

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

Dissertação de Mestrado

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
ELETROQUÍMICA
DO COMPÓSITO POLIPIRROL / COBALTO**

por

Maria Elvira Bello

Abril 2002

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

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO
COMPÓSITO POLIPIRROL / COBALTO**

MARIA ELVIRA BELLO*

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a obtenção do título
de MESTRE EM QUÍMICA (área
FÍSICO - QUÍMICA)

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza

*Bolsista da CAPES

SÃO CARLOS – SP
abril - 2002

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

B446oc

Bello, Maria Elvira do Rêgo Barros.

Obtenção e caracterização eletroquímica do composto polipirrol / cobalto / Maria Elvira do Rêgo Barros Bello. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

117 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2002.

1. Eletroquímica. 2. Polipirrol. 3. Cobalto. 4. Compósitos poliméricos. I. Título.

CDD: 541.37 (20ª)

*Ao meu marido, companheiro
e amigo, Paulo Neilson.
Por seu amor, carinho e
incentivo sempre presentes.*

*Ao meu Bebê, este grande
presente de Deus em
nossas vidas.*

*Aos meus pais, Aníbal e Lenira,
meus irmãos e sobrinhos.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ernesto C. Pereira pela orientação, amizade e por ter confiado no meu trabalho e na minha pessoa.

Ao Prof. Dr. Luís Otávio de Souza Bulhões pela ajuda sempre que foi preciso.

À Paulo Neilson pela enorme ajuda com as discussões sobre quimiometria.

Ao Chiquinho e Rorivaldo pela realização das análises de MEV.

Ao Ademir pela grande ajuda na confecção dos eletrodos e vidrarias.

Aos amigos do laboratório, Adriane, Ailton, Alessandra, Alexandra, Bete, Carla, César, Chico, Donizete, Evandro, Flora, Felipe, Inês, Jorge, Luís, Mercedes, Márcia, Mauro, Ronaldo, Robson, Rodrigo, Tatiana, Valéria, pela amizade e por tornarem agradável e “sadio” nosso ambiente de trabalho.

À todos aqueles que contribuíram de algum modo com este trabalho, tenha sido pela amizade, pelas discussões, ou ajudando com aqueles “probleminhas” experimentais do dia-a-dia.

Às secretárias da PG do DQ, Ariane, Cristina e Luciani, pelas ajudas prestadas no decorrer deste mestrado.

À CAPES pela bolsa concedida.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1:	Procedimentos de limpeza dos substratos de Pt que foram analisados.	29
Tabela 2.2:	Variáveis envolvendo o crescimento dos filmes de PPy / Co e os seus valores estudados. Destacados pela cor vermelha, estão os valores mais estudados no decorrer do trabalho.	30
Tabela 4.1:	Planejamentos fatoriais 2^2 estudados com suas variáveis.	76
Tabela 4.2:	Variáveis estudadas no planejamento alfa e seus níveis.	77
Tabela 4.3:	Valores de Y obtidos para cada ensaio do planejamento alfa.	78
Tabela 4.4:	Resumo dos efeitos calculados para o planejamento alfa com o erro experimental associado.	84
Tabela 4.5:	Variáveis estudadas no planejamento beta e seus níveis.	85
Tabela 4.6:	Valores de Y obtidos para cada ensaio do planejamento beta.	85
Tabela 4.7:	Efeitos calculados para o planejamento fatorial beta.	87
Tabela 4.8:	Variáveis estudadas no planejamento gama e seus níveis.	87
Tabela 4.9:	Valores de Y obtidos para cada ensaio do planejamento gama.	88
Tabela 4.10:	Efeitos calculados para o planejamento fatorial gama.	89
Tabela 4.11:	Resultados do planejamento alfa com a triplicata do ponto central.	92

Tabela 4.12: Novos ensaios, com seus respectivos valores de Y, após a otimização.	97
Tabela 4.13: Valores de Y experimentais, obtidos após a otimização, comparados aos valores teóricos obtidos a partir da equação 4.4.	99

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1:** Estrutura dos polímeros orgânicos condutores mais estudados. 6
- Figura 1.2:** (a) geração do polaron e bipolaron em um polímero, como por exemplo o poli-p-fenileno. A extensão espacial do bipolaron é determinada pela competição entre as repulsões eletrostáticas de cargas semelhantes. (b) estrutura de bandas do polímero em função do nível de dopagem. 7
- Figura 1.3:** Esquema ilustrando o crescimento de um filme de polipirrol no seu estado mais condutor (A), e a redução deste filme para a forma isolante (B). 10
- Figura 2.1:** Representação esquemática da célula eletroquímica empregada nos experimentos de síntese e análise dos filmes. Em (a) temos uma vista lateral da célula; e em (b), uma vista superior da tampa. 25
- Figura 2.2:** Representação do eletrodo de trabalho, com a placa de Pt (o eletrodo propriamente dito) e o fio de Pt que separa o corpo do eletrodo (jacaré e fio de cobre) da placa, de modo a evitar o contato da solução eletrolítica com o jacaré. 26
- Figura 2.3:** Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) empregado durante o trabalho como eletrodo de referência. 28
- Figura 3.1:** Voltamograma cíclico de um substrato de Pt em 0.1 M LiClO₄ aq. (solução de referência). $v = 100$ mV/s. 35
- Figura 3.2:** Voltamograma cíclico de um substrato de Pt em 0.1 M LiClO₄ aq. na ausência (curva pontilhada na cor preta) e 36

na presença (curva na cor lilás) de 0.01 M Co^{2+} . Setas indicam os novos picos surgidos pela presença do íon metálico. $v = 100\text{mV/s}$.

- Figura 3.3:** Voltamograma cíclico da mesma placa de Pt 37
apresentada na Figura 3.2 e na mesma solução, mudando apenas o intervalo de potencial empregado.
- Figura 3.4:** Voltamogramas cíclicos para uma mesma placa de Pt 38
em 0.1 M LiClO_4 aq. para distintos procedimentos de limpeza (ver legenda no gráfico). $v = 100\text{mV/s}$.
- Figura 3.5:** Voltamogramas cíclicos para filmes de polipirrol 40
sintetizados sobre substratos que receberam distintos procedimentos de limpeza. a) sulfonítrica por 30 minutos; b) chama / sulfonítrica e, c) solução piranha. $v = 40\text{ mV/s}$.
- Figura 3.6:** Micrografias dos substratos de Pt limpos pelo 42
procedimento de: (A) chama / sulfonítrica e (B) solução piranha. Aumento de 3000x.
- Figura 3.7:** Micrografias dos substratos de Pt limpos pelo 43
procedimento de: (A) chama / sulfonítrica e (B) solução piranha. Aumento de 20000x.
- Figura 3.8:** Voltamogramas cíclicos medidos em 0.1 M LiClO_4 para 45
(A) o filme de polipirrol e (B) para o compósito polipirrol / 0.01 M Co^{2+} . $E_s = 750\text{ mV}$ e $Q = 800\text{ mC/cm}^2$. $v = 100\text{ mV/s}$.
- Figura 3.9:** Voltamogramas cíclicos para o quinto ciclo dos 46
processos do polipirrol (em azul) e do compósito (em preto). Mesmos voltamogramas da Figura 3.8, apenas sobrepostos para facilitar a comparação.
- Figura 3.10:** Micrografias para um mesmo filme de polipirrol visto 51

sob diferentes aumentos: (A) 200x e (B) 1000x. $E_s = 750$ mV e $Q = 800$ mC/cm².

- Figura 3.11:** Micrografias para um mesmo filme de polipirrol / 0.01 M Co²⁺ visto sob diferentes aumentos: (A) 200x e (B) 1000x. $E_s = 750$ mV e $Q = 800$ mC/cm². 51
- Figura 3.12:** Micrografias para o compósito polipirrol / cobalto ilustrando o metal depositado na matriz (formação central em ambas as figuras). Filmes crescidos a (A) 750 mV e (B) 800 mV. 54
- Figura 3.13** I_{pc}/Co versus E_s dos compósitos polipirrol / 0.01 M Co²⁺. Dados para o 1^o ciclo e um ciclo estável (5^o) dos voltamogramas (ver legenda na figura). $Q = 800$ mC/cm² e $E_i = 400$ mV. 55
- Figura 3.14** $I_{pa}/polipirrol$ versus E_s dos compósitos polipirrol / 0.01 M Co²⁺. Dados extraídos dos mesmos voltamogramas cíclicos da figura anterior. 55
- Figura 3.15** Voltamogramas cíclicos medidos em 0.1 M LiClO₄ aq. para o compósito polipirrol / 0.01 M Co²⁺. E_s de (A) 600 mV e (B) 800 mV. $Q = 800$ mC/cm², $E_i = 400$ mV e $v = 100$ mV/s. 57
- Figura 3.16** I_{pc}/Co versus Q dos compósitos polipirrol / 0.01 M Co²⁺. Dados para o 1^o ciclo e um ciclo estável (5^o) dos voltamogramas (ver legenda na figura). $E_s = 750$ mV e $E_i = 400$ mV. 59
- Figura 3.17** $I_{pa}/polipirrol$ versus Q dos compósitos polipirrol / 0.01 M Co²⁺. Dados extraídos dos mesmos voltamogramas cíclicos da figura 3.16. 60
- Figura 3.18** Voltamograma cíclico medido em 0.1 M LiClO₄ aq. para o compósito polipirrol / 0.01 M Co²⁺. $E_s = 750$ mV 61

e $Q = 1600 \text{ mC/cm}^2$. $v = 100 \text{ mV/s}$.

- Figura 3.19** Voltamogramas cíclicos para o compósito polipirrol / 0.01 M Co^{2+} , que se diferenciam apenas pelo E_i adotado nos voltamogramas de análise. $E_s = 750 \text{ mV}$ e $Q = 800 \text{ mC/cm}^2$. Em (A), $E_i = 600 \text{ mV}$ e em (B), $E_i = 400 \text{ mV}$. $v = 100 \text{ mV/s}$. 63
- Figura 3.20** Voltamogramas cíclicos para o compósito polipirrol / cobalto (II), $E_s = 900 \text{ mV}$ e $Q = 800 \text{ mC/cm}^2$. Os filmes diferem pela concentração do íon Co (II) na solução de síntese dos filmes, 0.01 M (A) e 0.1 M (B). $v = 100 \text{ mV/s}$. 65
- Figura 3.21** Voltamograma cíclico para o compósito polipirrol / 0.1 M Co^{2+} . $E_s = 750$ e $Q = 800 \text{ mC/cm}^2$. $v = 100 \text{ mV/s}$. 66
- Figura 3.22** Voltamogramas cíclicos para o compósito polipirrol / 0.01 M Co^{2+} , $E_s = 900 \text{ mV}$ e $Q = 800 \text{ mC/cm}^2$. Os voltamogramas se diferenciam pelo procedimento de redução prévio à análise. Em (A), o filme foi previamente reduzido por voltametria linear (no detalhe da figura a voltametria de redução), e em (B), o filme não sofreu nenhuma redução prévia. $v = 100 \text{ mV/s}$. 68
- Figura 3.23** Voltamogramas cíclicos para o compósito polipirrol / 0.01 M Co^{2+} , $E_s = 750 \text{ mV}$ e $Q = 800 \text{ mC/cm}^2$. Os voltamogramas se diferenciam pelo procedimento de redução prévio à análise. Em (A), o filme foi previamente reduzido por voltametria linear (no detalhe da figura a voltametria de redução), e em (B), o filme não sofreu nenhuma redução prévia. $v = 100 \text{ mV/s}$. 69
- Figura 4.1:** Diagrama para facilitar a interpretação dos resultados do planejamento fatorial alfa. 79

Figura 4.2:	Diagrama para facilitar a interpretação dos resultados do planejamento fatorial beta.	86
Figura 4.3:	Diagrama para facilitar a interpretação dos resultados do planejamento fatorial gama.	89
Figura 4.4:	Planejamento fatorial alfa de dois níveis com ponto central (em azul). Es e Q são as variáveis estudadas em mV e mC/cm^2 , respectivamente.	91
Figura 4.5:	Representação bidimensional da superfície com suas curvas de nível descritas pela equação 4.4. A seta em azul representa a trajetória perpendicular – caminho de máxima inclinação da superfície.	96
Figura 4.6:	Primeiro ciclo dos voltamogramas cíclicos do composto polipirrol / cobalto após a otimização (em preto), e nas condições dadas pelo ensaio 2 do planejamento inicial (em verde). $v = 100 \text{ mV/s}$.	101
Figura 4.7:	Representação bidimensional da superfície de resposta do planejamento beta.	103
Figura 4.8:	Representação bidimensional da superfície de resposta do planejamento gama.	104

SÍMBOLOS

I_{pc}/Co : densidade de corrente de pico catódica para o processo de deposição do cobalto.

$I_{pc}/polipirrol$: densidade de corrente de pico catódica para o processo de redução do polipirrol.

$I_{pa}/polipirrol$: densidade de corrente de pico anódica para o processo de oxidação do polipirrol.

E_s : potencial de síntese usado na polimerização dos filmes.

Q : densidade de carga empregada no crescimento dos filmes.

E_i : potencial de inversão superior dos voltamogramas cíclicos de análise.

v : velocidade de varredura usada na voltametria cíclica.

Y : resposta do planejamento fatorial dada por I_{pc}/Co .

RESUMO

Este trabalho teve como objetivos a preparação eletroquímica de um compósito polipirrol / Co, bem como a sua caracterização tanto eletroquímica quanto físico-química. O compósito foi eletropolimerizado sobre um substrato de Pt, em meio aquoso de perclorato de lítio, e caracterizado eletroquimicamente por voltametria cíclica. Um comportamento voltamétrico bastante diferenciado entre o polipirrol puro e o compósito polipirrol / Co foi observado, sobretudo pelo pronunciado pico catódico que surge no compósito, e que vem sendo atribuído à deposição metálica. O interessante deste processo catódico se deve ao fato dele surgir a um potencial mais positivo no compósito do que quando verificado sobre Pt pura. Além disso, observa-se ainda que em presença do metal os processos redox do polímero sofrem um deslocamento de potencial. Tais resultados sugerem a presença de uma interação entre o metal e a fase polimérica, possivelmente uma complexação entre o Co e o polipirrol. A análise morfológica do filme foi feita por microscopia eletrônica de varredura, tendo-se observado uma superfície mais regular e com nódulos de menor tamanho para o material compósito. A difratometria de raios-X dos filmes também foi feita, mas não levou a resultados conclusivos. Um estudo quimiométrico envolvendo as variáveis de síntese e análise do compósito foi realizado através de planejamentos fatoriais 2^2 , enquanto que procedimentos de otimização, empregando a metodologia de superfícies de resposta, foram realizados com o intuito de aumentar a intercalação do metal na matriz polimérica. Como uma medida da intercalação tomou-se o parâmetro corrente de pico do processo catódico referente ao cobalto, e os resultados mostraram um aumento de 73,7 % nesta corrente de pico do filme otimizado, em comparação ao maior valor encontrado antes da otimização.

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the electrochemical preparation of a composite polypyrrole / cobalt, as well as your characterization physical-chemistry. The composite was electropolymerized on a platinum substrate in aqueous solution with lithium perchlorate. It was characterized electrochemically with cyclic voltammetry. A voltammetric behavior quite differentiated between the pure polypyrrole and the composite it was observed, above all, for the pronounced cathodic peak that appeared in the voltammogram of the composite, which was attributed to the metallic deposition. The interesting in this case was that the cathodic peak appeared in a more positive potential in the composite than when verified on pure platinum. Besides, it was observed although in presence of the cobalt the redox processes in the polymeric suffered a potential displacement. Such results suggested the presence of an interaction between the metallic cobalt and the polymeric phase, possibly a complexation between the cobalt and the polypyrrole. A morphological analysis of the film was made by scanning electronic microscopy, having observed a more regular surface and with smaller nodules for the material of the composite. The X-ray diffractometry of the films it was also done, but it didn't take to conclusive results. A chemometrics study was accomplished through 2^2 factorial design involving the synthesis variables and the voltammetric analysis variables of the composite, while optimization procedures, using the response surface methodology, was accomplished with the intention of increasing the intercalation of the cobalt in the polymeric phase. As a measure of the intercalation, it was taken the parameter current density of cathodic peak of the process regarding the cobalt. The results showed an increase of 73.7% in this current density of cathodic peak for the film synthesized in the optimized condition, in comparison with the largest value found before the optimization.

SUMÁRIO

PREFÁCIO	1
1 – INTRODUÇÃO	4
1.1 – Histórico e aspectos gerais sobre os polímeros condutores.	4
1.2 – Polipirrol – aspectos gerais.	9
1.3 – A modificação de polímeros condutores por partículas metálicas.	14
1.3.1 – Estado da arte.	15
1.3.2 – Metodologias de intercalação.	21
2 – MATERIAIS E MÉTODOS	24
2.1 – Reagentes	24
2.2 – Célula eletroquímica	25
2.3 – Eletrodos	25
2.3.1 – Eletrodo de trabalho (W)	25
2.3.2 – Contra eletrodo (CE)	27
2.3.3 – Eletrodo de referência (ER)	27
2.4 – Metodologias experimentais.	28
2.4.1 – Estudo voltamétrico dos substratos de Pt nas soluções de referência.	28
2.4.2 – Síntese dos filmes de PPy e PPy / Co.	29

2.4.3 – Análise dos filmes eletropolimerizados.	31
2.4.3.1 – <i>Voltametria cíclica</i>	31
2.4.3.2 – <i>Caracterização morfológica dos filmes.</i>	32
2.5 – Equipamentos	33
3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I	34
3.1 – Caracterização do substrato: procedimentos de limpeza.	34
3.1.1 – Caracterização do substrato de Pt.	35
3.1.2 – Caracterização do substrato de Pt em presença do íon cobalto (II).	36
3.1.3 - Caracterização do substrato de Pt versus o procedimento de limpeza	38
3.1.4 - Caracterização do substrato de Pt recoberto com polipirrol versus o procedimento de limpeza.	39
3.1.5 – Caracterização morfológica do substrato de Pt versus o procedimento de limpeza.	42
3.2 – Principais aspectos da investigação do compósito polipirrol / cobalto.	43
3.2.1 – Comportamento eletroquímico.	44
3.2.2 – Aspectos morfológicos – microscopia eletrônica de varredura.	50
3.3 – Estudo de algumas variáveis de preparação e análise do compósito	54

3.3.1 – Potencial de síntese do compósito.	54
3.3.2 – Densidade de carga de crescimento dos compósitos.	58
3.3.3 – Potencial superior de inversão nos voltamogramas de análise.	62
3.3.4 – Concentração do cobalto na solução de síntese.	64
3.3.5 – Redução prévia do compósito antes da voltametria cíclica de análise.	67
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II	71
4.1 – Introdução à quimiometria	71
4.1.1 – Planejamentos fatoriais	72
4.1.2 – Otimização – Metodologia de superfícies de resposta.	74
4.2 – Planejamentos fatoriais 2^2 estudados.	75
4.2.1 – Planejamento fatorial alfa	77
4.2.2 – Planejamento fatorial beta	85
4.2.3 – Planejamento fatorial gama	87
4.3 – Otimização dos planejamentos: metodologia de superfícies de resposta.	90
4.3.1 – Otimização do planejamento fatorial alfa	90
4.3.2 – Otimização do planejamento fatorial beta	102
4.3.3 – Otimização do planejamento fatorial gama	104

5 – CONCLUSÕES	108
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

PREFÁCIO

Em meio a tantos avanços tecnológicos que acompanharam o século XX, eis que surge o novo século, tendo como desafio dar continuidade a tais avanços. Uma importante contribuição tem vindo com a interdisciplinaridade das diversas áreas do conhecimento científico, desenvolvendo novos materiais, aprimorando aqueles já conhecidos, e investindo na aplicação e comercialização de tais produtos. Dentre estas diferentes classes de materiais promissores, encontram-se os chamados polímeros orgânicos condutores, descobertos na década de 70. O reconhecimento pela descoberta e empenho dos grupos de Shirakawa, Heeger e MacDiarmid, em estudar as propriedades destes materiais, veio com o recebimento do prêmio Nobel de 2000 para estes pesquisadores.

Os polímeros orgânicos conjugados chegam a alcançar condutividade elétrica da ordem de 10^3 Scm^{-1} quando dopados, daí a denominação polímeros condutores, e ainda podem ter as características de um material isolante se sofrem o processo inverso, da desdopagem. Como vantagens frente a outros semicondutores, tem-se o uso de um material mais leve, de fácil síntese e economicamente viável, uma vez que alguns monômeros apresentam um custo relativamente baixo. A aplicabilidade destes materiais é extensa, embora existam algumas limitações no âmbito tecnológico devido à baixa processabilidade, instabilidade em condições ambiente e propriedades mecânicas não satisfatórias, de alguns destes polímeros sob dadas condições. Uma das propostas que visa contornar este problema é através do uso de polímeros condutores em combinação com outros materiais, sejam eles polímeros convencionais, metais, ou até mesmo outro polímero condutor.

O interesse do uso combinado de polímeros condutores com outros materiais é bem mais amplo do que o enfoque dado acima, apresentando-se como uma promissora área de pesquisa. Neste sentido, este projeto faz parte de uma linha de pesquisa do Prof. Ernesto Pereira, em colaboração com o Prof Adilson de Oliveira e a Prof^a Lygia Walmsley, onde utilizando técnicas eletroquímicas são preparados, modificados e otimizados materiais com propriedades magnéticas interessantes. Particularmente, o tema deste mestrado foi abordado devido à dificuldade de se preparar sistemas livres de contaminação com metais (ou íons metálicos) magnéticos. Em um outro trabalho (CORREA, 1999), onde foram estudadas as propriedades magnéticas do poli(3-metiltofeno), a ausência de metais foi fundamental e a demonstração da inexistência desses metais foi difícil, devido à baixa concentração dos mesmos. Desta forma, em uma segunda etapa, decidiu-se “contaminar” propositalmente o sistema e estudar a interação entre a partícula metálica ferromagnética e os spins do polímero no estado oxidado ou parcialmente oxidado. Assim sendo, esta dissertação versou sobre a preparação e caracterização deste material, um compósito entre um polímero condutor – o polipirrol – e a partícula metálica, o cobalto, para futuras investigações quanto às suas propriedades magnéticas.

Entretanto, como um material novo e não explorado na literatura, este compósito requer um estudo mais aprofundado, de modo que os objetivos deste projeto foram: preparar e caracterizar, eletroquimicamente, filmes de polipirrol modificados por partículas metálicas de cobalto. A caracterização física do material também foi feita, utilizando técnicas como a microscopia eletrônica de varredura e a difratometria de raios-X. Outro objetivo do trabalho foi o de investigar algumas variáveis de preparação e análise do compósito; as variáveis foram analisadas separadamente e também através de planejamentos fatoriais 2². Por fim, foram otimizados alguns parâmetros de síntese do

compósito através de uma outra ferramenta da quimiometria, a metodologia de superfícies de resposta.

Os capítulos desta dissertação estão assim dispostos:

- O capítulo I introduz o leitor aos temas relacionados a este trabalho, descrevendo alguns aspectos gerais dos polímeros condutores, ressaltando o polipirrol, e trazendo uma revisão da literatura sobre a modificação de polímeros condutores por partículas metálicas.
- As metodologias experimentais, os materiais e equipamentos empregados estão descritos no capítulo II.
- No capítulo III apresentamos a primeira parte dos resultados, com a caracterização eletroquímica e morfológica do compósito. Discutimos também os resultados obtidos com o estudo das variáveis de síntese e análise do material.
- O capítulo IV é dedicado ao estudo quimiométrico de algumas variáveis estudadas, separadamente, no capítulo anterior.
- Algumas conclusões e considerações finais sobre os resultados obtidos estão apresentadas no capítulo V.
- Por fim, as referências bibliográficas citadas no decorrer do trabalho, que se encontram no capítulo VI.

CAPÍTULO I

Este capítulo é dedicado a uma breve abordagem sobre temas relevantes que estão relacionados com este trabalho. É, portanto, conveniente destacar aspectos gerais dos polímeros orgânicos condutores, em particular o polipirrol, e seu uso em materiais compósitos, tema central do nosso trabalho.

1- INTRODUÇÃO

1.1- Histórico e aspectos gerais sobre os polímeros condutores

Polímeros são moléculas grandes constituídas de unidades simples e de baixo peso molecular que se repetem, chamadas de monômeros. O nome é derivado do grego, *poli* significa muitos, e *meros*, partes. A palavra polímero foi empregada pela primeira vez em 1833, pelo químico sueco Berzelius, segundo citado por STEVENS (1999). Mas apenas depois de um século, graças a um brilhante e sistemático trabalho do químico americano Wallace Carothers, que a estrutura das macromoléculas foi finalmente elucidada, de acordo com citação de CHALLA (1993). Dada a importância desta contribuição, o ano de 1930 é considerado o ano de nascimento da ciência dos polímeros.

Apesar das incertezas sobre a natureza exata das macromoléculas, data do início do século XX a primeira aplicação comercial em larga escala de um polímero, a baquelite (STEVENS, 1999). Desde então, o interesse tecnológico por tais materiais, comumente chamados por plásticos ou borrachas, só tem crescido. A boa processabilidade, flexibilidade estrutural, o baixo custo,

a baixa densidade e o fato de serem eletricamente isolantes, são algumas das vantagens encontradas que conferem a aplicabilidade do produto. O estudo fundamental e aplicado destes polímeros convencionais é ainda um campo muito atraente e promissor.

Entretanto, nas duas últimas décadas uma outra classe de polímeros, cuja característica particular, comparada aos demais, é a capacidade de conduzir a corrente elétrica, tem sido alvo de numerosos estudos e altíssimos investimentos. São os chamados polímeros orgânicos condutores intrínsecos.

A idéia de que polímeros poderiam conduzir corrente elétrica, assim como os metais e os semicondutores inorgânicos, teve sua origem no início dos anos 60 (LITTLE et al, 1964). Mas, foi em 1973, que um importante passo foi dado em direção aos polímeros condutores conhecidos hoje, quando WALATKA et al. (1973) relataram a elevada condutividade de um polímero inorgânico, o (SN)_x. Pouco depois, em 1977, MacDiarmid et al. (CHIANG et al., 1977) mostraram que filmes de poliacetileno exibem um acentuado aumento na condutividade elétrica quando expostos ao vapor de iodo. Este foi então, o primeiro relato de um polímero orgânico condutor, também referidos como semicondutores orgânicos, em analogia aos semicondutores inorgânicos.

Não tardou para que diversos grupos de pesquisa dedicassem seus esforços a procura de novos polímeros potencialmente condutores. Era importante ainda, encontrar materiais que além da condutividade elétrica, apresentassem maior processabilidade e estabilidade química que o poliacetileno. Surgiram então, novos sistemas poliméricos com uma cadeia insaturada altamente conjugada necessária à condução. Dentre estes materiais, podemos ressaltar alguns dos mais estudados, como a polianilina (DIAZ & LOGAN, 1980), o politiofeno (WALTMAN et al., 1983), o polipirrol (DIAZ et al., 1979), bem como polímeros derivados destes (BIDAN et al., 1986) (ZOTTI et al., 1989). A Figura 1.1 ilustra as unidades monoméricas de repetição de alguns dos polímeros condutores mais estudados.

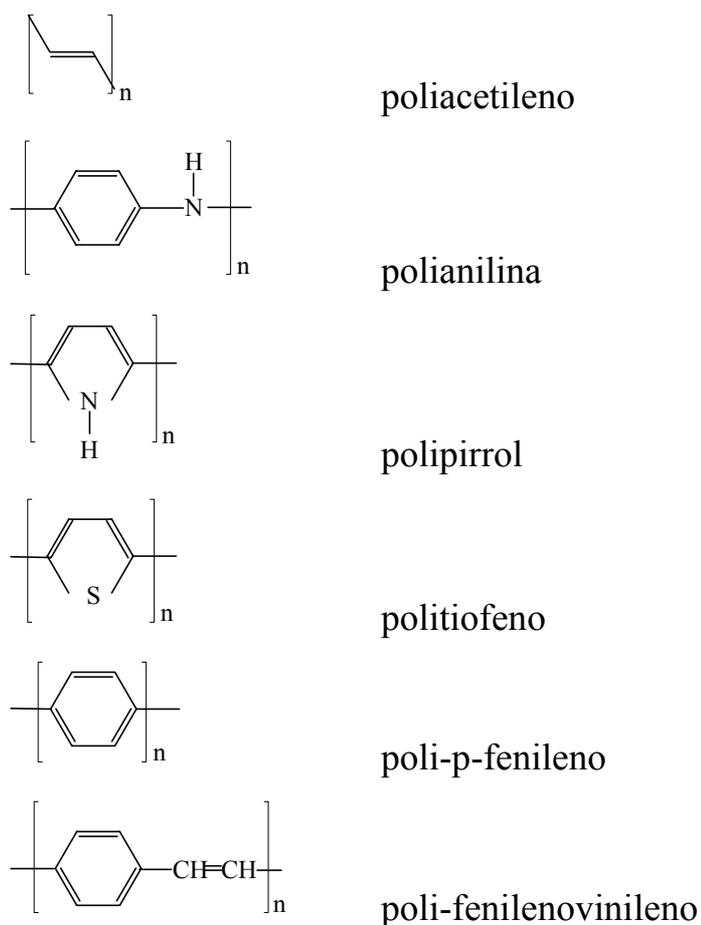


FIGURA 1.1: Estruturas das unidades monoméricas de repetição dos polímeros orgânicos condutores mais estudados.

Para abordar o mecanismo de condução nestes polímeros, freqüentemente nos reportamos às propriedades elétricas dos semicondutores inorgânicos. Entretanto, no caso dos polímeros a transferência de carga acarreta em modificações na distribuição eletrônica do próprio material, fazendo surgir estados eletrônicos localizados entre a banda de valência e a banda de condução (banda proibida ou gap); enquanto que nos semicondutores inorgânicos, os estados intermediários presentes na banda proibida são estados relacionados aos dopantes inseridos.

Em termos bem gerais, os transportadores de carga responsáveis pela condutividade elétrica de tais polímeros condutores podem ser: polarons,

bipolarons ou, para o caso particular do poliacetileno, solitons. A oxidação parcial da cadeia polimérica resulta na formação de um polaron, que é um cátion-radical e pode estar deslocalizado sobre aproximadamente 5 anéis da cadeia. Oxidações subseqüentes resultam na remoção de um segundo elétron, gerando um bipolaron (ilustração da Figura 1.2). A condução eletrônica está, portanto, associada à movimentação desses transportadores ao longo da cadeia, rearranjando ligações simples e duplas de modo ressonante no sistema conjugado da estrutura polimérica.

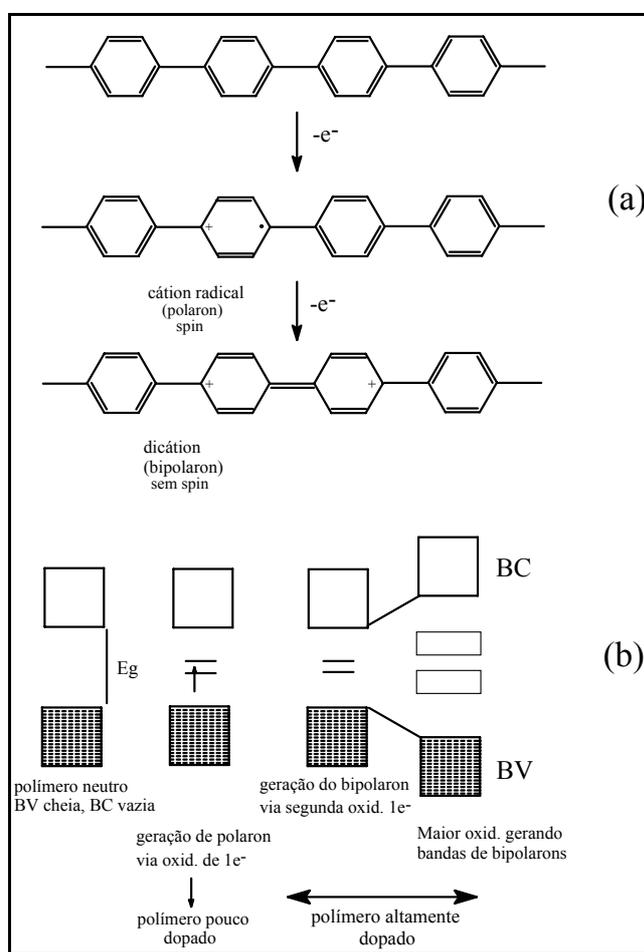


FIGURA 1.2: (a) geração do polaron e bipolaron em um polímero, como exemplo o poli-p-fenileno. A extensão espacial do bipolaron é determinada pela competição entre as repulsões eletrostáticas de cargas semelhantes. (b) estrutura de bandas do polímero em função do nível de dopagem.

Como os transportadores de carga são defeitos positivos gerados na estrutura polimérica, a sua permanência requer a presença de espécies de carga contrária para manter a eletroneutralidade e, portanto, a estabilidade do sistema. Essas espécies são chamadas de dopantes ou contra-íons, e são provenientes do eletrólito. Se no caso dos semicondutores inorgânicos a quantidade de dopante inserido é muito pequena, o processo de dopagem nos polímeros condutores envolve a incorporação de uma grande quantidade de dopantes na estrutura do polímero, quer seja através de um caminho químico ou eletroquímico.

Os polímeros conjugados podem ser sintetizados quimicamente ou eletroquimicamente. A síntese química é mais empregada quando se visa a aplicação tecnológica, dada à obtenção do material em maior quantidade. Já a síntese eletroquímica oferece um material mais “limpo”, sem contaminantes como catalisadores e/ou agentes oxidantes. Em ambos os casos, pode-se obter o polímero diretamente em sua forma oxidada condutora. Os constituintes químicos e as condições de síntese governam as propriedades finais dos polímeros condutores; dentre algumas das variáveis importantes temos o solvente (SATOH et al., 1986) (OUYANG & LI, 1997), a natureza do eletrodo empregado (CHEUNG et al., 1988), o potencial ou densidade de corrente aplicado (MADDISON & UNSWORTH, 1989), temperatura (YOON et al., 1999), eletrólito de suporte (CHAINET & BILLON, 1999), entre outros.

A viabilidade tecnológica destes polímeros condutores foi de imediato vislumbrada, e dentre algumas das aplicações temos: baterias (FAUTEUX et al., 1995) (OTERO et al., 2000), sensores (JOHN et al., 1996), células eletrocromáticas (HO et al., 1994), dispositivos foto-voltáicos (HALLS et al., 1995), dispositivos orgânicos emissores de luz (LED) (MACDIARMID & HUANG, 1999), proteção à corrosão (DHAWAN & TRIVEDI, 1993), eletrocatalise (MALINAUSKAS, 1999), entre outras.

1.2 – Polipirrol – aspectos gerais

Em 1979, DIAZ et al. (1979) relataram a eletropolimerização de mais um semicondutor orgânico, o polipirrol, sobre um substrato de Pt em meio não-aquoso. Este não foi o primeiro relato da síntese eletroquímica do polipirrol, pois em 1968, Dall'Olio et al. obtiveram o material a partir de uma solução do monômero em ácido sulfúrico, conforme citado por CHRISTENSEN & HAMNETT (1994). Mas a forma condutora só foi mesmo conhecida após o trabalho do Diaz. Desde então, a polimerização eletroquímica foi estendida a outros compostos aromáticos como a polianilina, o poli(p-fenileno), o politiofeno, polifurano e outros.

A processabilidade, estabilidade ao ambiente, os valores de condutividade alcançados e a possibilidade de formar homopolímeros e compósitos com excelentes propriedades mecânicas, fazem com que o polipirrol seja um forte candidato para aplicações tecnológicas, como proteção antiestática ou magnética (STANKE et al., 1993), baterias (OSAKA et al., 1994), sensores (HWANG et al., 1993) e eletrodos modificados ou dispositivos moleculares (ANDRIEUX et al., 1990).

Entre os métodos de síntese, o procedimento eletroquímico é sem dúvida um dos mais empregados na obtenção do polipirrol com alta condutividade elétrica. As generalidades da eletrossíntese do polipirrol são similares aos demais polímeros condutores, e consiste num fluxo de corrente anódica que passa através de uma solução contendo o monômero, o solvente e o eletrólito de suporte, formando um filme semicondutor aderente ao eletrodo de trabalho. Como o potencial elétrico necessário para a oxidação do monômero é maior que o potencial requerido para dopar (carregar) o polímero formado, o filme assim crescido encontra-se na forma oxidada e, portanto, condutora, podendo ser reduzido ao estado não-condutor através da polarização em potenciais menores, conforme representação esquemática da Figura 1.3.

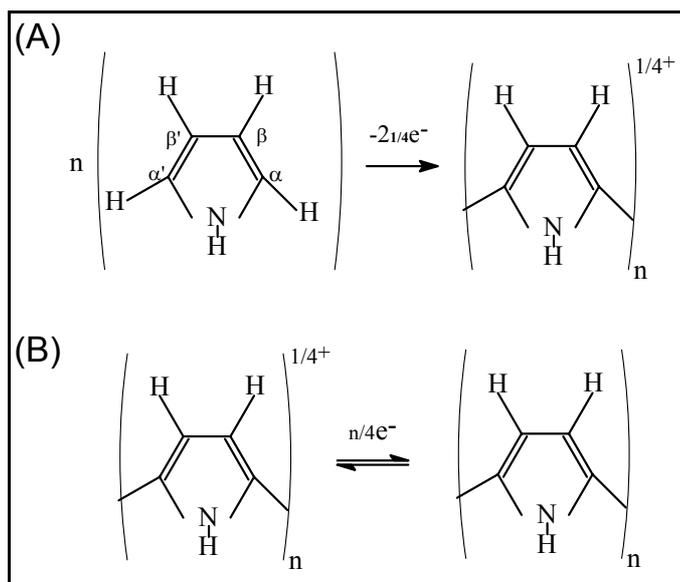


FIGURA 1.3: Esquema ilustrando a reação de polimerização (A) do pirrol com a formação do polímero no seu estado mais condutor, e na seqüência em (B) tem-se a reação de redução deste polímero para a forma isolante - estrutura da direita.

A partir da Figura 1.3, convém ainda ressaltar que a formação do polímero ocorre através do acoplamento α das unidades monoméricas, pois se sabe que o pirrol α -substituído não polimeriza, enquanto que a substituição β não impede a formação do filme.

A ciclagem de potencial do polipirrol e seus derivados entre o estado isolante e o condutor pode ser repetida sem que haja perda da eletroatividade do material. Esta reação de oxidação e redução é também conhecida como dopagem e pode ser bem controlada por métodos eletroquímicos. Tal variação entre os diferentes estados do filme é acompanhada não apenas pela mudança na condutividade elétrica, mas também na coloração, pois a forma neutra do polipirrol é levemente colorida, enquanto a forma oxidada é de um azul/preto intenso. Este fenômeno é conhecido por eletrocromismo e também é verificado para outros polímeros condutores.

A quantidade de dopantes inseridos na cadeia do polipirrol normalmente chega a um ânion para cada 3 ou 4 unidades monoméricas, em outras palavras, têm-se uma carga de 0,33 a 0,25 por unidade monomérica. Para alcançar um maior nível de dopagem, um maior potencial de eletrodo deve então ser imposto, e isto resulta na superoxidação do polímero, ocasionando à degradação elétrica do mesmo. Processos de degradação envolvem a quebra de conjugação na cadeia polimérica, limitando o tamanho dos segmentos condutores, ou modificando o efeito da molécula dopante. Embora o decréscimo nas propriedades do material devido aos processos de degradação não sejam significativos, sua estabilidade durante várias ciclagens entre os estados reduzido e oxidado fica comprometida, e pode ser insuficiente quando se pretende usá-lo para fins práticos.

Em geral, tem sido mostrado que o polipirrol possui uma baixa cristalinidade, limitando a informação que poderia ser obtida diretamente a partir de técnicas estruturais. Assim, muito do conhecimento atual sobre a estrutura do polímero, é proveniente de medidas indiretas e/ou experimentos com compostos modelos (como estudos de raios-X com dímeros e trímeros). No entanto, Granström et al. (DYREKLEV et al., 1996) mostraram que é possível aumentar os domínios cristalinos presentes na cadeia polimérica. Neste trabalho, foi verificada uma forte influência da velocidade de crescimento, durante a eletropolimerização, na cristalinidade e condutividade do filme resultante. De modo sucinto, dois importantes resultados do estudo foram: (i) a proposição de um modelo, onde os filmes de polipirrol são descritos como materiais desordenados contendo ilhas altamente condutoras, com estados eletrônicos estendidos, separados por regiões isolantes. O tunelamento entre estas regiões altamente condutoras dominaria o processo de condução, melhor que a condução de cargas entre estados localizados; e (ii) a obtenção de um material mais ordenado, a partir de uma síntese a uma densidade de corrente mais baixa.

Já que falamos da velocidade de crescimento e sua influência em propriedades como cristalinidade e condutividade do polipirrol, vamos mostrar um pouco mais sobre o modo como outras condições de síntese afetam o polímero. Exemplificaremos, brevemente, através do efeito do solvente, efeito do eletrólito, potencial de síntese e da temperatura.

Existem algumas limitações na escolha do solvente apropriado para polimerizar o pirrol. Embora a análise elementar mostre que o solvente não permanece no polímero formado (OUYANG & LI, 1997), sua influência é decorrente da espécie gerada durante o processo de polimerização. Como a polimerização procede via a formação de um cátion radical, a reação é sensível a nucleofilicidade do meio na região próxima ao eletrodo, onde o cátion radical é gerado. Tal espécie pode ser atacada por uma molécula do solvente em solução. Quanto maior a basicidade do solvente, menor o tempo de vida do cátion radical, resultando em cadeias poliméricas curtas e de pequena conjugação.

Por isso, associados à síntese em meio aquoso estão processos de degradação, pois o solvente ou mesmo radicais provenientes dele, promovem ataques nucleofílicos ao cátion radical polimérico em crescimento, levando à perda da conjugação e, conseqüentemente, diminuição da condutividade. Entre os solventes orgânicos, o mais usado é a acetonitrila; entretanto, alguns trabalhos mostram que a adição de pequenas quantidades de água (cerca de 1%) a este solvente, confere melhores propriedades físicas ao material (DOWNARD & PLETCHER, 1986).

OUYANG & LI (1997) estudaram o efeito de oito solventes, de diferentes basicidades, sobre a condutividade e estrutura dos filmes de polipirrol. Foi verificado uma baixa condutividade, da ordem de 10^{-4} Scm^{-1} , para solventes como DMF e DMSO, que são fortes bases de Lewis. Solventes como a H_2O e TMP levaram a formação de filmes com uma condutividade de 10^0 Scm^{-1} , enquanto que os solventes menos básicos, como PC e CH_3NO_2 , apresentaram uma maior condutividade elétrica, em torno de $60 - 70 \text{ Scm}^{-1}$.

Além da basicidade, o solvente deverá ainda garantir a condutividade iônica do meio eletrolítico, e apresentar uma boa resistência eletroquímica, para não se decompor nos altos potenciais requeridos para oxidar o monômero. Solventes mais viscosos tornam a reação de eletropolimerização muito lenta pela baixa condutividade iônica, embora não diminua a condutividade elétrica do filme, como no caso de polímeros formados em solução de PC (OUYANG & LI, 1997).

Para a escolha do eletrólito de suporte, algumas exigências devem ser satisfeitas, como a solubilidade do sal, o seu grau de dissociação, e a reatividade tanto do ânion como do cátion, com consideração especial também à nucleofilicidade do ânion. Bons filmes são obtidos com o uso de ânions que não são muito nucleofílicos (GRANDE et al., 1998). Ânions nucleofílicos como haletos, acetatos, e hidróxidos, não produzem polímero. Filmes de polipirrol de maior condutividade foram obtidos com ânions de *p*-toluenossulfonato (SATOH et al., 1986).

O potencial de síntese é uma outra importante variável, uma vez que dependendo do valor empregado, mudanças estruturais e das propriedades do material podem ser esperadas. Uma das mais críticas influências do potencial é na condutividade elétrica do filme eletrogerado. Por exemplo, tem sido mostrado que filmes preparados potenciostaticamente em solução aquosa, mostram um valor máximo de condutividade para o potencial de síntese de 750 mV (*vs* ECS), decaindo significativamente para potenciais superiores (SATOH et al., 1986). O fato de filmes preparados a baixos potenciais apresentarem uma maior condutividade pode estar relacionado a uma melhor morfologia, maior tamanho de cadeias, menor número de ligações cruzadas e poucos defeitos estruturais.

A temperatura tem uma influência substancial na cinética de polimerização. Em geral, um aumento na temperatura promove um aumento na velocidade de polimerização (OTERO et al., 1991). Mas tem sido visto que isso

acarreta uma diminuição das propriedades redox do filme. As maiores condutividades têm sido obtidas a valores mais baixos de temperatura, tanto em meio aquoso como em soluções orgânicas (NAKAZAWA et al., 1988). Por exemplo, filmes de polipirrol preparados a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ são mais condutores (cerca de 300 Scm^{-1}) do que aqueles preparados a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (cerca de 100 Scm^{-1}).

Para finalizar, podemos ressaltar que existe a possibilidade de funcionalizar o monômero. Pirrol *N*-substituído são excelentes monômeros eletropolimerizáveis para a preparação de filmes contendo centros ativos. A presença de um substituinte no átomo de nitrogênio do pirrol, desloca para potenciais maiores em 600 mV os processos redox do polímero, suficiente para tornar o filme mais estável ao ar (DIAZ et al., 1982). Outras substituições, como na posição 3 (ou β de acordo com a Figura 1.3) do anel, têm um menor efeito sobre a região de potenciais dos processos redox (ZOTTI et al., 1989). A *N*-substituição também é responsável por uma menor velocidade de polimerização e por uma queda na condutividade do filme formado (ZOTTI et al., 1991), devido a não planaridade das cadeias poliméricas induzida pelos substituintes. Ainda assim, a eletropolimerização do monômero *N*-substituído, pode ser usada para construir microestruturas sofisticadas, incluindo copolímeros que irão conter diferentes centros redox.

1.3 – A modificação de polímeros condutores por partículas metálicas

É comum encontrar na literatura o termo compósito para se referir a um eletrodo recoberto por um polímero condutor com alguma partícula metálica (ou seu cátion correspondente) incorporada. A palavra compósito vem do latim e significa “colocar junto”. A literatura científica está repleta de textos que

abordam a formação de materiais compósitos, bem como compósitos envolvendo polímeros condutores, e uma fração bastante significativa aponta a tendência de trabalhos voltados para o estudo de compósitos do tipo polímero orgânico condutor /metal.

De um modo geral, a utilização destes polímeros condutores na formação de compósitos condutores foi uma maneira encontrada para superar algumas limitações apresentadas por tais polímeros frente à aplicação tecnológica. Problemas como processabilidade, instabilidade em condições ambientes e propriedades mecânicas inadequadas, podem ser satisfatoriamente contornados fazendo-se uso do polímero condutor juntamente com um outro material.

Nos próximos parágrafos serão descritos, brevemente, alguns dos estudos que vêm sendo realizados com o compósito do tipo polímero / metal (ou o seu cátion), as vantagens e aplicações desses materiais frente ao polímero puro.

1.3.1 – Estado da Arte

Já no início da década de 80, quando os polímeros orgânicos condutores haviam sido a pouco descobertos, alguns pesquisadores começaram a investigar a incorporação de partículas metálicas nessas matrizes condutoras (BULL & BARD, 1983) (OKABAYASHI et al., 1983) (TOURILLON & GARNIER, 1984). A intenção era a de conferir maior atividade catalítica a estes eletrodos modificados. Neste sentido, foram preparados materiais utilizando as famílias de polímeros condutores mais comuns: polianilina, polipirrol e politiofeno, além de derivados destes polímeros.

A modificação de polímeros condutores por partículas metálicas não ficou restrita ao campo eletrocatalítico, pois logo se observou uma outra

promissora aplicação para estes materiais, o desenvolvimento de sensores. Trabalhos mais recentes têm mostrado ainda um aumento de condutividade e estabilidade dos filmes poliméricos após a adição de metais. Com tanta versatilidade, estes materiais ainda são, do ponto de vista fundamental, um desafio para os pesquisadores, pois pouco se sabe sobre como as variáveis de preparação atuam sobre as propriedades do material, e sobre como controlar a distribuição e o tamanho das partículas na matriz polimérica. Além disso, o mecanismo pelo qual interagem o metal incorporado e o polímero não é bem compreendido até o momento.

A atividade catalítica de partículas de platina incorporadas numa matriz de polipirrol mostrou-se significativamente dependente da metodologia de incorporação do metal e da sua distribuição na matriz polimérica, segundo trabalhos de VORK & BARENDRECHT (1990). Os autores estudaram a reação de redução do oxigênio e mostraram que a deposição de Pt com alta densidade de corrente leva a formação de H_2O , enquanto que partículas de Pt depositadas a uma menor taxa gera o H_2O_2 . A este fato está relacionada uma distribuição diferente do metal no meio, pois no primeiro caso, as partículas estariam situadas próximas à interface polímero / eletrólito, enquanto que nas menores taxas, elas se distribuem mais uniformemente sobre o filme. Conclusões semelhantes haviam chegado HOLDCROFT & FUNT (1988) que também estudaram a redução do oxigênio. Os autores demonstraram, utilizando medidas de espectroscopia Auger, que a distribuição de partículas na matriz polimérica eram dependentes da metodologia de deposição.

BOSE & RAJESHWAR (1992) propuseram a incorporação da platina a partir de uma solução coloidal do metal. Segundo os autores, este procedimento leva a incorporação de partículas com tamanho menor que 10 nm. A esta fina dispersão da partícula catalítica na matriz polimérica tem se atribuído o incremento da atividade catalítica, tanto na reação de evolução de hidrogênio como na redução do oxigênio.

Interessantes propriedades eletrocatalíticas foram descritas por STRIKE et al. (1992) ao estudarem a oxidação do metanol sobre polipirrol modificado com partículas de Pt. Estes eletrodos apresentaram maior atividade catalítica quando foram comparados com eletrodos de platina e com platina platinizada sobre substrato de ouro. Foi mostrado ainda, que esta atividade é altamente dependente da quantidade de platina depositada. Por fim, uma outra vantagem do recobrimento do eletrodo com o polímero condutor foi a observação de um menor efeito de envenenamento superficial pelo monóxido de carbono.

BECERIK & KADIRGAN (1989) investigaram as propriedades eletrocatalíticas do sistema Pt / polipirrol visando a eletro-oxidação de um importante açúcar, a D-glucose. A dispersão do metal na matriz polimérica apresentou uma maior atividade catalítica quando comparada à Pt pura, mostrando que eletrodos de polipirrol modificados por Pt podem ser aplicados como biosensor para a D-glucose. Em um trabalho posterior, Kadirgan et al. (BECERIK et al., 1999) investigaram a eletro-oxidação da D-glucose dispersando na matriz de polipirrol, além da platina, o paládio. A adição deste outro metal modificou o comportamento eletrocatalítico do eletrodo, minimizando o envenenamento do catalisador e, portanto, aumentando sua atividade.

Dentre os polímeros orgânicos condutores que vem sendo modificados por partículas metálicas para fins eletrocatalíticos, a polianilina é provavelmente o mais estudado. Neste sentido, diversos trabalhos na literatura descrevem, por exemplo, a oxidação do metanol, vários outros álcoois e também do ácido fórmico (ESTEBAN et al., 1989) (GHOLAMIAN & CONTRACTOR, 1990) (HABLE & WRIGHTON, 1993) (LABORDE et al., 1994).

GHOLAMIAN & CONTRACTOR (1990) observaram que a velocidade de oxidação do ácido fórmico é bem maior em eletrodos recobertos com a polianilina se comparados a eletrodos de platina sem recobrimento. Foi

também encontrada uma dependência da atividade catalítica com a quantidade do metal depositado, como já havia sido relatado por outros autores; dependência também constatada com relação ao efeito da temperatura de síntese do polímero.

Uma importante variação na atividade eletrocatalítica de eletrodos modificados de polianilina foi a deposição de ligas de platina-rutênio e platina-estanho, no lugar dos metais puros como vimos até então (HABLE & WRIGHTON, 1993). A deposição das ligas foi obtida a partir de soluções contendo ambos os íons. Os autores observaram um significativo aumento eletrocatalítico para a oxidação do metanol utilizando eletrodos de polianilina / Pt-Ru quando comparado com o eletrodo polianilina / Pt. Já para a oxidação do etanol, o eletrodo polianilina / Pt-Sn foi o mais efetivo dentre os eletrodos estudados. Foi ainda verificado pelos autores, uma degradação irreversível na condutividade do filme de polianilina em decorrência dos produtos de oxidação do metanol e do etanol, o formaldeído e o acetaldeído, respectivamente.

Se muitos são os trabalhos envolvendo a incorporação de metais nobres em matrizes poliméricas, bem menos numerosos são os artigos que relatam a eletrodeposição de metais não nobres. A dispersão de metais não nobres para fins eletrocatalíticos tem sido estudada por ABRANTES & CORREIA (1998 e 2000). Os pesquisadores investigaram a incorporação *electroless* da liga Ni-P em duas matrizes poliméricas, poli(3-metiltiofeno) e polipirrol. Os eletrodos modificados tiveram sua atividade catalítica testada frente à reação de evolução de hidrogênio, e os resultados apontaram tais eletrodos como materiais promissores para a redução eletrocatalítica do próton. Foi ainda observado pelos autores, que as condições de crescimento do polímero têm um papel importante no tamanho e na dispersão das partículas metálicas sobre o polímero.

A dispersão de níquel em matrizes poliméricas condutoras também foi estudada por MOUTET et al. (ZOUAOUI et al., 2000). Neste trabalho, as

micropartículas de níquel foram dispersas num eletrodo de carbono recoberto com um filme condutor de poli(pirrol-alquilamônio). A incorporação do metal foi efetuada através da eletrorredução do eletrodo modificado em um eletrólito aquoso contendo um complexo de níquel. A eficácia do processo catalítico deste material foi demonstrada pelo estudo da hidrogenação de uma variedade de cetonas e enonas em eletrólitos aquosos. O maior problema com estes catodos foi sua pobre estabilidade, verificando-se uma baixa eficiência de corrente quando eles eram reutilizados. Por outro lado, observou-se que os catodos poderiam ser reativados simplesmente pela deposição de uma quantidade adicional do metal antes de cada experimento de hidrogenação.

Uma outra área em desenvolvimento para os materiais compósitos do tipo metal / polímero condutor, é a de sensores (YAMATO et al., 1997) (TORSI et al., 1998). Embora bem menos explorada que a aplicação em catálise, esta área também tem apresentado resultados animadores, como ressalta TORSI et al. (1998) ao se referir a estes compósitos como “novos materiais para sensor de gás”. Os pesquisadores estudaram a inclusão de cobre e paládio nas matrizes condutoras de polipirrol e poli(3-metiltiofeno). Os resultados preliminares mostraram que os materiais em questão tiveram um bom desempenho na detecção dos gases NH_3 , H_2 e CO , mas este comportamento sensor não foi completamente reversível.

Timidamente, a eletrodeposição de metais em polímeros condutores ganha outros enfoques além da área catalítica e de sensores. NICHOLS et al. (1995) vislumbraram esta metodologia como uma alternativa para metalizar circuitos impressos, motivando-os a estudar o tema da eletrodeposição de cobre em filmes condutores de polipirrol.

Uma outra interessante motivação para o estudo dos compósitos metal / polímero surgiu após a constatação de que eletrodos seletivos a ânions (NO_x^-), confeccionados com o polipirrol, sofrem uma forte interferência catiônica, contrariando a suposição de que os sítios positivos do polímero

estariam acessíveis apenas à ânions. Este fenômeno foi verificado inicialmente para o Pb(II) (RAU et al., 1991) (RAU et al., 1994). O efeito de interferência catiônica observado para o Pb(II) também foi encontrado para outros cátions (RAU et al., 1997), e a Ag(I) foi o íon que interagiu mais fortemente com o polipirrol. Segundo os resultados preliminares encontrados por estes pesquisadores, seria então possível construir um sensor de Ag(I) / polipirrol que fosse imune à indesejável interferência catiônica do Cu(II) e Pb(II). Em um trabalho posterior, RAU et al. (CHOU et al., 1997) mostraram que de fato, quando a Ag(I) é incorporada no filme há uma grande resistência contra a interferência catiônica. Portanto, a incorporação de metais em polímeros condutores também pode ser empregada como um método de inoculação contra a interferência catiônica, que leva ao envenenamento dos eletrodos seletivos a ânions.

Um aumento na estabilidade da condutividade dos filmes de polipirrol, quando expostos a uma atmosfera de oxigênio por 50 dias, foram relatados em trabalhos mais recentes do LIU & HWANG (1999, 2000 e 2001), e isso foi alcançado pela deposição do cobre monovalente na matriz polimérica. Comportamento similar foi observado para o estudo realizado em uma atmosfera com 50% de umidade relativa e livre de oxigênio, também com acompanhamento por um período de 50 dias. De um modo geral, este aumento de estabilidade dos filmes de polipirrol devido ao Cu(I) seria resultado de uma modificação na configuração eletrônica do polímero a partir de uma interação específica entre o metal e as unidades do pirrol.

Visto algumas das áreas de interesse, que motivam pesquisadores a investigar o tema da inclusão de partículas metálicas em matrizes de polímeros condutores, é importante conhecer um pouco mais sobre as diversas metodologias usadas para promover esta intercalação.

1.3.2 – Metodologias de Intercalação

De um modo bastante geral, partículas metálicas vêm sendo incorporadas em matrizes de diferentes polímeros condutores por um processo de única etapa, ou por um processo de duas etapas. No primeiro processo, a solução eletrolítica contém tanto o monômero quanto os íons do metal a ser incorporado, e o compósito é então obtido durante a eletropolimerização do filme no eletrodo. No outro processo, de duas etapas, o eletrodo de trabalho é primeiramente recoberto com o polímero condutor, e a deposição metálica é efetuada posteriormente, através da eletrorredução dos íons metálicos presentes numa outra solução. Em seu trabalho, Janata et al. (LI et al., 1995) fazem um estudo comparativo dessas duas metodologias na preparação do compósito polianilina / Pd. O procedimento empregado na preparação do compósito é de fundamental importância nas propriedades do material, especialmente o estado redox, bem como a distribuição espacial das partículas metálicas dentro da matriz.

Embora os procedimentos acima descritos sejam os mais comumente usados, muitos são os trabalhos na literatura que apontam para uma rota alternativa de deposição (SCHROER et al., 1995) (YAMATO et al., 1997) (MARAWI et al., 1997) (SONG & SHIU, 2001). Alguns pesquisadores, entretanto, fazem apenas modificações dos procedimentos gerais, como é o caso de TORSI et al. (1998), que promoveram a deposição de cobre em um eletrodo previamente recoberto com o polipirrol – e também com poli(3-metiltiofeno) - aplicando uma sequência de pulsos catódicos, de 0 V a -0,35 V. O mesmo procedimento foi usado para depositar Pd, com pulsos de 0 V a -0,7 V, em ambos os casos por um período de 50 ms. Usar pulsos de potencial é uma tentativa de alcançar uma maior deposição metálica, contornando um problema encontrado no procedimento potencioestático. Isso porque no valor de potencial

onde o metal se deposita, o polímero encontra-se reduzido, levando à passivação do filme e interrompendo a deposição metálica.

Dentre as metodologias, um interessante caminho proposto para a intercalação metálica foi através do uso de um substrato metálico “ativo” (MARAWI et al., 1997). Neste caso, o polímero condutor é preparado sobre um substrato do metal que se deseja intercalar. Assim sendo, durante o processo de eletropolimerização há um acúmulo de cátions metálicos na matriz polimérica, ocorrendo simultaneamente à corrosão do substrato. No trabalho acima citado, foram estudados os substratos de Mo(0), Ni(0) e Fe(0), tendo como polímero condutor o poli(3-metiltiofeno). Traços dos três cátions metálicos foram observados na matriz polimérica.

A decomposição térmica de um complexo contendo o metal a ser incorporado também tem sido usada para a obtenção de compósito do tipo metal / polímero (YAMATO et al., 1997). Este novo material compósito foi desenvolvido visando a aplicação como biosensor. Em linhas gerais, o eletrodo modificado polipirrol / poli(β -hidroxiéteres) sulfonado (PPy/S-PHE) é eletropolimerizado, para posteriormente ser imerso em uma solução contendo o complexo de Pd dissolvido em clorofórmio. Este material, depois da secagem ao ar, é aquecido a 150 °C por 30 minutos para decompor o complexo de Pd(0). Com o tratamento térmico, partículas de Pd metálico são liberadas e um novo material compósito é obtido (Pd / PPy / S-PHE).

A pré-concentração dos íons metálicos na superfície do eletrodo pode ser realizada pela deposição eletroquímica ou através de uma incorporação química, via complexação, por exemplo. Ambos os casos foram ilustrados pelos trabalhos anteriormente citados. Uma outra maneira de realizar a pré-concentração das espécies metálicas, quimicamente apenas, é por um processo “electroless”, onde o eletrodo recoberto com o polímero condutor entra em contato com a solução do sal metálico. Este método foi empregado por SONG & SHIU (2001) para ancorar a prata em um filme de polipirrol eletropolimerizado,

sendo constatada pelos autores uma efetiva incorporação do metal com a pré-concentração.

A incorporação de níquel em filmes de polipirrol por processos de deposição “electroless” também foi estudada por ABRANTES & CORREIA (2000). Neste artigo, também mencionado na página 18, os autores mostraram que este método de incorporação leva a uma inserção efetiva do metal na matriz, chegando a um material com boa atividade catalítica frente a reação de evolução de hidrogênio.

Várias são as metodologias que podem ser adotadas para a obtenção de um compósito metal / polímero condutor, algumas das quais foram apresentadas neste tópico. Mesmo dentro de um certo procedimento, diferentes parâmetros podem ser avaliados, como o potencial da eletrorredução, concentração do sal, pH do meio, etc., possibilitando uma grande diversidade de propriedades para estes compósitos.

CAPÍTULO II

Neste capítulo será apresentado um detalhamento dos materiais e procedimentos experimentais empregados no decorrer da pesquisa, como reagentes, célula eletroquímica, eletrodos, síntese e análise dos filmes do polímero e polímero/metál, além de outras metodologias experimentais. Por fim, serão discriminados quais os equipamentos utilizados neste trabalho.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1- Reagentes

O eletrólito de suporte utilizado foi o perclorato de lítio (LiClO_4), sintetizado em nosso laboratório a partir da reação entre o Li_2CO_3 e HClO_4 , a temperatura ambiente. Após a síntese, o LiClO_4 foi recristalizado por duas vezes, em água, e seco a temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$, sob vácuo dinâmico por 48 horas.

O pirrol (Alfa Aesar) usado como monômero no preparo dos filmes foi previamente destilado sob pressão reduzida. O destilado foi então armazenado em um frasco escuro e a baixa temperatura, como uma maneira de evitar os processos de degradação.

A água utilizada no preparo das soluções foi purificada por sistema de destilação simples, e em seguida, pelo sistema Milli-Q da Milli-Pore. Os demais reagentes foram empregados conforme recebidos, incluindo o sulfato de cobalto (CoSO_4) da marca Mallinckrodt.

2.2 – Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada na preparação e análise dos filmes consistiu em uma célula convencional de compartimento único com camisa externa para termostatização, conforme apresentado na Figura 2.1a. Numa vista superior da célula, Figura 2.1b, vê-se que ela apresenta entrada para três eletrodos e sistema borbulhador de gás inerte.

Para evitar a contaminação do solvente entre as etapas de síntese e análise do composto, duas células eletroquímicas idênticas foram usadas.

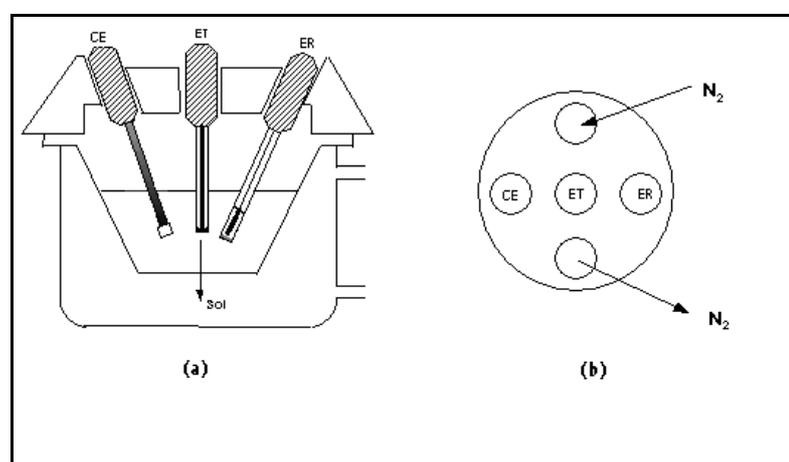


FIGURA 2.1 – Representação esquemática da célula eletroquímica empregada nos experimentos de síntese e análise dos filmes. Em (a) temos uma vista lateral da célula; e em (b), uma vista superior da tampa.

2.3 – Eletrodos

2.3.1 - Eletrodo de trabalho (W)

Como eletrodo de trabalho foram utilizadas placas de platina com uma área superficial média de $0,45 \text{ cm}^2$ (para cada face). Para que tivéssemos um total controle sobre a área correspondente de cada placa usada, desde o

início do trabalho elas foram devidamente medidas com um paquímetro e numeradas. É importante ainda ressaltar que a área geométrica foi considerada sendo a área superficial, estimando-se que resultados bastante próximos seriam obtidos caso tivéssemos calculado a área superficial segundo Kozłowska (KOZŁOWSKA, 1984).

A cada placa foi soldado um fio de platina, através de solda ponto, que foi então conectado ao corpo do eletrodo; este último consistindo num jacaré soldado a um fio de cobre, para o contato elétrico, segundo representação esquemática da Figura 2.2.

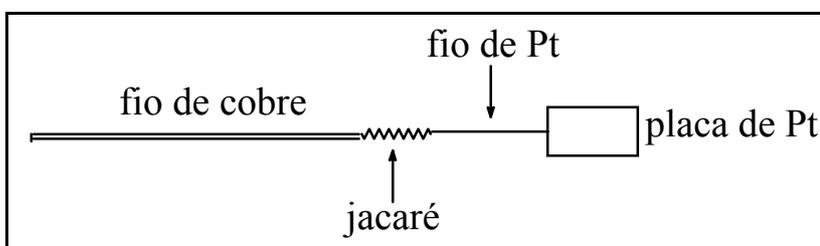


FIGURA 2.2: Representação do eletrodo de trabalho, com a placa de Pt (o eletrodo propriamente dito) e o fio de Pt que separa o corpo do eletrodo (jacaré e fio de cobre) da placa, de modo a evitar o contato da solução eletrolítica com o jacaré.

No início de cada conjunto de medidas (síntese e análise), o fio de Pt soldado à placa era então preso no jacaré e este último recoberto com fita teflon. Apenas a placa de Pt entrava em contato com a solução eletrolítica, enquanto que o fio de Pt servia para separar a solução do jacaré, além do contato elétrico. Uma outra medida para evitar o contato da solução com o corpo do eletrodo, por capilaridade, foi adotar um comprimento mínimo para o fio de Pt de 3 cm.

Como procedimento de limpeza das placas, previamente a cada síntese, o eletrodo era submetido a um tratamento térmico que consistia na sua

exposição à chama redutora de um bico de Bunsen. Em seguida, era imerso por 10 minutos numa solução sulfonítrica (ácido nítrico / ácido sulfúrico - 50% v/v). Entre as etapas, havia um enxágüe com bastante água.

Convém salientar que a placa de platina foi o eletrodo de trabalho empregado em todas as etapas do projeto, como as medidas eletroquímicas, as análises por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e XPS.

2.3.2 – Contra eletrodo (CE)

Como eletrodo auxiliar foram utilizadas placas de platina, uma para cada célula eletroquímica. Na célula de polimerização dos filmes, a placa de platina usada possuía uma área superficial de $1,0 \text{ cm}^2$ (cada face), enquanto que na célula de análise, foi usada uma placa de platina com a forma de meia-lua de $6,0 \text{ cm}^2$ (cada face).

2.3.3 – Eletrodo de referência (ER)

O eletrodo de referência empregado durante todo o trabalho foi o Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS), Figura 2.3, confeccionado em nosso laboratório e testado periodicamente para checar o potencial.

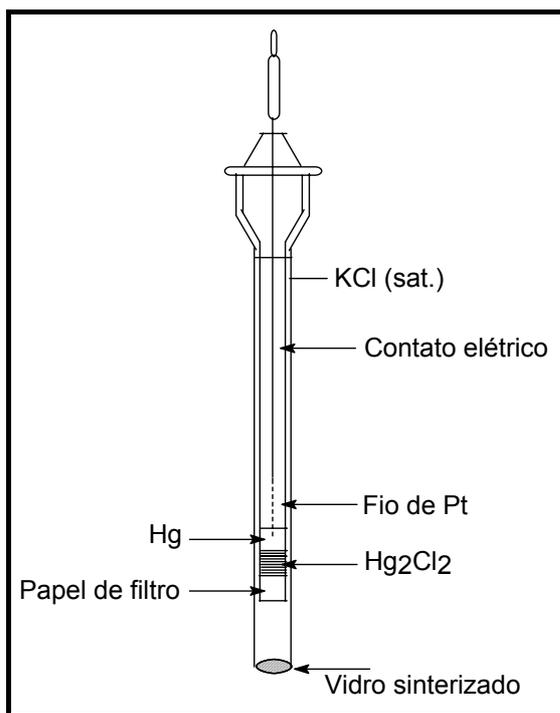


FIGURA 2.3 – Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) empregado durante o trabalho como eletrodo de referência.

2.4 – Metodologias Experimentais

2.4.1 – Estudo voltamétrico dos substratos de Pt nas soluções de referência

Os substratos de Pt foram caracterizados através de voltametria cíclica em meio aquoso de 0,1 M LiClO₄, 0,1 M LiClO₄ / 0,01 M CoSO₄ (soluções de referência ou branco) e também em meio de ácido sulfúrico e perclórico. Os eletrodos foram ciclados a uma velocidade de varredura de 100 mV/s dentro de um limite de potencial que variou de -1,2 a 2,0 V, de acordo com a solução do branco estudada.

As placas foram submetidas a distintos procedimentos de limpeza, vide Tabela 2.1, e a eficácia do processo foi analisada comparando-se o

comportamento voltamétrico, segundo as condições descritas no primeiro parágrafo, de uma placa virgem com outras placas que já haviam sido usadas na formação de filmes PPy /Co.

TABELA 2.1: Procedimentos de limpeza dos substratos de Pt que foram analisados.

PROCEDIMENTO	DESCRIÇÃO
Chama	Queima na chama redutora de um bico de Bunsen seguida de imersão por 10 minutos em solução sulfonítrica. Enxágüe com água entre as etapas.
Solução piranha	Imersão por 10 minutos numa solução de ácido sulfúrico / peróxido de hidrogênio (7/3 v/v), seguido por mais 10 minutos de imersão em solução sulfonítrica. Enxágüe com água entre as etapas.

Depois de devidamente caracterizadas quanto ao seu perfil voltamétrico, as placas foram então usadas como substrato para a eletropolimerização dos filmes de PPy e PPy / Co.

2.4.2 – Síntese dos Filmes de PPy e PPy / Co

Os filmes de PPy e PPy / Co foram crescidos potenciostaticamente numa solução aquosa contendo 0,1 M do eletrólito de suporte, LiClO₄ , 0,01 M (ou 0,1 M) do CoSO₄ e 0,1 M do pirrol. A única diferença na eletrossíntese dos filmes de PPy puro foi a ausência do sal de cobalto na solução.

Antes do início de cada polimerização, borbulhou-se nitrogênio na solução eletrolítica por 20 minutos. O monômero só era então adicionado a esta solução nos dois últimos minutos de borbulhamento.

Conforme já dissemos no primeiro parágrafo, os filmes foram sintetizados eletroquimicamente pela aplicação de um potencial constante (método potencioestático) ao eletrodo de trabalho. A eletropolimerização prosseguia até que os filmes atingissem uma dada densidade de carga de crescimento. Para os filmes de PPy / Co, tanto o potencial de crescimento dos filmes como a densidade de carga de crescimento foram variáveis do nosso estudo, e os valores estudados aparecem na Tabela 2.2. Estas variáveis também foram investigadas através de um planejamento fatorial (capítulo IV). No caso dos filmes de PPy puro, apenas alguns valores foram estudados.

Tabela 2.2: Variáveis envolvendo o crescimento dos filmes de PPy /Co e os seus valores estudados. Destacados pela cor vermelha estão os valores mais usados no decorrer do trabalho.

VARIÁVEL	VALORES ESTUDADOS						
Potencial de síntese (mV)	600	650	700	750	800	850	900
Carga de crescimento (mC/cm ²)	150		400		600		800

Após o preparo dos filmes, estes foram lavados com água para a retirada de oligômeros solúveis, e em seguida foram imersos num béquer contendo 0,1 M de LiClO₄ durante 20 minutos. Os filmes foram todos acondicionados desta maneira e então, analisados por voltametria cíclica (ver item 2.4.3.1).

2.4.3 – Análise dos Filmes Eletropolimerizados

2.4.3.1 – Voltametria Cíclica

Das técnicas eletroquímicas, as técnicas de varredura de potencial são amplamente empregadas para se estudar reações de eletrodo. Essas técnicas consistem na aplicação de um potencial ao eletrodo de trabalho, que varia continuamente com o tempo, ocasionando reações de oxidação e / ou redução de espécies eletroativas na solução (reações faradaicas), e também gerando uma corrente capacitiva devido à carga da dupla camada. A voltametria cíclica é uma dessas técnicas de varredura de potencial onde a direção da voltagem é invertida após um dado limite de potencial.

Os parâmetros medidos na voltametria cíclica são: os potenciais de pico anódico e catódico, as correntes de pico anódica e catódica, e os potenciais de meio pico ($E_{p/2,a}$ e $E_{p/2,c}$), que são os potenciais onde a corrente anódica e catódica alcançam metade de seus valores de pico. As variáveis independentes são: a direção e a velocidade de varredura, o potencial inicial e o final, e o intervalo de potencial sobre o qual a varredura é realizada. Esta última variável é um dos parâmetros mais importantes, pois uma seleção adequada da janela de trabalho pode eliminar interferências de outros processos.

A voltametria cíclica foi amplamente empregada neste trabalho para investigar a resposta eletroquímica dos filmes de PPy e PPy / Co. Estes filmes foram analisados numa célula eletroquímica contendo uma solução aquosa de 0,1 M LiClO₄, previamente desaerada com nitrogênio por 20 minutos.

A velocidade de varredura usada na ciclagem do filme foi de 100 mV/s e o intervalo de potencial ficou compreendido entre -1,2 e 0,6 V (valores máximos para cada limite). Como o limite superior do intervalo de potencial foi um parâmetro estudado e o inferior foi alterado conforme a necessidade, eles serão indicados à medida que apresentarmos os resultados. Em todas as

voltametrias cíclicas, a varredura foi iniciada e finalizada no limite de potencial catódico, sendo o potencial anódico o de inversão.

Depois de formado o filme, este poderia ser diretamente analisado por voltametria cíclica, conforme visto acima, ou ainda, passar por um procedimento de redução prévio, para então ser caracterizado eletroquimicamente.

O procedimento de redução do filme, já na solução de análise, consistiu numa voltametria linear (sem inversão de potencial) de 0 a $-1,1$ V com polarização por 60 s no potencial mais catódico. A varredura linear foi feita a uma velocidade de 20 mV/s. Após este procedimento, seguia-se a análise por voltametria cíclica como nos demais casos.

Foi ainda testado um outro procedimento de redução prévio à análise, consistindo num salto de potencial a partir do potencial de circuito aberto, até o potencial constante de $-0,9$ V durante 60 s. Em um outro caso, o potencial foi mantido em 0,0 V.

2.4.3.2 – Caracterização Morfológica dos Filmes

A caracterização morfológica dos filmes foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os filmes foram preparados segundo procedimentos já descritos e fixados no porta-amostra com cola *SuperBonder*. O contato entre o substrato e o porta-amostra foi feito através de uma tinta de prata condutora. Como procedimento final, foi depositada uma fina camada de ouro por 30 s através de um “sputter-coater”.

As micrografias, referentes tanto aos substratos quanto aos filmes, foram feitas com um feixe de elétrons de 10 kV, sob diferentes aumentos (especificados em cada micrografia apresentada), mantendo-se uma distância de

trabalho (wd) próxima de 7 ou 8 mm entre a amostra e o sistema de lentes eletromagnéticas.

2.5 – Equipamentos

Para a síntese eletroquímica e medidas voltamétricas dos compósitos utilizou-se um Potenciostato / Galvanostato EG&G PARC modelo 283, acoplado a um microcomputador através do programa M270.

As medidas espectroscópicas na região do UV – visível foram realizadas utilizando um espectrofotômetro modelo Cary 5G da Varian.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS DSM 940A.

CAPÍTULO III

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à preparação e caracterização do compósito polipirrol / cobalto. Mostraremos como algumas variáveis de preparação, quando avaliadas separadamente, influenciam no comportamento eletroquímico e nas propriedades morfológicas dos filmes. Ressaltaremos ainda, a importância da limpeza do substrato para a reprodutibilidade dos resultados.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

3.1- Caracterização do Substrato – procedimentos de limpeza.

Quando os primeiros filmes do compósito foram preparados na fase inicial do trabalho, observou-se uma dificuldade na reprodução do perfil voltamétrico de filmes sintetizados, a princípio, sob as mesmas condições. Ora obtínhamos um voltamograma com processos redox mais definidos, ora obtínhamos um voltamograma sem processo faradaico algum. Em verdade, neste período estávamos adotando como procedimentos de limpeza do eletrodo de trabalho a queima numa chama redutora, ou então, a imersão da placa de Pt numa solução piranha (vide seção experimental). Haja visto ser este o único diferencial do nosso procedimento, conclui-se portanto, ser este item o responsável pela irreprodutibilidade dos resultados preliminares. Com base nisso, resolvemos investigar a influência do procedimento de limpeza no comportamento do substrato frente a eletrossíntese do polímero e do compósito.

3.1.1 – Caracterização do substrato de Pt.

Iniciamos a investigação pelo branco do substrato de Pt no eletrólito de suporte que foi usado ao longo do trabalho, 0,1M LiClO₄ aquoso (solução de referência). Nesta etapa, os substratos foram caracterizados frente a um único procedimento de limpeza, que consistiu na queima da placa em uma chama redutora seguida pela imersão em solução sulfonítrica. Na Figura 3.1 temos o voltamograma cíclico de uma das placas de Pt usadas como eletrodo de trabalho.

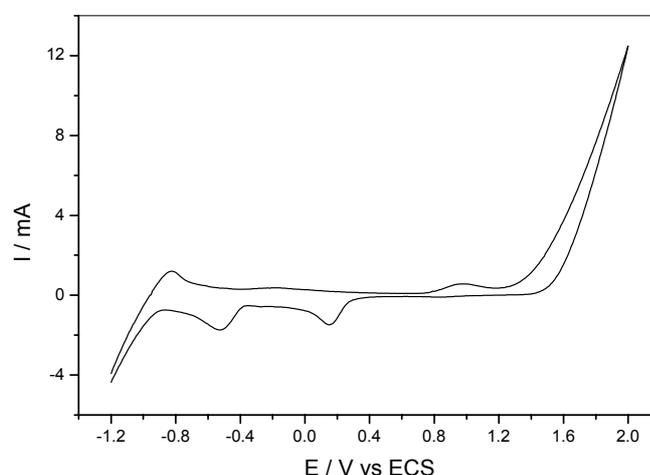


FIGURA 3.1: Voltamograma cíclico de um substrato de Pt em 0,1 M LiClO₄ aq. (solução de referência). $v = 100$ mV/s.

As demais placas de Pt, usadas como eletrodo de trabalho, também foram caracterizadas através da voltametria cíclica, e apresentaram o mesmo perfil voltamétrico do substrato da Figura 3.1. Para termos certeza de que o voltamograma cíclico, apresentado na figura acima, corresponde de fato ao substrato de Pt limpo e livre de contaminação por cobalto, proveniente de filmes formados anteriormente, analisamos uma placa de Pt virgem no mesmo meio. A placa virgem apresentou o mesmo comportamento voltamétrico das demais

placas. Em adição, encontramos na literatura (GRANDE et al., 1998) o voltamograma cíclico para o eletrodo de Pt na mesma solução de referência que usamos, e o perfil voltamétrico verificado também foi aquele da Figura 3.1. Isto nos leva a concluir que não temos impregnação por cobalto, e que o procedimento de limpeza foi eficiente tanto na remoção do polímero, quanto na remoção do metal.

3.1.2 – Caracterização do substrato de Pt em presença do íon cobalto (II).

Quando o branco do substrato de Pt foi realizado em presença do íon cobalto (II) um novo par redox foi verificado no voltamograma cíclico, sendo atribuído, portanto, aos processos de deposição e dissolução do cobalto na Pt. Os voltamogramas cíclicos da placa de Pt na ausência e na presença do sal de cobalto estão ilustrados na Figura 3.2.

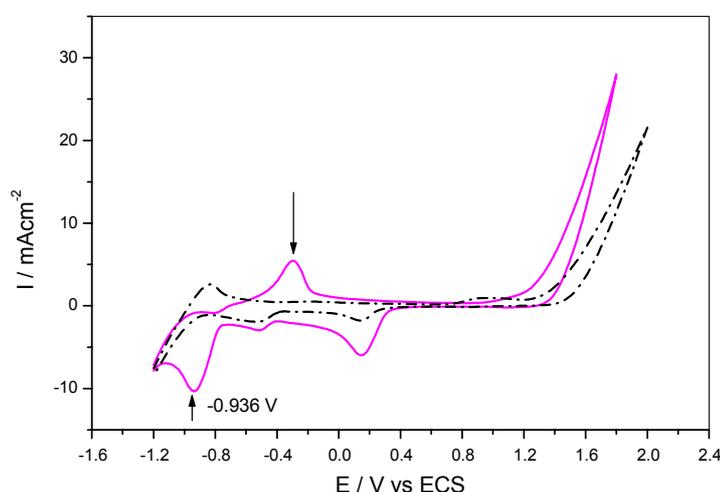


FIGURA 3.2: Voltamograma cíclico de um substrato de Pt em 0,1 M LiClO₄ aq. na ausência (curva pontilhada na cor preta) e na presença (curva na cor lilás) de 0,01 M Co²⁺. Setas indicam os novos picos surgidos pela presença do íon metálico. $v = 100 \text{ mV/s}$.

Mais uma vez ressaltando, os resultados apresentados até o momento são todos referentes ao mesmo procedimento de limpeza, que chamaremos por chama / sulfonítrica.

Ao diminuirmos a janela de potencial em que é feita a varredura, podemos observar melhor o par redox referente ao cobalto, conforme apresentado na Figura 3.3, sem a interferência dos processos relacionados à Pt.

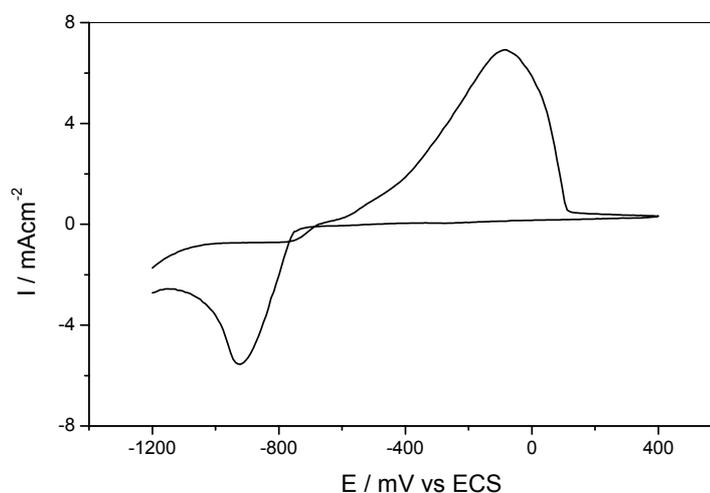


FIGURA 3.3: Voltamograma cíclico da mesma placa de Pt apresentada na Fig. 3.2 e na mesma solução, mudando apenas o intervalo de potencial empregado.

Segundo o voltamograma da Figura 3.3, a deposição do cobalto metálico sobre um substrato de Pt, em meio aquoso de LiClO_4 , ocorre a um potencial em torno de -940 mV, resultado condizente com outros trabalhos da literatura.

3.1.3 – Caracterização do substrato de Pt versus o procedimento de limpeza.

No presente item, iniciaremos a comparação dos resultados quando distintos procedimentos de limpeza são usados. Além do procedimento chama / sulfonítrica já mencionado, temos dados referentes ao substrato limpo com solução piranha.

A Figura 3.4 mostra o voltamograma cíclico do substrato de Pt limpo pelo procedimento chama / sulfonítrica (como na Figura 3.1), comparado ao voltamograma do substrato de Pt limpo em solução piranha, curva em vermelho.

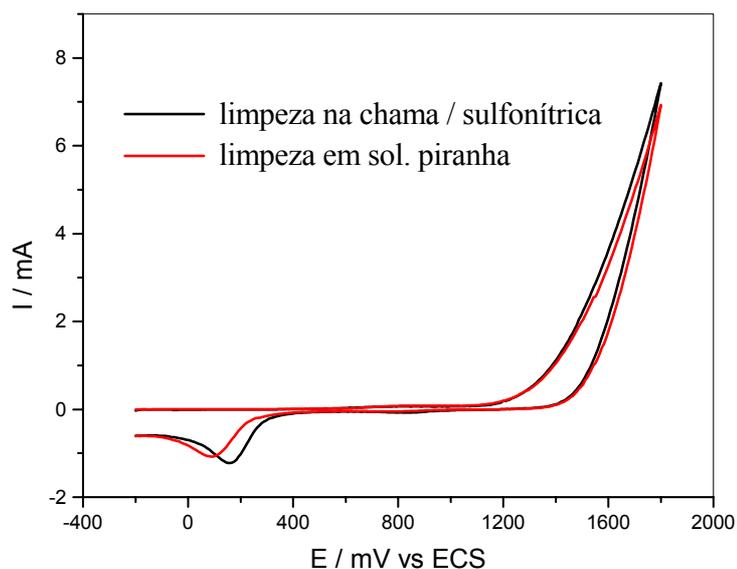


FIGURA 3.4: Voltamogramas cíclicos para uma mesma placa de Pt em 0,1 M LiClO₄ aq. para distintos procedimentos de limpeza (ver legenda no gráfico). $v = 100$ mV/s.

Segundo pode-se observar, há um pequeno deslocamento catódico do pico quando o substrato é limpo em solução piranha. Outras placas testadas apresentaram o mesmo comportamento desta, portanto, este deslocamento não é aleatório, mas sistemático e característico do procedimento de limpeza empregado.

3.1.4 – Caracterização do substrato de Pt recoberto com polipirrol versus o procedimento de limpeza.

Agora vamos comparar o comportamento voltamétrico de filmes de polipirrol para os diferentes procedimentos de limpeza. Todos os substratos aqui empregados foram usados na etapa anterior de ciclagem na solução de referência.

A fim de estudarmos os procedimentos de limpeza chama / sulfonítrica e solução piranha, acabamos por introduzir um novo procedimento. Como os substratos haviam sido previamente limpos para a etapa de caracterização na Pt pura e se encontravam, portanto, sem filme polimérico, a limpeza desta vez consistiu, apenas, na imersão das placas em solução sulfonítrica por 30 minutos. Feito isto, todas as placas foram recobertas com o polímero e analisadas por voltametria cíclica no eletrólito de suporte. Assim procedendo, partimos para a etapa seguinte garantindo que eletrodos limpos e usados de diferentes maneiras, anteriormente, tivessem um mesmo tratamento de limpeza e recobrimento.

Dois desses eletrodos preparados foram então tomados e sujeitos aos dois distintos procedimentos de limpeza: chama / sulfonítrica e solução piranha. Observe que são os mesmos procedimentos empregados para a placa de Pt pura e apresentados na Figura 3.4.

Depois de limpos, através de um dos procedimentos descritos, os eletrodos foram mais uma vez recobertos com o filme de polipirrol e analisados em 0,1 M LiClO₄ aq. A síntese do polímero também foi por voltametria cíclica, num único ciclo, a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. A Figura 3.5 mostra a caracterização eletroquímica do filme para os distintos procedimentos.

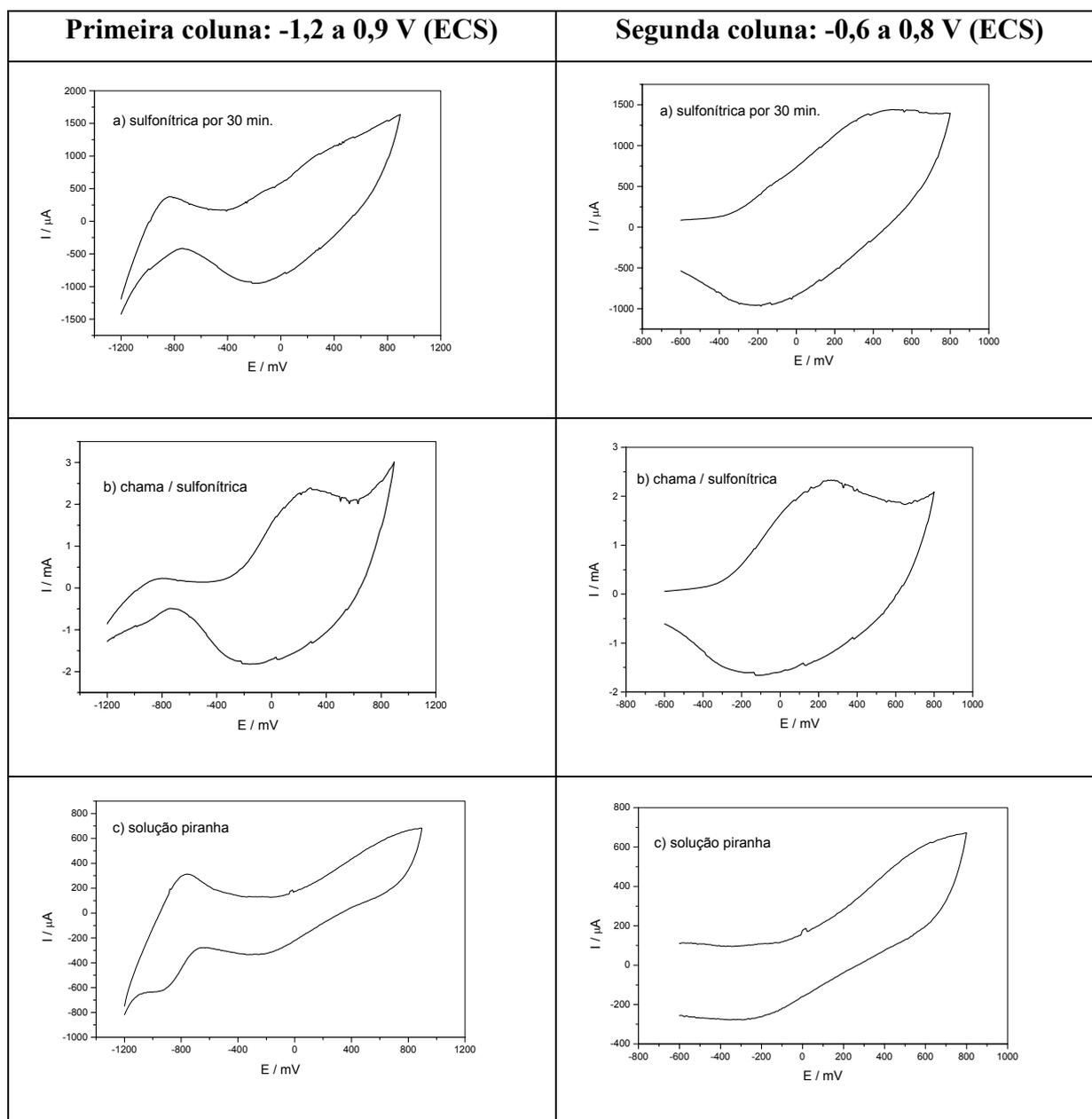


FIGURA 3.5: Voltamogramas cíclicos para filmes de polipirrol sintetizados sobre substratos que receberam distintos procedimentos de limpeza. a) sulfonítrica por 30 minutos; b) chama / sulfonítrica e, c) solução piranha. $v = 40$ mV/s vs ECS.

A diferença entre as colunas da Figura 3.5 é o intervalo de potencial em que foi efetuada a voltametria. Na primeira coluna temos um intervalo mais extenso que o intervalo adotado nos voltamogramas da segunda coluna. Portanto, os voltamogramas cíclicos devem ser comparados entre uma mesma coluna, pois a linha corresponde ao mesmo procedimento de limpeza.

Ao que podemos observar da Figura 3.5, a natureza química da superfície eletródica influencia acentuadamente o comportamento eletroquímico do filme polimérico, de maneira que a reversibilidade do processo redox foi maior quando o polímero foi formado sobre um eletrodo previamente limpo numa chama redutora, enquanto que uma maior indefinição e separação dos picos foi verificada para o eletrodo limpo em solução piranha. Uma possível explicação é que a queima na chama leve à formação do óxido de Pt e, que a deposição do polipirrol ocorra então, numa superfície do tipo Pt / PtO e não mais sobre Pt pura.

A influência da natureza química da superfície eletródica no processo de polimerização do polipirrol também é discutida por OTERO e SANTAMARIA (1992). A partir dos voltamogramas obtidos com o eletrodo de Pt na solução de referência, que também foi uma solução aquosa de LiClO_4 a 0,01M, os autores concluíram que: (a) os processos eletroquímicos responsáveis pela polimerização ocorrem em um eletrodo oxidado eletroquimicamente e, (b) os óxidos eletroquimicamente ativos parecem interagir com as moléculas do monômero e são reduzidos posteriormente, durante a oxidação do monômero. Os autores consideram ainda, que a geração do óxido depende da concentração do eletrólito.

O óxido ao qual nos referimos acima é o óxido de platina que os autores observam se formar durante a varredura na solução de referência. Este óxido formado durante a ciclagem de potenciais também foi verificado nos nossos voltamogramas, mas para os dois procedimentos de limpeza. O óxido que acreditamos ser o diferencial nos procedimentos, é aquele proveniente do

tratamento térmico prévio dado ao eletrodo quando ele é queimado na chama redutora. Curiosamente, no artigo do OTERO e SANTAMARIA (1992) o eletrodo de trabalho, também placa de Pt, recebe um procedimento de limpeza análogo ao nosso, com a queima numa chama redutora antes de cada polimerização ou estudo voltamétrico.

Estudo semelhante foi realizado para o filme polimérico mais espesso ($Q = 400 \text{ mC/cm}^2$) formado em presença dos íons de Co^{2+} . O comportamento eletroquímico neste caso também foi bastante influenciado pela natureza química do eletrodo, e assim como no polímero puro, a definição dos processos redox só foi alcançada para substratos submetidos a queima na chama.

3.1.5 – Caracterização morfológica do substrato de Pt versus o procedimento de limpeza.

Um outro recurso para melhor observar essa superfície em função do procedimento de limpeza foi através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias estão apresentadas nas Figuras 3.6 e 3.7 a seguir.

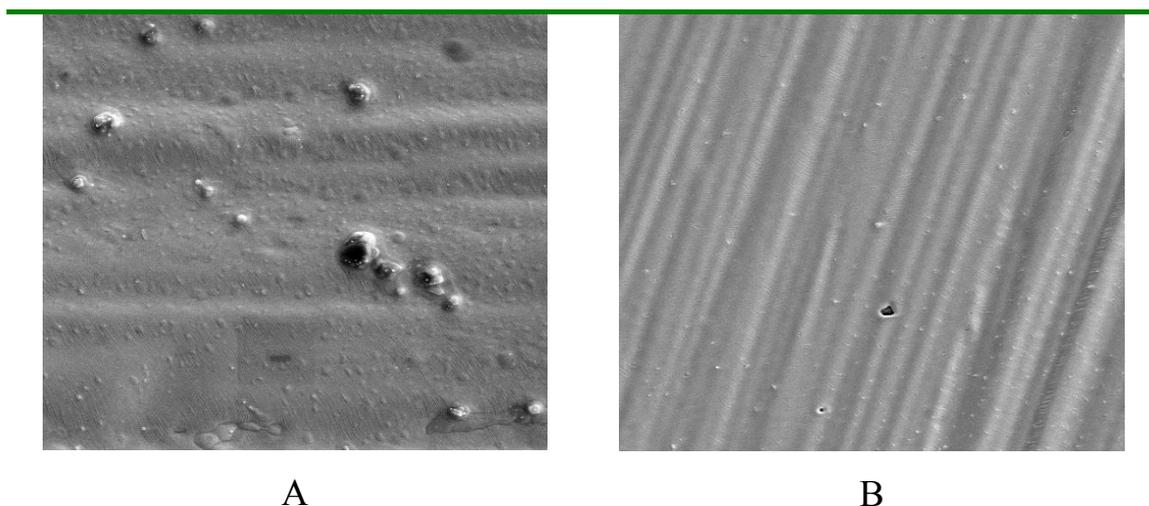


FIGURA 3.6: Micrografias dos substratos de Pt limpos pelo procedimento de: (A) chama / sulfonítrica e (B) solução piranha. Aumento de 3.000x.

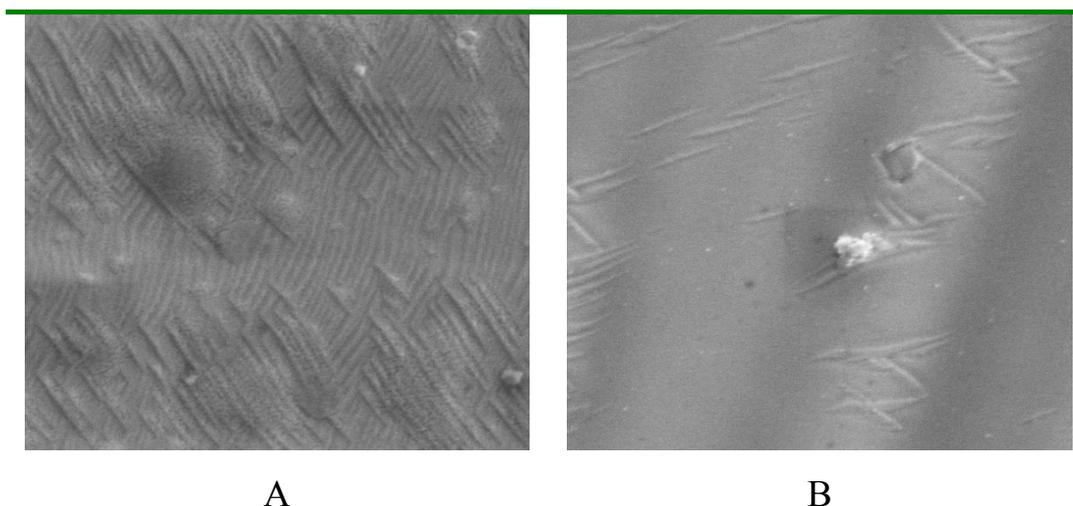


FIGURA 3.7: Micrografias dos substratos de Pt limpos pelo procedimento de: (A) chama / sulfonítrica e (B) solução piranha. Aumento de 20.000x.

Como seria de se esperar, as superfícies dos substratos se mostraram bem distintas de acordo com o procedimento de limpeza empregado. A maior rugosidade da superfície quando o substrato foi limpo na chama, pode ser mais um indício da formação do óxido, contrastando com a superfície lisa e com menos imperfeições do substrato que foi limpo na solução piranha.

3.2- Principais Aspectos da Investigação do Compósito Polipirrol / Cobalto

Este item será subdividido em três outros para melhor elucidar todos os aspectos da investigação do compósito. De início, abordaremos o comportamento eletroquímico do compósito, comparando-o ao polímero puro, e discutiremos sobre o possível mecanismo envolvido na interação polímero / metal. Em seguida, trataremos dos aspectos morfológicos tanto do polipirrol, como do compósito, caracterização feita por microscopia eletrônica de

varredura. Por fim, discutiremos os efeitos de algumas variáveis de preparação e análise do compósito que foram investigadas no decorrer da pesquisa.

3.2.1 – Comportamento eletroquímico.

Entre os vários perfis voltamétricos obtidos no decorrer do trabalho, ao fazer variar algum parâmetro de síntese ou de análise do compósito, uma dada condição de preparação foi mais trabalhada no decorrer do projeto (BELLO & PEREIRA, 2001). Essa escolha teve por base o comportamento voltamétrico com processos bem definidos e uma estabilidade à ciclagem maior do que em outras condições, dando-nos indícios de um compósito mais estável. É tal condição que será explorada no presente item, e mais adiante, veremos a caracterização morfológica desses filmes. Outras condições serão discutidas no item 3.3.

Voltamogramas cíclicos para os filmes de polipirrol e do compósito polipirrol / cobalto estão mostrados na Figura 3.8 (A) e (B), respectivamente. Ambos os filmes foram sintetizados a um potencial de síntese (E_s) de 750 mV até uma carga de crescimento (Q) de 400 mC/cm², tendo como diferença a presença de 0,01 M Co²⁺ na solução de síntese do compósito. Os mesmos voltamogramas também podem ser vistos na Figura 3.9, onde está apresentado o quinto ciclo do voltamograma de cada filme. Esta última figura tem por finalidade facilitar a comparação entre os diferentes filmes.

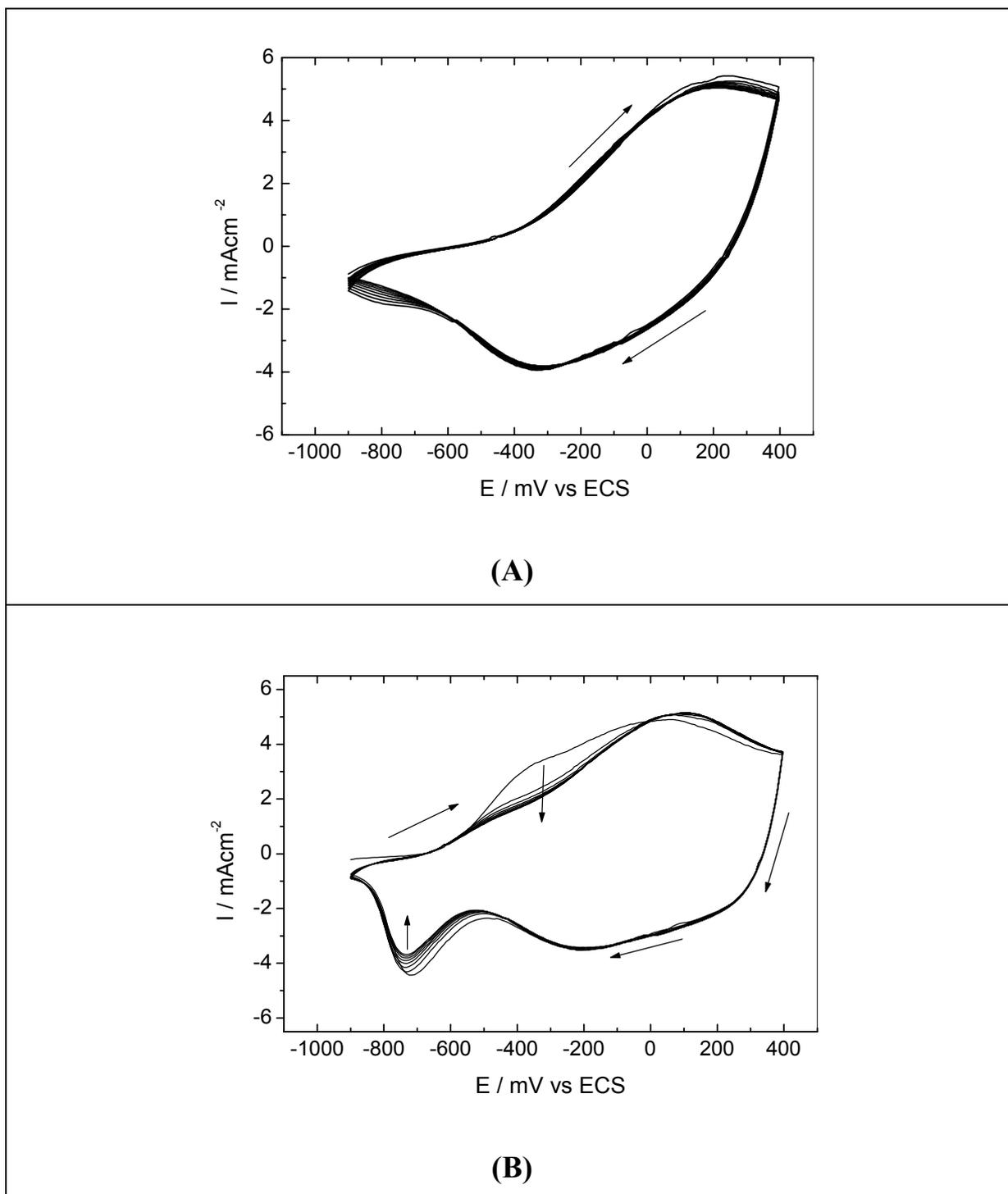


FIGURA 3.8: Voltamogramas cíclicos medidos em 0,1 M LiClO_4 para (A) o filme de polipirrol e (B) para o composto polipirrol / 0,01 M Co^{2+} . $E_s = 750 \text{ mV}$ e $Q = 400 \text{ mC/cm}^2$. $v = 100 \text{ mV/s}$.

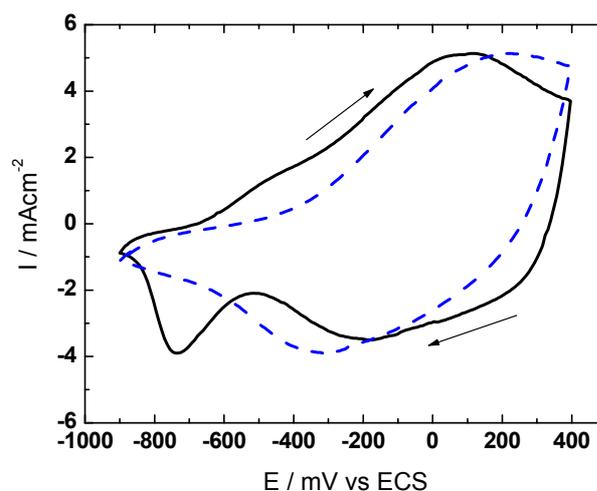


FIGURA 3.9: Voltamogramas cíclicos para o quinto ciclo dos processos do polipirrol (em azul) e do composto (em preto). Mesmos voltamogramas da Figura 3.8, apenas sobrepostos para facilitar a comparação.

Uma grande diferença no comportamento eletroquímico dos materiais é observada. Vê-se que a presença do cobalto desloca os potenciais de pico dos processos redox do polipirrol. Um novo e pronunciado pico catódico surge próximo a -730 mV, o qual tem sido atribuído à redução dos íons Co(II). Também foi observado o surgimento de um ombro anódico para potenciais menores que a oxidação do polipirrol, e está sendo associado com a dissolução do cobalto. Feitos os comentários mais gerais, vamos discutir melhor cada aspecto relacionado ao composto.

Ao contrário de alguns trabalhos encontrados na literatura, os processos de oxi-redução do polipirrol, no composto que obtivemos, sofreram um deslocamento significativo de potencial. ABRANTES e CORREIA (1996 e 1998) estudando a incorporação de Ni e Cu em filmes de poli(3-metiltiofeno), observaram que os processos de dopagem e desdopagem do polímero não foram afetados com a incorporação dos metais. Para o caso do Ni, apenas com o

aumento na quantidade de metal no filme foi que se observou um deslocamento do potencial de pico de oxidação do polímero, mas para valores mais positivos, e não um deslocamento catódico. JOVIC et al. (1996) estudando a deposição de Cd e Cu em filmes de polianilina, também não observaram deslocamentos dos processos referentes ao polímero pela inserção dos metais. O que acontece em alguns casos, e que está descrito no trabalho do LABORDE et al. (1994), é que quando há uma boa dispersão do metal no filme e quanto maiores são as quantidades de metal depositadas, mais rápido o voltamograma perde as características redox do polímero.

No compósito polipirrol / cobalto que obtivemos o deslocamento dos picos redox do polímero aponta para uma maior reversibilidade do polipirrol quando em presença do cobalto. O polipirrol é oxidado e reduzido com maior facilidade e apresenta o comportamento do polímero puro ao manter a eletroatividade com a ciclagem.

Uma característica importante do voltamograma obtido para o compósito é o pronunciado pico catódico em torno de -730 mV. A princípio, duas possíveis reações poderiam ser responsáveis por tal pico, a redução de espécies Co^{3+} a Co^{2+} , e a redução do Co^{2+} a Co^0 . Nenhum outro pico catódico foi verificado ao se expandir o limite inferior de potencial para valores mais negativos, numa tentativa de encontrar um terceiro processo de redução. Entretanto, sabe-se que espécies de Co^{3+} estão presentes numa concentração muito baixa em soluções aquosas, já que elas são facilmente reduzidas a Co^{2+} pela água (SHRIVER et al., 1994). Assim sendo, o provável é que o pico catódico a -730 mV esteja associado à deposição do cobalto metálico.

É curioso que em um potencial tão positivo seja observada esta deposição metálica do cobalto. Sobre um substrato de Pt, o potencial de deposição foi em torno de -940 mV, conforme voltamograma cíclico da Figura 3.2. Essa diferença de aproximadamente 200 mV no potencial de deposição do cobalto, juntamente com o deslocamento sofrido pelos processos redox do

polipirrol, sugerem uma interação entre o polímero e o cobalto incorporado. Pode-se pensar na formação de um complexo do polipirrol com o cobalto. O estado de oxidação desse cobalto no complexo é que não está claro.

Na literatura, a formação de um complexo tem sido proposta para explicar a interação entre o polipirrol e cátions de metais nobres, como Au(III), Au(I) e Ag(I) (RAU et al., 1994, 1996 e 1997). Entretanto, os mesmos autores sugerem uma fraca interação para metais pertencentes ao quarto período da tabela periódica, como Cu, Pb e Co, e o filme polimérico, mas sem complexação.

Contrariamente as conclusões dos autores acima, LIU e HWANG (1999, 2000 e 2001) têm proposto a formação de um complexo do polipirrol com o Cu monovalente, este seria responsável pelo aumento da condutividade e da estabilidade do filme. A interação seria através da transferência eletrônica entre o Cu e o átomo de N da cadeia polimérica do polipirrol, resultando em um complexo Cu-polipirrol. Conseqüentemente, a configuração eletrônica do N⁺ do polímero é modificada pelo cobre depositado. A complexação do Cu com o nitrogênio do polipirrol também é sugerida por CIOFFI et al. (2001).

ZHANG et al. (1995), estudando a interação entre a polianilina e cátions Ag(I), trataram o mecanismo de interação da seguinte forma: quando o polímero está no estado reduzido, existem elétrons disponíveis para uma transferência de carga direta entre o nitrogênio e a prata, fazendo com que ocorra a redução da Ag⁺ ao estado metálico. Em um polímero mais oxidado, apenas uma transferência parcial da densidade de elétrons do nitrogênio para a prata poderia ocorrer, resultando na formação de um complexo Ag-polianilina. Os autores observaram também que a transferência de carga foi inibida em filmes finos, onde o potencial de circuito aberto do polímero foi maior que o potencial formal de deposição da prata.

Uma relação entre espessura e estado de oxidação do polímero com a incorporação de espécies Ag, também foi verificada por SONG e SHIU

(2001). O polímero no caso foi o polipirrol, e quando o potencial final do filme foi de -700 mV, um visível depósito branco foi observado na superfície do polímero. Interessantes foram as observações dos autores de que a quantidade de prata incorporada no filme de polipirrol diminui significativamente em soluções fortemente ácidas. Esse resultado estaria ratificando a formação de um complexo entre os íons Ag^+ e o grupo amina do polipirrol. Os íons H^+ estariam competindo com os íons Ag^+ pelos sítios N na cadeia do polímero, de modo que em soluções fortemente ácidas, devido à alta concentração de H^+ , ocorre um aumento na dissociação do complexo Ag-polipirrol.

Como no compósito polipirrol / cobalto que temos investigado também encontramos indícios da formação de um complexo, uma tentativa de comprovar esta hipótese foi acidificando o meio, na intenção de verificar se de fato teríamos uma competição entre o próton e o Co(II) , como observado por SONG e SHIU (2001). Infelizmente não chegamos a resultados conclusivos, pois a adição do ácido provocou uma forte distorção nos voltamogramas.

Uma observação ainda não comentada a respeito do voltamograma para o compósito foi a presença de uma onda anódica que aparece antes do pico de oxidação do polímero. Na Figura 3.8 (B), percebe-se que nos ciclos subsequentes ao primeiro, esta onda apresenta-se em um potencial mais negativo e de modo menos pronunciado que no primeiro ciclo. Como este processo não é visto no filme de polipirrol puro, ele está associado, portanto, a presença do cobalto e deve corresponder a dissolução do metal. O deslocamento do processo para os demais ciclos pode ser uma consequência da estabilização do complexo após uma primeira varredura. O processo corresponderia então, a dissolução do complexo.

Experimentos de XPS e raios-X foram realizados para identificar qual ou quais espécies de cobalto estariam presentes no compósito. Os experimentos de XPS não foram conclusivos, enquanto que a análise de raios-X torna-se bem difícil devido a baixa cristalinidade do filme polimérico. Ainda

assim, conseguimos identificar uma fase que corresponde ao óxido de cobalto (II). Cobalto metálico não foi identificado.

Em resumo, o polipirrol e o cobalto incorporado na matriz parecem interagir formando um complexo de transferência de carga, onde a transferência de elétrons se processaria entre os íons Co^{2+} e o grupo amina do polímero. A solução eletrolítica de trabalho está a um pH em torno de 5, e portanto, a concentração de prótons não é tão alta, permitindo que os íons cobalto possam competir pelo N, formando um complexo Co-N estável. Os indícios da formação de um complexo já foram bastante discutidos com base no perfil voltamétrico do compósito, e ao compará-lo com aquele para o polímero puro.

3.2.2 – Aspectos morfológicos – microscopia eletrônica de varredura.

A morfologia apresentada por filmes de polipirrol está diretamente relacionada ao método e aos parâmetros empregados durante a síntese. Segundo KAYNAK (1997), um pobre controle desses parâmetros resulta em uma morfologia dendrítica. Dendritos de crescimento nodular formam-se na superfície do polímero voltada para o eletrólito e, são observados como extensões do crescimento do polímero a partir da superfície dos filmes de polipirrol. O tamanho dos poros nessa morfologia nodular depende de alguns fatores, como por exemplo, o meio em que é formado o polímero (KO et al., 1990). Essa superfície dendrítica é indesejada uma vez que causa problemas interfaciais na aplicação em dispositivos eletrônicos, além de introduzir grandes erros nas medidas de condutividade dc pelo método das quatro pontas.

Uma vez observada a mudança no comportamento eletroquímico do compósito, quando comparado ao polímero puro, resolveu-se então investigar como a morfologia dos filmes poliméricos é alterada pela presença dos íons

Co(II) na solução de síntese. As micrografias para o polímero puro e para o compósito estão apresentadas nas Figuras 3.8 e 3.9, respectivamente.

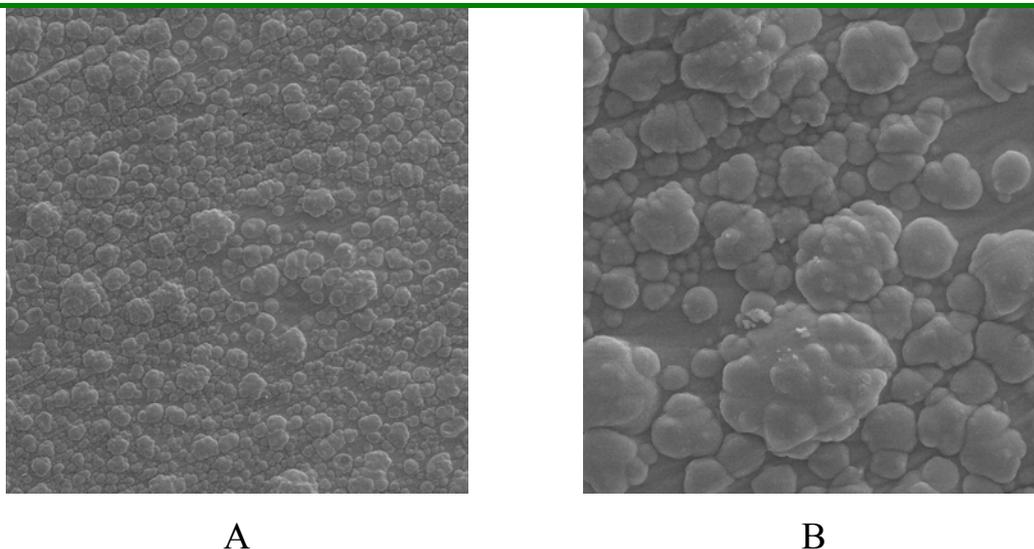


FIGURA 3.10: Micrografias para um mesmo filme de polipirrol visto sob diferentes aumentos: (A) 200x e (B) 1.000x. $E_s = 750 \text{ mV}$ e $Q = 400 \text{ mC/cm}^2$.

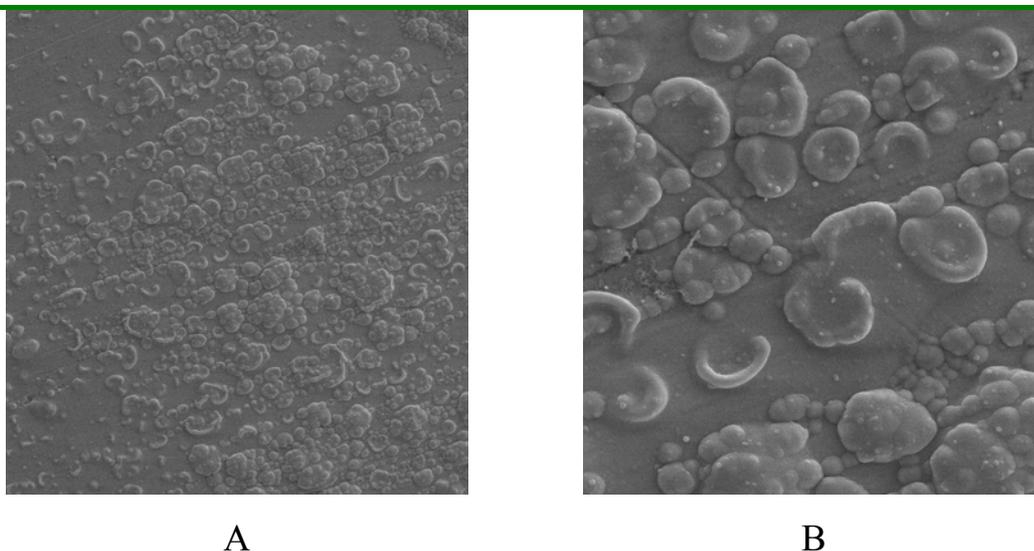


FIGURA 3.11: Micrografias para um mesmo filme do compósito polipirrol / $0,01\text{M Co}^{2+}$ visto sob diferentes aumentos: (A) 200x e (B) 1.000x. $E_s = 750 \text{ mV}$ e $Q = 400 \text{ mC/cm}^2$.

Analisando as micrografias referentes ao polímero puro, Figura 3.8, pode-se observar uma morfologia nodular que é característica de filmes preparados em meio aquoso. A formação e o tamanho dos nódulos está relacionada à produção de gás no eletrodo de trabalho durante a deposição eletroquímica. Filmes formados em meio não-aquoso, como acetonitrila, apresentam uma superfície mais uniforme e com poros de menor tamanho (KO et al., 1990). Isto está em concordância com o modelo proposto por LEMON e HAIGH (1999) para explicar a morfologia nodular dos filmes de polipirrol. Os autores acreditam que a geração do oxigênio no eletrodo de trabalho ocorre quando soluções eletrolíticas aquosas são usadas. A eliminação de água do eletrólito remove uma fonte vital para a produção do gás, resultando em filmes sem nódulos. À medida que se adiciona água a um solvente não-aquoso, observa-se a formação da morfologia nodular e/ou o aumento no tamanho dos nódulos. O volume de oxigênio produzido por unidade de tempo é governado por parâmetros como concentração do eletrólito, potencial de deposição, material que constitui o substrato e pH do meio (KAYNAK, 1997) (LEMON & HAIGH, 1999).

Em um trabalho do final da década de 80, OTERO e LARRETA (1988) mostraram como o método eletroquímico de polimerização influencia a morfologia do filme de polipirrol resultante. A síntese potencioestática dos filmes, a partir de uma solução de acetonitrila, produziu um polímero com estrutura dendrítica. Estrutura similar também foi observada para experimentos galvanostáticos. Os autores verificaram ainda que o tamanho dos nódulos aumentou com o potencial anódico ou com o tempo de síntese a potencial constante. Uma morfologia mais uniforme foi obtida quando se usou onda quadrada na formação do filme, e quanto menor o tempo de polarização (por degrau), maior a aderência e homogeneidade do filme. Ao contrário dos demais métodos, filmes gerados por onda quadrada mostraram uma resposta eletrocromica quando sujeitos a varredura de potencial na solução de referência.

Analisando agora as micrografias do compósito, Figura 3.9, percebe-se uma morfologia diferente daquela vista para o polímero puro. Embora ainda tenhamos uma morfologia dendrítica com crescimento nodular, é importante notar uma diminuição na formação dos nódulos e o surgimento de uma estrutura do tipo “meia-lua”. Com base nestas observações, é então razoável considerar que o compósito tem uma estabilidade maior que o polímero puro, pois a superfície mostrou ser menos susceptível ao ataque do gás. Esta menor rugosidade da superfície também sugere que o filme do compósito tenha uma melhor aderência ao substrato.

Uma formação do tipo “meia-lua” semelhante aquela observada no compósito que preparamos, pode ser vista no artigo de OTERO e LARRETA (1988). A estrutura foi encontrada para filmes obtidos por onda quadrada, a um tempo de polarização de 0.2 s, que conforme comentário anterior, estão associados a uma morfologia mais uniforme e de melhor aderência ao substrato.

LIU e HWANG (2000 e 2001), estudando filmes de polipirrol modificados com o cobre monovalente, também investigaram a morfologia do filme por microscopia eletrônica de varredura. Os autores observaram uma superfície mais compacta para filmes de polipirrol modificados com cobre, observação esta confirmada com uma análise por microscopia de força atômica. Os autores concluem que esta superfície mais compacta contribui para uma maior estabilidade do filme quando modificado pelo metal, tornando-o mais resistente à degradação.

Ainda com relação à morfologia do compósito, pode-se estar questionando se não há indícios da presença do cobalto metálico na matriz polimérica. Embora não tenha sido vista nas micrografias anteriores, em alguns pontos da placa verifica-se uma formação distinta daquela do polipirrol, que vem sendo atribuída ao cobalto. Na Figura 3.10, bem no centro das micrografias, pode-se ver tal formação. A Figura 3.10 (A) representa uma outra região do mesmo filme da Figura 3.9; enquanto que a Figura 3.10 (B), representa um outro

filme sintetizado a 800 mV. Como as figuras representam o *zoom* de uma dada região da placa, para deixar mais visível o cobalto, as micrografias aparecem sem a especificação do aumento de escala.

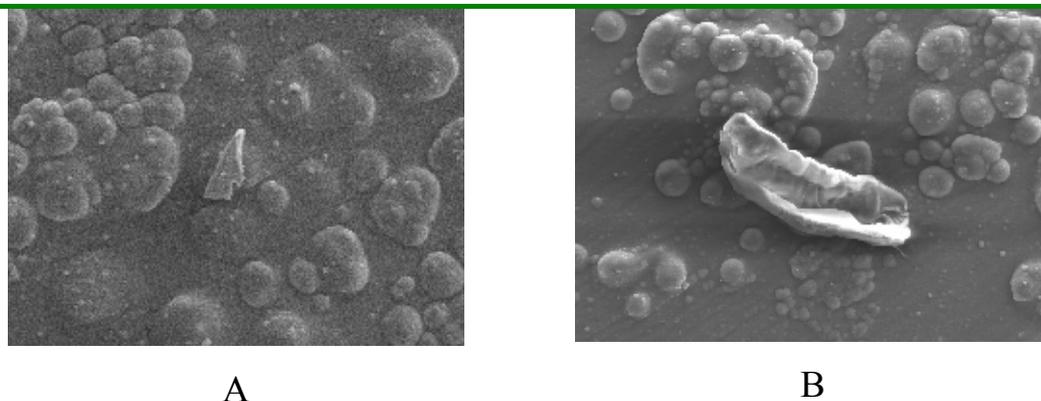


FIGURA 3.12: Micrografias para o composto polipirrol / cobalto ilustrando o metal depositado na matriz (formação central em ambas as figuras). Filmes crescidos a (A) 750 mV e (B) 800 mV.

3.3 – Estudo de algumas variáveis de preparação e análise do composto.

3.3.1 – Potencial de síntese do composto.

Filmes do composto foram eletropolimerizados a distintos potenciais de síntese, com valores dentro do intervalo de 600 a 900 mV. O efeito desta variável na densidade de corrente de pico catódica (I_{pc}), para o processo do cobalto, foi bastante pronunciado. Tais filmes foram crescidos a uma carga (Q) de 400 mC/cm^2 e analisados por voltametria, em $0,1 \text{ M LiClO}_4$, até o potencial superior de inversão (E_i) de 400 mV. A seguir, na Figura 3.13, temos a variação do I_{pc}/Co com o potencial de síntese (E_s).

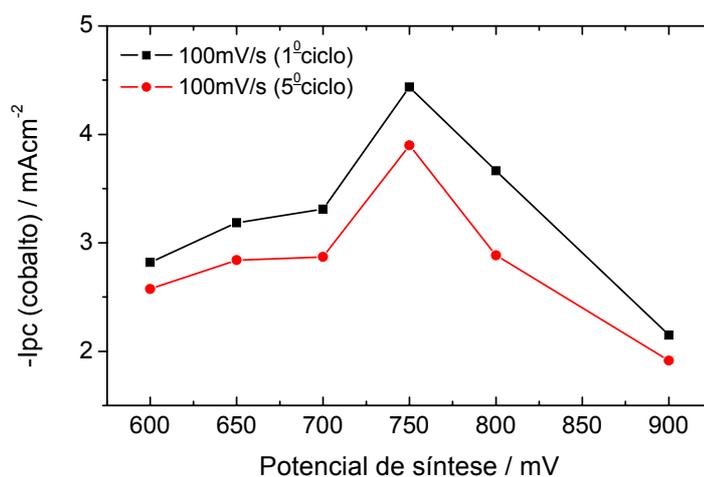


FIGURA 3.13: I_{pc}/Co versus E_s dos compósitos polipirrol / $0,01 M Co^{2+}$. Dados para o 1º ciclo e um ciclo estável (5º) dos voltamogramas (ver legenda na figura). $Q = 400 mC/cm^2$ e $E_i = 400 mV$.

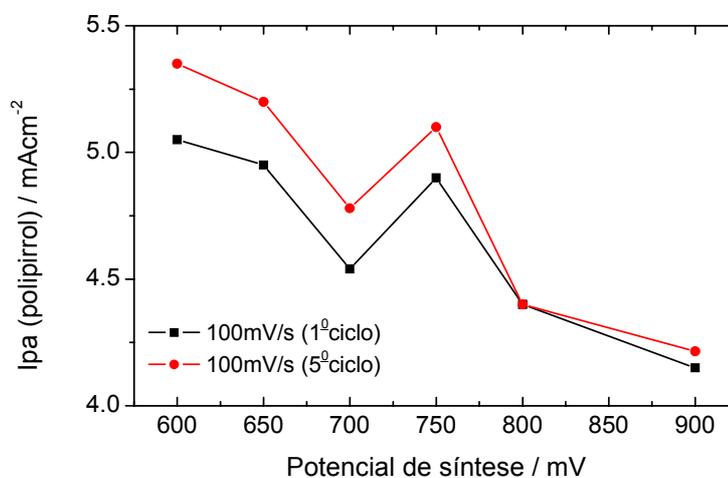


FIGURA 3.14: $I_{pa}/polipirrol$ versus E_s dos compósitos polipirrol / $0,01 M Co^{2+}$. Dados extraídos dos mesmos voltamogramas cíclicos da figura anterior.

Na Figura 3.14, temos a variação na corrente de pico do processo anódico do polipirrol (I_{pa}/polipirrol) para os seis potenciais de síntese estudados.

Comparando as duas figuras da página anterior, pode-se observar que a variável potencial de síntese provoca uma variação mais acentuada sobre as correntes de pico do processo relacionado ao metal, do que com relação à oxidação do polímero. Considerando, em ambos os casos, os dados para o primeiro ciclo temos que a variação no I_{pc}/Co foi de 2,29 mA/cm², enquanto que a variação no I_{pa}/polipirrol foi de apenas 0,9 mA/cm². Tanto no processo catódico, quanto no processo anódico, os valores mais baixos da corrente de pico foram verificados para o potencial de síntese de 900 mV. O potencial de síntese mais baixo levou a um maior valor para o I_{pa}/polipirrol, embora os valores tenham sido muito próximos para filmes sintetizados entre 600 e 750 mV. Mas, foi no potencial de 750 mV que o I_{pc}/Co alcançou seu valor máximo, com boa diferença em relação aos demais.

Baixos potenciais de síntese favorecem o crescimento de um filme mais ordenado e com menos defeitos estruturais, já que eles crescem de modo mais lento do que filmes formados a potenciais mais elevados. A superoxidação também tem início nos potenciais mais altos, e isto pode explicar os valores mais baixos da corrente de pico anódica a 800 e 900 mV. Já para o processo de intercalação do cobalto, o valor de potencial que produziu um melhor resultado foi o de 750 mV, que segundo estudos de SATOH et al. (1986), é o potencial que gera filmes de polipirrol, em meio aquoso, com maior condutividade elétrica.

A variação entre os valores máximos e mínimos para a corrente de pico de cada processo, que apresentamos acima, reflete uma maior “indiferença” da corrente de pico de oxidação do polipirrol frente ao potencial empregado na formação do filme, e uma maior dependência da deposição metálica com esta variável de síntese.

O comportamento voltamétrico do composto sintetizado a 750 mV já foi apresentado na Figura 3.8 (B). A seguir, na Figura 3.15, temos os voltamogramas cíclicos dos compostos sintetizados a um potencial de 600 e 800 mV.

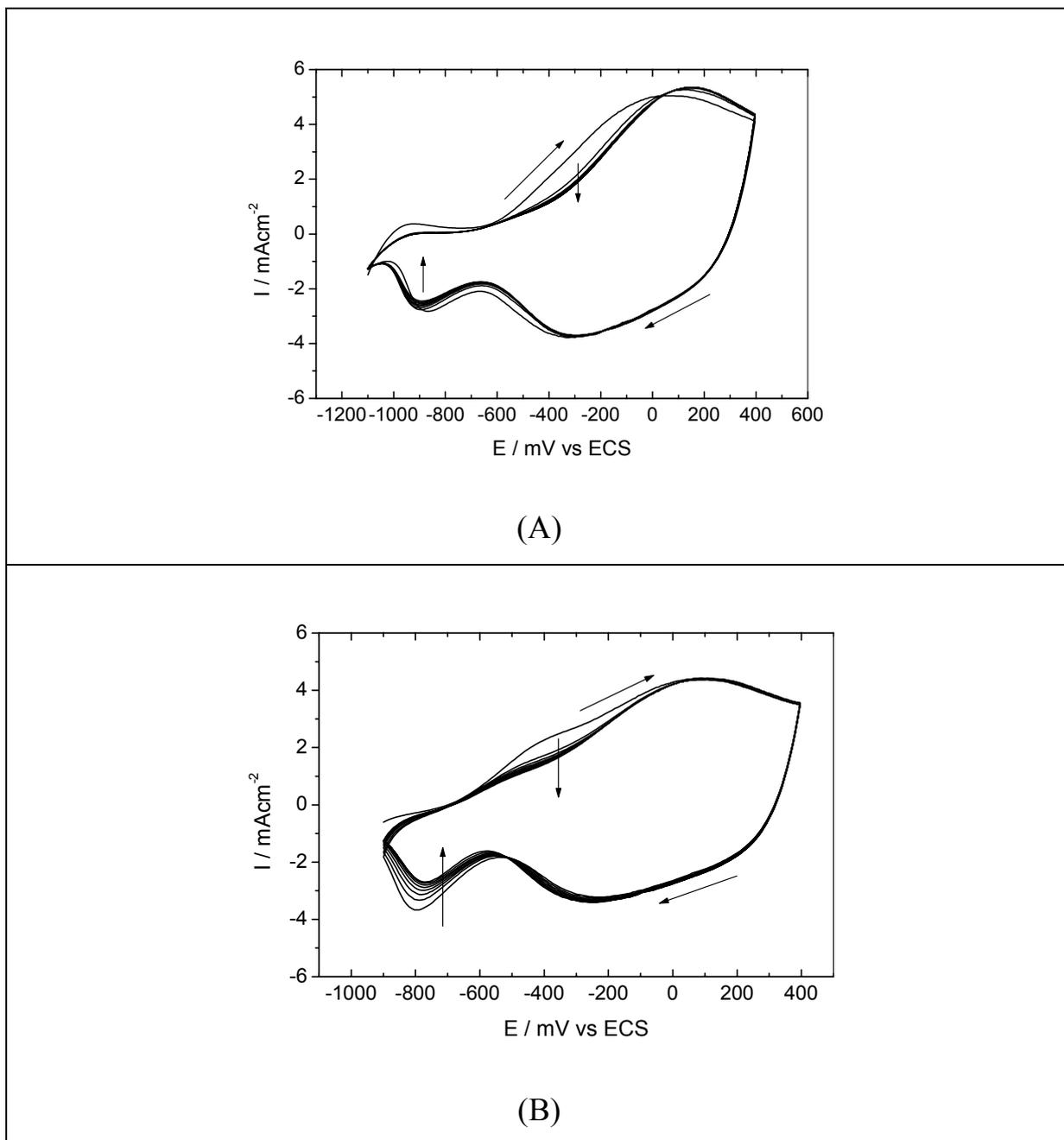


FIGURA 3.15: Voltamogramas cíclicos medidos em 0,1 M LiClO_4 aq. para o composto polipirrol / 0,01 M Co^{2+} . Es de (A) 600 mV e (B) 800 mV. $Q = 400 \text{ mC/cm}^2$, $E_i = 400 \text{ mV}$ e $v = 100 \text{ mV/s}$.

Uma observação adicional ao examinar os voltamogramas, é quanto ao potencial de pico do processo catódico do cobalto. Embora não façamos uma análise, como no caso da corrente de pico, podemos destacar uma tendência do potencial de pico em se deslocar para valores mais negativos para filmes sintetizados a baixos potenciais. Para filmes sintetizados a 750 mV, mais uma vez temos um comportamento diferenciado para o processo catódico do cobalto, com o potencial de pico mais positivo de todos os filmes (em torno de -730 mV).

3.3.2 – Densidade de carga de crescimento dos compósitos.

Uma maneira de controlar a espessura do filme polimérico formado é supor que ela é proporcional à carga de crescimento empregada na eletropolimerização. Nestes experimentos, tivemos como objetivo avaliar a carga de crescimento ou espessura, no comportamento voltamétrico do compósito.

Quando filmes compósitos sintetizados a um potencial de 750 mV e em presença de 0,01 M de Co^{2+} são crescidos a diferentes cargas de crescimento (densidade), temos o comportamento do I_{pc}/Co dado pela Figura 3.16.

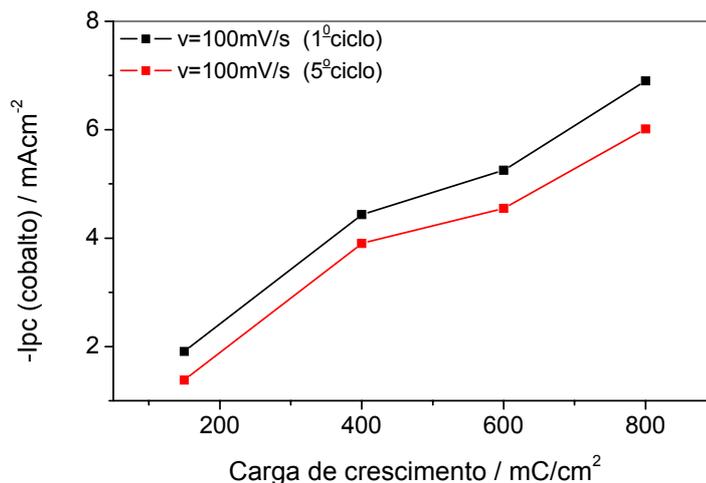


FIGURA 3.16: I_{pc}/Co versus Q dos compósitos polipirrol / $0,01\text{ M Co}^{2+}$. Dados para o 1º ciclo e um ciclo estável (5º) dos voltamogramas (ver legenda na figura). $E_s = 750\text{ mV}$ e $E_i = 400\text{ mV}$.

Conforme podemos observar, a corrente de pico do processo catódico cresce com a carga empregada durante a síntese do material. Se considerarmos a espessura do filme proporcional à carga de polimerização, isto indica que a incorporação do cobalto está relacionada à espessura do polipirrol. Esta relação sugere que as espécies de cobalto intercaladas estão presas ao filme polimérico e não se depositando sobre o substrato.

Na próxima figura, observamos a linearidade existente entre a corrente de pico do processo de oxidação do polímero e a espessura dos filmes do compósito polipirrol / cobalto (II).

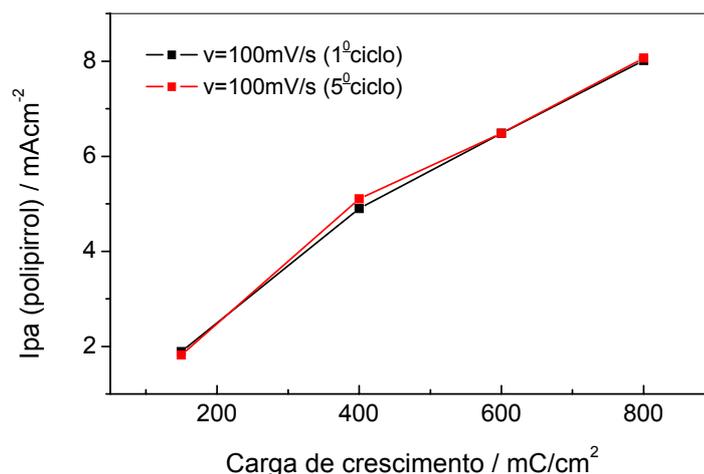


FIGURA 3.17: Ipa/polipirrol *versus* Q dos compósitos polipirrol / 0,01 M Co²⁺. Dados extraídos dos mesmos voltamogramas cíclicos da Figura 3.16.

Comparando as Figuras 3.16 e 3.17, pode-se observar que a variável carga de crescimento causa uma maior variação sobre as correntes de pico do processo de oxidação do polipirrol ($\Delta I_{pa}/\text{polipirrol} = 6,13 \text{ mA/cm}^2$), do que sobre o processo de deposição metálica ($\Delta I_{pc}/\text{Co} = 4,9 \text{ mA/cm}^2$), contrariamente à variação ocasionada pelo potencial de síntese. Entretanto, não é possível correlacionar as variações das correntes de pico dos processos, para as duas variáveis de síntese estudadas.

A seguir, na Figura 3.18, temos o voltamograma cíclico para o maior valor da carga de crescimento estudada. Mais uma vez podemos usar a Figura 3.8 (B) para comparação, onde o compósito foi crescido a uma carga de 400 mC/cm². Lembrando que os demais parâmetros de síntese e análise foram mantidos constante, e que o potencial de síntese neste estudo foi 750 mV.

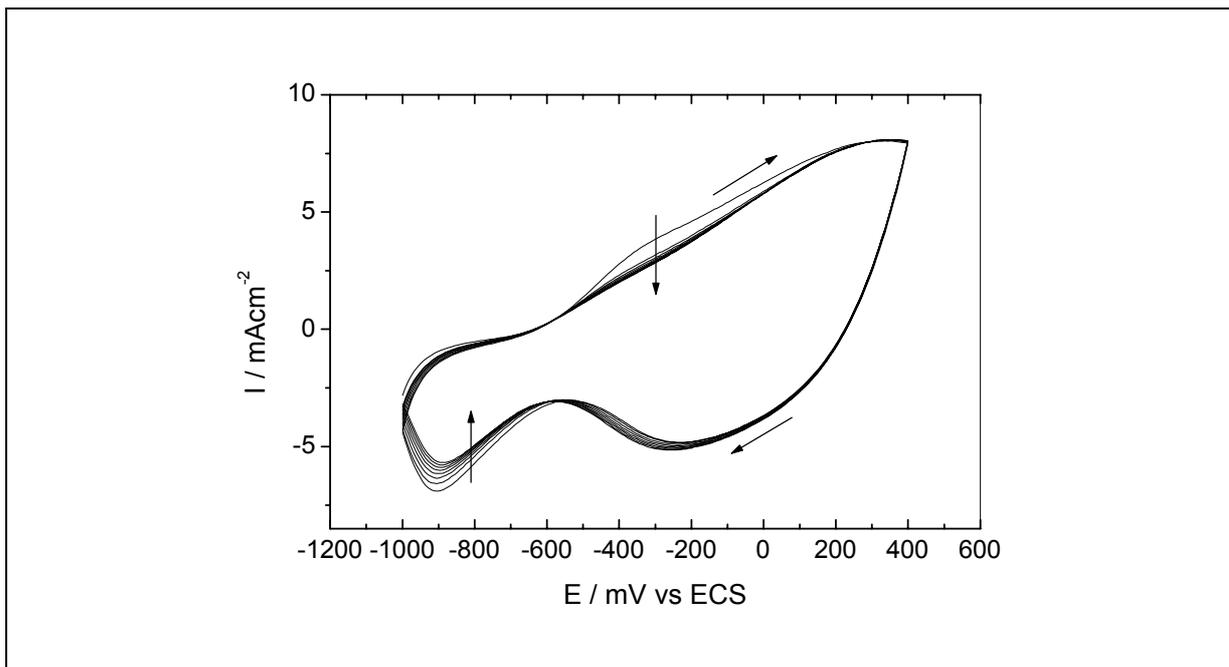


FIGURA 3.18: Voltamograma cíclico medido em 0,1 M LiClO_4 aq. para o composto polipirrol / 0,01 M Co^{2+} . $E_s = 750$ mV e $Q = 800$ mC/cm². $v = 100$ mV/s.

Quando o filme é crescido a uma carga mais elevada, observa-se uma distorção no comportamento voltamétrico do composto (tomando como referência o valor de 400 mC/cm² que foi o mais estudado). O potencial de oxidação do polímero desloca-se anodicamente, e a deposição do cobalto também é acompanhada por um deslocamento, neste caso, catódico. Isto é razoável dada a maior quantidade de polímero formado e metal incorporado. Esta maior incorporação do cobalto pode ser percebida pelo aumento na corrente de pico do processo. E uma maneira de verificar que o aumento não é apenas uma consequência do aumento na carga de polimerização, mas sim da maior intercalação, é ver a razão entre as correntes de pico do processo referente à deposição metálica, e aquele de redução do polímero. Esta razão é maior para a carga de 800 mC/cm² do que para valores inferiores.

3.3.3 – Potencial superior de inversão nos voltamogramas de análise.

Inicialmente, a janela de potencial investigada nos voltamogramas cíclicos de análise tinha como limite superior o valor de 600 mV, quando então o potencial era invertido, dando início à varredura catódica. Percebeu-se que quando velocidades de varredura mais baixas eram usadas, o pico de oxidação do polipirrol sofria um deslocamento para valores inferiores de potencial e, que a corrente que continuava sendo aplicada poderia promover a degradação do filme. Mesmo a 100 mV/s já se observava um aumento na corrente seguido à oxidação do polímero. A fim de evitar o início de um possível processo de degradação, foi adotado um recuo no potencial de inversão de 600 para 400 mV.

Dois filmes sintetizados sob as mesmas condições e analisados em 0,1 M LiClO₄ aq. a distintos potenciais superiores de inversão, estão mostrados na Figura 3.19. Observe que mais uma vez estamos usando o voltamograma já apresentado na Figura 3.8(B), mas para facilitar a comparação ele está apresentado mais uma vez nesta figura.

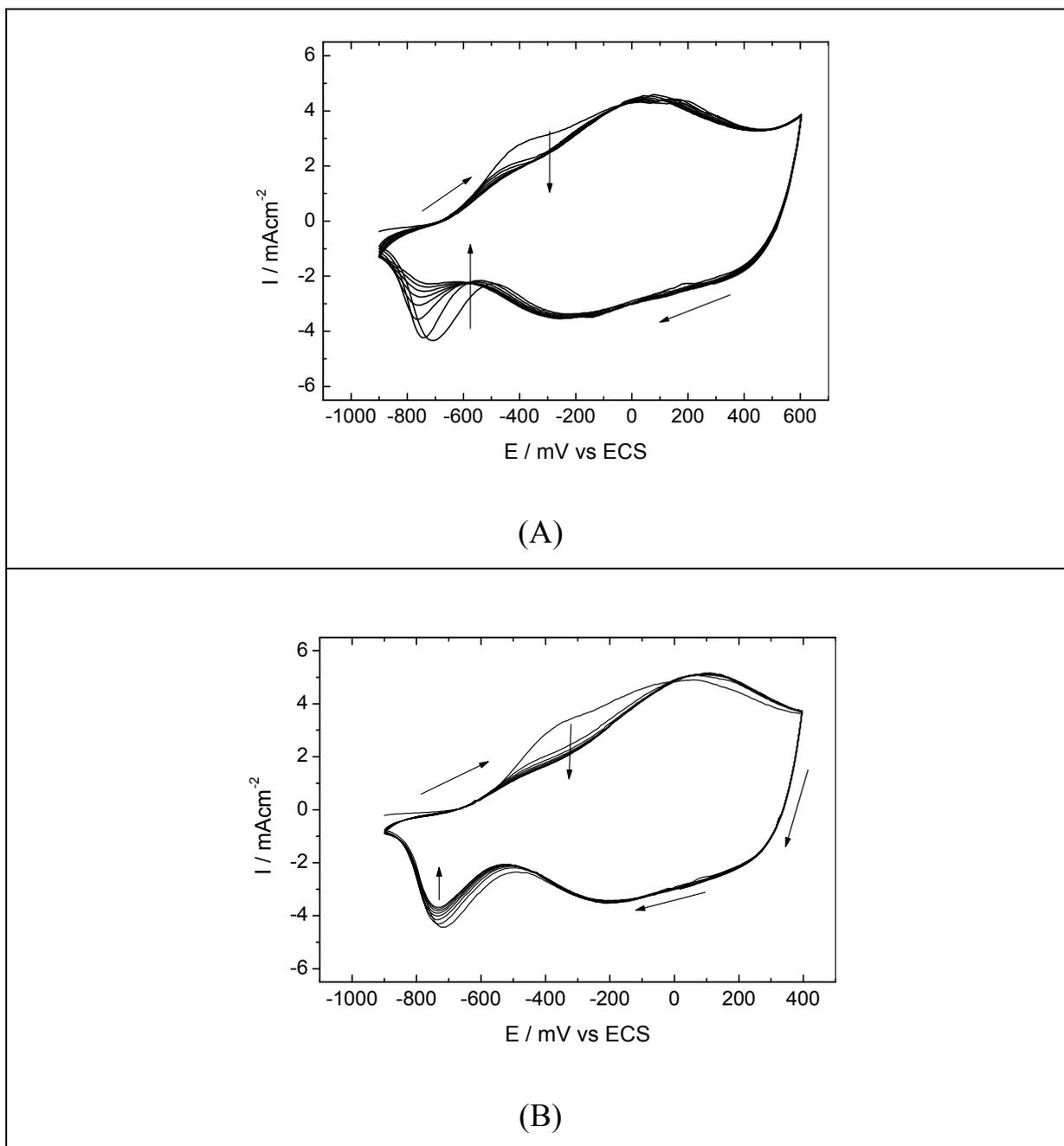


FIGURA 3.19: Voltamogramas cíclicos para o compósito polipirrol / 0,01 M Co^{2+} , que se diferenciam apenas pelo E_i adotado nos voltamogramas de análise. $E_s = 750$ mV e $Q = 400$ mC/cm^2 . Em (A), $E_i = 600$ mV e em (B), $E_i = 400$ mV. $v = 100$ mV/s.

O recuo no limite positivo de potencial, que visava evitar um processo degradativo, mostrou-nos algo interessante, pois observe que em (A) a corrente de pico do processo catódico do cobalto decresce continuamente com a ciclagem ($\Delta I_{pc}/Co = 2,07 \text{ mA/cm}^2$), enquanto que no caso (B), este decréscimo é mais suave ($\Delta I_{pc}/Co = 0,75 \text{ mA/cm}^2$), ressaltando que nos dois casos o número de ciclos considerados foi o mesmo.

Este comportamento voltamétrico sugere que quando potenciais mais elevados são atingidos, é promovida uma dissolução do cobalto. Como consequência, tem-se o decréscimo contínuo da corrente de pico com a ciclagem. E muito embora tenhamos intercalado a mesma quantidade de cobalto na matriz polimérica, em ambos os casos, um comportamento mais estável foi obtido quando o filme não foi submetido a elevados potenciais durante a análise.

3.3.4 – Concentração do cobalto na solução de síntese.

O aumento na concentração do sal de cobalto (II), presente na solução de síntese do compósito, em uma ordem de grandeza do valor mais estudado não levou a uma maior intercalação do metal. Duas das condições investigadas estão ilustradas nas Figuras 3.20 e 3.21.

Na primeira figura, os filmes foram sintetizados a um potencial de 900 mV até uma carga de 400 mC/cm^2 . Observa-se a partir da figura, que para uma menor concentração do íon (A) existe uma corrente de deposição mais elevada do que para o filme formado em meio a uma maior concentração do cobalto (B). Em verdade, na Figura 3.20 (B) praticamente não se observa o pico de deposição metálica do cobalto, também não se verificando o ombro anódico que surge antes da oxidação do polímero.

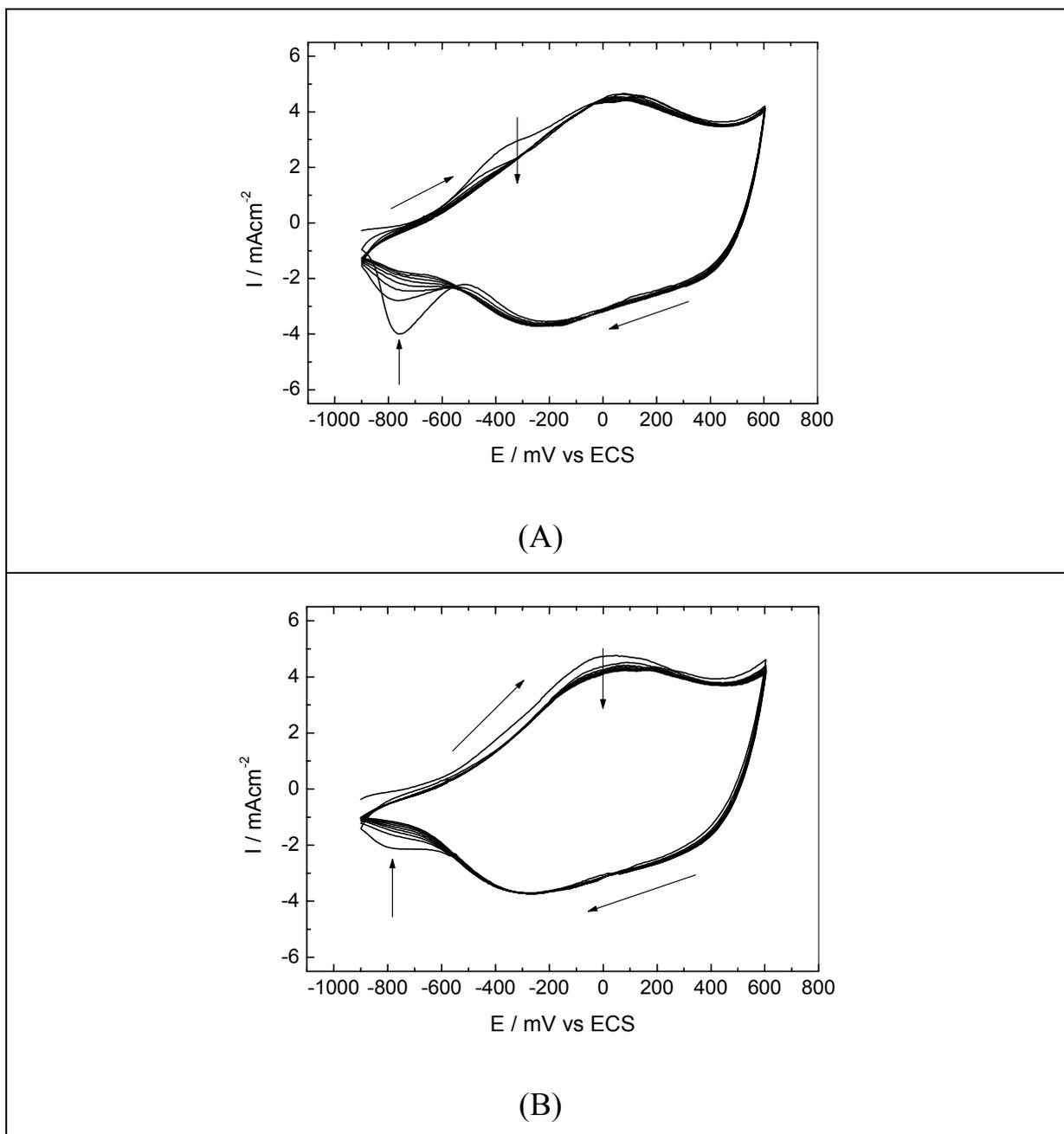


FIGURA 3.20: Voltamogramas cíclicos para o composto polipirrol / cobalto (II), $E_s = 900$ mV e $Q = 400$ mC/cm². Os filmes diferem pela concentração do íon Co (II) na solução de síntese dos filmes, 0,01 M (A) e 0,1 M (B). $v = 100$ mV/s.

Sob as condições de polimerização e análise do voltamograma da Figura 3.21, o aumento na concentração do Co^{2+} (0,1 M) na solução de síntese levou a um resultado muito parecido com o que havia sido encontrado para uma concentração inferior (Figura 3.8(B)). Não houve um aumento na corrente de pico catódica do cobalto ($4,3 \text{ mA/cm}^2$) e o potencial de pico do processo foi um pouco mais negativo se comparado ao compósito polipirrol / $0,01 \text{ M Co}^{2+}$.

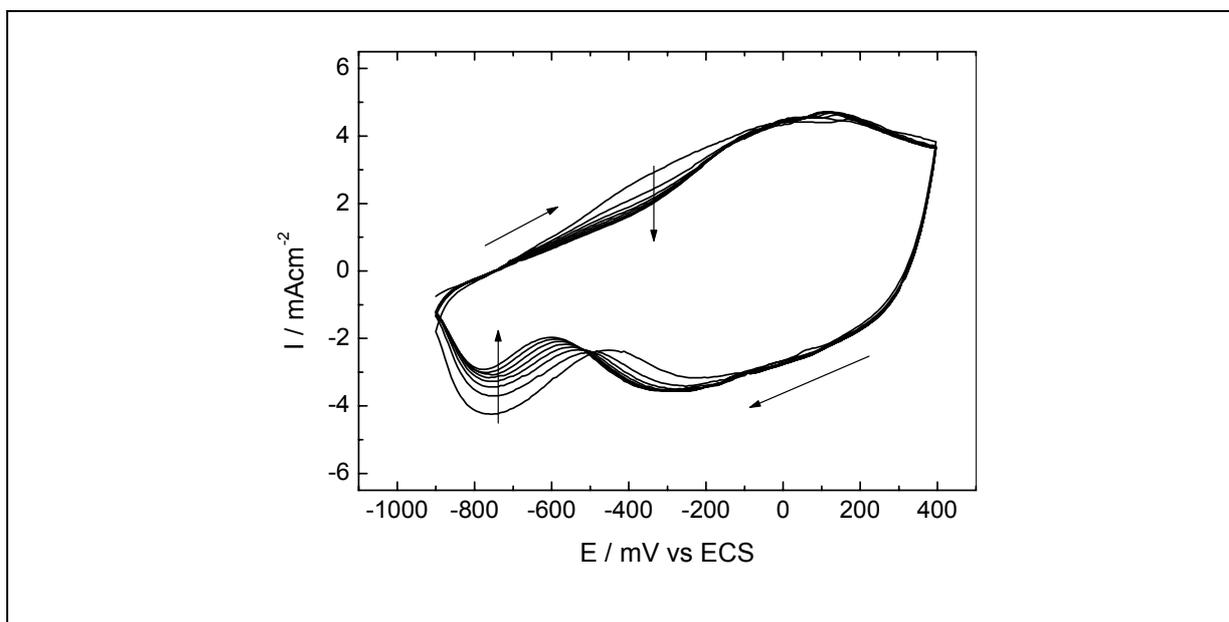


FIGURA 3.21: Voltamograma cíclico para o compósito polipirrol / $0,1 \text{ M Co}^{2+}$. $E_s = 750$ e $Q = 400 \text{ mC/cm}^2$. $v = 100 \text{ mV/s}$.

Como o aumento da concentração do metal na solução de polimerização do filme não levou a um aumento na incorporação, acredita-se então, que haja uma saturação da quantidade de metal na matriz polimérica. ABRANTES e CORREIA (1998), ao estudarem a deposição de Ni sobre poli(3-metil-tiofeno), relatam um deslocamento do pico de oxidação do polímero para potenciais mais positivos com o aumento do conteúdo de Ni no filme. Comportamento semelhante não foi verificado em nossos estudos, de modo que

o aumento no fluxo de íons Co^{2+} no filme não alterou os processos redox do polímero, em nenhuma das condições investigadas.

3.3.5 – Redução prévia do compósito antes da voltametria cíclica de análise.

O que chamaremos, simplesmente, por redução prévia consistiu num procedimento onde o filme sofreu uma redução antes da análise por voltametria cíclica. Tal procedimento era realizado já na solução de análise de 0,1 M de LiClO_4 aq. Três procedimentos foram testados: a redução por voltametria linear de 0 a $-1,2$ V (20 mV/s), com polarização por 60 s no potencial final de $-1,2$ V; um salto de potencial até $-0,9$ V e por fim, um salto de potencial até 0,0 V. Nos dois últimos casos, o salto de potencial foi dado partindo do potencial de circuito aberto.

O comportamento voltamétrico do filme compósito é bastante diferenciado quando precedido de uma redução por voltametria linear. A seguir mostraremos alguns dos casos estudados.

A diferença entre as Figuras 3.22 e 3.23, é o potencial de síntese usado na formação dos compósitos. Em ambos os casos, observe como a redução prévia modificou o perfil voltamétrico dos filmes. Observe ainda, que os voltamogramas dos filmes que foram analisados diretamente (letra B) são bem semelhantes nas suas características gerais. Enquanto que os voltamogramas dos filmes que sofreram redução prévia (letra A), já são mais diferenciados.

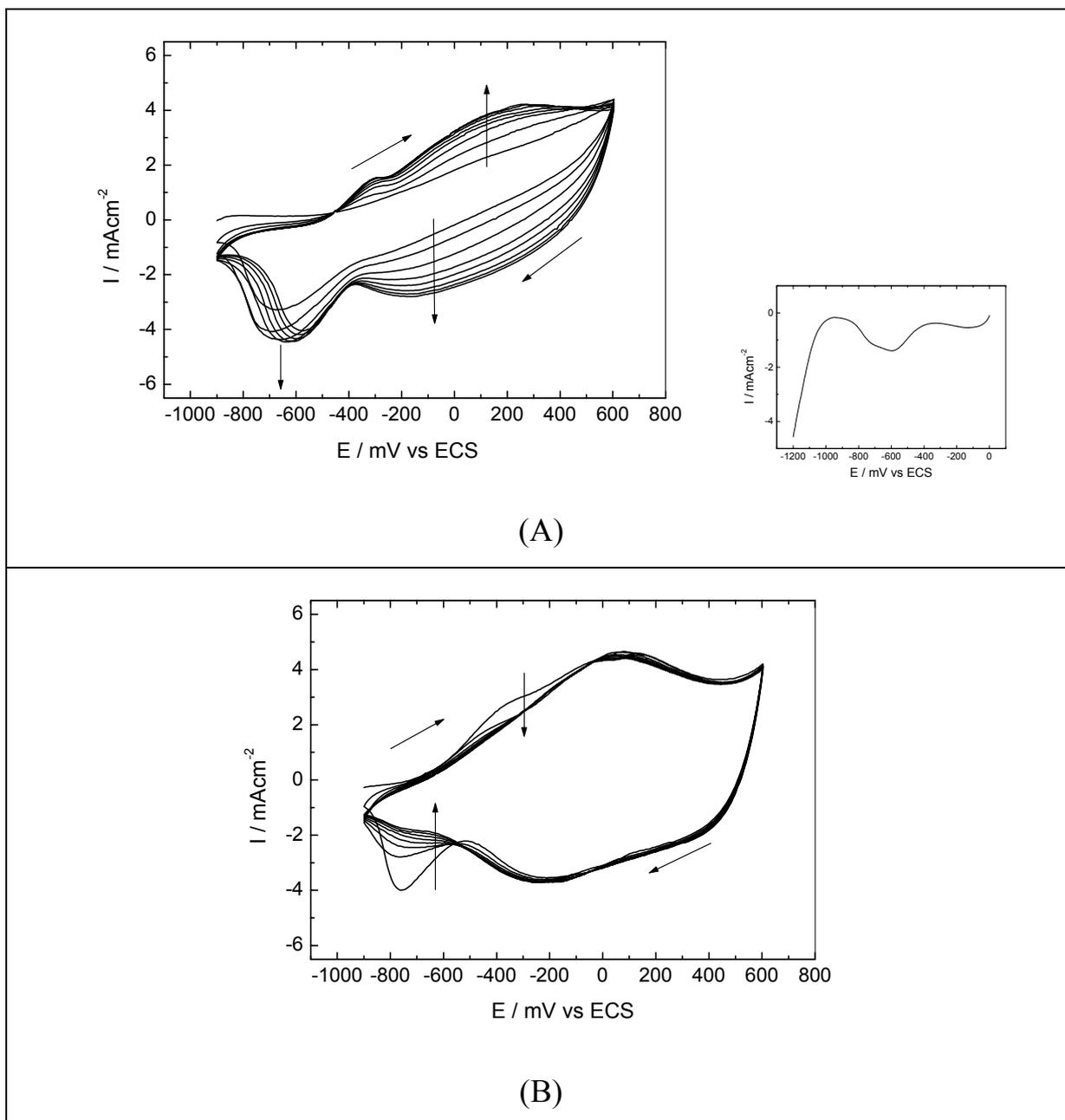


FIGURA 3.22: Voltamogramas cíclicos para o composto polipirrol / 0,01 M Co²⁺, $E_s = 900$ mV e $Q = 400$ mC/cm². Os voltamogramas se diferenciam pelo procedimento de redução prévio à análise. Em (A), o filme foi previamente reduzido por voltametria linear (no detalhe da figura a voltametria de redução), e em (B), o filme não sofreu nenhuma redução prévia. $v = 100$ mV/s.

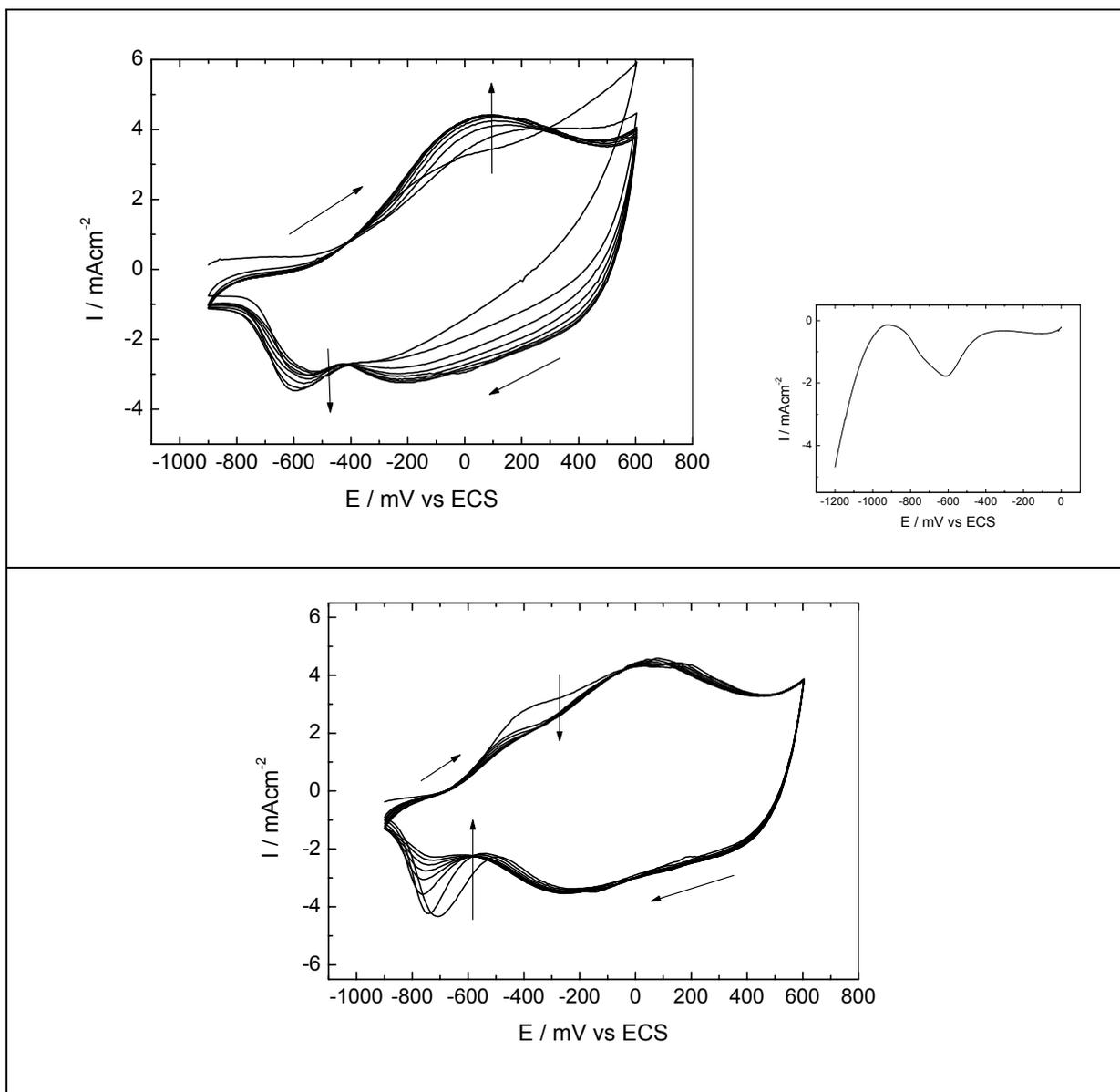


FIGURA 3.23: Voltamogramas cíclicos para o composto polipirrol / $0,01 \text{ M Co}^{2+}$, $E_s = 750 \text{ mV}$ e $Q = 400 \text{ mC/cm}^2$. Os voltamogramas se diferenciam pelo procedimento de redução prévio à análise. Em (A), o filme foi previamente reduzido por voltametria linear (no detalhe da figura a voltametria de redução), e em (B), o filme não sofreu nenhuma redução prévia. $v = 100 \text{ mV/s}$.

O processo de deposição metálica nos filmes que sofreram redução prévia ocorre a um potencial bem inferior, comparado aos filmes analisados diretamente. No voltamograma da Figura 3.23 (A), chega a ocorrer em um potencial de -556 mV. Mas o comportamento que mais chama a atenção, é que este foi o único procedimento onde a intercalação do metal provocou uma forte alteração nos processos de oxi-redução do polipirrol. Apenas com a ciclagem é que os processos vão se tornando mais definidos. Outra diferença, é que a corrente de pico do processo de deposição metálica cresce e estabiliza com a ciclagem, contrariamente ao demais casos estudados, onde há um decréscimo da corrente nos ciclos subsequentes ao primeiro. Ainda não está claro como esta redução prévia dos filmes ocasiona tantas mudanças no comportamento voltamétrico do material.

Com estes resultados, finalizamos o estudo das variáveis de síntese e análise do compósito, que foram investigadas separadamente neste capítulo. No próximo capítulo, algumas destas variáveis serão analisadas, mas não mais independentemente.

CAPÍTULO IV

Uma segunda parte dos resultados obtidos no presente estudo será apresentada neste capítulo, cujo maior enfoque é a utilização de técnicas quimiométricas para planejar e otimizar experimentos. Será visto como algumas variáveis de síntese e análise do compósito interação, por meio de planejamentos fatoriais 2^2 , e como a otimização, através da metodologia de superfície de resposta, pode levar a uma maior incorporação do cobalto na matriz polimérica.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

4.1 – Introdução à Quimiometria

A quimiometria consiste fundamentalmente na aplicação de técnicas estatísticas a problemas químicos, não se limitando apenas na análise de dados, mas também ajudando a planejar os experimentos em que tais dados serão coletados. No presente trabalho dispomos de dois dos seus recursos, como o planejamento de experimentos e ainda uma técnica de otimização, através da metodologia de superfícies de resposta. Vamos a seguir conhecer quais os objetivos que nos levaram a recorrer a estes métodos e mais adiante, saber um pouco mais sobre tais técnicas quimiométricas.

A motivação deste trabalho, envolvendo técnicas estatísticas, surgiu com a idéia de otimizar a quantidade de cobalto incorporada na matriz polimérica e da constatação de que dentro do grande conjunto de resultados obtidos, existiam planejamentos que já haviam sido realizados. Portanto,

resolvemos partir para um estudo que nos permitisse construir modelos empíricos que pudessem mostrar como as variáveis deveriam ser alteradas de modo a aumentar a incorporação do metal no filme. Com alguns planejamentos experimentais já prontos, adotamos como técnica de otimização a metodologia de superfícies de resposta, que faz uso de dados obtidos a partir de planejamentos fatoriais. Além disso, com tal metodologia seremos capazes de construir um modelo e também chegar às condições ótimas.

4.1.1 – Planejamentos Fatoriais

É comum a um pesquisador estar envolvido num problema que vise a otimização de uma dada resposta do seu sistema, independente se pelo aumento (exemplo, rendimento de uma reação) ou mesmo pela diminuição (exemplo, produto que ocasiona a degradação) de seu valor. Vamos supor o interesse inicial em se estudar duas variáveis. Um procedimento usual consiste em variar os valores de um dado parâmetro e fixar o outro. Verificado qual o valor que produz uma maior resposta, então se fixa este parâmetro em tal valor e se estuda diferentes valores da variável seguinte. Será que as respostas assim encontradas são de fato os valores ótimos para este sistema? Muito provavelmente, não!!! Isso porque o pesquisador, ao seguir tal procedimento, esqueceu de ponderar a respeito da possível influência de uma variável sobre a(s) outra(s), de tal forma que o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Este comportamento onde as variáveis interagem é um fenômeno bastante freqüente e deve ser considerado.

O problema poderá ser contornado se é utilizado o procedimento correto, que consiste em fazer variar todas as variáveis ao mesmo tempo. Uma maneira de conduzir tal estudo é através de planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos. Existem técnicas adequadas que ajudam a

montar o planejamento, como a técnica de planejamento fatorial (BOX et al., 1978).

A primeira coisa a fazer no planejamento de um experimento é determinar quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. Os fatores são as variáveis controladas pelo experimentador e, cada fator, deverá ser estudado em diferentes níveis. O objetivo que se pretende alcançar com os experimentos determinará o tipo de planejamento que deve ser adotado. Planejamentos de dois níveis são de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta. Quando um número muito grande de fatores é importante em um dado sistema, para que a realização do planejamento não se torne inviável, costuma-se fazer uma triagem dos fatores mais importantes, adotando-se um planejamento fatorial incompleto, chamado fatorial fracionário.

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

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

Uma discussão mais completa sobre um planejamento fatorial será encontrada mais adiante, onde analisaremos através de um planejamento 2^2 os efeitos principais de cada fator, o efeito de interação, o erro experimental e a significância estatística dos efeitos. Toda a discussão sobre os planejamentos foi fundamentada nas seguintes referências: BARROS NETO et al. (1995) e BOX et al. (1978)

4.1.2 - Otimização – Metodologia de Superfícies de Resposta

Antes de abordarmos a metodologia de otimização utilizada no estudo, é conveniente esclarecer a distinção que deve ser feita quando se trata de modelar dados resultantes de experimentos ou observações. É distinguir basicamente entre modelos empíricos e mecânicos.

Modelos empíricos visam descrever, com base na evidência experimental, o comportamento de um processo estudado. Bem diferente dos modelos mecânicos, não há uma tentativa de explicar a partir de algumas leis já conhecidas o que está acontecendo. Na modelagem empírica já é bastante satisfatório se formos capazes de descrever o processo estudado na região experimental investigada. São modelos locais, de modo que qualquer previsão para situações desconhecidas, mais afastadas da região experimental de trabalho, é totalmente comprometida.

A metodologia de superfícies de resposta é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais, introduzida por G. E. P. Box na década de 1950. A metodologia consiste num grupo de técnicas usadas no estudo empírico de relacionamentos entre uma ou mais resposta medida. Esta foi a técnica de otimização empregada no presente trabalho, mas convém ressaltar que não é o único caminho para se alcançar a otimização de um processo estudado. Existe uma outra técnica, o simplex seqüencial, em que o

objetivo é simplesmente chegar ao ponto ótimo, dispensando-se a construção de um modelo.

A metodologia de superfícies de resposta é constituída de duas etapas distintas, a modelagem e o deslocamento. Estas etapas podem ser repetidas quantas vezes forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima (seja de máximo ou de mínimo) da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais. O deslocamento se processa sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

Uma maior compreensão da técnica de otimização será obtida quando explicarmos melhor suas etapas de modelagem e deslocamento através de nossos próprios dados experimentais, provenientes do planejamento fatorial 2^2 . Assim como nos planejamentos, a bibliografia consultada e que suporta nossas discussões encontra-se nos livros do BARROS NETO et al. (1995) e BOX et al. (1978).

4.2 – Planejamentos Fatoriais 2^2 estudados

Conforme os resultados apresentados no capítulo 3, no presente estudo também foram investigadas diferentes condições de síntese para o compósito polímero condutor / metal, bem como algumas variáveis envolvidas na análise do filme formado. Entretanto, uma nova abordagem para alguns destes dados será apresentada neste capítulo, através de técnicas estatísticas aplicadas à química. Uma delas é o planejamento fatorial.

Três planejamentos 2^2 foram estudados, envolvendo os seguintes fatores: potencial de síntese (Es), carga de crescimento (Q) e limite superior de potencial no voltamograma cíclico de análise (Ei). Adotaremos a partir de agora,

a denominação variável no lugar de fatores, por ser uma linguagem mais comumente usada pelos químicos. Portanto, cada variável foi então estudada em dois níveis. Uma análise completa será feita para um dos planejamentos, com detalhamento de como são calculados os efeitos, por exemplo, enquanto que nos demais casos, estes valores serão apenas apresentados e discutidos. Por questões meramente didáticas, cada planejamento estudado receberá o nome de uma letra grega e estão apresentados a seguir na Tabela 4.1:

Tabela 4.1: Planejamentos fatoriais 2^2 estudados com suas variáveis.

Planejamento	Variáveis	
Alfa	Carga de crescimento (Q)	Potencial de Síntese (Es)
Beta	Potencial de Síntese (Es)	Potencial de inversão (Ei)
Gama	Potencial de inversão (Ei)	Carga de crescimento (Q)

Os filmes foram formados e analisados segundo procedimentos descritos no capítulo 2, tendo fixas algumas das condições de preparação como: concentração do Co^{2+} (0,01 M) e a concentração do monômero e eletrólito de suporte (0,1M). O potencial de síntese e a carga de crescimento empregados foram de 750 mV e 400 mC/cm^2 , respectivamente, quando variável não analisada no planejamento. Já o potencial de inversão para o planejamento alfa, quando não foi analisado, foi de 400 mV.

Para todos os planejamentos realizados, a corrente de pico do processo catódico referente ao cobalto (I_{pc}), obtida a partir do voltamograma cíclico, foi a resposta analisada. A partir dos voltamogramas, outras tantas respostas poderiam ter sido investigadas, a escolha desta corrente de pico se deve ao fato de que o seu valor foi tomado como uma medida da quantidade de cobalto incorporada ao polipirrol.

4.2.1 – Planejamento Fatorial Alfa

No tópico 3.3 do capítulo anterior, vimos como as variáveis potencial de síntese e carga de crescimento, usadas na formação do compósito, interferem na corrente de pico do processo catódico referente ao cobalto. No capítulo 3, estas variáveis foram avaliadas separadamente, enquanto que no presente capítulo, elas serão estudadas com o auxílio de um planejamento fatorial. Este procedimento nos permitirá saber se estas duas variáveis interagem ou se podemos continuar ignorando a interação entre elas e analisá-las de maneira independente, segundo havíamos feito.

A Tabela 4.2 mostra as variáveis (ou fatores) que foram estudadas neste planejamento alfa. Cada variável foi investigada em dois níveis, um inferior (-) e outro superior (+), sendo esta uma maneira comum de identificar os níveis nos planejamentos 2^2 . Em geral, costuma-se escolher como nível inferior o menor valor investigado da variável, e no nível superior o maior valor. No entanto, essa escolha é arbitrária e em nada compromete a interpretação dos resultados.

Tabela 4.2: Variáveis estudadas no planejamento alfa e seus níveis.

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Carga de crescimento – Q (mC/cm^2)	150	400
Potencial de Síntese – Es (mV)	750	900

Os valores de carga e potencial de síntese que foram investigados através do planejamento, correspondem àqueles valores mais estudados no decorrer do trabalho. Os potenciais de síntese de 750 e 900 mV foram adotados desde o começo em decorrência de serem os valores mais comumente usados na

literatura para crescer o polipirrol. Para a carga de crescimento, por exemplo, foi verificado que ocorre uma distorção nos voltamogramas cíclicos para valores acima de 400 mC/cm^2 . Por isso mantivemos este valor que já havia sido bastante explorado, e um valor mais baixo, também estudado quando as variáveis foram analisadas separadamente.

A seguir, é apresentada a Tabela 4.3 com os resultados do planejamento fatorial alfa efetuado, onde Q e Es são as variáveis carga de crescimento e potencial de síntese, respectivamente, X1 e X2 são as variáveis codificadas e Y é a resposta média (em módulo) do valor da corrente de pico do processo catódico do cobalto (I_{pc}/Co). Quando discutirmos a otimização explicaremos melhor o que são as variáveis codificadas. No momento é interessante perceber que elas estão associadas ao nível inferior (-1) ou superior (+1) de cada variável naquele dado ensaio, com X1 sendo referente à Q, enquanto X2 está relacionada ao Es.

Tabela 4.3: Valores de Y obtidos para cada ensaio do planejamento alfa.

ENSAIO	Q / mC/cm^2	Es / mV	X1	X2	Y / mA/cm^2
1	150	750	-1	-1	1,91
2	400	750	+1	-1	4,35
3	150	900	-1	+1	1,32
4	400	900	+1	+1	2,15

Para começarmos a discutir sobre o planejamento, vamos primeiramente responder a pergunta “será que as variáveis investigadas interagem?” Uma análise dos resultados da Tabela 4.3 já nos levaria a uma resposta, mas façamos diferente, vamos analisar através de um gráfico representado na Figura 4.1.

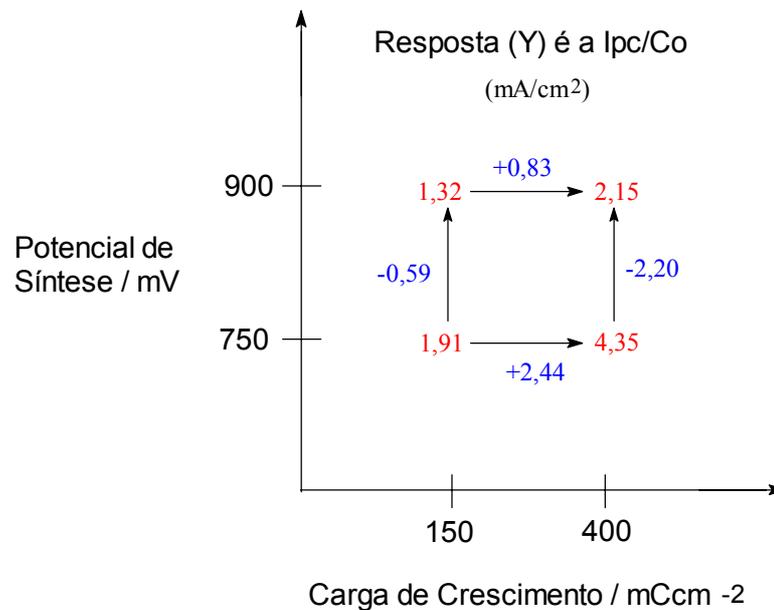


FIGURA 4.1: Diagrama para facilitar a interpretação dos resultados do planejamento fatorial alfa.

A partir da Figura 4.1, podemos observar que quando sintetizamos o compósito a um potencial de síntese de 750 mV, por exemplo, e variamos a carga de crescimento de 150 para 400 mC/cm^2 , a resposta I_{pc}/Co aumenta de 1,91 para 4,35 mA/cm^2 em média. Portanto, um aumento de 2,44 mA/cm^2 . Se a síntese é realizada a um potencial de 900 mV, o aumento na corrente quando a carga passa de 150 a 400 mC/cm^2 , é de apenas 0,83 mA/cm^2 . Se não houvesse um efeito de interação entre as variáveis, o efeito de uma variável não dependeria do nível em que a outra foi medida, ou seja, o aumento na resposta Y ao passar a variável carga de crescimento de 150 para 400 mC/cm^2 , deveria ser o mesmo tanto no nível inferior quanto no nível superior da outra variável. Entretanto, como acabamos de mostrar isso não ocorre, de modo que o efeito que tem a carga de crescimento na resposta é dependente da variável potencial de síntese. Logo, as variáveis interagem e assim sendo, não devem ser analisadas separadamente.

A análise feita no parágrafo anterior, para verificar o efeito de interação, também poderia ter começado com o efeito do potencial de síntese e como o nível da carga influenciaria na resposta. Se assim fizermos, veremos que para o nível inferior da carga, quando o potencial passa de 750 para 900 mV a resposta diminui de 0,59 mA/cm². Já para o nível superior da carga, essa diminuição é de 2,20 mA/cm². Dessa maneira chegamos a mesma conclusão anterior de que as variáveis interagem. Mais uma vez ressaltando, se elas não interagissem a diminuição ao passar de 750 para 900 mV deveria ser igual, independente do nível da carga estudado.

Essa informação, sobre a interação, pode ainda ser extraída diretamente a partir da construção de um gráfico como o que está apresentado na Figura 4.1. Nos vértices do quadrado estão as respostas (em vermelho), enquanto que os valores em azul, nos lados do quadrado, representam o efeito de cada variável quando esta varia de um nível para o outro, neste caso passando do inferior para o superior (lembrar que se feito no sentido contrário a interpretação continuaria a mesma). Se não houver interação entre as variáveis, lados paralelos do quadrado deveriam ter o mesmo valor. No nosso planejamento os lados paralelos apresentaram valores diferentes, 0,59 / 2,20 e 2,44 / 0,83, apontando uma interação entre as variáveis. Nos próximos parágrafos veremos como calcular os efeitos, seja de interação ou de cada fator.

O efeito principal de um determinado fator Z é, por definição, a média dos efeitos deste fator nos dois níveis do outro fator W. Portanto, o efeito principal da carga é a média dos efeitos deste fator nos dois níveis do potencial de síntese. Analogamente, calcula-se o efeito principal do potencial de síntese. Uma definição alternativa é a de que o efeito principal de um fator é a diferença entre a resposta média no nível superior e a resposta média no nível inferior desse fator:

$$\text{Efeito} = Y_+ - Y_- \quad (\text{eq. 4.1}),$$

onde Y é a resposta média.

A expressão 4.1 é válida para qualquer efeito principal num planejamento fatorial de dois níveis.

Calculando os efeitos principais temos:

Efeito principal da carga de crescimento (Q):

$$Q = Y_+ - Y_- = (1/2) (4,35 + 2,15) - (1/2) (1,91 + 1,32) = 3,25 - 1,62 =$$

$$Q = 1,63$$

Efeito principal do potencial de síntese (Es):

$$Es = Y_+ - Y_- = -1,40$$

O efeito da carga de crescimento ser de 1,63, mostra-nos que a resposta sobe em média 1,63 mA/cm² quando a carga passa de seu nível inferior (150 mC/cm²) para seu nível superior (400 mC/cm²). Note que o efeito do potencial de síntese é negativo, e isso quer nos dizer que a resposta cai em média 1,40 mA/cm² quando o potencial passa de seu nível inferior (750 mV) para seu nível superior (900 mV). Neste momento, não vamos dar uma explicação física para justificar esses efeitos. Mais adiante, já com os resultados da otimização do planejamento, discutiremos os aspectos físicos relacionados aos resultados encontrados.

Conforme foi visto anteriormente, as variáveis carga e potencial de crescimento interagem entre si, de modo que podemos calcular o efeito de interação entre elas. Na ausência de interação, os valores dos efeitos da carga de crescimento deveriam ser iguais para os dois potenciais estudados; como isso não acontece, a diferença entre eles pode ser tomada como uma medida da interação. Por convenção, o efeito de interação é metade dessa diferença.

Efeito de interação (QEs):

$$QEs = (1/2) (0,83 - 2,44) = - 0,81$$

O mesmo valor para o efeito de interação deve ser encontrado se tomarmos metade da diferença entre os efeitos do potencial de síntese nos dois valores de carga estudados: $QEs = (1/2) [-2,20 - (-0,59)] = -0,81$.

Uma primeira maneira de avaliar os efeitos é verificar se eles são estatisticamente significativos, o que significa verificar se os valores de Y usados para calculá-los pertencem a uma distribuição normal, ou seja, se refletem a variabilidade do processo em toda a faixa de estudo. Veremos se os dados obedecem a uma distribuição *t* ou distribuição de *Student*. Para realizarmos o teste *t* precisamos calcular primeiramente o erro experimental.

Antes de calcular o erro experimental façamos algumas considerações e suposições. Conforme comentado no início do capítulo, os planejamentos fatoriais estudados surgiram de experimentos que haviam sido efetuados no decorrer do trabalho, sem um propósito inicial de analisá-los através da quimiometria. Como resultado disso, não fizemos a realização de réplicas dos ensaios que reflitam uma repetição autêntica, a exceção do segundo ensaio quando o E_s foi de 750 mV e a Q igual a 400 mC/cm². Com base na consideração acima faremos a seguinte suposição: a variância dos ensaios que não têm réplica é esperada ser muito próxima à variância obtida para o segundo ensaio, ou seja, a variância para todos os ensaios será considerada a mesma e assim sendo, os valores de Y corresponderão ao valor médio das respostas em duplicata.

A variância (s^2) do ensaio número 2, cujas respostas foram 4,44 e 4,25 mA/cm², é de 0.018. Dada a nossa suposição, 0.018 também corresponde a variância para os demais ensaios, que consideramos terem sido realizados em duplicata como o segundo. Portanto, se cada ensaio fosse realizado em duplicata, isso nos forneceria uma estimativa da variância com apenas um grau de liberdade, conseqüentemente, uma estimativa conjunta com 4 graus de liberdade (um grau por ensaio). A variância conjunta pode ser estimada através da equação 4.2:

$$s^2 = (v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + \dots + v_m s_m^2) / (v_1 + v_2 + \dots + v_m) \quad (\text{eq. 4.2})$$

onde, $v_i = n_i - 1$ é o grau de liberdade de s_i^2 (n_i sendo o número de réplicas) e s_i^2 é a variância de cada ensaio dentro desse conjunto.

Para o nosso caso, a variância total (s^2) é dada por:

$$s^2 = (1 \times 0,018 + 1 \times 0,018 + 1 \times 0,018 + 1 \times 0,018) / 1 + 1 + 1 + 1 = 0,018$$

$$s = 0,13$$

portanto, o desvio padrão (s), ou também chamado erro experimental, é de 0,13 (lembrando que o desvio padrão é obtido a partir da raiz quadrada da variância).

Para estimar o desvio padrão do efeito, adotamos o procedimento descrito no livro de Barros Neto e colaboradores, onde os autores consideram que a variância dos efeitos são iguais. Assim sendo, tal desvio padrão é obtido a partir da raiz quadrada da variância total dividida pelo número de repetições usadas para o cálculo do valor médio de Y (lembrando que supomos cada valor de Y como sendo a média de duas observações).

$$s(\text{efeito}) = (0,018/2)^{1/2} = 0,09$$

Agora que calculamos o erro experimental, vamos empregar o teste t de *Student* para decidir se os efeitos encontrados são significativamente diferentes de zero. Usaremos 90% como nível de confiança, intervalo coerente com as suposições feitas devido à falta de réplicas, além de ser um nível comumente adotado. Com 90% de confiança o valor de t correspondente a 4 graus de liberdade é 2,132, de modo que só são estatisticamente significativos os efeitos cujo valor absoluto seja maior que $(2,132 \times 0,09) = \mathbf{0,19}$. Na Tabela 4.4 estão os efeitos anteriormente calculados já com o erro experimental, podendo-

se observar que todos os efeitos estão acima de 0,19 e portanto, todos eles apresentam significância estatística.

Tabela 4.4: Resumo dos efeitos calculados para o planejamento alfa com o erro experimental associado.

	estimativa \pm erro experimental
Efeitos principais	
Q	1,63 \pm 0,09
Es	-1,40 \pm 0,09
Efeito de interação	
QEs	-0,81 \pm 0,09

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

4.2.2 – Planejamento Fatorial Beta

No planejamento beta, outras duas variáveis foram avaliadas com o auxílio de um planejamento fatorial. Estas variáveis foram o potencial de síntese e o potencial de inversão, e estão apresentadas na Tabela 4.5 com seus níveis estudados.

Tabela 4.5: Variáveis estudadas no planejamento beta e seus níveis.

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Potencial de Inversão – Ei (mV)	400	600
Potencial de Síntese – Es (mV)	750	900

Por potencial de inversão (Ei), deve-se entender como o limite superior do potencial no voltamograma de análise do filme. Ao contrário das variáveis potencial e carga de crescimento, a variável potencial de inversão não foi investigada para valores diferentes daqueles estudados no planejamento (400 e 600 mV).

Na Tabela 4.6 estão apresentados os resultados do planejamento fatorial beta. Ei e Es são as variáveis estudadas, X1 e X2 são as variáveis codificadas e Y continua sendo a resposta média (em módulo) do valor da corrente de pico do processo catódico do cobalto (I_{pc}/Co).

Tabela 4.6: Valores de Y obtidos para cada ensaio do planejamento beta.

ENSAIO	Ei / mV	Es / mV	X1	X2	Y / mA/cm ²
1	400	750	-1	-1	4,35
2	600	750	+1	-1	4,34
3	400	900	-1	+1	2,15
4	600	900	+1	+1	3,99

Mais uma vez vamos começar a analisar o planejamento verificando se as variáveis interagem entre si pela observação da Figura 4.2. Neste caso também usamos um gráfico semelhante ao da Figura 4.1, que possibilita uma análise mais imediata.

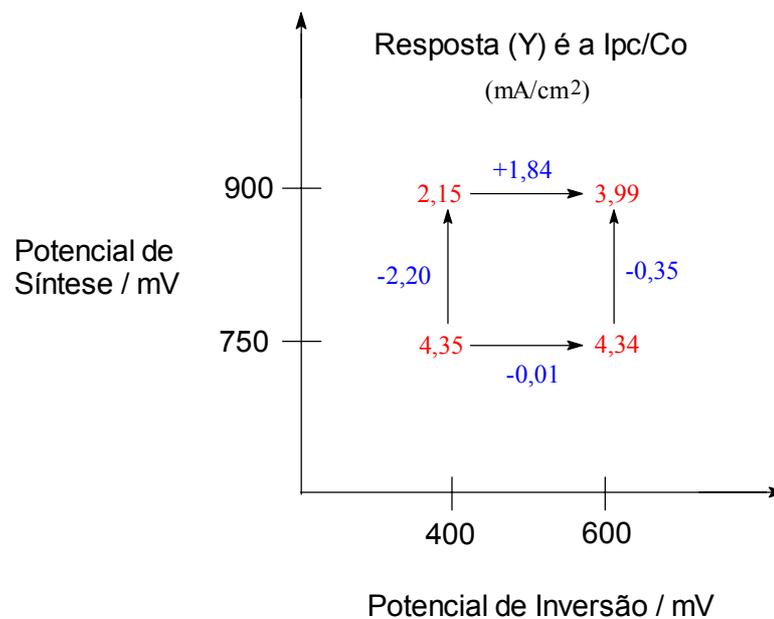


FIGURA 4.2: Diagrama para facilitar a interpretação dos resultados do planejamento fatorial beta.

Analogamente à análise realizada para o planejamento alfa, uma análise da Figura 4.2 nos leva a conclusão de que também neste planejamento as variáveis interagem e, portanto, não devem ser investigadas separadamente. As implicações físicas desses resultados aqui apresentados serão comentadas mais adiante juntamente com a otimização. Calculando os efeitos principais de cada fator e o efeito de interação entre eles, assim como fizemos para o planejamento alfa, chegamos aos valores dados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Efeitos calculados para o planejamento fatorial beta.

Efeito principal do potencial de inversão (Ei)	0,92 ± 0,09
Efeito principal do potencial de síntese (Es)	-1,28 ± 0,09
Efeito de interação (EiEs)	0,93 ± 0,09

Para o cálculo do erro experimental, deve-se considerar as mesmas suposições comentadas no planejamento alfa, uma vez que só temos a réplica de um único ensaio. Do mesmo modo que no planejamento anterior, o teste *t* foi feito com um nível de 90% de confiança e para 4 graus de liberdade, observando-se que todos os efeitos foram estatisticamente significativos.

4.2.3 – Planejamento Fatorial Gama

As variáveis analisadas com o planejamento fatorial gama foram a carga de crescimento e o potencial de inversão, apresentadas na Tabela 4.8 juntamente com os seus níveis estudados. Vale observar que estas variáveis agora analisadas, já foram também estudadas nos outros dois planejamentos ambas com o potencial de síntese.

Tabela 4.8: Variáveis estudadas no planejamento gama e seus níveis.

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Carga de Crescimento – Q (mC/cm²)	150	400
Potencial de Inversão – Ei (mV)	400	600

Na Tabela 4.9 estão apresentados os resultados do planejamento fatorial gama. Assim como nos demais planejamentos, X1 e X2 continuam sendo as variáveis codificadas e Y a resposta média (em módulo) do valor da corrente de pico do processo catódico do cobalto (I_{pc}/Co). Q e E_i são as variáveis carga de crescimento e potencial de inversão, respectivamente.

Tabela 4.9: Valores de Y obtidos para cada ensaio do planejamento gama.

ENSAIO	Q / mC/cm ²	E _i / mV	X1	X2	Y / mA/cm ²
1	150	400	-1	-1	1,32
2	400	400	+1	-1	2,15
3	150	600	-1	+1	1,04
4	400	600	+1	+1	3,99

Num primeiro instante, pode-se verificar a interação entre as variáveis com o auxílio do gráfico da Figura 4.3. Assim como o observado nos outros planejamentos, as variáveis também interagem neste caso e esta interação não foi casual ou aleatória, mas mostrou ser estatisticamente significativa uma vez que o efeito de interação tem um valor absoluto maior que 0,19 (último valor encontrado aplicando o teste t). A seguir na Tabela 4.10, temos os efeitos principais de cada fator e o efeito de interação entre eles.

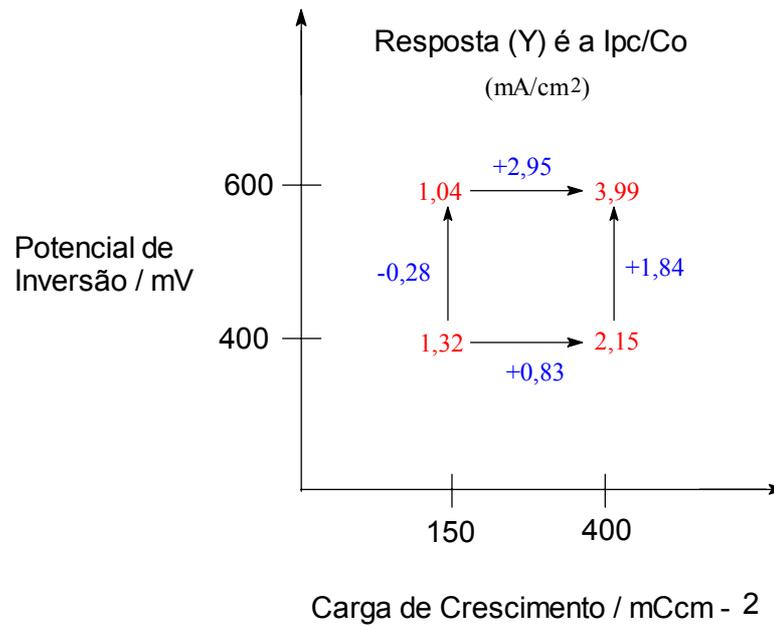


FIGURA 4.3: Diagrama para facilitar a interpretação dos resultados do planejamento fatorial gama.

Tabela 4.10: Efeitos calculados para o planejamento fatorial gama.

Efeito principal carga de crescimento (Q)	1,89 ± 0,09
Efeito principal do potencial de inversão (Ei)	0,78 ± 0,09
Efeito de interação (QEi)	1,06 ± 0,09

O cálculo do erro experimental e o teste t foram conduzidos da mesma maneira como nos demais planejamentos. Porém, neste caso fomos além da suposição anterior de que a variância de um único ensaio pode representar a variância total. Neste planejamento não foram feitas réplicas autênticas dos ensaios, mas ainda assim vamos admitir que a variância dos experimentos seja muito próxima daquele valor encontrado para o ensaio 2 do planejamento alfa. Com mais essa consideração, adotamos portanto, como variância total dos ensaios o valor de 0.018, e mais uma vez os valores de Y serão supostamente a média de duas observações.

4.3 – Otimização dos Planejamentos:

Metodologia de Superfícies de Resposta

Uma vez analisados os planejamentos fatoriais, o nosso interesse se voltou para a criação de um modelo empírico que nos mostrasse a direção de crescimento da resposta investigada. Em outras palavras, qual seria o nível a ser usado de cada variável para alcançar a região próxima ao valor máximo da resposta Y, através da realização de poucos experimentos. Dentre as técnicas de otimização, empregamos uma conhecida como metodologia de superfícies de resposta (MSR), por ser uma técnica baseada no emprego de planejamentos fatoriais.

Ao contrário do planejamento alfa, onde fizemos um estudo de otimização mais completo, nos planejamentos beta e gama chegamos a investigar apenas a etapa de modelagem. Serão utilizados para exemplificar o método de otimização os dados do planejamento alfa, o procedimento para os demais planejamentos é análogo e não será abordado com o mesmo detalhamento do alfa, embora façamos uma discussão dos resultados. Convém ressaltar ainda, que o método apesar de descrito para um fatorial 2^2 , também pode ser estendido para planejamentos que envolvam mais de duas variáveis.

4.3.1 – Otimização do Planejamento Fatorial Alfa

Em geral, quando é iniciado um estudo que visa a otimização de uma dada resposta, o ponto de partida é construir um planejamento fatorial em torno de uma condição experimental habitual. Este ponto em torno do qual é construído o planejamento é o ponto central. No nosso caso, a sequência dos acontecimentos foi um pouco diferente, de maneira que começamos já pelo

planejamento. Vamos então adicionar um ponto central ao nosso planejamento fatorial alfa, com representação na Figura 4.4.

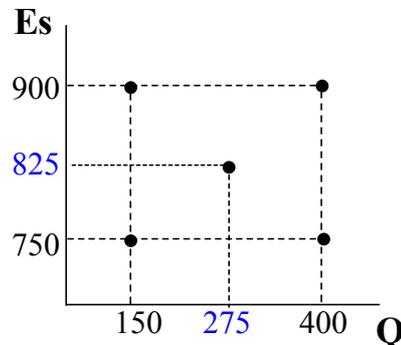


FIGURA 4.4: Planejamento fatorial alfa de dois níveis com ponto central (em azul). Es e Q são as variáveis estudadas dadas em mV e mC/cm^2 , respectivamente.

Pode-se observar que o ponto central é o ponto médio situado entre o nível (-) e (+) de cada variável. Mas qual a importância de acrescentar esse ponto no planejamento? De acordo com o que falamos ainda na introdução do capítulo (item 4.1.2), a primeira etapa da MSR consiste na modelagem, onde se ajustam modelos lineares ou quadráticos. A utilização de um ponto central num planejamento 2^2 permitirá varrer três níveis de cada variável. O fato de existirem três níveis nos possibilitará verificar se há ou não falta de ajuste para um modelo linear. Isso seria impossível com apenas 2 níveis, afinal um número infinito de funções pode descrever dois pontos.

Uma outra pergunta que poderia surgir, ainda relacionada ao ponto central, é por que tomar o ponto médio e não um outro nível qualquer? Se tomássemos um outro nível qualquer, por exemplo, $350 \text{ mC}/\text{cm}^2$ e 700 mV , estaríamos sendo tendenciosos na escolha, e a resposta teria um peso maior da contribuição do nível superior do fator carga e menor do fator potencial. No ponto central, cada variável vai ter a mesma contribuição sem favorecimento do nível de qualquer um dos fatores.

Quando construímos o planejamento em torno do ponto central, não precisamos fazer réplicas de todos os ensaios; o mínimo requerido nesse caso, é uma triplicata do ponto central. Isso é suficiente para obter uma estimativa da variância das observações e validar o modelo.

Por que se deve fazer as repetições em triplicata? Pode-se fazer quantas repetições o pesquisador quiser, três é o número mínimo. Num planejamento 2^2 , quatro são os ensaios realizados e que representam 3 pontos: (+,+), (-,-) e (+,-), o último sendo equivalente a (-,+). A triplicata do ponto central é como uma representação desses três pontos básicos.

Portanto, agora temos uma matriz de planejamento com um total de sete ensaios, apresentada na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Resultados do planejamento alfa com a triplicata do ponto central.

Ensaio	Q	Es	X1	X2	Y
1	150	750	-1	-1	1,91
2	400	750	+1	-1	4,35
3	150	900	-1	+1	1,32
4	400	900	+1	+1	2,15
5	275	825	0	0	2,45
6	275	825	0	0	2,38
7	275	825	0	0	2,36

X1 e X2 representam os valores das variáveis codificadas pelas equações:

$$X1 = (Q - 275) / 125 \quad \text{e} \quad X2 = (Es - 825) / 75$$

Vamos agora partir para a etapa de modelagem, admitindo inicialmente que a superfície de resposta nessa região investigada é uma função linear das variáveis, e que portanto, a resposta pode ser estimada por um polinômio de primeiro grau, dado pela equação 4.3 (ver observação ao final do capítulo).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X1 + \beta_2 X2 \quad (\text{eq. 4.3})$$

O modelo linear foi escolhido nesse estágio inicial porque se acredita, embora não haja certeza, de que se esteja trabalhando numa região ainda afastada do máximo da região de curvatura. À medida que nos aproximamos da região de máximo, o modelo linear deixa de ser válido e o ajuste passa a ser feito com modelos quadráticos.

A superfície representada pelo modelo linear é um plano com inclinação β_1 na direção de X1 e inclinação β_2 na direção X2. Deste modo, estimando os coeficientes β_1 e β_2 é possível seguir a direção de máximo da superfície.

Os valores dos coeficientes β_0 , β_1 e β_2 podem ser obtidos pelo método dos mínimos quadrados. A seguir calculamos os coeficientes.

$$\beta_1 = \frac{1}{4} [(-1 \times 1,91) + (1 \times 4,35) + (-1 \times 1,32) + (1 \times 2,15)] = 0,82$$

O β_1 é a mudança que ocorre na resposta quando X1 muda de uma unidade. Num planejamento fatorial, o efeito principal de um fator é a mudança que ocorre na resposta quando X1 passa de -1 a +1, ou seja, duas unidades.

Portanto, β_1 é a metade do efeito principal associado a este coeficiente, no caso em questão, o efeito principal da carga. O raciocínio é análogo para o coeficiente β_2 .

Aplicando mínimos quadrados para estimar β_2 , analogamente a β_1 , temos:

$$\beta_2 = \frac{1}{4} [(-1 \times 1,91) + (-1 \times 4,35) + (1 \times 1,32) + (1 \times 2,15)] = -0,70$$

β_0 , também estimado por mínimos quadrados, corresponde a média de todas as sete respostas. Logo,

$$\beta_0 = 2,42$$

Podemos usar também uma notação matricial para encontrar os valores dos coeficientes, resolvendo:

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y}$$

onde X e Y representam as matrizes das variáveis codificadas e das respostas, respectivamente, dadas por:

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 \\ 1 & +1 & -1 \\ 1 & -1 & +1 \\ 1 & +1 & +1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{Y} = \begin{bmatrix} 1,91 \\ 4,35 \\ 1,32 \\ 2,15 \\ 2,45 \\ 2,38 \\ 2,36 \end{bmatrix}$$

A matriz \mathbf{b} , onde estão os coeficientes a serem calculados, é dada por:

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \beta_2 \end{bmatrix}$$

Agora, substituindo os coeficientes na equação de Y (eq. 4.3) temos:

$$Y = 2,42 + 0,82X_1 - 0,70X_2 \quad (\text{eq. 4.4})$$

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

$$s^2 = 0,0022$$

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

$$V(b) = (X^T X)^{-1} s^2 = \begin{bmatrix} 0,0003 \\ 0,0006 \\ 0,0006 \end{bmatrix}$$

Os erros experimentais (s) associados aos coeficientes são portanto:

$$s = \pm 0,017 \text{ para } \beta_0$$

$$s = \pm 0,024 \text{ para } \beta_1 \text{ e } \beta_2$$

Uma boa aproximação para validar o modelo linear é considerar que quando o erro experimental está abaixo de 10% do seu valor de β correspondente, o modelo é satisfatório para descrever a superfície naquela região. Como os erros experimentais para β_0 , β_1 e β_2 estão bem abaixo dos 10%, podemos validar o modelo linear e portanto, utilizá-lo para descrever a região.

Conhecida a equação que descreve a superfície de resposta, podemos conhecer também a direção a ser seguida para se chegar a um maior valor de Y. Para se obter uma representação bidimensional da superfície modelada, podemos desenhar suas curvas de nível, que são linhas ao longo da qual a resposta se mantém constante. Para a superfície descrita por um plano, as curvas de nível são segmentos de reta. A Figura 4.5 mostra as curvas de nível do plano descrito pela equação 4.4.

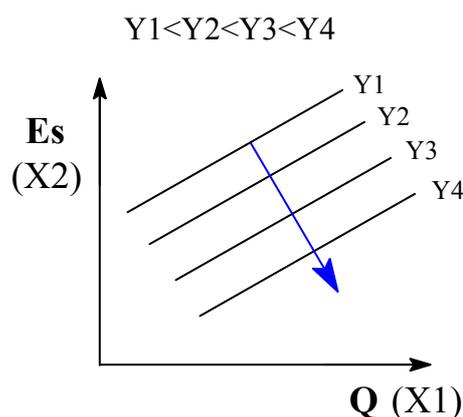


FIGURA 4.5: Representação bidimensional da superfície com suas curvas de nível descritas pela equação 4.4. A seta em azul representa a trajetória perpendicular – caminho de máxima inclinação da superfície.

Y_1 , Y_2 , Y_3 e Y_4 pode ser qualquer valor atribuído a Y na equação 4.4, de modo que para cada Y teremos o valor de X_1 e X_2 correspondentes. Portanto, da Figura 4.5 podemos concluir que para se alcançar um maior Y , devemos deslocar a região experimental para maiores valores de Q e menores valores de Es .

Essa região experimental será alcançada mais rapidamente se o deslocamento se processar ao longo de uma trajetória perpendicular às curvas de nível, representada em azul na Figura 4.5. Isso significa seguir um caminho de máxima inclinação da superfície. Em termos algébricos, essa trajetória pode ser determinada a partir da razão entre β_2 e β_1 .

$$\beta_2/\beta_1 = -0,86$$

A razão de -0,86 indica que para cada unidade de carga percorrida ao longo da superfície, devemos recuar de 0,86 ao longo do eixo do potencial de síntese.

Essa etapa que começamos a descrever consiste na etapa de deslocamento da MSR. Agora que sabemos a direção ascendente de Y , vamos

deslocar a região experimental nessa direção seguindo a razão de -0,86. Assim procedendo, vamos criar um novo planejamento fatorial, apresentado na Tabela 4.12 já com os valores de Y para os novos níveis estudados. Nesse momento, usamos as variáveis codificadas para gerar os novos níveis seguindo a inclinação máxima, e não de modo aleatório.

$$(Q - 275) / 125 = 1 \quad \text{e} \quad (Es - 825) / 75 = -0,86$$

Tabela 4.12: Novos ensaios, com seus respectivos valores de Y, após a otimização.

Novos Ensaios	X1	X2	Q	Es	Y
8	1	-0,86	400	760,5	-----
9	2	-1,72	525	696,0	5,80
10	3	-2,58	650	631,5	7,56
11	4	-3,44	775	567,0	6,37
12	5	-4,30	900	502,5	-----

A escolha dos valores de X1, já que X2 corresponde a $(X1 \times 0,86)$, deve ser feita sem que seja perdido o significado físico e experimental do ensaio, pois X1 e X2 refletem diretamente nos valores de Q e Es. O valor do incremento deve ser escolhido considerando as informações a respeito das condições de contorno do sistema em estudo. Ao menos duas condições devem ser consideradas, sendo elas:

- 1- Não existe crescimento de polímero para valores de potencial menores de 550 mV.
- 2- Para potenciais superiores a 900 mV, damos início a superoxidação do polímero. Esta condição não chega a ser crítica no presente caso, lembrando que Y cresce para valores mais baixos de Es.

Desta forma, percorrer o eixo X1 aumentando-o em uma unidade por ensaio, mostrou ser uma boa escolha mesmo antes de realizar o experimento

e conhecer a variação provocada em Y. Pode-se observar que a variável Es é percorrida em quatro níveis experimentalmente viáveis, sendo perdido o último ensaio pelo não crescimento do filme em um potencial tão baixo como 502 mV. Vamos analisar outras duas situações onde o incremento para X1 é diferente de uma unidade:

a) X1 aumentando de duas unidades por ensaio:

O terceiro ensaio (referindo-se à Tabela 4.12 corresponde ao décimo) já não teria sentido experimental, pois estaríamos na situação da primeira condição de contorno. Só para se ter uma idéia, no último ensaio ($X1 = 9$), o Es seria de 244,5 mV!!!

b) X1 aumentando de 0,5 por ensaio:

Neste caso, não teríamos problemas quanto ao significado físico, e deste modo, poderia ser utilizado. Entretanto, com esta escolha estaríamos abrangendo uma região experimental menor, ou seja, com um menor intervalo entre os potenciais investigados, tendo o último ensaio já no Es de 631,5 mV.

Analisando o novo planejamento apresentado na Tabela 4.12, vemos que se trata de um fatorial 2^2 com ponto central em 650 mC/cm² e 631,5 mV (ensaio 10). Dos 5 ensaios, apenas três foram realizados e o valor experimental obtido para a resposta Y está mostrado na tabela. O oitavo ensaio não foi feito porque era de se esperar uma resposta próxima a 4 mA/cm². Nosso interesse maior era ver o comportamento de Y para valores mais afastados da região experimental inicial. No último ensaio, não fizemos o experimento porque a 502 mV, como já dissemos, não há formação do filme.

Os três novos ensaios realizados foram suficientes para observarmos a região próxima ao máximo da superfície investigada. A resposta Y cresce de 4 (aproximadamente para o oitavo ensaio) a 7,56 mA/cm², e então volta a diminuir no ensaio seguinte (o de número 11). Se pensarmos na superfície do tipo cela, começamos numa região experimental afastada do máximo, ajustamos um modelo linear para encontrar a direção do máximo a ser

seguida, deslocamos os níveis dos novos experimentos para nos aproximarmos do topo, e conseguimos não só explorar o topo da superfície, mas perceber que passamos por ele e estamos “descendo” pela cela.

As etapas de modelagem e deslocamento da MSR podem ser repetidas para o novo planejamento (e neste caso ele deveria estar completo e com triplicatas do ponto central). A nova modelagem já envolveria muito certamente, um ajuste quadrático e não mais linear; enquanto que o próximo deslocamento da região experimental nos mostraria melhor o comportamento de Y em torno do máximo. No entanto, tais procedimentos não levariam a um entendimento maior do sistema em questão e assim, estiveram fora dos nossos objetivos. Objetivos estes que foram alcançados através do conhecimento de como as variáveis devem ser alteradas para produzir uma maior incorporação do metal na matriz polimérica; aumento que foi obtido experimentalmente, além da equação que nos permite estimar o valor de Y para qualquer Q e Es, com boa aproximação.

Voltando a falar da equação 4.4, vejamos se ela nos leva realmente a valores teóricos próximos daqueles obtidos experimentalmente, segundo o comentário feito no parágrafo anterior. Vamos usar os níveis dos três ensaios com Y experimental conhecido. O resultado está apresentado na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Valores de Y experimentais, obtidos após a otimização, comparados aos valores teóricos obtidos a partir da equação 4.4.

Ensaio	Q / mC/cm ²	Es / mV	Y _{exp}	Y _{teo}	Erro Rel. %
9	525	696,0	5,80	5,26	9,3
10	650	631,5	7,56	6,69	11,5
11	775	567,0	6,37	8,11	27,3

Pode-se observar uma boa concordância entre os valores de Y_{exp} e Y_{teo} nos ensaios 9 e 10, afinal o erro relativo está em torno dos 10%. Se tivéssemos o Y_{exp} do oitavo ensaio, veríamos um erro ainda menor. Por que então o ajuste foi tão ruim para o décimo primeiro ensaio? Por que experimentalmente é verificado que a resposta deste ensaio decresce, enquanto que o valor teórico continua a crescer?

De fato, se calcularmos o valor teórico do décimo segundo ensaio, Y será da ordem de $9,5 \text{ mA/cm}^2$, ou seja, continua crescendo. O valor teórico continuar aumentando, ao passo que o experimental apresenta uma queda, não significa uma falha no modelo, mas sim uma limitação. Lembre-se que esses modelos são locais e que não devem prever situações afastadas da região de trabalho. E é justamente isso que começa a ocorrer a partir do décimo primeiro ensaio, onde já estamos muito afastados da carga máxima inicial de 400 mC/cm^2 e do menor potencial de síntese usado de 750 mV .

Na Figura 4.6 a seguir, temos o primeiro ciclo dos voltamogramas cíclicos do compósito após a otimização (em preto), ensaio 10, e nas condições do ensaio 2 do planejamento inicial (em verde).

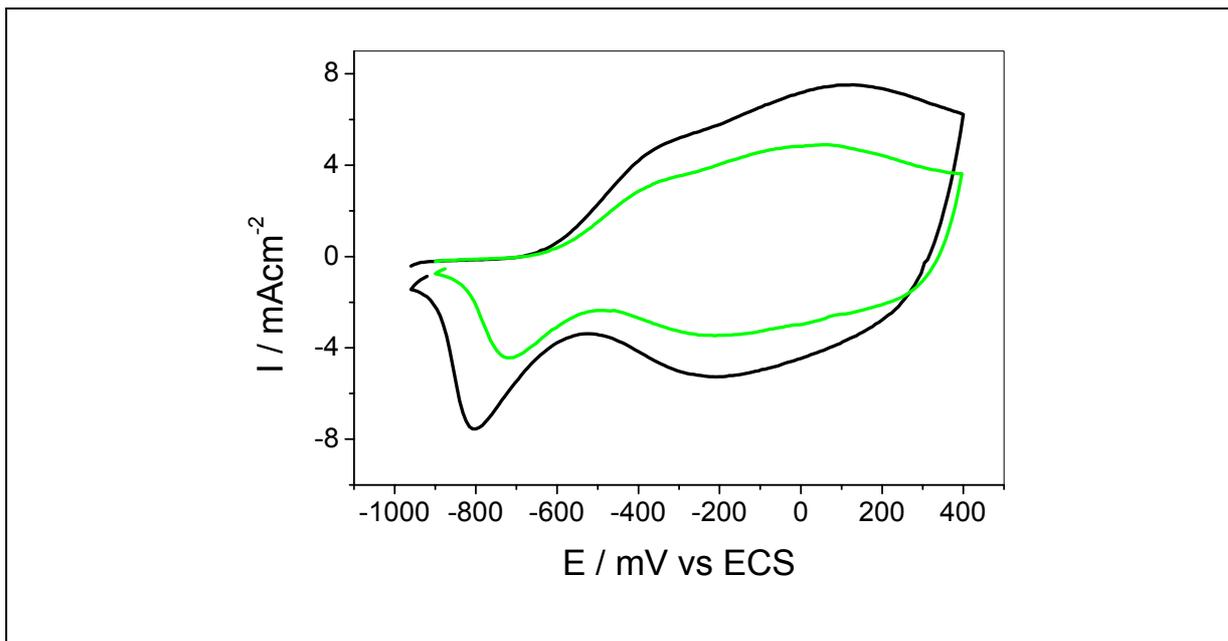


FIGURA 4.6: Primeiro ciclo dos voltamogramas cíclicos do compósito polipirrol / cobalto após a otimização (preto) e nas condições dadas pelo ensaio 2 do planejamento inicial (verde). $v = 100 \text{ mV/s}$.

Todos os processos anódicos e catódicos sofrem um aumento na densidade de corrente, conforme podemos observar nos voltamogramas cíclicos. Então, como garantir que há uma maior incorporação do metal e não apenas um aumento da corrente em decorrência da alta densidade de carga usada no crescimento do filme? Se não houvesse um aumento real na incorporação do metal, então a corrente de pico do processo catódico do cobalto (resposta Y) aumentaria na mesma proporção que a corrente catódica referente ao polímero. No entanto, fica claro pelos voltamogramas da Figura 4.6 que este aumento não é proporcional (ver as razões a seguir) e, portanto, há de fato uma maior incorporação do metal na matriz polimérica, que é obtido pela otimização das condições de formação do compósito.

$$I_{pc,Co} / I_{pc,polipirrol} = 1,29$$

ensaio 2 – condições não otimizadas.

$$I_{pc,Co} / I_{pc,polipirrol} = 1,43$$

ensaio 10 – condições otimizadas.

4.3.2 – Otimização do Planejamento Fatorial Beta

Ao contrário do planejamento alfa, a otimização dos planejamentos beta e gama não foi realizada em todas as etapas. O objetivo foi chegar até a etapa de modelagem e conhecer como as variáveis devem ser alteradas para a obtenção de um maior Y.

Como resultado da modelagem, a equação de primeiro grau encontrada para estimar Y foi:

$$Y = 3,71 + 0,46X_1 - 0,64X_2 \quad (\text{eq. 4.5})$$

Neste planejamento não fizemos a triplicata do ponto central e portanto, não temos como fazer uma análise de variância adequada para validar o modelo. Outra consequência da ausência de triplicatas é o β_0 ser uma média de quatro ensaios apenas.

Para que possamos fazer uma análise de variância, mesmo sem as triplicatas, vamos usar a duplicata do ensaio 1 do planejamento.

$$s^2 = 0,018$$

$$V(b) = (X^t X)^{-1} s^2 = \begin{bmatrix} 0,005 \\ 0,005 \\ 0,005 \end{bmatrix}$$

$$s(b) = \pm 0,07$$

Este erro padrão encontrado deve estar bem acima do valor baseado em triplicatas do ponto central, basta comparar com os valores da otimização alfa. Portanto, vamos validar o modelo usando um valor provavelmente superestimado do erro.

Ainda assim, o erro experimental está abaixo dos 10% dos valores dos coeficientes, o que significa que o modelo linear também pode ser usado

num primeiro estágio para descrever a superfície de resposta naquela região. A representação bidimensional da superfície está mostrada na Figura 4.7.

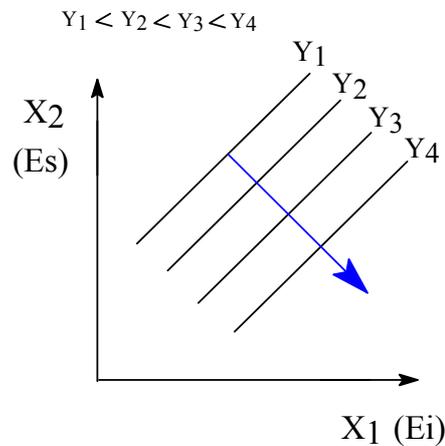


FIGURA 4.7: Representação bidimensional da superfície de resposta do planejamento beta.

De acordo com a Figura 4.7, a resposta Y cresce à medida que o potencial de inversão aumenta, e para potenciais de síntese mais baixos. A razão entre os coeficientes β_2/β_1 é de $-1,40$. Isso significa que a região experimental deve ser deslocada de acordo com:

$$(E_i - 500) / 100 = 1 \quad \text{e} \quad (E_s - 825) / 75 = -1,40$$

Nesta otimização, a variável E_i é mais crítica do que a variável E_s e muito cuidado deve ser tomado com o intervalo entre os valores de X_1 , se partirmos para a realização de novos experimentos. Isto porque já estamos trabalhando num potencial de inversão limite quanto à degradação do filme. O fato de não podermos expandir muito esse limite de potencial, pode ser um indício de que já estamos trabalhando numa região muito próxima ao máximo da superfície.

4.3.3 – Otimização do Planejamento Fatorial Gama

Assim como na otimização do planejamento beta, no planejamento gama a otimização não foi realizada em todas as etapas, e nem foram adicionados os experimentos de triplicata do ponto central.

A equação de primeiro grau, resultante da modelagem, que nos permite estimar o valor de Y para qualquer valor de Q e Ei é dada por:

$$Y = 2,13 + 0,95X_1 + 0,39X_2 \quad (\text{eq. 4.6})$$

Como não temos as triplicatas do ponto central para fazer uma análise de variância correta, nem a réplica de nenhum dos ensaios do planejamento, vamos considerar a validade do modelo supondo que o erro padrão esteja entre o valor encontrado na otimização alfa e aquele superestimado na beta. Se considerássemos o erro da otimização beta apenas, o modelo linear não seria válido pelo baixo valor do coeficiente β_2 .

A representação bidimensional da superfície descrita pela equação acima está mostrada na figura a seguir:

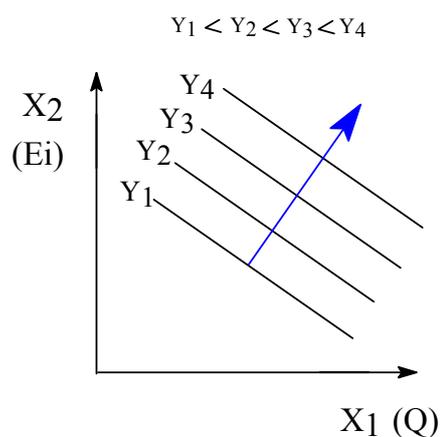


FIGURA 4.8: Representação bidimensional da superfície de resposta do planejamento gama.

Pelas curvas de nível podemos ver que Y aumenta na direção de crescimento tanto da carga quanto do potencial de inversão. A razão entre os coeficientes β_2 / β_1 é de 0,41, de modo que a região experimental mais próxima ao máximo deve ser gerada com base nas variáveis codificadas da seguinte maneira:

$$(Q - 275) / 125 = 1 \quad \text{e} \quad (E_i - 500) / 100 = 0,41$$

Com a otimização deste planejamento encerramos um estudo envolvendo três variáveis, que foram analisadas duas a duas através de um planejamento fatorial e de um método de otimização baseado em fatoriais. Independente do planejamento em que foram estudadas, cada variável nos apontou um único caminho de como devem ser alteradas para que tenhamos um maior valor de Y. A incorporação do metal foi favorecida com potenciais de síntese mais baixos, e valores mais altos da densidade de carga e do potencial de inversão. Ainda não está claro como esta incorporação pode ser favorecida com potenciais de inversão mais altos, quando a degradação do polímero começa a ocorrer. Por outro lado, os mais baixos potenciais de síntese contribuem para um filme que cresce mais lentamente e mais ordenado, o que deve facilitar a entrada e fixação do metal na matriz.

Ao final, podemos perceber que dentre as vantagens da MSR está a otimização de uma resposta desejada com a realização de poucos experimentos, que por serem realizados através de um planejamento consideram a interação entre as variáveis. Além disso, através da modelagem podemos encontrar uma equação que nos permite prever, com boa aproximação, o valor de Y para qualquer valor dos fatores, contanto que não se afaste muito da região investigada. É importante ainda ressaltar que não se deve perder de vista o significado físico, para que não se façam experimentos desnecessários.

Observação sobre a equação 4.3:

A representação geral do polinômio de primeiro grau dado pela equação 4.3 seria:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2$$

Onde aparece o termo cruzado $X_1 X_2$.

Este termo foi ignorado durante a discussão da metodologia e dos resultados pelo fato de ter introduzido um erro maior ao modelo. Isto significa que a comparação entre os valores de Y experimentais com os valores de Y teóricos, resultariam num erro relativo maior do que aqueles encontrados na Tabela 4.13.

Vamos agora, através de um exemplo, comprovar o que foi dito acima. Começaremos calculando o valor de β_{12} .

$$\beta_{12} = \frac{1}{4} [(1 \times 1,91) + (-1 \times 4,35) + (-1 \times 1,32) + (1 \times 2,15)] = -0,40$$

Substituindo os valores de β_0 , β_1 , e β_2 na equação 4.3 (página 93), temos:

$$Y = \mathbf{2,42} + \mathbf{0,82X_1} - \mathbf{0,70X_2} + \beta_{12} X_1 X_2$$

Observe que a parte da equação em negrito corresponde à equação 4.4 da página 94.

Para a condição do ensaio 9, onde é $X_1 = 2$ e $X_2 = -1.72$, o valor de Y é dado por:

$$Y = 5,26 + \beta_{12} X_1 X_2$$

$$Y = 5,26 + (-0,4) (-3.44) = 5,26 + 1,38$$

$$Y = 6,64 \text{ (novo valor teórico com o termo cruzado). Chamar por } Y'_{\text{teo.}}$$

Na tabela abaixo temos o novo valor teórico calculado usando a equação geral do polinômio de primeiro grau, que inclui o termo cruzado, para os ensaios 9 e 10. O novo erro relativo foi calculado e também está mostrado na tabela.

Ensaio	Y_{exp}	Y'_{teo} (com o termo cruzado)	Erro Rel. %
9	5,80	6,64	14,5
10	7,56	9,79	29,5

Os dados acima devem ser comparados com os dados da Tabela 4.13 (pág. 99).

Concluimos, portanto, que um melhor ajuste matemático para a superfície de resposta naquela região, é considerá-la como uma função linear das variáveis, mas sem considerar o termo cruzado entre elas.

CAPÍTULO V

5 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que compósitos estáveis de polipirrol / cobalto podem ser preparados. A quantidade de metal incorporado é dependente das condições de preparação. Por outro lado, a estabilidade eletroquímica do compósito depende de ambas, condições de preparação e intervalo de potenciais utilizados na análise eletroquímica.

A partir do comportamento voltamétrico do compósito, o qual é diferente do polipirrol puro, fica evidenciado uma interação do metal com o polímero. Esta interação tem sido explicada, na literatura, por um mecanismo de complexação do cobalto com o polipirrol. Tal complexação ocorreria segundo a formação de um complexo de transferência de carga entre os íons Co^{2+} e o grupo amina do polímero. No pH das soluções estudadas nesta dissertação, a concentração de prótons não é tão alta e, permitiria aos íons cobalto formar um complexo Co-N estável.

A influência da superfície eletródica foi estudada e verificou-se que perfis voltamétricos distintos eram obtidos dependendo da metodologia como o substrato é limpo. Filmes de polipirrol e do compósito apresentaram um comportamento mais definido quando os substratos foram limpos pela queima em chama redutora.

Um comportamento linear entre a I_{pc}/Co vs Q foi observado, quando a variável carga foi estudada separadamente. A linearidade também foi verificada para o processo de oxidação do polipirrol *versus* a carga. Contrariamente à carga de crescimento, quando a variável investigada foi o potencial de síntese, nenhuma relação linear entre o I_{pc}/Co e o E_s foi observada, e a maior corrente de pico de deposição do cobalto foi encontrada para o compósito sintetizado a 750 mV.

O aumento da concentração de cobalto (II) na solução de síntese não levou a uma maior incorporação do metal no polímero, como seria de se esperar. Já o potencial de inversão mostrou ter uma forte influência na estabilidade do compósito com a ciclagem. No maior potencial de inversão estudado, 600 mV, há um rápido decréscimo da corrente de pico catódica do cobalto com os ciclos, o mesmo não sendo observado para os casos onde o potencial de inversão estudado foi de 400mV. Para os compósitos reduzidos antes da análise por voltametria cíclica, observou-se pela primeira vez uma forte mudança no comportamento redox do polipirrol.

A metodologia de superfícies de resposta foi bastante útil para apontar como as variáveis devem ser alteradas para otimizar a resposta analisada. Para as variáveis carga e potencial de crescimento estudadas, verificou-se que a resposta, corrente de pico da deposição do cobalto, aumenta com a carga de crescimento e para potenciais mais baixos de síntese.

CAPÍTULO VI

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRANTES, L. M. & CORREIA, J. P. “Photoelectrochemical studies of polymer films: poly(3-methylthiophene) and poly(3-methylthiophene) / Cu systems”. *Electrochimica Acta*, **41**: 1747, 1996.

ABRANTES, L. M. & CORREIA, J. P. “Poly(3-methylthiophene) incorporating electrolessly deposited Ni-P particles”. *Surface and Coatings Technology*, **107**: 142, 1998.

ABRANTES, L. M. & CORREIA, J. P. “Polypyrrole incorporating electroless nickel”. *Electrochimica Acta*, **45**: 4179, 2000.

ANDRIEUX, C. P.; AUDEBERT, P. & SAVEANT, J. M. “Studies of modified electrodes starting from pyrrole monomers derivated by anthraquinone, phenothiazine or anthracene moieties on the nitrogen or in the 3-position, synthesis, cyclic voltammetry and a study of charge-transfer reactions”. *Synthetic Metals*, **35**: 155, 1990.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. & BRUNS, R. E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Editora da Unicamp, 1995.

BECERIK, I. & KADIRGAN, F. “Electrocatalytic properties of platinum particles incorporated with polypyrrole films in D-glucose oxidation in phosphate media”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **436**: 189, 1989.

BECERIK, I.; SUZER, S. & KADIRGAN, F. “Platinum-palladium loaded polypyrrole film electrodes for the electrooxidation of D-glucose in neutral media”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **476**: 171, 1999.

BELLO, M. E. & PEREIRA, E. C. “Preparation and electrochemical characterization of poly(pyrrole) films modified by cobalt particles”. Aceito para publicação no *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2001.

BIDAN, G. & GUGLIELMI, M. “Electrochemical characterization of some N-(hydroxyalkyl) and N-(tosylalkyl)pyrroles: electrochemical behaviour of the corresponding polymers”. *Synthetic Metals*, **15**: 45 (1986).

BOSE, C. S. C. & RAJESHWAR, K. “Efficient electrocatalyst assemblies for proton and oxygen reduction: the electrosynthesis and characterization of polypyrrole films containing nanodispersed platinum particles”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **333**: 235, 1992.

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

BULL, R. A. & BARD, A. J. *Journal of the Electrochemical Society*, **130**: 2126, 1983.

CARDOZO, M. L. *Preparação e caracterização de nanofios de Co / Cu em poros de Al anodizado*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Física – UFSCar, 2002. Tese de doutorado em andamento.

CHAINET, E. & BILLON, M. “In situ STM study of the counterion effect on the doping stages of polypyrrole films”. *Synthetic Metals*, **99**: 21, 1999.

CHALLA, G. *Polymer Chemistry: an Introduction*. Ellis Horwood, 1993, p. 13.

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

CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GRAU, S. C. & MACDIARMID, A. G. *Physical Review Letters*, **39**: 1098, 1977.

CHOU, S. H.; RAU, J. R. & CHEN, S. C. “Resistance of Ag(I) implanted polypyrrole-based anion *ise* to cation interference”. *Electrochimica Acta*, **42**: 2313, 1997.

CHRISTENSEN, P. A. & HAMNETT, A. *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*. Blackie Academic & Professional, 1994, cap. 03.

CIOFFI, N.; TORSI, L.; LOSITO, I.; DI FRANCO, C.; DE BARI, I.; CHIAVARONE, L.; SCAMARCIO, G.; TSAKOVA, V.; SABBATINI, L. &

ZAMBONIN, P. G. “Electrosynthesis and analytical characterization of polypyrrole thin films modified with copper nanoparticles”. *Journal of Materials Chemistry*, **11**: 1434, 2001.

CORREA, A. A. *Investigação do Efeito das Variáveis de Síntese nas Propriedades Eletroquímica e Magnética do Poli-3-metiltofeno*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1999. Dissertação de mestrado.

CORREA, A. A. *Caracterização do ferromagnetismo em Poli-3-metiltofeno*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2002. Tese de doutorado em andamento.

DHAWAN, S. D. & TRIVEDI, D. C. *Synthetic Metals*, **60**: 67, 1993.

DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K. & GARDINI, G. P. “Electrochemical polymerization of pyrrole”. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635, 1979.

DIAZ, A. F. & LOGAN, J. A. “Electroactive polyaniline films”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **111**: 111, 1980.

DIAZ, A. F.; CASTILLO, J.; KANAZAWA, K. K. & LOGAN, J. A. “Conducting poly-N-alkylpyrrole polymer films”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **133**: 233, 1982.

DOWNARD, A. J. & PLETCHER, D. “The influence of water on the electrodeposition of polypyrrole in acetonitrile”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **206**: 139, 1986.

DYREKLEV, P.; GRANSTROM, M.; INGANAS, O.; GUNARATNE, L. M. W. K.; SENADEERA, G. K. R.; SKAARUP, S. & WEST, K. “The influence of polymerization rate on conductivity and crystallinity of electropolymerized polypyrrole”. *Polymer*, **37**: 2609, 1996.

ESTEBAN, P. O.; LEGER, J.-M.; LAMY, C. & GENIES, E. “Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum dispersed in polyaniline conducting polymers”. *Journal of Applied Electrochemistry*, **19**: 462, 1989.

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

FELICIANO, L. E. T. *Estudo da eletrodeposição e caracterização das propriedades magnéticas de ligas de Cr com metais ferromagnéticos*. São Carlos,

Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2002. Tese de doutorado em andamento.

GHOLAMIAN, M. & CONTRACTOR, A. Q. “Oxidation of formic acid at platinum microparticles dispersed in a polyaniline matrix”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **289**: 69, 1990.

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

GROSSI, P. *Estudo da deposição de ligas de Co / Cu ricas em Cu*. Trabalho de Iniciação Científica em andamento, 2002.

HABLE, C. T. & WRIGHTON, M. S. “Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol: a comparison of platinum-tin and platinum-ruthenium catalyst particles in a conducting polyaniline matrix”. *Langmuir*, **9**: 3284, 1993.

HALLS, J. J. M.; WALSH, C. A.; GREENHAM, N. C.; MARSEGLIA, E. A.; FRIEND, R. H.; MORATTI, S. C. & HOLMES, A. B. *Nature*, **376**: 498, 1995.

HO, K. C.; RUKAVINA, T. G. & GREENBERG, C. B. *Journal of the Electrochemical Society*, **141**: 2061, 1994.

HOLDCROFT, S. & FUNT, B. L. “Preparation and electrocatalytic properties of conducting films of polypyrrole containing platinum microparticulates”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **240**: 89, 1988.

HWANG, L. S.; KO, J. M.; RHEE, H. W. & KIM, C. Y. “A polymer humidity sensor”. *Synthetic Metals*, **55-57**: 3671, 1993.

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

JOVIC, V. D.; TRISOVIC, T.; JOVIC, B. M. & VOJNOVIC, M. “The morphology of different metals electrodeposited onto polyaniline films”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **408**: 149, 1996.

KAYNAK, A. “Effect of synthesis parameters on the surface morphology of conducting polypyrrole films”. *Materials Research Bulletin*, **32**: 271, 1997.

KO, J. M.; RHEE, W.; PARK, S. M. & KIM, C. Y. *Journal of Electrochemical Society*, **137**: 905, 1990.

LABORDE, H.; LEGER, J.-M. & LAMY, C. “Electrocatalytic oxidation of methanol and C1 molecules on highly dispersed electrodes. Part 1: Platinum in polyaniline”. *Journal of Applied Electrochemistry*, **24**: 219, 1994.

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

LI, H. S.; JOSOWICZ, M.; BAER, D. R.; ENGELHARD, M. H. & JANATA, J. “Preparation and characterization of polyaniline-palladium composite films”. *Journal of the Electrochemical Society*, **142**: 798, 1995.

LITTLE, W. A. *Physical. Review*, **134**: A1416, 1964.

LIU, Y. C. & HWANG, B. J. “Interaction of copper(I) – polypyrrole complexes prepared by depositing – dissolving copper onto and from polypyrroles”. *Thin Solid Films*, **339**: 233, 1999.

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

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

MACDIARMID, A. G. & HUANG, F. “Role of ionic species in determining characteristics of polymer LEDs”. *Synthetic Metals*, **102** : 1026, 1999.

MADDISON, D. S. & UNSWORTH, J. *Synthetic Metals*, **30**: 47, 1989.

MALINAUSKAS, A. “Electrocatalysis at conducting polymers”. *Synthetic Metals*, **107**: 75, 1999.

MARAWI, I.; KHASKELIS, A.; GALAL, A.; RUBINSON, J. F.; POPAT, R. P.; BOERIO, F. J. & MARK JR., H. B. “Metal ion incorporation in the conducting polymer electrode matrix using an active metal substrate”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **434**: 61, 1997.

MATSUSHIMA, J. T. *Estudo da eletrodeposição de Co e ligas Co / Cu ricas em Co*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2002. Tese de doutorado em andamento.

NAKAZAWA, Y.; EBINE, T.; KUSUNOKI, M.; NISHIZAWA, H.; HANNA, J. & KOKADO. “Preparation of high quality polypyrrole films”. *Japanese Journal of Applied Physics*, **27**: 1304, 1988.

NICHOLS, R. J.; SCHROER, D. & MEYER, H. “An in situ scanning probe microscopy study of copper electrodeposition on conductive polypyrrole”. *Electrochimica Acta*, **40**: 1479, 1995.

OKABAYASHI, K.; KEDA, O. & TAMURA, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 684, 1983.

OSAKA, T.; MOMMA, T.; NISHIMURA, K.; KAKUDA, I. & ISHII, T. “Application of solid polymer electrolyte to lithium / polypyrrole secondary battery system”. *Journal of the Electrochemical Society*, **141**: 1994, 1994.

OTERO, T. F. & LARRETA, E. “Electrochemical control of the morphology, adherence, appearance and growth of polypyrrole films”. *Synthetic Metals*, **26**: 79, 1988.

OTERO, T. F.; RODRIGUEZ, J.; ANGULO, E. & SANTAMARIA, C. “Kinetics of polypyrrole and polythiophene electrogeneration followed by microgravimetry”. *Synthetic Metals*, **43**: 2831, 1991.

OTERO, T. F. & SANTAMARIA, C. “Kinetics of the polypyrrole electrogeneration from aqueous solution. An ex situ microgravimetric study”. *Electrochimica Acta*, **37**: 297, 1992.

OTERO, T. F.; CANTERO, I. & AZCANO, B. “Optimization of poly-3-methylthiophene to be used in advance polymer batteries”. *International Journal of Hydrogen Energy*, **25**: 221, 2000.

OUYANG, J. & LI, Y. “Effect of electrolyte solvent on the conductivity and structure of as-prepared polypyrrole films”. *Polymer*, **38**: 1971, 1997.

RAU, J. R.; CHEN, S. C. & LIU, P. H. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **307**: 269, 1991.

RAU, J. R.; CHEN, S. C. & SUN, H. W. “Characterization of a polypyrrole microsensor for nitrate and nitrite ions”. *Electrochimica Acta*, **39**: 2773, 1994.

RAU, J. R.; LEE, J. C. & CHEN, S. C. “Study of Au(I) – polypyrrole interaction”. *Synthetic Metals*, **79**: 69, 1996.

RAU, J. R.; CHEN, S. C. & TANG, H. Y. “Characterization of metal-implanted polypyrrole – studies of Au(III), Cu(II) and Pb(II) interactions”. *Synthetic Metals*, **90**: 115, 1997.

SANTIN, B. *Estudos das propriedades eletroquímicas do poli-3-hexiltiofeno*. Trabalho de Iniciação Científica em andamento, 2002.

SATOH, M.; KANETO, K. & YOSHINO, K. “Dependences of electrical and mechanical properties of conducting polypyrrole films on conditions of electrochemical polymerization in an aqueous media”. *Synthetic Metals*, **14**: 289, 1986.

SCHROER, D.; NICHOLS, R. J. & MEYER, H. “Pretreatment of polymer surfaces – the crucial step prior to metal deposition”. *Electrochimica Acta*, **40**: 1487, 1995.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. & LANGFORD, C. H. *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, 1994.

SONG, F. Y. & SHIU, K. K. “Preconcentration and electroanalysis of silver species at polypyrrole film modified glassy carbon electrodes”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **498**: 161, 2001.

STANKE, D.; HALLENSLEBEN, M. L. & TOPPARE, L. “Electrically conductive poly(methyl methacrylate-6-pyrrole)”. *Synthetic Metals*, **55-57**: 1108, 1993.

STEVENS, M. P. *Polymer Chemistry: an Introduction*. Oxford University Press, 1999, p. 5.

STRIKE, D. J.; ROOIJ, N. F.; KOUDELKA-HEP, M.; ULMANN, M. & AUGUSTYNSKI, J. “Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum microparticles in polypyrrole”. *Journal of Applied Electrochemistry*, **22**: 922, 1992.

TORSI, L.; PEZZUTO, M.; SICILIANO, P.; RELLA, R.; SABBATINI, L.; VALLI, L. & ZAMBONIN, P. G. “Conducting polymers doped with metallic inclusions: new material for gas sensors”. *Sensors and Actuators B*, **48**: 362, 1998.

TOURILLON, G. & GARNIER, F. *Journal of Physical Chemistry*, **88**: 5281, 1984.

VORK, F. T. A. & BARENDRECHT, E. “The reduction of dioxygen at polypyrrole-modified electrodes with incorporated Pt particles”. *Electrochimica Acta*, **35**: 135, 1990.

WALATKA, V. V.; LABES, M. M. & PERLSTEIN, J. H. *Physical Review Letters*, **31**: 1139, 1973.

WALTMAN, R. J.; BARGON, J. & DIAZ, A. F. “Electrochemical studies some conducting polythiophene films”. *Journal of Physical Chemistry*, **87**: 1459, 1983.

YAMATO, H.; KOSHIBA, T.; OHWA, M.; WERNET, W. & MATSUMURA, M. “A new method for dispersing palladium microparticles in conducting polymer films and its application to biosensors”. *Synthetic Metals*, **87**: 231, 1997.

YOON, C. O.; SUNG, H. K.; KIM, J. H.; BARSOUKOV, E.; KIM, J. H. & LEE, H. “The effect of low-temperature conditions on the electrochemical polymerization of polypyrrole films with high density, high electrical conductivity and high stability”. *Synthetic Metals*, **99**: 201, 1999.

ZHANG, A. Q.; CUI, C. Q.; LEE, J. Y. & LOH, F. C. “Interaction between polyaniline and silver cations”. *Journal of Electrochemical Society*, **142**: 1097, 1995.

ZOTTI, G.; SCHIAVON, G.; BERLIN, A. & PAGANI, G. “Electrochemical polymerization of 3-alkylthiopyrroles”. *Synthetic Metals*, **28**: 183, 1989.

ZOTTI, G.; SCHIAVON, G.; BERLIN, A. & PAGANI, G. “Anion effects on conductivity of isomorphous polypyrrole. Charge pinning by nucleophilic anions”. *Synthetic Metals*, **40**:309, 1991.

ZOUAOUI, A.; STEPHAN, O.; OURARI, A. & MOUTET, J.-C. “Electrocatalytic hydrogenation of ketones and enones at nickel microparticles dispersed into poly(pyrrole-alkylammonium) films”. *Electrochimica Acta*, **46**: 49, 2000.