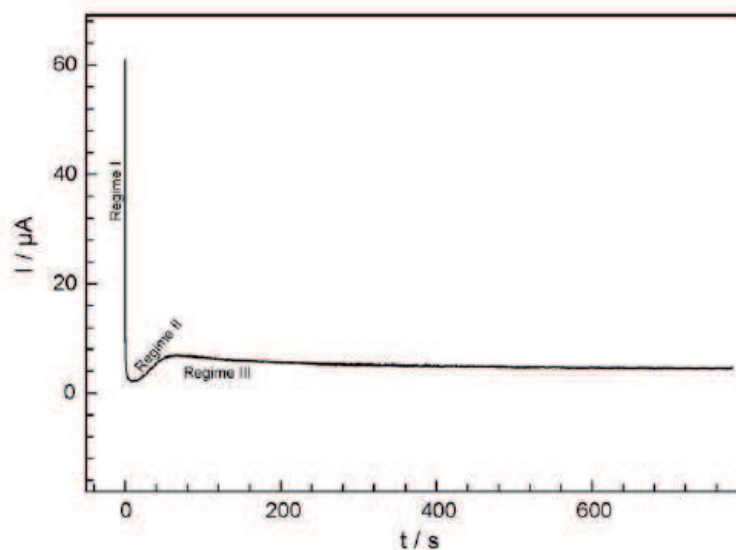
Fonte: Bard, 2000.

Observa-se no gráfico de voltametria cíclica as curvas (1) em linha cheia e (2) em linha tracejada que representam os ciclos realizados e os processos eletroquímicos de redox.

A técnica de Cronoamperometria, consiste em um processo eletroquímico potencioestático sobre um eletrodo submerso em uma solução eletrolítica, que desta vez, não necessariamente deverá ser estacionário, gerando uma diferença de potencial constante para que ocorra o processo de oxi-redução. Neste caso, como não há variação da tensão, é necessário definir o potencial de trabalho aplicado sobre os eletrodos. Fato este, que se dá quando a corrente gera um aumento brusco, demonstrando o pico de nucleação do monômero da solução na face do eletrodo.

Durante a cronoamperometria é possível mensurar o transiente de corrente pelo tempo ($I \times t$) em função da nucleação e do crescimento das camadas de depósito do polímero na face do eletrodo, como demonstra a Figura 5.

Figura 5 – Monitoramento do Transiente de Corrente durante o processo de Polimerização da PANi através de método potencioestático.



Fonte: BADAWEY (2006)

Nos instantes iniciais (Regime I) ocorre um pico de corrente em função do início do processo de nucleação do polímero na face do eletrodo, logo após com a formação do filme (Regime II) ocorre uma estabilização da corrente até a formação total do polímero (Regime III)¹⁸.

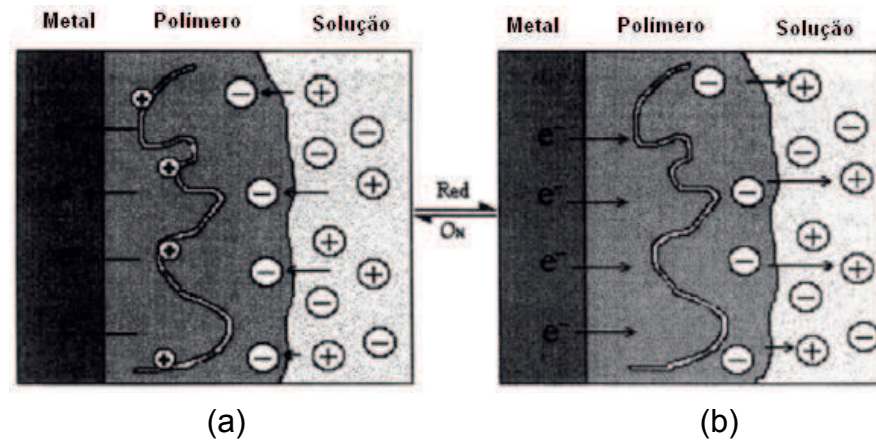
1.3.2. Formas de Dopagem

A dopagem realizada nos Polímeros orgânicos não pode ser confundida com a dopagem dos materiais semicondutores inorgânicos. Na dopagem intrínseca de um polímero ocorrerá a modificação química com reações de redução e/ou oxidação, sendo que um contra-íon permanece na matriz polimérica, adicionando ou removendo elétrons para o polímero¹.

No caso da síntese eletroquímica²², o eletrólito é normalmente uma solução ácida protônica (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HBF₄, entre outros ácidos considerados forte) que em solução com água liberará um cátion H⁺. Todo o processo de síntese influenciará nas propriedades do polímero⁷, como a morfologia, massa molecular, condutividade elétrica e solubilidade.

A Figura 6 representa um modelo proposto por Otero (2000) para o princípio de redução e oxidação dos polímeros condutores sintetizados eletroquimicamente¹⁹.

Figura 6 – Mecanismo de dopagem por (a) oxidação e (b) redução de um Polímero Conductor.



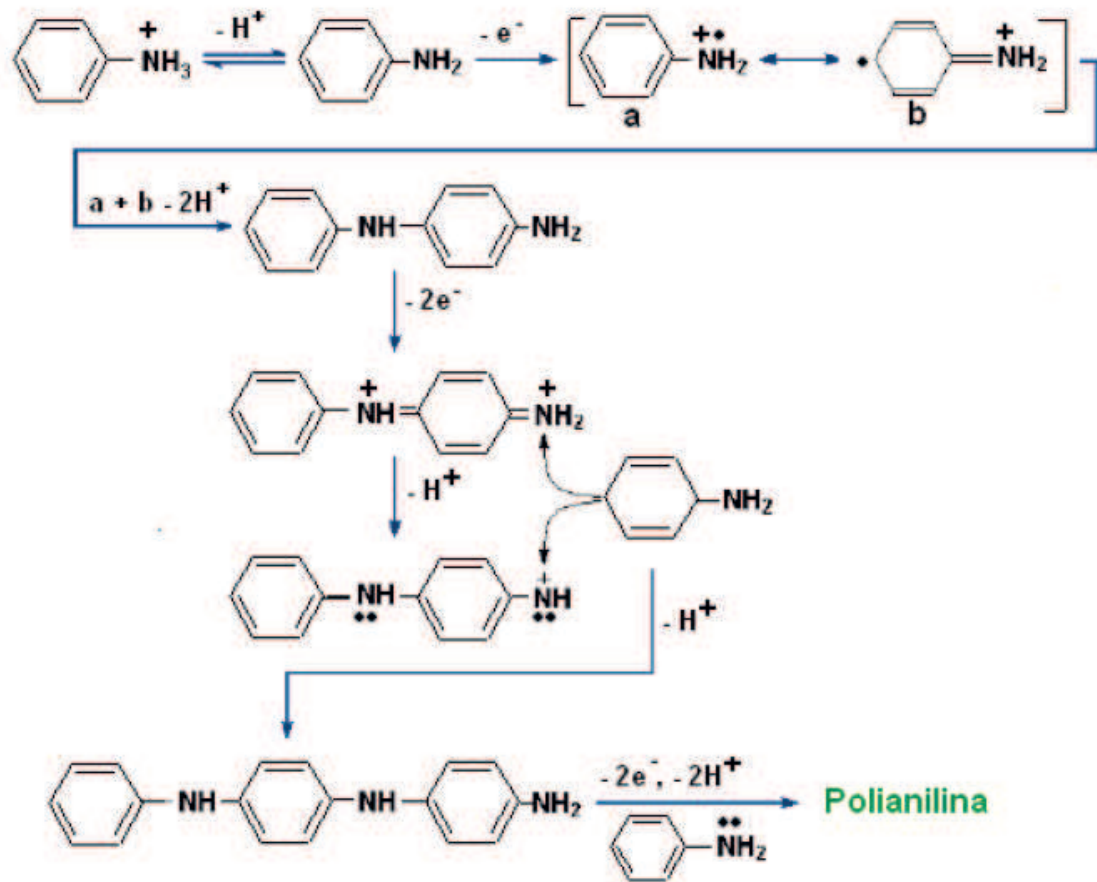
Fonte: Otero, 2000.

O processo de dopagem da PANi ocorrerá com a oxidação da cadeia polimérica, o que leva a formação de um polycation carregado que é balanceado pela entrada de um contra ânion (X^-), lembrando que a PANi na forma oxidante é condutor, enquanto na forma reduzida é isolante^{2, 19}.

A Figura 7 representa o processo de dopagem da PANi, iniciando através da oxidação do monômero de anilina, que leva a formação de um dímero (**a** e **b**). Com o dímero oxidando mais facilmente que o monômero, este é imediatamente convertido em um quinoidal. Sucessivamente são formados cadeias de oligômeros que por sua vez levam a formação da Polianilina²⁰.

Segundo MATOSO (1996)⁷, a Polianilina pode sofrer um efeito de auto-dopagem quando o estado esmeraldina reage com ácido sulfúrico concentrado. Neste caso um átomo de hidrogênio do anel benzênico é substituído pelo grupo SO_3H , resultando em Polianilina Sulfonada dopada²¹.

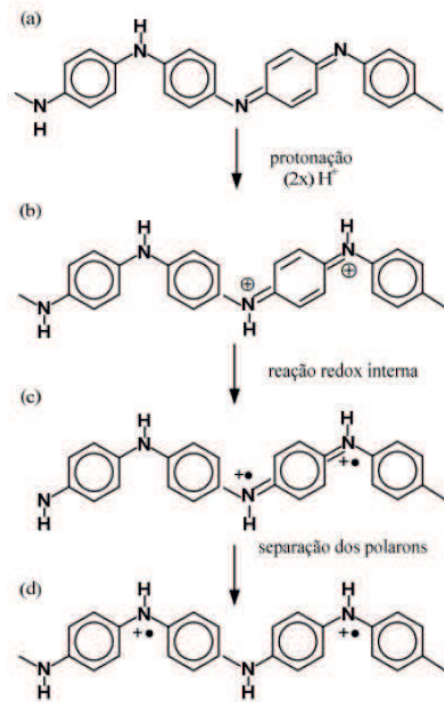
Figura 7 – Mecanismo de polimerização da Polianilina



Fonte: Wei, Y.; Jang (1990)

Na Figura 8, quando a base de Esmeraldina é protonada, inicialmente é gerado um bipolaron, este através de uma reação redox interna, passa a polarons paramagnéticos. Logo os dois polarons se separam devido a reações de repulsões e se estabilizam²³.

Figura 8 – Esquema de dopagem da Polianilina com ácido protônico. (a) base de Esmeraldina; (b) protonação da PANi e formação de bipolarons; (c) formação de polarons; e (d) separação dos polarons.



Fonte: PADILLA (2011)

1.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para caracterização dos materiais poliméricos, diversos processos podem ser utilizados em função do tipo de informação que é requerida sobre aquele determinado material.

Essas informações podem variar desde, a microestrutura do material, a composição dos elementos que a compõem, os seus defeitos, propriedades elétricas, efeitos ópticos, propriedades mecânicas, etc.

Segundo CANEVAROLO (2004), a técnica de caracterização de materiais poliméricos pode ser realizada pelos principais processos descrito a seguir: Espectroscopia Vibracional no Infravermelho – FTIR, Espectroscopia Vibracional

na região do Ultravioleta e do Visível – UV-Vis, Análise Termogravimétrica – TGA, Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, Condutividade Elétrica, entre outras²⁴.

Dessa forma, segue uma breve descrição dos processos que foram utilizados neste trabalho para compreensão do princípio de funcionamento de cada método e seus objetivos.

1.4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier-FTIR

A técnica de caracterização por espectroscopia no infravermelho é uma das ferramentas mais utilizadas para caracterização dos materiais poliméricos. Segundo CANEVAROLO (2004), o estudo da análise vibracional dos polímeros pode fornecer informações importantes em três aspectos estruturais: composição química, estrutura configuracional e estrutura conformacional. Além disso, fornece indicação de forças interatômicas devido à presença de interações moleculares²⁴.

Sendo que, a maior parte dos estudos se concentra na região do infravermelho médio (entre 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}), onde ocorrem as frequências vibracionais fundamentais da matéria. Essas frequências são identificadas por um espectrofotômetro e através de uma operação computacional, utilizando o método de transformada de Fourier, é obtido o espectro natural da amostra.

As unidades espectrais podem ser caracterizadas pelo processo de transmitância, onde é analisada a fração da radiação incidente em um comprimento de onda específico, que atravessa uma amostra de matéria, e absorbância onde é analisada a fração de radiação que foi absorvida pela amostra, ou em outras palavras, a diferença entre a radiação incidente e a radiação transmitida.

Segundo KAWANO (2004), as frequências vibracionais de uma molécula só serão conhecidas com a aquisição dos espectros de absorção no infravermelho.

Assim, esse espectro deve ser interpretado quanto as características das bandas, como: intensidade, a largura, a forma ao deslocamento e a frequência da banda²⁵.

Em caso de amostras desconhecidas, a identificação pode ser realizada através de comparação com outros espectros, através de artigos, publicações ou bibliotecas de espectros, sempre tomando o cuidado de utilizar a mesma unidade espectral, transmitância ou absorbância.

1.4.2. Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível – UV-VIS

A técnica de espectroscopia no UV-Vis, utiliza a interação da radiação (onda eletromagnética) com a matéria, no estado sólido, líquido e gasoso.

Essa onda eletromagnética pode variar seu comprimento entre 200nm a 750nm aproximadamente, conseguindo atingir os níveis de vibração nas transições eletrônicas externas e vibração molecular da matéria.

Da mesma forma que no FTIR, essa interação com a matéria pode resultar na absorção, transmissão, reflexão ou espalhamento da radiação incidente.

O resultado é comparado com as bandas comuns de interação com os diversos elementos, sendo possível uma identificação / caracterização qualitativa de cada elemento contido na amostra em função da frequência da banda característica.

A frequência ou comprimento de onda de absorção de uma radiação depende das massas relativas dos átomos, das constantes de forças de ligações e geometria dos átomos na estrutura do composto²⁶.

1.4.3. Análise Termogravimétrica – TGA

A análise termogravimétrica tem por finalidade monitorar a perda de massa de uma amostra, enquanto esta é submetida a uma progressão controlada e constante da temperatura, sob uma proteção atmosférica específica.

O equipamento para análise termogravimétrica é constituído basicamente por uma microbalança, conjuntos de termopares, um sistema de fluxo de gás e um forno, onde é inserido o porta amostra.

Assim, enquanto a amostra é aquecida no interior do forno, é possível determinar a decomposição térmica, a desestabilidade da cadeia polimérica,

reações de desidratações, oxidação, combustão e temperatura de produção de compostos voláteis do material²⁷.

Três modos de análise podem ser realizados com a análise termogravimétrica: isotérmica, onde a massa da amostra é registrada em função do tempo a temperatura constante; quase-isotérmica, onde a amostra é aquecida a uma razão linear até ocorrer variação de massa, a partir do momento que a balança detecta variação de massa, a temperatura é mantida constante até obter-se novo patamar de variação de massa, e assim sucessivamente; dinâmica ou convencional, a amostra é aquecida de forma regular a uma taxa de aquecimento controlada e linear controlando a variação de massa. (WENDLANDT, 1986 apud MATOS, 2004, p. 212)

1.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Segundo Gonçalves (2007), o desenvolvimento da microscopia eletrônica teve como principal desafio conseguir ultrapassar a barreira imposta pela luz visível. Sendo geralmente utilizado para o estudo de estruturas superficiais e subsuperficiais, com relativa simplicidade na preparação das amostras.²⁸

Essa técnica permitiu a ampliação e aumento de 300.000 vezes ou mais para os materiais sólidos, utilizando como princípio de funcionamento, a incidência de um feixe de elétrons sobre a superfície da amostra, por meio de um filamento de tungstênio, que interagem com a amostra formando fótons que são coletados e convertidos em sinal de vídeo.

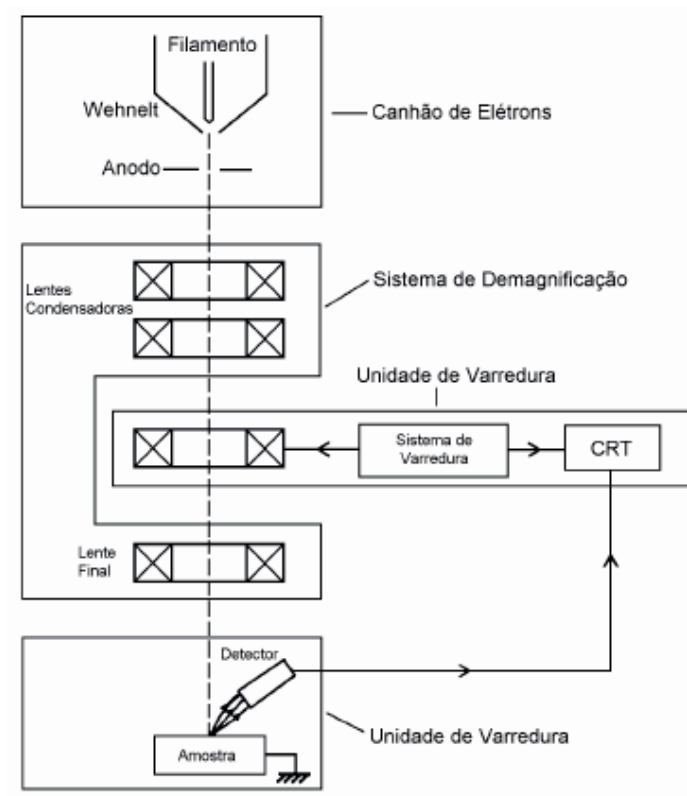
A medida que o feixe de elétrons primários vão varrendo a amostra, os sinais são modificados de acordo com a variação da superfície, assim, os elétrons secundários são responsáveis pela geração da imagem e os elétrons retroespalhados fornecem imagem características da variação da composição química da amostra.

Outra vantagem da utilização do MEV, esta na utilização dos detectores de raios X, que captam os elétrons retroespalhados e permitem através do detector

de energia dispersiva - EDX obter informações qualitativas e quantitativas da composição química da amostra²⁹.

A Figura 9 representa os principais componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Figura 9 – Representação esquemática dos principais componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura



Fonte: MALISKA, 2000

1.4.5. Condutividade Elétrica

Esta técnica tem como principal objetivo, classificar o material em função de sua capacidade de conduzir a corrente elétrica.

As principais classificações que os materiais podem obter são:

Materiais condutores, aqueles com elevada capacidade de condução, caracterizado por sua baixa resistividade, permitem a passagem da corrente elétrica em seu meio, sem restrições ou dificuldades.

Materiais semicondutores, aqueles com baixa capacidade de condução, e elevada resistividade, permitem a passagem da corrente elétrica sob condições específicas, (temperatura, morfologia, excitação externa, entre outras) possuindo diversas aplicações tecnológicas.

Materiais isolantes, aqueles com baixa ou nenhuma capacidade de condução, com elevada resistividade, não permitem a passagem da corrente elétrica sob condições normais.

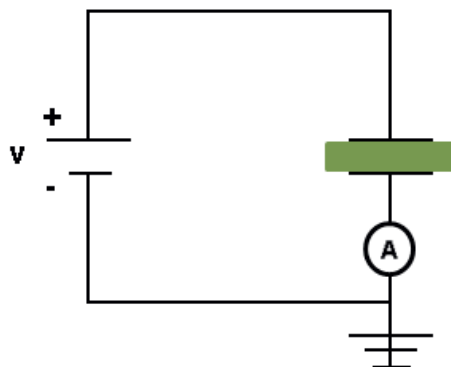
O princípio de funcionamento do ensaio esta baseado na densidade de corrente que flui na amostra entre os eletrodos sob uma diferença de potencial aplicada.

Utilizando a 1º Lei de Ohm, onde a Resistência elétrica de um material é inversamente proporcional a diferença de potencial e a corrente aplicada

Dois métodos são usualmente utilizados para medição da condutividade elétrica, o método de duas pontas e o método de quatro pontas.

O método de duas pontas, Figura 10, é empregado quando os corpos de provas possuem espessura suficiente para a separação física dos eletrodos. ²⁴

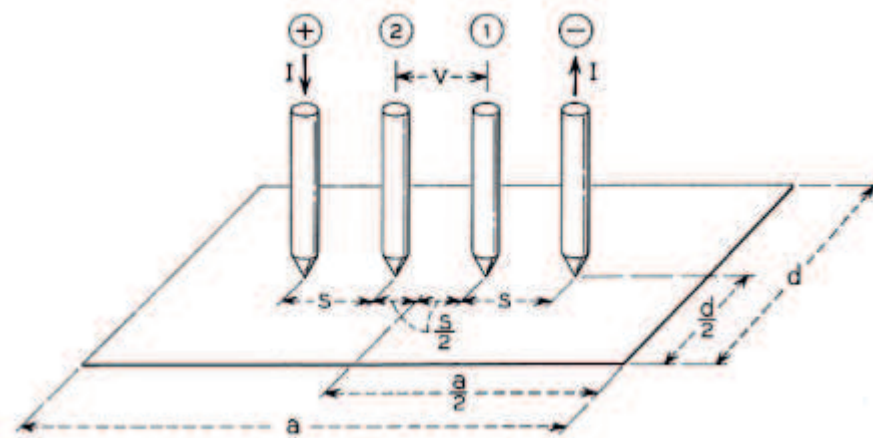
Figura 10 – Representação do esquema elétrico para medição da condutividade elétrica pelo método de duas pontas.



Fonte: Adaptado de GIACOMETTI, 2004.

O método de quatro pontas, Figura 11, é comumente empregado em corpos de provas em forma de filmes ou depositados sobre superfícies isolantes, onde somente uma das faces possibilita a medição da condutividade.³⁰

Figura 11 – Representação do esquema elétrico para medição da condutividade elétrica pelo método de quatro pontas.



Fonte: SMITS, 1958.

Os valores de condutividade são obtidos em função da densidade de corrente que fluiu pelo circuito em relação diferença de potencial aplicada, sendo calculado pela equação:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1.1)$$

Onde σ é condutividade elétrica e ρ a resistividade da amostra.

Para o cálculo da condutividade elétrica volumétrica deve-se considerar a espessura da amostra como sendo L , a área da amostra constante A e a resistência à passagem da corrente elétrica R , assim pode-se obter a resistividade elétrica ρ a partir da seguinte equação:

$$\rho = \frac{A.R}{L} \quad (1.2)$$

Sendo I a corrente elétrica e a diferença de potencial aplicada como sendo V foi possível obter o valor da resistência elétrica R , através da equação da 1ª Lei de Ohm:

$$R = \frac{V}{I} \quad (1.3)$$

Substituindo as equações (1.2) e (1.3) em (1.1), obteve-se a condutividade elétrica volumétrica para o ensaio utilizando o método de duas pontas, através da seguinte equação:

$$\sigma = \frac{L.I}{A.V} \quad (1.4)$$

Para o cálculo da condutividade elétrica superficial deve-se considerar a distância entre os eletrodos como sendo s , a largura do filme como d , a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos internos como V e corrente entre os eletrodos externos como I , assim pode-se obter a resistividade elétrica ρ a partir da seguinte equação:

$$\rho = \frac{V.d}{I.s} \quad (1.5)$$

Considerando o filme a ser mensurado como sendo extremamente fino, pode-se desconsiderar a espessura e obter a condutividade substituindo a eq.1.5 em através da eq. 1.1.

Com os valores obtidos, através do método de duas pontas ou quatro pontas é possível comparar a condutividade elétrica com as dos principais materiais, conforme a Figura 1.

2. OBJETIVO

Construção de um equipamento portátil semi-automatizado com possibilidade de alteração, controle e monitoramento das variáveis de contorno do processo de polimerização.

Reproduzir de forma sistêmica e em quantidades superiores aos métodos convencionais, a síntese eletroquímica de um Polímero Intrinsecamente Condutor - PIC.

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

Neste capítulo estão relacionados os materiais utilizados como reagentes e soluções, detalhes da célula eletroquímica, aparelhos necessários para coleta dos dados e geração dos sinais elétricos (corrente, diferença de potencial) e instrumentos de medição e caracterização do polímero.

3.1. REAGENTES

Os materiais utilizados foram:

- Fenilamina, mais conhecido como Anilina ($C_6H_5NH_2$), com 99,5% de concentração de acordo com a ACS, obtido pela empresa SIGMA (EUA);
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), com 95% de concentração, obtido pela empresa SIGMA (EUA);
- Água deionizada cuja resistividade alcançada foi de $18,2M\Omega.cm$ através do Sistema de ultra-purificação de água, MilliPore, modelo Direct-Q™.

A Anilina foi acondicionada sob refrigeração a temperatura de $10^\circ C$, os demais reagentes foram acondicionados sob temperatura ambiente ($25^\circ C$) até o momento dos experimentos e análise.

3.2. CÉLULA ELETROQUÍMICA

O equipamento de eletropolimerização, produzido especialmente para o desenvolvimento deste trabalho, trata-se de um sistema complexo eletro-eletrônico-mecânico composto por um conjunto elementos, a saber: um eletrodo de trabalho circular (W), um eletrodo de referência de Calomelano Saturado (ER) e um contra eletrodo em aço inoxidável AISI-304-L (CE), além de um agitador/misturador mecânico. Todos os elementos foram montados em uma estrutura isolante sobre uma vidraria de 100ml utilizada como cela para os procedimentos.

3.2.1. Eletrodo de Trabalho (W)

Como eletrodo de trabalho foi utilizado uma roldana circular de 70mm de diâmetro e 8mm de espessura, produzida em aço inoxidável AISI 304-L, cuja face circular foi polida com lixamento a base d'água com granometria variando de 500 a 1200, sendo suas faces laterais encapsuladas fisicamente com discos de teflon para não permitir o contato elétrico e por ser inerte a solução, o eletrodo foi preso ao equipamento através de um eixo roscado metálico produzido em latão (liga de cobre e zinco) capaz de conduzir a corrente elétrica até o eletrodo de trabalho, conforme pode ser observado na Figura 12.

Figura 12 – Imagem do eletrodo de trabalho circular (W).



Fonte: O autor

3.2.2. Contra Eletrodo (CE)

O contra eletrodo empregado no sistema foi produzido em aço inoxidável AISI 304-L como o eletrodo de trabalho, no formato de uma pequena chapa retangular com uma área de 80mm² aproximadamente, o CE foi soldado a um pino de aço inoxidável e embutido a um tubo de teflon para ser mergulhado a solução, ligado eletricamente a interface do sistema, conforme pode ser observado na Figura 13.

Figura 13 – Imagem do Contra Eletrodo (CE).



Fonte: O autor

3.2.3. Eletrodo de Referência (ER)

O eletrodo de referência utilizado durante todo o processo de polimerização foi o de Eletrodo de Calomelano Saturado. Sua função é a de mensurar a diferença de potencial durante a reação, fornecendo dados precisos sobre a tensão elétrica durante o processo de polimerização, sendo fixado ao sistema através de uma barra auxiliar, conforme pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 – Imagem do Eletrodo de Referência (ER).



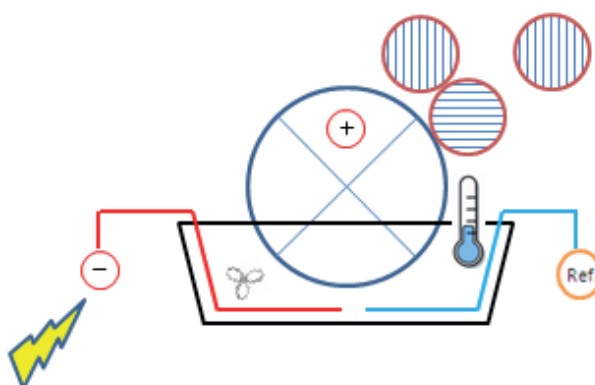
Fonte: O autor.

3.2.4. Sistema Eletroquímico

Foi produzido um sistema semi-automatizado composto por um motor de passo NEMA 17 – 3,2 kgf, agregado de polias e correias, uma placa eletrônica (*ARDUINO UNO*) e seu respectivo software para o controle e movimentação do eletrodo de trabalho circular rotativo em função do tempo e/ou da rotação por minuto e/ou da variação angular necessária para a eletropolimerização e síntese do polímero condutor, sendo a interface e o controle realizado por um microcomputador conectado através de uma entrada USB.

Associado ao eletrodo rotativo (+), um conjunto de rolos/ cilindros produzidos em teflon, tem como função a manipulação e armazenamento do filme de polímero sobre as faces dos cilindros, no interior da cela o contra eletrodo (-), o eletrodo de referência e o agitador mecânico, conforme representa a Figura 15.

Figura 15 – Ilustração do sistema eletroquímico de polimerização com eletrodo circular rotativo.



Fonte: O autor

O contato elétrico realizado com o eletrodo de trabalho é produzido por um conjunto de escova/ coletor na ponta de eixo roscado que fixa o eletrodo de trabalho, recebendo a alimentação através da interface do sistema por uma fonte de potencial de corrente contínua (CC), com possibilidades de variação da tensão e da corrente elétrica.

Para agitação da solução durante o processo de polimerização, um agitador/ misturador mecânico foi produzido especificamente para o experimento com um sistema de pás em teflon e movimentado por motorreductor acoplado ao seu eixo é mergulhado a solução para garantir a sua máxima homogeneização, conforme Figura 16.

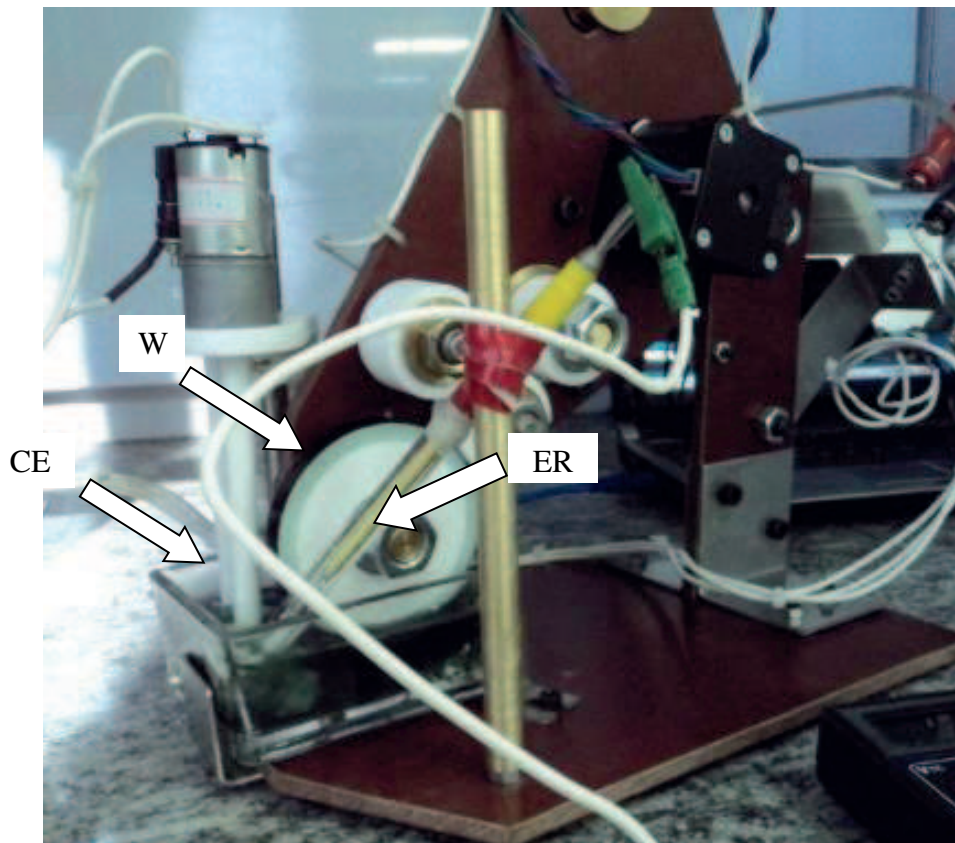
Figura 16 – Imagem do Misturador Mecânico



Fonte: O autor

Detalhes da construção do equipamento de eletropolimerização, bem como o posicionamento dos componentes podem ser observados na Figura 17.

Figura 17 – Imagem do sistema eletroquímico de polimerização com eletrodo circular rotativo.

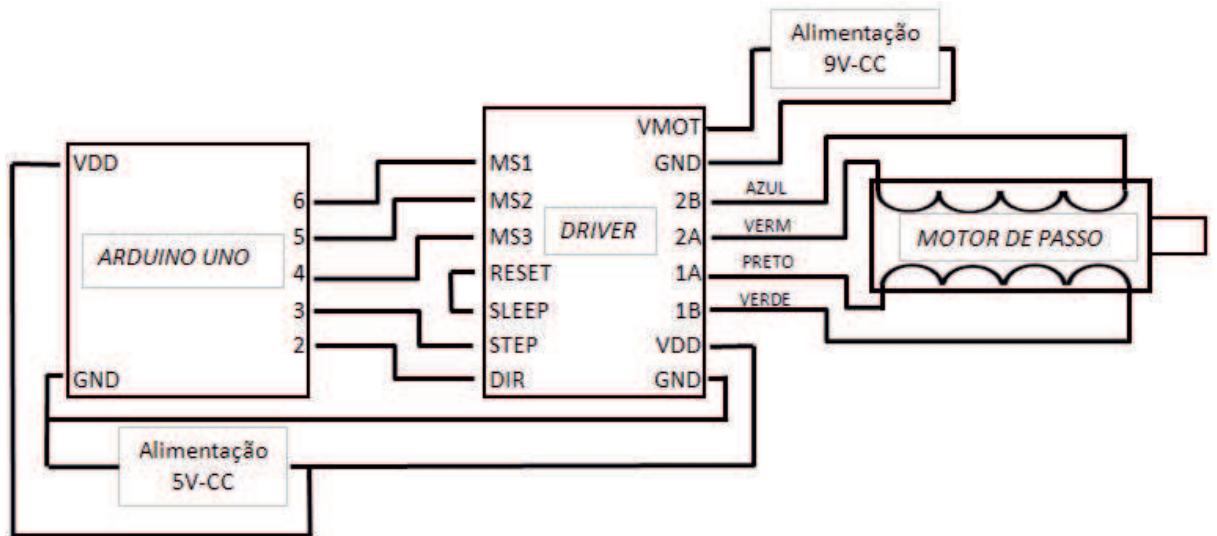


Fonte: O autor

Na Figura 18, temos a representação do diagrama para conexão dos pontos de interligação no microcontrolador ARDUINO UNO, em seu DRIVER e nos contatos do motor de passo.

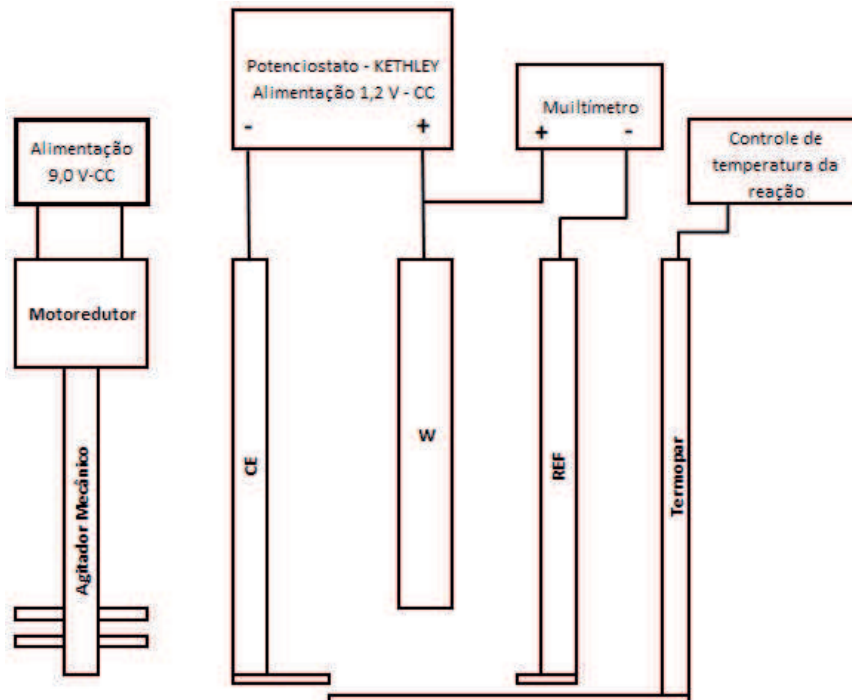
Na Figura 19, temos a representação do diagrama elétrico para alimentação do sistema eletroquímico e para a movimentação do motor de passo na configuração necessária a realização do ensaio.

Figura 18 – Diagrama elétrico para alimentação da placa eletrônica ARDUINO UNO e controle de movimentação do motor de passo.



Fonte: O autor

Figura 19 – Diagrama elétrico para alimentação do misturador mecânico, sistema eletroquímico e dos controles de tensão e temperatura da reação.



Fonte: O autor

Na Figura 20, temos a programação do microcontrolador ARDUINO UNO em sua configuração de rotação contínua em baixa rotação por minuto (30 rpm). Para

a programação foi utilizado o software dedicado em linguagem C, através do Arduino 1.0.5-r2, disponível no site do fabricante¹ do microcontrolador.

Figura 20 – Programação da placa eletrônica ARDUINO UNO para controle e movimentação do motor de passo.

```
#include <Stepper.h> // Incluir Biblioteca 'Stepper'

int passos = 200; // Número de passos dados
const int passosPorVolta = 200;

Stepper myStepper(passosPorVolta, 3, 4, 5, 6);
// Primeiro argumento refere-se ao número de passos de rotação
// Os próximos argumentos são os pinos conectados ao Arduino

void setup()
{
  myStepper.setSpeed(100); // velocidade do motor em 100 passos por segundo, equivalente a 30 rpm;
}

void loop()
{
  myStepper.step(passos); // sentido horário
}
```

Fonte: O autor

3.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Antes de iniciarem os experimentos, todos os componentes e partes que entraram em contato com a solução, incluindo a cela, foram esterilizados com água e sabão e enxaguados com água deionizada.

A fim de verificação da funcionalidade do sistema e expressão da vantagem em sua construção, um polímero intrinsecamente condutor foi sintetizado, a Polianilina. Seda que, após a síntese do polímero, o mesmo foi caracterizado por FTIR, UV-VIS, TGA, DSC, MEV, voltametria cíclica e condutividade elétrica. Sendo seus resultados discutidos e verificados com a literatura.

¹ Software Arduino, disponível no site: <http://arduino.cc/en/Main/Software>

3.3.1. Síntese da Polianilina (PAni)

Para a síntese da Polianilina, foram utilizados 4 ml de anilina ($C_6H_5NH_2$) e 80 ml de solução de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) 1 mol L^{-1} .

A solução de água e ácido sulfúrico foi agitada manualmente. Em seguida, transferida para uma cela com capacidade de 100 ml, sendo posteriormente vertido a anilina (4 ml).

O experimento foi realizado por meio de deposição potencioestáticas, tensão constante (cronoamperometria), em função do movimento rotativo do eletrodo de trabalho, polarizando-o com tensão de +1,2V em corrente contínua (CC) pelo período de aproximadamente 60min que foi necessário a maior nucleação do polímero de PAni na face do eletrodo e esgotamento do monômero da solução,.

A síntese da Polianilina foi produzida seguindo o determinado princípio:

- Com o eletrodo movendo-se continuamente em baixa rotação, aproximadamente 30 rpm, teve como objetivo, a formação do polímero na face circular do eletrodo.

Durante a execução do processo de polimerização, utilizando o carrinho de medição com a fonte de tensão/corrente KEITHLEY, um multímetro multimedidor e um medidor de temperatura foram conectados a interface do sistema, sendo possível acompanhar a evolução do experimento.

Todo o processo de Polimerização foi monitorado em tempo real, mensurando-se a tensão, a corrente elétrica, a variação da temperatura durante a reação e o tempo total de polimerização até a formação do polímero na face do eletrodo.

Após a obtenção do polímero depositado na face do eletrodo, o mesmo foi recolhido por processo de raspagem manual, separado e acondicionado no interior da capela, até a completa secagem da amostra.

Durante o processo de síntese, amostras se desprenderam do eletrodo de trabalho depositando-se na solução, sendo separado através do processo de filtragem a vácuo e acondicionado no interior da capela até a completa secagem da amostra.

Após o período de secagem, as amostras foram caracterizadas e identificadas. Para confirmação da reprodutividade do processo de síntese, 3 eletropolimerizações foram realizadas.

3.3.2. Técnicas de Caracterização

As técnicas utilizadas foram as tradicionais e seguiram os modelos proposto na literatura para a caracterização de polímeros.

- **Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR**

Usando o procedimento proposto por KAWANO (2004) para a caracterização por FTIR, foram preparada amostra em pastilha de KBr, triturando o polímero em uma mistura homogênea com 1% de PAni pulverizado em KBr, e prensada no pastilhador.²⁵

Posterior a obtenção do espectro de referência, a pastilha com 1% de PAni foi inserida no caminho óptico do compartimento do Espectrofotômetro FTIR NICOLET, modelo IR 200 para obtenção do espectro entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} em uma média de 20 varreduras em 4 cm^{-1} , permitindo a identificação dos grupos funcionais das macromoléculas das amostras.

- **Análise Termogravimétrica – TGA**

As medidas de massa em função da temperatura foram realizadas através do equipamento NETZSCH TG 209F3, faixa de temperatura entre 25°C até 800°C com uma taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. e atmosfera de Nitrogênio (N_2) com fluxo contínuo de $50\text{ ml}/\text{min}$ e massa de PAni de $5,95\text{ mg}$.

- **Espectroscopia na região do Ultravioleta e do Visível - UV-Vis**

Seguindo os processos de caracterizações, com o objetivo de garantir a real identificação do material depositado no eletrodo, utilizamos a espectroscopia na

Região do Ultravioleta e do Visível UV-Vis, usando o procedimento proposto por CANEVAROLO (2004) o ensaio foi realizado inicialmente com a curva para linha de base (baseline) do porta amostra vazio, produzido em teflon, especialmente para a amostra.²⁴

Com a amostra posicionada, foi produzido os espectros de reflectância entre os comprimentos de ondas de 280nm a 1650nm. As curvas foram transformadas em espectros de absorbância e analisadas as bandas de interesse entre 300nm e 800nm de comprimento de onda.

- **Microscopia eletrônica de Varredura - MEV**

Esta técnica foi realizada com o objetivo de analisar a morfologia do polímero. Utilizou-se o MEV TM3000 da HITACHI, com a amostra depositada no interior da câmara de vácuo, a amostra foi caracterizada com as resoluções de X1200 e X4000 e tensão de 15KV, as imagens de micrografia foram registradas e sua morfologia observada quanto à uniformidade do tamanho das partículas e sua rugosidade.

- **Caracterização eletroquímica**

Para a preparação do filme de PANi sobre o eletrodo de platina, primeiramente foi realizado uma desdopagem da PANi-ES para PANi-EB através do processo de desprotonação, utilizando uma solução aquosa de NH_4OH $0,5\text{molL}^{-1}$, e relação de 1:15g/ml de PANi ES por solução^{7, 52, 53, 54 e 55} em agitação moderada por 3h e posterior filtrada.

Obtido a PANI-EB, a mesma foi seca por um período de 3h em estufa á vácuo em 70°C e triturada em forma de pó.

Após o processo de desprotonação, a PANi-EB foi diluída em n, n-dimetilacetamida (DMAc) em uma relação de 1:50g/ml de PANi-EB por solução⁵¹ em agitação moderada por 12h e posterior filtrada⁵⁶.

Foram preparados três eletrodos para as medidas de voltametria, eletrodo de trabalho e o contra eletrodo em Platina e o eletrodo de referência em Calomelano Saturado.

Durante o processo de preparação da solução, o eletrodo de trabalho em platina foi limpo através de aproximadamente 5.000 ciclos de voltametria em solução aquosa em meio ácido H_2SO_4 0,1M em $1,0\text{Vs}^{-1}$ e enxaguados em água deionizada e seco em Nitrogênio.

Após o processo de preparação, a solução foi depositada por gotejamento até cobrir toda a face do eletrodo de Platina com 20mm^2 e dissecada por 12h para volatização do solvente conforme Figura 21.

Figura 21 – Imagem do filme de PANi sobre o eletrodo de Platina.



Fonte: O autor

As medidas voltamétricas foram obtidas através de um potenciostato da marca KETHLEY e software dedicado. Os dados eletroquímicos foram obtidos utilizando várias de faixas de varreduras entre -100mV e 600mV , -100mV e 800mV , -200mV e 900mV , -200mV e $1,0\text{V}$ e de -300mV e $1,0\text{V}$ versus Eletrodo de referência em Calomelano Saturado – ECS com velocidade de 50mVs^{-1} em solução ácida de HCL $0,1\text{M}^7$ durante 20 ciclos voltamétricos.

Também foram realizadas a medidas eletroquímicas mantendo a faixa de varredura em -200mV e 1000mV alterando a velocidade de varredura entre 50mVs^{-1} , 100mVs^{-1} e 200mVs^{-1} .

- **Condutividade Elétrica**

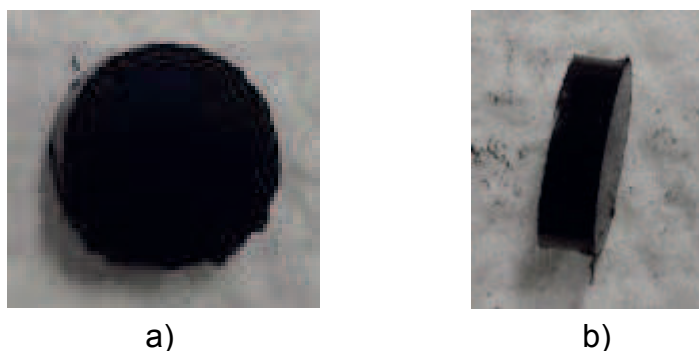
O polímero também foi caracterizado em função de sua condutividade elétrica volumétrica, utilizando uma fonte de tensão/corrente KEITHLEY modelo 2400

através do método de duas pontas, em função do processo de preparação da amostra.

As amostras foram preparadas através do processo de prensagem a frio com uma carga de 0,5ton, formando uma pastilha em forma de disco com 7mm de diâmetro, 2,1mm de espessura e 100mg de massa, conforme a Figura 22.

Foram produzidas quatro amostras, sendo a 1º amostra extraída da face do eletrodo, a 2º amostra extraída da solução do eletrólito filtrada, a 3º amostra foi uma reprodução da amostra da face do eletrodo para confirmar a reprodutividade do processo.

Figura 22 – Imagem da amostra de PANi em forma de pastilha, (a) vista frontal e (b) vista lateral.



Fonte: O autor

Em seguida, as amostras receberam um revestimento metálico em ambas as faces, através de depósito de plasma de ouro sob condição de alto vácuo, permitindo total contato entre os eletrodos e a amostra, conforme Figura 23.

Figura 23 – Imagem da amostra de PANi com revestimento metálico.



Fonte: O autor

Dois eletrodos externos foram colocados as faces da amostra, forçando a corrente circular pelo polímero. A partir deste momento, mensura-se a corrente (I) que flui pelo circuito através do amperímetro (A), em função da diferença de potencial aplicada (V), conforme detalhado na Figura 10.

De acordo com GIACOMETTI (2004) a condutividade elétrica nos polímeros é muito diferente dos metais, onde este possuem elétrons livres para se moverem no material, enquanto nos polímeros a condução ocorre com movimentação de íons livres no material, gerado pela absorção deste no processo de polimerização ocasionando uma distorção da rede cristalina.³¹

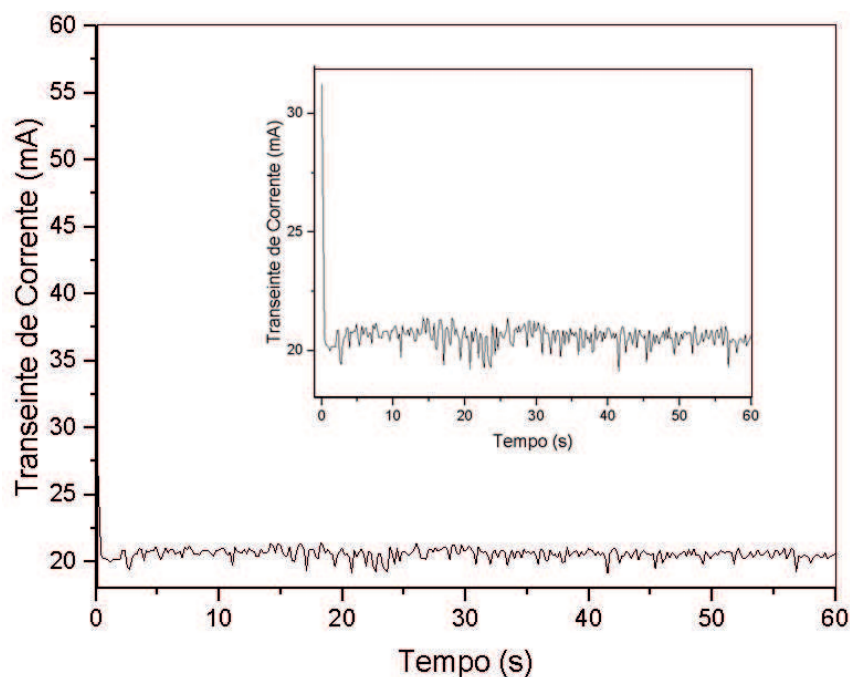
Assim, com os valores obtidos de corrente e tensão foi possível mensurar a resistência elétrica, a sua resistividade elétrica em função da geometria da amostra (área e espessura) e por sua vez a condutividade, conforme descreve a eq. 1.4.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A técnica utilizada para a síntese eletroquímica foi a cronoamperometria. Este método permitiu a nucleação do polímero, bem como seu crescimento na face do eletrodo de forma a utilizar uma diferença de potencial constante.

A Figura 24 demonstra o transiente de corrente em função do tempo durante a eletropolimerização. Através da curva é possível observar um pico de corrente no início da síntese em 0,31A, ocasionado pelo processo de nucleação do polímero.

Figura 24 – Variação da Corrente durante a síntese da PAni.



Fonte: O autor

Com o decorrer do processo de síntese, a corrente decresce e estabelece um valor médio de 0,21A, aproximadamente aparentemente estável em função do aumento da espessura do depósito de polímero na face do eletrodo³².

Durante todo o processo de síntese é percebido uma oscilação cíclica, periódica da corrente, por se tratar de um eletrodo circular, não foi encontrado na literatura tal explicação para o fenômeno. Porém BARD (2000), descreve em seu

trabalho que o comportamento da corrente elétrica no processo de eletropolimerização potencioestática ocorre com a formação de um pico de corrente no início da síntese, gerado pela nucleação do polímero na face do eletrodo, logo em seguida, com o aumento da espessura do filme sobre o eletrodo de trabalho há uma redução da corrente e sua estabilização.¹⁶

Como o estudo de BARD (2000) refere-se a um eletrodo estacionário e totalmente submerso na solução eletrolítica, difere-se do processo proposto neste trabalho, onde a face do eletrodo rotacional em instantes de tempo regulares e cíclicos esta submersa ou não da solução eletrolítica¹⁶.

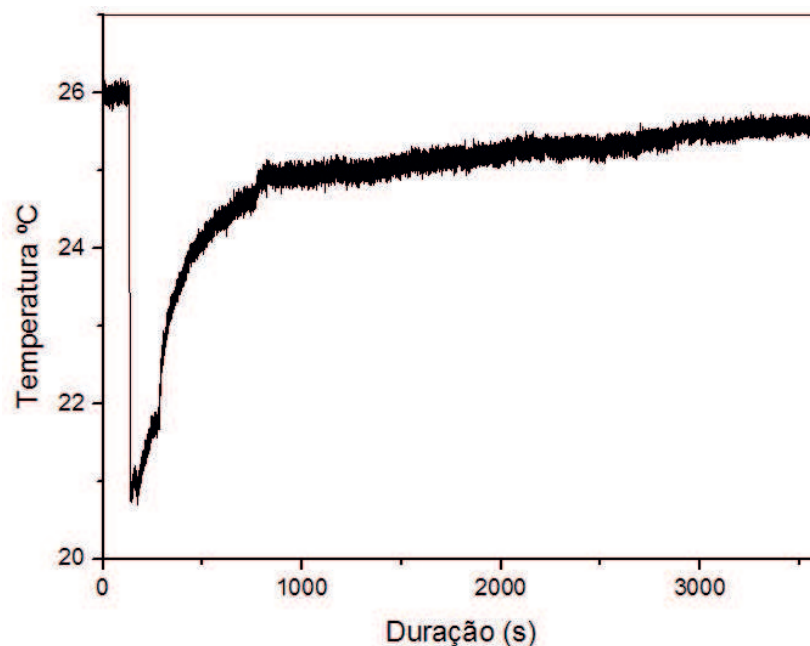
Assim, foi observado que coexiste uma variação da corrente de forma diferente entre os tipos de eletrodos (estacionário e rotacional) e esta não coincidem com os mesmos instantes cíclicos de rotação do eletrodo.

Desta forma, seguindo o principio proposto por BARD (2000), supõe-se que tal variação da corrente pode estar sendo gerada pela irregularidade do crescimento do polímero em função do aumento da espessura do filme na face do eletrodo ou pela oscilação da solução em função da agitação mecânica do misturador.

Como o eletrodo circular retorna ao banho eletrolítico, parte deste polímero que foi depositado na face do eletrodo, desprende-se na solução, modificando a espessura do depósito, podendo gerar os ciclos de corrente observados no processo de polimerização.

Durante todo o processo de síntese, a temperatura da reação foi monitorada e registrada, conforme mostra o gráfico da Figura 25. Nos instantes iniciais é possível observar o termopar mensurando a temperatura ambiente, logo em seguida, com a adição do monômero de anilina que estava acondicionada sob refrigeração (10°C) é gerado um decréscimo da temperatura da solução que é equalizada em instantes posteriores. Com a reação ocorrendo em temperatura ambiente foi possível perceber que não houve geração de calor pela reação, mantendo-se constante em todo o processo de polimerização.

Figura 25 – Medição da temperatura de reação durante a síntese da PANi.



Fonte: O autor

A variação de cor durante o processo de síntese ficou bem evidente, no início da eletropolimerização, uma solução incolor passou para uma cor esverdeada quando o potencial atingiu o pico de corrente necessário ao processo de nucleação do polímero, na Figura 26 é possível observar a cor verde da solução e na face do eletrodo.

Figura 26 – Imagem da PANi durante o processo de síntese.



Fonte: O autor

De acordo MACDIARMIND (1985), a variação de cor esta relacionada ao grau de oxidação do PANi, onde o grau de protonação decresce com o aumento de oxidação do polímero. Sendo o Sal de Esmeraldina, cor esverdeada, o estado de maior condutividade registrado para a Polianilina³⁴.

Após a obtenção da Polianilina utilizando o processo proposto, o rendimento de polímero produzido na face do eletrodo circular com uma área total de 17,6cm² em função das quantidades de reagentes e do monômero utilizado na célula eletroquímica foi de 0,41±0,03g de PANi sob a quantidade de monômero (4g) introduzido no meio reacional, perfazendo um rendimento de 10,5%.

Sendo uma quantidade considerada alta no ambiente laboratorial, utilizando a técnica eletroquímica com eletrodos fixos.

Com a quantidade produzida foi possível realizar todos os ensaios proposto neste trabalho para sua devida caracterização, além da disponibilidade para outras aplicações.

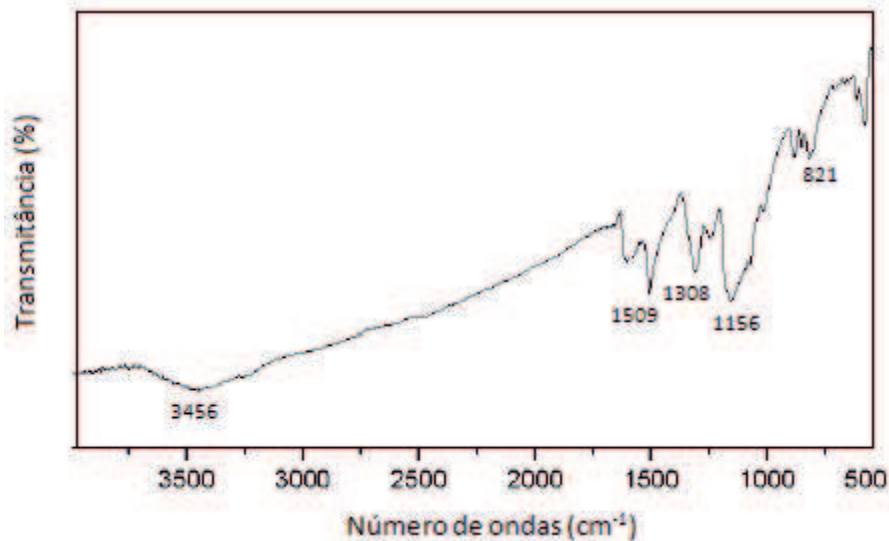
4.1. CARACTERIZAÇÃO

4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

Nas Figuras 27 e 28, são apresentados os espectros de Infravermelho (IR) obtidos na eletropolimerização da Polianilina sobre a face do eletrodo e as que se desprenderam do eletrodo durante a síntese e se depositaram na solução eletrolítica, respectivamente.

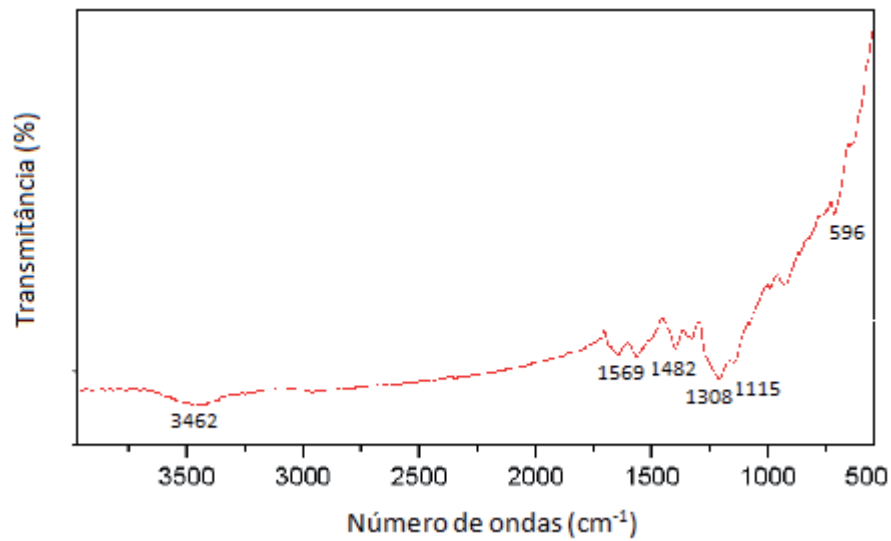
As amostras foram secas por 1h a 100°C e acondicionadas em temperatura ambiente antes do ensaio.

Figura 27 – Espectro da amostra de 1% de PANi, da face do eletrodo.



Fonte: O autor.

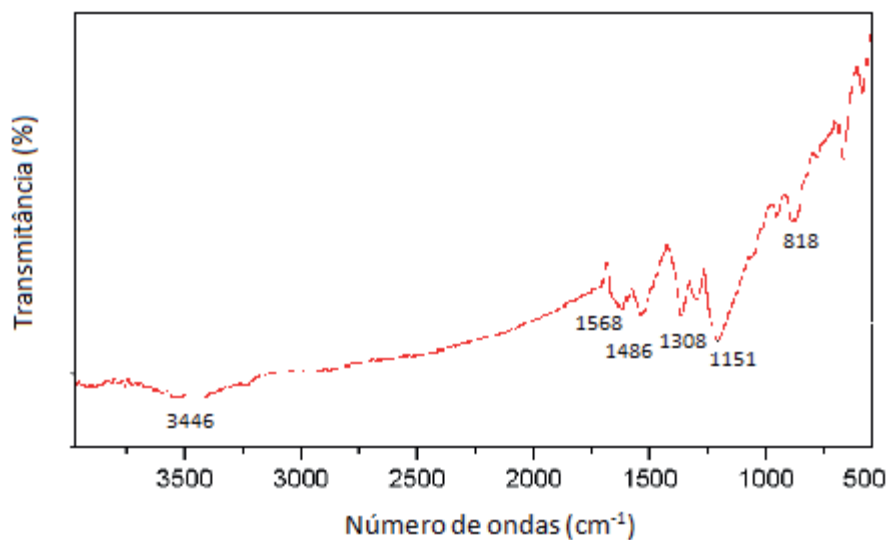
Figura 28 – Espectro da amostra de 1% de PANi, contida na solução.



Fonte: O autor.

Na Figura 29 temos o espectro de Infravermelho (IR) obtido na eletropolimerização da Polianilina sobre a face do eletrodo (a mesma obtida na Figura 27) seca a 100°C por 3 horas, para eliminação das moléculas de água.

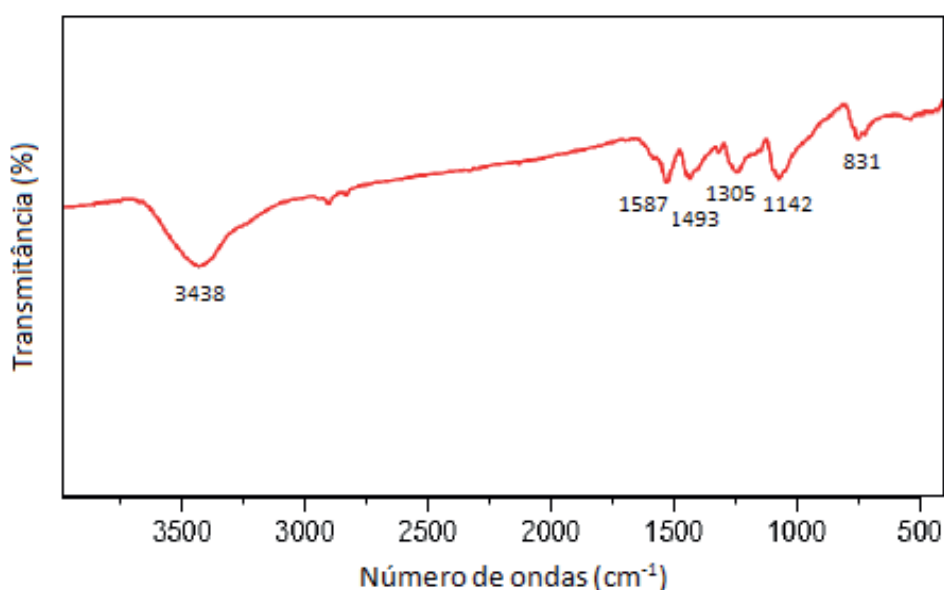
Figura 29 – Espectro da amostra de 1% de PANi da face do eletrodo, seca a 100° por 3 horas.



Fonte: O autor.

Seguindo o conceito de vibração molecular, onde as deformações axiais e angulares e os estiramentos simétricos e assimétricos ocorridos nas ligações atômicas e podem ser observadas sob o efeito de uma onda eletromagnética. A Figura 30, representa o espectro de Infravermelho IR da PAni, obtido na literatura³⁵ e a tabela 2 relaciona as frequências de maior intensidade encontradas na análise por FTIR e suas possíveis vibrações de ligação, estando de acordo com resultados encontrados^{35,36}.

Figura 30 – Espectro FTIR da PAni.



Fonte: RAO (2000)

Tabela 2 – Análise dos resultados obtidos pelo FTIR.

Bandas / cm⁻¹	Relacionamentos
3456 cm ⁻¹	Estiramento da ligação N-H.
1509 cm ⁻¹	Estiramento C=C do anel aromático.
1308 cm ⁻¹	Estiramento das aminas secundárias.
1156 cm ⁻¹	Vibração da ligação N do anel aromático.
821 cm ⁻¹	Atribuídos aos átomos de H adjacentes aos anéis aromáticos.

Fonte: O autor

As pequenas intensidades observada nas regiões de 3456 cm^{-1} no espectro da PANi são atribuídas as vibrações de estiramentos simétrico e assimétrico de N-H, envolvidas nas ligações de hidrogênio na forma condutora Esmeraldina da PANi.

A banda em 1509 cm^{-1} representa o estiramento N=Q=N e C=C do anel, onde Q indica a estrutura quinoide. O pico de 1308 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-N da amina secundária⁵⁷.

As bandas em 1156 cm^{-1} e 821 cm^{-1} são atribuídos a vibração da ligação N do anel aromático e as deformações C-H adjacentes e fora do plano respectivamente^{37, 38}.

De acordo com PING (1997) a redução da intensidade das bandas de 3400 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} , indicam uma grande quantidade de grupos NH protonados, realizando ligações de hidrogênio, aumentando as aproximações das cadeias³⁹. Este fato deve ser considerado importante para a condução entre as cadeias aumentando a condutividade elétrica do polímero.

Pode-se confirmar através dos valores obtidos nos espectros, que as bandas de frequências em ambas as amostras, sejam elas contidas na face do eletrodo ou na solução apresentam as mesmas bandas características.

Com o objetivo de minimizar a possibilidade da umidade (O-H) interferir nas medições na região próxima de 3400 cm^{-1} , a Figura 29 representa o espectro da amostra retirada da face do eletrodo, seca por 3 horas a 100°C .

4.1.2. Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível – UV-VIS

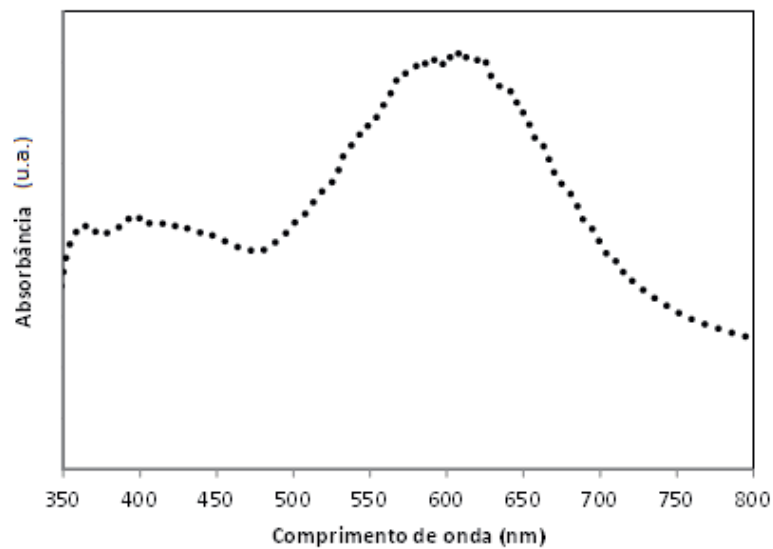
A Figura 31 retrata o espectro de UV-VIS elaborado da amostra de Polianilina protonada com ácido sulfúrico através do eletrodo de trabalho durante a síntese eletroquímica.

O espectro da PANi, possui duas bandas de absorção bem expressivas. A primeira banda próxima de 350 nm pode ser atribuída a transição $\pi - \pi^*$ dos anéis benzenóides. A segunda banda em 620 nm pode ser atribuída ao estado dopado da PANi em função da transição $\pi - \text{polaron}$ ^{7, 35, 40 e 57}.

Segundo VIVEKANANDAN (2011) o aumento do potencial aplicado na eletropolimerização provoca um arranjo mais regular das unidades de monômero,

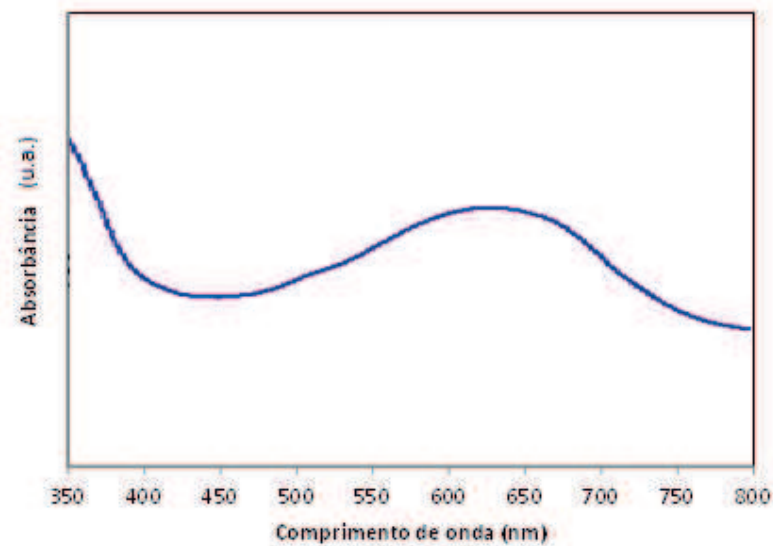
gerando maiores bandas de absorção. A Figura 32, representa o espectro de UV-VIS obtido na literatura, na qual é possível comparar as bandas que ocorrem a maior absorção⁴⁰.

Figura 31 – Espectro de Absorbância da amostra de PANi.



Fonte: O autor

Figura 32 – Espectro de Absorbância da PANi.



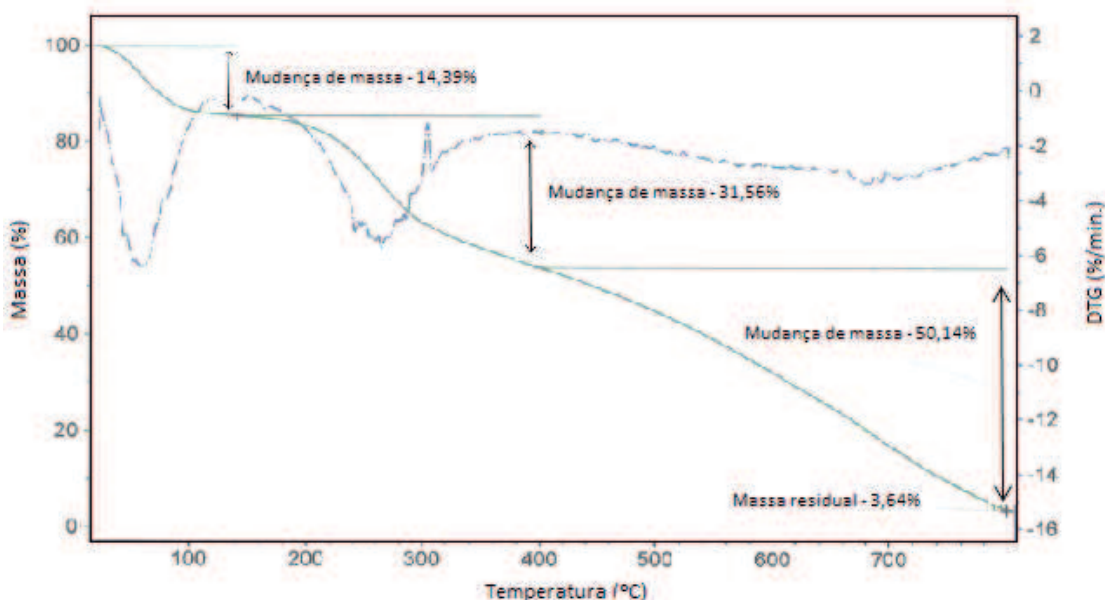
Fonte: Adaptado de VIVEKANANDAN (2011)

4.1.3. Análise Termogravimétrica - TGA/ DTG

Na Figura 33, tem-se a curva termogravimétrica da PANi, onde são observados três eventos térmicos. É possível observar que durante o primeiro evento térmico entre as temperaturas $t_i=25^\circ\text{C}$ e $t_f=110^\circ\text{C}$ ocorreu uma perda de 14,39% da massa inicial, sendo esta atribuída a perda de água da amostra⁵¹. O segundo evento térmico entre $t_i=220^\circ\text{C}$ e $t_f=440^\circ\text{C}$ ocorre uma perda de massa de 31,56%, sendo atribuída a degradação estrutural, com a quebra das cadeias do polímero com eliminação das moléculas de dopagem^{41,42, 43, 44}, nesse caso o H_2SO_4 . Esse resultado é corroborado pela presença de enxofre na composição do polímero, observado na análise de EDX.

A partir deste instante, um terceiro evento térmico entre $t_i=440^\circ\text{C}$ e $t_f=798^\circ\text{C}$ gera uma degradação uniforme do polímero, com redução de 50,14% de massa, até sua decomposição final, ou seja, a carbonização.

Figura 33 – Curvas Termogravimétrica - TG (linha sólida) e Termogravimétrica Derivada - DTG (linha tracejada) da amostra de PANi.



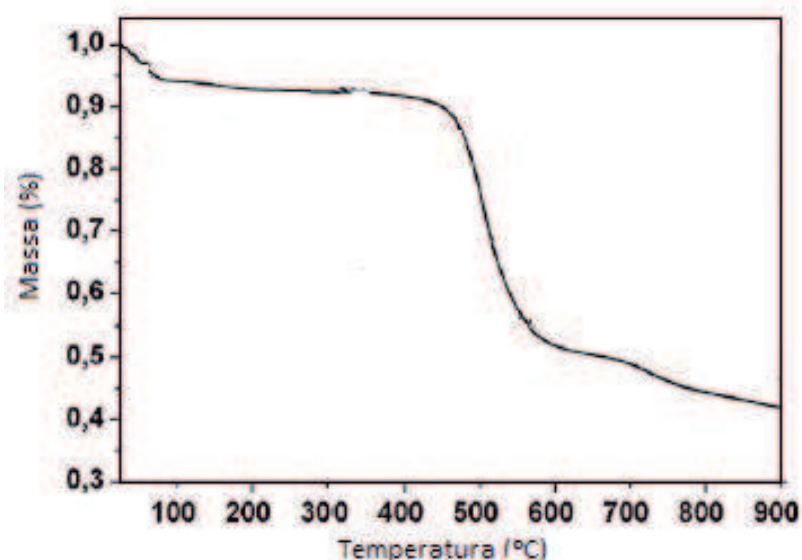
Fonte: O autor.

Observa-se próximo a temperatura de 800°C 3,64% de massa restante, que pode ser atribuída a materiais inorgânicos como, por exemplo, o enxofre (S) presente na estrutura do polímero, conforme determinado pelo EDX na análise de microscopia eletrônica de varredura.

Através da curva DTG, nota-se que a temperatura máxima destes eventos ocorre a 80°C, 280°C e 700°C respectivamente.

A Figura 34, representa o efeito de perda de massa registrado pela análise termogravimétrica, condiz com o efeito comum presente na PANi, registrado por SIMÕES (2009)⁴² e LEITE (2010)⁵¹

Figura 34 – Curvas Termogravimétrica - TG da PANi.



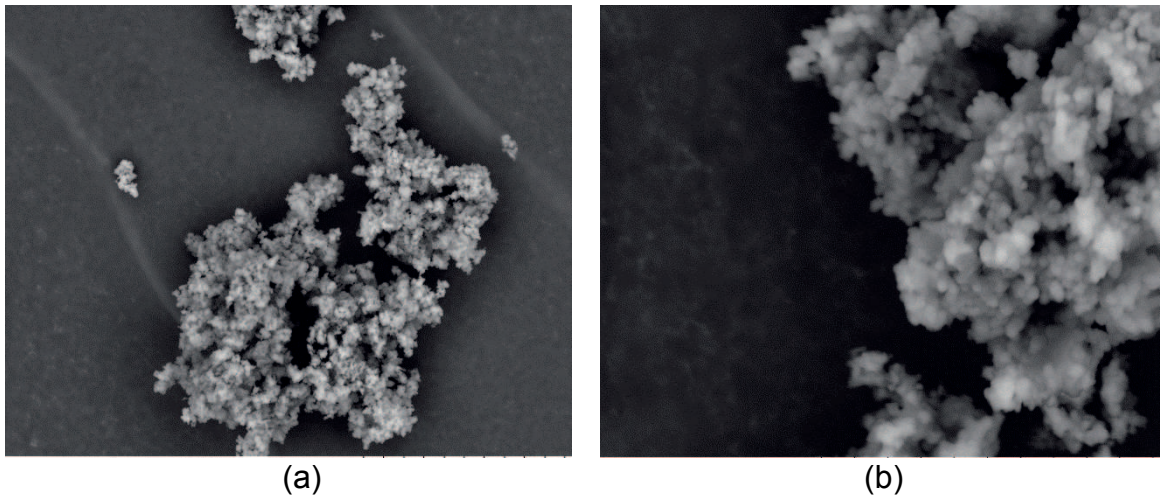
Fonte: Adaptado de LEITE (2010).

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Na Figura 35 tem-se uma micrografia da PANi polimerizada eletroquimicamente com H₂SO₄. É possível observar uma formação granular bem definida e distribuída uniformemente na amostra, conforme observado por SCHULTZE e KARABULUT (2005), o qual deu o nome de formação tipo couve-flor (*cauliflower*) devido a sua

aparência⁴⁵. Esta estrutura é formada a partir da diluição do monômero na solução, resultado de uma deposição eletroquímica.

Figura 35 – Imagem realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura da PANi, resolução (a) X1200 e (b) X5000.

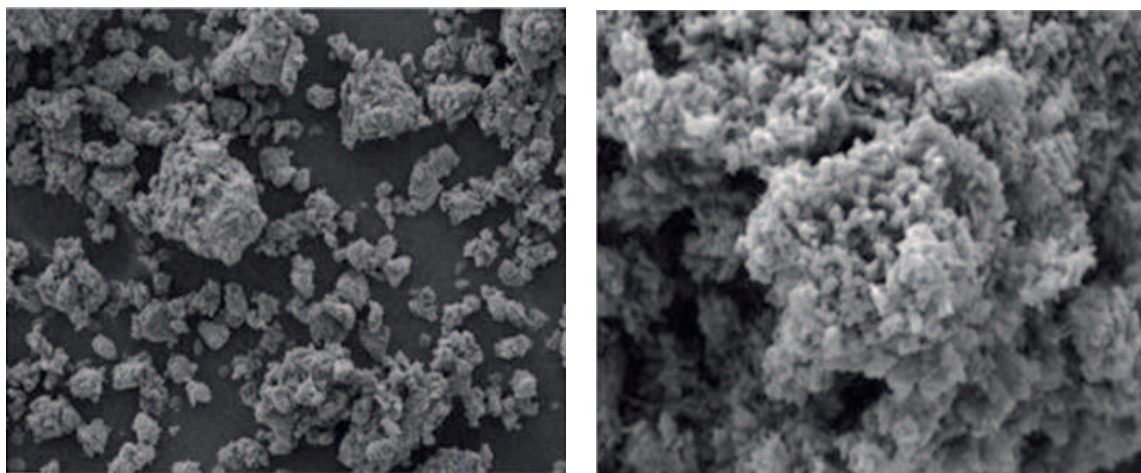


Fonte: O autor

Na Figura 36, é possível verificar que KITANI et al. (1988), também observou que a PANi quando sintetizada via eletroquimicamente sob tensão constante e realizadas em ácidos clorídrico, sulfúrico e nítrico, possui uma morfologia granular que esta influenciada sobre a taxa de deposição e a baixa velocidade de reação⁴¹.

⁴⁶.

Figura 36 – Imagem realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura da PANi, resolução (a) X1200 e (b) X5000.



Fonte: KITANI (1988)

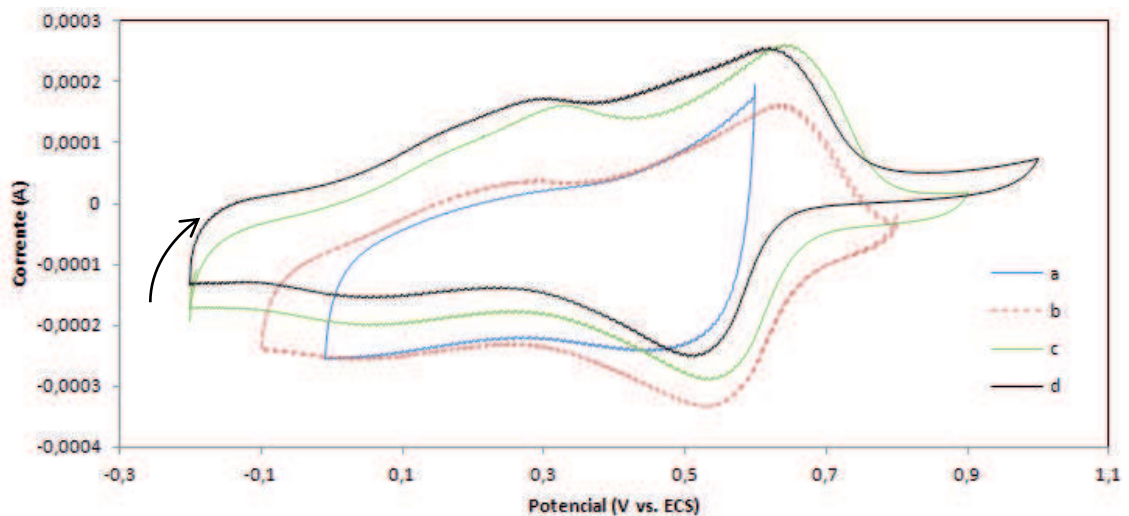
A análise de composição química realizado pelo EDX, verificou 55,9% de C, valor este, próximo do valor teórico esperado de 61,1% de C^{47, 56} para a PANi no estado dopado (sal de esmeraldina) e 9,2% de S em função da utilização do H₂SO₄ como ácido de dopagem.

4.1.5. Caracterização Eletroquímica

A atividade eletroquímica da Polianilina foi realizada com a desprotonação do sal de esmeraldina com NH₄OH para a formação da base esmeraldina e obtenção do filme sobre o eletrodo de Platina.

O filme foi caracterizado variando a janela de potenciais de 0mV a 600mV, -100mV a 800mV; -200mV a 900mV e -200mV a 1000mV, com velocidade de varredura constante de 50mVs^{-1} , podendo ser observada na Figura 37.

Figura 37 – Voltamograma cíclico da PAni (base Esmeraldina) versus ECS, com diferente janelas de potenciais e velocidade de varredura constante de 50mVs^{-1} : a) 0mV a 600mV; b) -100mV a 800mV; c) -200mV a 900mV e d) -200mV a 1000mV.

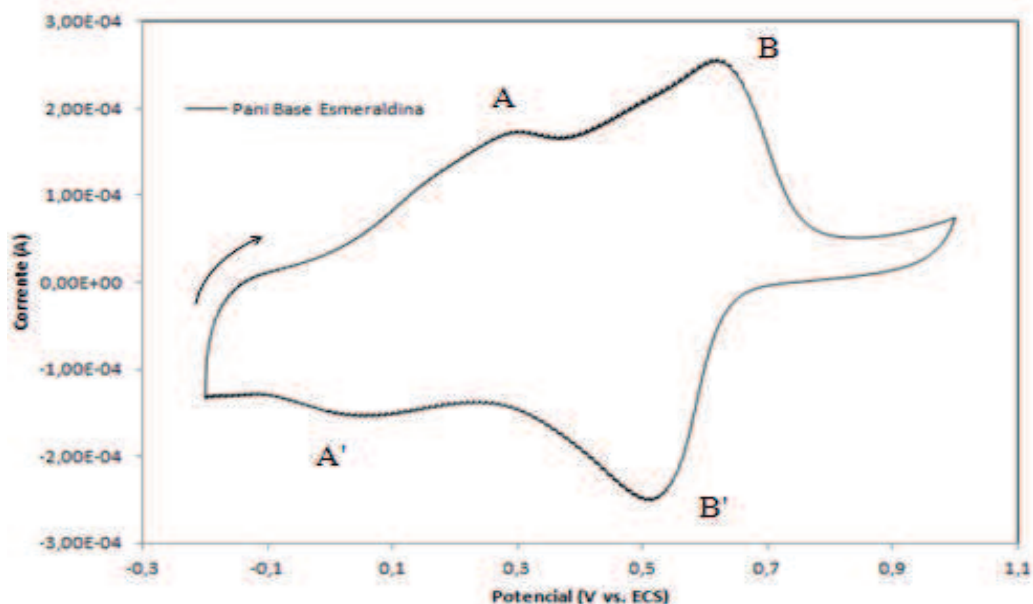


Fonte: O autor

Durante a variação das janelas de potenciais observa-se um aumento da propriedade capacitiva do polímero até a formação dos processos redox do polímero entre -200mV e 1000mV.

Os dois pares de processos redox podem ser observado na Figura 38 e demonstra o perfil voltamograma da PAni depositado sobre o eletrodo de Platina com maior intensidade de pares redox B-B'.

Figura 38 – Voltamograma cíclico da PANi (base Esmeraldina) versus ECS, entre -200mV e 1000mV com velocidade de varredura de 50mVs⁻¹.



Fonte: O autor

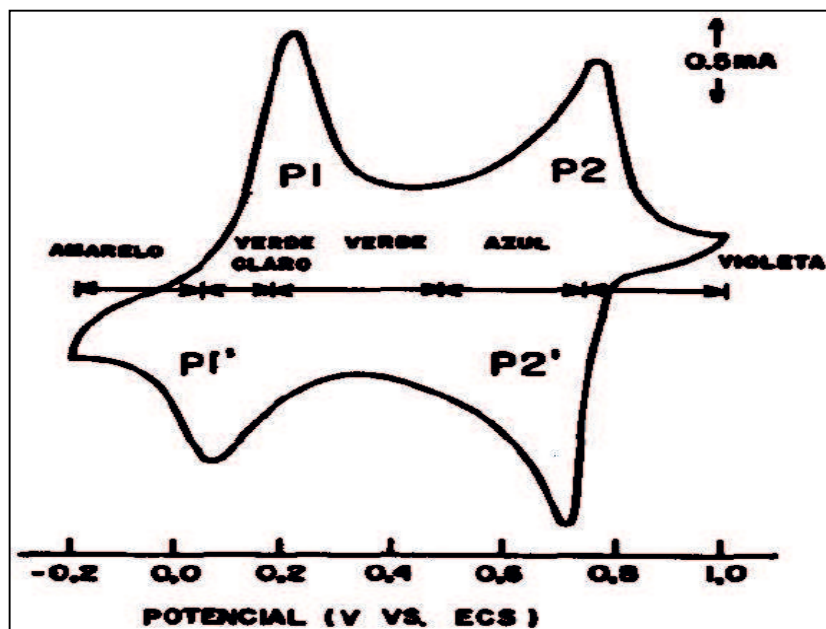
Essas atividades estão relacionadas ao estado de oxidação e protonação da Polianilina, sendo que o primeiro par redox A-A' entre 0,2V e 0,35V está relacionado à oxidação da forma leucoesmeraldina para o estado de oxidação esmeraldina. O segundo par redox B-B' entre 0,5V e 0,7V esta relacionado com o estado de oxidação da forma esmeraldina para o estado de oxidação pernigranilina⁴⁸.

Durante o ciclo de voltametria observa-se a variação de cor de maior intensidade do polímero na face do eletrodo de platina, referente aos estados de oxidação partindo de uma cor azul escuro para verde.

Após os 20 ciclos realizados, o perfil voltamograma da Figura 38 pouco se altera, indicando a reversibilidade do processo sem que ocorra a degradação do polímero com a formação de um terceiro par redox.

O processo redox da PANi, observada por MATTOSO (1996), pode ser comparado através da Figura 39, onde é bem visível no caso da PANi em seu estado Esmeraldina os dois pares redox bem definidos P1-P1' e P2-P2'.

Figura 39 – Voltamograma cíclico da PANi (Sal de Esmeraldina) versus ECS, entre -200mV e 1000mV com velocidade de varredura de 50mVs⁻¹.



Fonte: Adaptado de MATTOSO (1996)

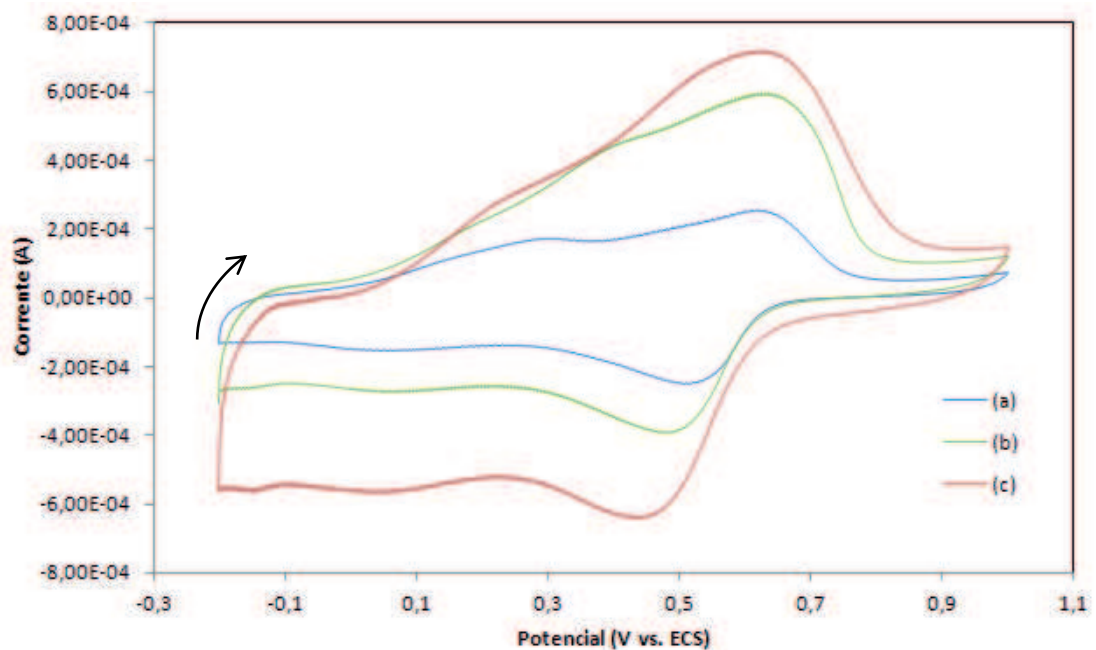
Com o objetivo de identificar a difusão de íons na rede estrutural do polímero, quanto sua capacidade redox e de permeabilidade elétrica, o perfil voltamograma entre -200mV e 1000mV, demonstra, como previsto na literatura que este comportamento eletroquímico esta relacionado ao transporte de carga na rede polimérica^{49, 58}.

As Figura 40, representa o 3º ciclo voltamétrico e o comportamento eletroquímico da PANi depositada sobre eletrodo de Platina entre a janela de potenciais de -200mV a 1000mV variando a velocidade de varredura do ciclo voltamétrico entre 50mVs⁻¹, 100mVs⁻¹ e 200mVs⁻¹.

É perceptível o aumento da propriedade capacitiva do polímero com a variação da velocidade de varredura em função do aumento da corrente, isto se dá, em função da corrente se aproximar do limite de difusão sobre o polímero para um mesmo potencial, tornando-se bem discreta, a formação do primeiro par redox referente ao estado de oxidação da forma leucoesmeraldina para o estado de

oxidação esmeraldina com a velocidade de 200mVs^{-1} (AUDEBERT. 2008 apud LIMA, 2010, p. 76)⁶¹.

Figura 40 – Voltamograma cíclico da PAni (base Esmeraldina) versus ECS, entre -200mV e 1000mV com diferentes velocidade de Varredura; a) 50mVs^{-1} ; b) 100mVs^{-1} e c) 200mVs^{-1} .



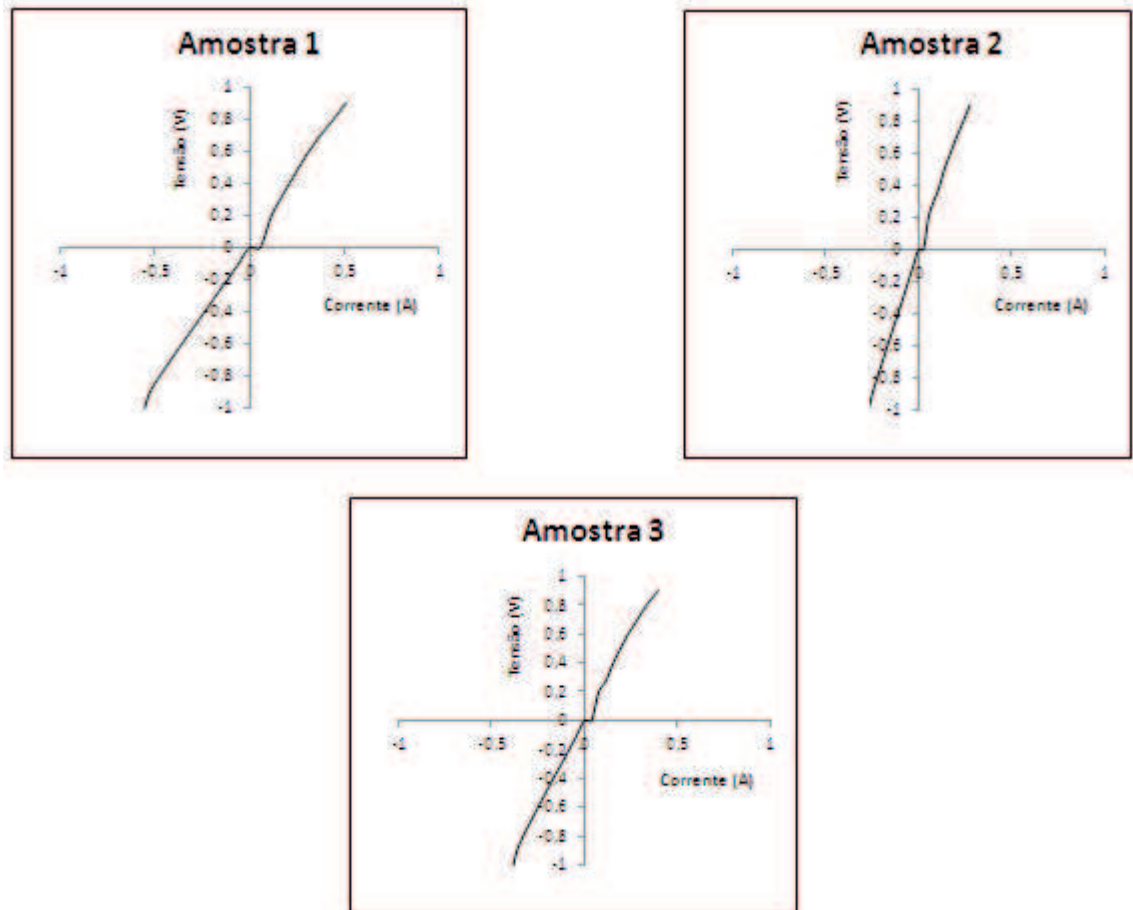
Fonte: O autor

4.1.6. Condutividade elétrica volumétrica

Com o objetivo de produzir um polímero intrinsecamente condutor, a Polianilina foi caracterizada utilizando a técnica de duas pontas pela simplicidade do ensaio e a possibilidade de produzir amostras com espessura suficiente a aplicação do ensaio.

Utilizando uma diferença de potencial de +1V e -1V em corrente contínua (CC) e uma varredura de 100mV, foi possível mensurar a corrente elétrica (A) que fluiu pelas amostras, conforme descreve a Figura 41.

Figura 41 – Comportamento resistivo da PANi sob a passagem da corrente elétrica.



Fonte: O autor

A curva linear da corrente elétrica em função da diferença de potencial descreve um comportamento resistivo e uniforme no volume do material das amostras.

Utilizando a Lei de Ohm e a equação eq.1.1 foi possível mensurar a resistência elétrica, utilizando um valor médio obtido entre as amostras no ensaio de condutividade da PANi, assim temos que:

$$R = \frac{V}{I} \rightarrow R = 1,49 \pm 0,3\Omega$$

Como descrito anteriormente, as dimensões das amostras foram de 7mm de diâmetro e 2,1mm de espessura, perfazendo uma área de $3,84 \times 10^{-5} \text{ m}^2$.

Sendo assim, através da equação eq. 1.4 é possível calcular a condutividade elétrica da amostra, ou seja, o inverso da resistividade.

$$\sigma = \frac{L}{A \cdot R} = \frac{2,1 \times 10^{-3} \text{ m}}{3,84 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \times 1,49 \Omega} \rightarrow \sigma = 35,47 \pm 4,8 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

Em algumas literaturas a unidade de condutividade elétrica é dada em $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, sendo a unidade Siemens (S) o inverso da unidade de Ohm (Ω). Desta forma podemos reescrever o resultado obtido, como sendo:

$$\sigma = 35,47 \pm 4,8 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

ou

$$\sigma = 3,54 \pm 0,48 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Este valor sugere de que a concentração de monômeros foi mantida e sua taxa de oxidação ficou em torno de 20%, o que possibilitou a formação do sal de esmeraldina⁵⁰.

Analisando o resultado obtido, o polímero obtido pode ser classificado como sendo um elemento semicondutor elétrico, utilizando como referência a Figura 1 - comparação da condutividade elétrica de alguns polímeros condutores com os principais materiais.

5. – CONCLUSÕES

Através de uma célula eletroquímica, composta por um eletrodo rotativo em aço inoxidável, foi possível sintetizar um polímero condutor, a polianilina, com propriedades específicas em função das variáveis do processo.

A polimerização ocorreu de forma a produzir um polímero na cor verde, conforme esperado para o Sal de Esmeraldina.

De acordo com os resultados, pode-se confirmar a formação da PANi através das medidas de FTIR e de UV-VIS.

O comportamento de perda de massa em função da temperatura registrado pela análise termogravimétrica (TGA) corrobora com resultados apresentados na literatura.

A imagem gerada pelo Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV, mostra uma estrutura granular uniforme, que segundo a literatura ocorre com a formação da PANi dopada e sintetizada eletroquimicamente.

A caracterização eletroquímica realizada por voltametria cíclica evidenciou a formação dos pares redox durante a passagem da corrente anódica pelo polímero entre as janelas de potenciais estudadas.

A janela de potencial entre -200mV e 1000mV com velocidade de varredura de 50mVs^{-1} mostrou o maior pico de par redox, podendo ser observado as transformações das formas leucoesmeraldina a esmeraldina e de esmeraldina a pernigranilina.

Através destas transformações foi possível visualizar a alteração de cor de maior intensidade (verde e azul) do polímero durante a varredura do potencial, confirmando a passagem do estado de oxidação de esmeraldina para pernigranilina.

Sem adição de cargas externas condutoras, o polímero tornou-se condutor, conforme comprova o ensaio de condutividade, fato este, que somente poderia ocorrer com a oxidação do polímero e a introdução dos cátions H^+ distorcendo sua rede estrutural, criando caminhos para corrente elétrica fluir pelo material.

Sendo assim, os processos de caracterizações, bem como as observações e discussões corroboram para a afirmação de que o equipamento de eletropolimerização obteve de forma preliminar desempenho satisfatório.

6. TRABALHOS FUTUROS

Realizar novas polimerizações da PANi com diferentes condições de contorno (temperatura, tempo de polimerização, variação da faixa de corrente e diferença de potencial, controle de PH da solução, entre outras).

Sintetizar outros polímeros, com o objetivo de parametrizar e certificar o procedimento e o equipamento portátil de eletropolimerização através de eletrodo circular.

Realizar a síntese química dos polímeros produzidos, comparando as características obtidas com a eletropolimerização através de eletrodo circular rotativo.

Caracterizar os polímeros com outras técnicas, a fim de certificar os polímeros produzidos, bem como especificá-los, tais como: Resistividade e condutividade elétrica superficial, através do método de quatro pontas, Ressonância Magnética Nuclear – RMN, Difração de Raios X e Microscopia de Força Atômica - AFM.

Produzir através dos polímeros sintetizados, blendas e compósitos com outros polímeros não condutores, explorando ao máximo a eficiência de ambos materiais para as aplicações tecnológicas.

REFERÊNCIAS

1. WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; TEASDALE, P. R. **Conductive electroactive polymers**: intelligent materials systems. Lancaster: Techno Print, 1997.
2. MAIA, D. J. et al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, São Paulo, n. 23, p. 204-215, 2000.
3. MENEZES, A. J. et al. Correlation among volumetric conductivity, electrical threshold field and compensation plots by oxidation induction time on LDPE/CB composites. **Materials Research**, São Carlos, v. 55, n. 02, p. 175-181, 2008.
4. ITO, T., SHIRAKAWA, H., IKEDA, S., J. - Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution, **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, New York, n. 12, p. 11-20, 1974.
5. PAOLI, M. A. et al. Plásticos inteligentes. **Química Nova**, São Paulo, p. 09-15, 2000.
6. MALMONGE, J. A. Compósitos de borracha natural com polianilina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 17, n. 02, p. 93-97, 2007.
7. MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estruturas e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, n. 19, p. 388-399, 1996.
8. HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. **Current Applied Physics**, Amsterdam, n. 1, p. 247-267, 2001.
9. FONTANA, A.; GARCIA, F.; GARCIA, J. R. Síntese eletroquímica e tratamento da nucleação do filme de Polianilina (PAni) em aço inox 304. **Publicatio UEPG Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, Ponta Grossa, v. 18, p. 15-21, 2012.
10. CALISTER JR, W. D. **Ciências dos materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

11. BRÉDAS, J. L.; STREE, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of chemical research**, Washington, v. 18, p. 309-315, 1985.
12. VIDAL, J. C.; GARCIA-RUIZ, E.; CASTILLO, J. R. Recent advances in electropolymerized conducting polymers in amperometric biosensors. **Microchimica Acta**, Wien, n. 143, p. 93–111, 2003.
13. INZELT, G. **Conducting polymers: a new era in electrochemistry**. 2nd ed. Amsterdam: Springer, 2008.
14. BOARA, G.; SPARPAGLIONE, M. Synthesis of polyanilines with high electrical conductivity. **Synthetic metals**, Lausanne, v. 72, p. 135, 1995.
15. FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. **Química Nova Escola**, São Paulo, n. 11, p. 13-18, maio 2000.
16. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: John Wiley, 2000.
17. GOSSER, JR., D. K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. New York: Wiley VCH, 1993.
18. BADAWY, W. A.; ISMAIL, K. M. Optimization of the electropolymerization of 1-amino-9,10-anthraquinone conducting films from aqueous media. **Electrochimica Acta**, Wien, n. 51, p. 6353–6360, 2006.
19. OTERO, T. F. Biomimicking materials with smart polymers. In: ELICES, M. (Ed.). **Structural biological materials: design and structure-properties relationships**. Amsterdam: Pergamon, 2000. (Pergamon Materials Series). p. 187-220.
20. WEI, Y. et al. Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 94, p. 7716-7721, 1990.
21. HOU, H. et al. Sulfonated polyphenyl ether by electropolymerization. **Electrochimica Acta**, Wien, n. 81, p. 58-63, 2012.

22. SOUZA, A. R. et al. Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de eletroquímica. **Química Nova**, São Paulo, n. 28, p. 756-760, 2005.
23. PADILLA, R. M. A. **Estudo de transporte de cargas de polímeros de polianilina**. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica)- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
24. CANEVAROLO Jr, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.
25. KAWANO, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: CANEVAROLO Jr, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 17-40.
26. COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and raman spectroscopy**. 3rd ed. New York: John Wiley, 2014.
27. MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise térmica - termogravimetria. In: CANEVAROLO Jr, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 209-228.
28. GONÇALVES, M. C. Microscopia eletrônica de varredura. In: CANEVAROLO Jr, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 165-176.
29. MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. 2000. (Apostila. Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC).
30. SMITS, F. M. Measurement of sheet resistivities with the four points probe. **The Bell System Tech Journal**, New York, v. 20, p. 711-718, 1958.
31. GIACOMETTI, J. A.; CARVALHO, A. J. F. Condução elétrica. In: CANEVAROLO Jr, S. V. **Técnica de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 299-312.
32. NATEGH, M. Z.; SAVABIEH, B. Study of polyaniline oxidation kinetics and conformational relaxation in aqueous acidic solutions. **Electrochimica Acta**, Wien, n. 121, p. 128-135, 2014.

33. XAVIER, M. G. **Eletrossíntese de nanoestrutura de polianilina**. 2010. 116 f. Tese (Doutorado em Química)-Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
34. MACDIARMIND, A. G. et al. Polyaniline: interconversion of metallic and insulating forms. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, London, v. 121, p. 173-180, 1985.
35. STEJSKAL, J. et al. In-situ polymerized polyaniline films. **Synthetic Metals**, Lausanne, n. 105, p. 195-202, 1999.
36. RAO, P. S. et al. Effect of sulphuric acid on the properties of polyaniline - HCl salt and its base. **European Polymer Journal**, Oxford, n. 36, p. 915-021, 2000.
37. TRCHOVA, M. et al. In situ polymerized films. Preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid. **Thin Solid Films**, Amsteden, v. 515, p. 1640 - 1646, 2006.
38. MEIBODI, A. S. E.; HAGHJOO, S. Amperometric urea biosensor based on covalently immobilized urease on an electrochemically polymerized film of polyaniline containing MWCNTs. **Synthetic Metals**, Lausanne, n. 194, p. 1-6, 2014.
39. PING, Z. et al. In situ ATR-FTIR- and Raman-investigations on the polymerization of 2,21-thienylpyrrole and the redox behaviour of thin film poly(thienylpyrrole) electrodes in aqueous electrolytes. **Synthetic Metals**, Lausanne, n. 84, p. 837-838, 1997.
40. VIVEKANANDAN, J. et al. Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods. **Archives of applied science research**, Mmabatho, v. 3 n. 6, p. 147-153, 2011.
41. HERMAS, A. A. et al. Electrosynthesis and protection role of polyaniline-polyvinylalcohol composite on stainless steel. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, n. 77, p. 403-411, 2014.
42. SIMÕES, F. R. et al. Synthesis and characterization of conducting composites of polyaniline and carbon black with high thermal stability. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 19, n. 1, p. 54-57, 2009.

43. LEMOS, H. G.; SANTOS, S. F.; VENANCIO, E. C. Polyaniline-Pt and polypyrrole-Pt nanocomposites: Effect of supporting type and morphology on the nanoparticles size and distribution. **Synthetic Metals**, Lausanne, n. 203, p. 22–30, 2015.
44. PERRIN, F. X.; PHAN, T. A.; NGUYEN, D. L. Preparation and characterization of polyaniline in reversed micelles of decylphosphonic acid for active corrosion protection coatings. **European Polymer Journal**, Oxford, n. 66, p. 253–265, 2015.
45. SCHULTZE, J. W.; KARABULUT, H. Application potential of conducting polymers. **Electrochimica Acta**, Wien, n. 50, p. 1739–1745, 2005.
46. KITANI, A. et al. Flexible polyaniline. **Journal of Polymer Science**, Oxford, v. 26, p. 1531-1539, 1998.
47. SILVA, K. F. F. **Imobilização de Horseradish peroxidase em diferentes polianilinas**: aplicações analíticas. 2000. 158 f. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
48. PATIL, D. S. et al. Polyaniline based electrodes for electrochemical supercapacitor: synergistic effect of silver, activated carbon and polyaniline. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, n. 724, p. 21–28, 2014.
49. ORATA, D.; BUTTRY, D. A. Determination of Ion populations and solvent content as functions of redox state and pH in polyaniline. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, n. 109, p. 3574-3581, 1987.
50. BLINOVA, N. V. et al. Polyaniline and polypyrrole: a comparative study of the preparation. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 43, p. 2331-2341, 2007.
51. LEITE, F. L. et al. Thermo-analyses of polyaniline and its derivatives. **Electrochimica Acta**, Wien, n. 502, p. 43-46, 2010.
52. MORAES, C. F.; MARABEZI, K.; MOTHEO, A. J. Utilização de filme de polianilina desdopada na proteção contra a corrosão de aços inoxidáveis. **Sociedade Brasileira de Química**, São Paulo, 2006.
53. MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes**: padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e descarte de produtos químicos. São Paulo: Blucher, 2007.

54. CHEUNG, J. H.; STOKTON, W. B.; RUBNER, M. F. Molecular-level processing of conjugated polymers. 3. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Electrostatic Interactions. **Macromolecules**, Washington, v. 30, p. 2712-2716, 1997.
55. SILVA, R. et al. Filme autosuportado de polianilina desdopada para aplicações anticorrosivas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 22, n. 3, 2012.
56. BARROS, A. **Filmes nanoestruturados de polianilina e argila para aplicação em sensores ambientais**. 2011. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais)-Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.
57. SCHETTINI, A. R. A. **Compósitos poliméricos aplicados como materiais absorvedores de radiação eletromagnética**. 2011. 183 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
58. STRIXINO, F.T. **Caracterização dos processos eletroquímicos em filmes automontados de Poli(O-Metoxianilina) e Poli(Ácido-3-Tiofeno Acético)**. 2003. 104 f. Dissertação (Mestrado em Físico – Química)-Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
59. YONIS FILHO, F. **Síntese, dopagem e caracterização da polianilina com sais de Fe (II) e Fe (III)**. 2009. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal de Espírito Santo, Vitória, 2009.
60. AMARAL, T. P. et al. Estudo das propriedades de compósitos de polianilina e resina epoxídica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 11, n. 03, p. 149-157, 2001.
61. VAZ DE LIMA, R. M. **Estudo da interação de íons cobre e cromo com eletrodos de pasta de carbono modificada e polianilina em meio aquoso por técnica de voltametria de pulso diferencial**. 2010. 152 f. Tese (Doutorado em Química)-Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.