

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**SÍNTESE QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DO POLI(5-AMINO 1-NAFTOL)
EM PRESENÇA DE ÁCIDOS DOPANTES E SUA APLICAÇÃO NA
CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS.**

Fernanda Schoenardie Schuck
Engenheira Química

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2004

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**SÍNTESE QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DO POLI(5-AMINO 1-NAFTOL)
EM PRESENÇA DE ÁCIDOS DOPANTES E SUA APLICAÇÃO NA
CONSTRUÇÃO DE DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS.**

Fernanda Schoenardie Schuck
Engenheira Química

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS,
dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais –PPGEM.

Porto Alegre
2004

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Co- orientador:

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Banca Examinadora:

Celso Carlino Maria Fornari Jr. - ULBRA

Denise Maria Lenz - ULBRA

Sandra Mara Oliveira Einlaft - PUCRS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coordenador do PPGEM

Ao meu esposo, Hardi, com muito amor.

Ao meu pai, pelo exemplo e inspiração.

AGRADECIMENTOS

Especiais agradecimentos :

Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira, pela orientação e suporte durante a realização de todo este trabalho.

Ao amigo, colega e co-orientador Dr. Álvaro Meneguzzi, pela incansável orientação e exemplo de coleguismo durante toda convivência no LAPOL.

Ao aluno de iniciação científica Evandro Maders, pela ajuda, apoio e amizade na realização da parte experimental.

A Prof. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte, pelo incomparável exemplo de profissionalismo feminino e amizade.

Às amigas Denise Lenz, Letícia Socal, Fernanda Cunha, Márcia Becker, Adriana Salani e Carla Morel pelas longas horas de biblioteca divididas.

A todos os colegas do LAPOL, LACOR e LAMEF que direta e indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao amigo Roni pela incomparável amizade.

Aos Prof. Dr. Ivo Hümmelgen da UFPR pelo apoio

Aos órgãos de apoio financeiro CAPES e CNPq.

Um agradecimento muito especial a meu pai Ademir, a minha mãe Neuci e aos meus irmãos Adelita e Alan pelo constante apoio e incentivo e, principalmente, por serem a minha família que eu muito amo.

Ao Hardi, meu esposo, pelo amor, pela ajuda e pelo nosso filhinho, Lucas, que está a caminho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XII
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1. OBJETIVOS	1
2. INTRODUÇÃO	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	4
3.2. CONDUÇÃO ELETRÔNICA	5
3.3. POLIANILINA	6
3.3.1. Mecanismo de Polimerização	6
3.3.2. Métodos de Síntese	9
3.3.2.1. Síntese Eletroquímica	10
3.3.2.2. Síntese Química	10
3.3.3. Estrutura Química da PANi.....	11
3.3.4. Caracterização da Pani.....	13
3.3.4.1. Voltametria Cíclica.....	13
3.3.4.2. Espectroscopia no Infravermelho	15
3.3.4.3. Espectroscopia no Ultravioleta	16
3.3.4.4. Morfologia.....	17
3.4. POLI (5-AMINO 1-NAFTOL)	20
3.4.1. 5-amino 1-naftol	21
3.4.2. Mecanismo de Polimerização do 5-amino 1-naftol	22
3.4.2.1. Mecanismo Radical-Radical sem Protonação da Cadeia	22
3.4.2.2. Mecanismo Radical-Radical com Protonação da Cadeia	24
3.4.2.3. Mecanismo Radical-Substrato sem Protonação da Cadeia	25
3.4.2.4. Mecanismo Radical-Substrato com Protonação da Cadeia	28
3.4.3. Síntese Polimérica	30
3.4.3.1. Síntese Eletroquímica	30
3.4.3.2. Síntese Química	32
3.4.4. Estrutura Química do PAN.....	34

3.4.5.	Caracterização do poli (5-amino 1-naftol).....	37
3.4.5.1.	Voltametria Cíclica em Meio Orgânico Ácido	38
3.4.5.2.	Voltametria Cíclica em Meio Aquoso Ácido.....	39
3.4.5.3.	Espectroscopia no Infravermelho	41
3.4.5.4.	Espectroscopia no Ultravioleta	43
3.4.5.5.	Espectroscopia de fotoelétrons X (XPS).....	44
3.4.5.6.	Morfologia.....	46
3.5.	DISPOSITIVOS DE CHAVEAMENTO	47
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	51
4.1.	REAGENTES E SOLUÇÕES	51
4.2.	EQUIPAMENTOS	52
4.2.1.	Espectrofotômetro de Infravermelho	53
4.2.2.	Espectrofotômetro Raman	53
4.2.3.	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	53
4.2.4.	Equipamento Eletroquímico	53
4.2.5.	Analizador Térmico	54
4.2.6.	Resistômetro Diferencial	54
4.2.7.	Sistema para avaliar Propriedade de Chaveamento	54
4.3.	METODOLOGIA.....	54
4.3.1.	Polimerização do 5-Amino 1-Naftol.....	54
4.3.2.	Caracterização	56
4.3.2.1.	Espectroscopia de Infravermelho.....	56
4.3.2.2.	Espectroscopia Raman.....	57
4.3.2.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
4.3.2.4.	Aderência.....	58
4.3.2.5.	Propriedades Eletroquímicas	58
4.3.2.6.	Comportamento Térmico.....	59
4.3.2.7.	Condutividade Elétrica	59
4.3.2.8.	Sistema para avaliar Propriedade de Chaveamento	61
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1.	POLIMERIZAÇÃO DO 5-AMINO 1-NAFTOL.....	64
5.1.1.	Purificação do monômero.....	64
5.1.2.	Síntese do poli (5-amino 1-naftol).....	65
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS OBTIDOS.....	67
5.2.1.	Espectroscopia de Infravermelho	67
5.2.2.	Espectroscopia Raman.....	80
5.2.3.	Comportamento Térmico.....	82
5.2.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	91
5.2.5.	Aderência.....	94
5.2.6.	Propriedades Eletroquímicas	95
5.2.6.1.	Eletroatividade.....	95
5.2.6.2.	Estabilidade à Ciclagem	97
5.2.7.	Condutividade Elétrica	98
5.2.8.	Sistema para avaliar Propriedade de Chaveamento	99
5.2.9.	Eletrocromismo	102
6.	CONCLUSÃO.....	103
7.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	105
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Estruturas químicas de monômeros que originam alguns ICP</i>	5
<i>Figura 2 – Formação de radical cátion pela oxidação da anilina</i>	7
<i>Figura 3 - Formação da p-aminodifenilamina durante a oxidação da anilina</i>	7
<i>Figura 4 - Evolução da presença da p-aminodifenilamina na reação de oxidação da anilina ao longo do tempo</i> ^[29]	8
<i>Figura 5 – Mecanismo proposto para polimerização da anilina</i> ^[29]	9
<i>Figura 6 – Estrutura química da PANi</i> ^[38]	11
<i>Figura 7 – Estrutura química da PANi 100% reduzida</i> ^[33, 38]	11
<i>Figura 8 - Estrutura química da PANi 100% oxidada</i> ^[33, 38]	12
<i>Figura 9 – Diagrama de fases da PANi. Setas preenchidas representam as transições entre os estados condutor e isolante</i> ^[39]	12
<i>Figura 10 – Voltamograma cíclico a 50 mV/s da PANi sintetizada quimicamente e eletroquimicamente, respectivamente, em meio HCl 1M aquoso</i> ^[47]	14
<i>Figura 11 - Voltamograma da PANi sintetizada quimicamente em HCl 1M</i> ^[40]	14
<i>Figura 12 – Espectro de infravermelho de PANi sintetizada quimicamente</i> ^[17]	15
<i>Figura 13 – Espectro de ultravioleta de solução de EB em ácido acético 80%, preparada em presença de ar (1-y = 0,6)</i> ^[43]	16
<i>Figura 14 – Micrografia eletrônica de varredura de filme de hidrofborato de esmeraldina sintetizada eletroquimicamente</i> ^[47]	18
<i>Figura 15 – Micrografia eletrônica de varredura da PANi dopada (EB)</i> ^[48]	18
<i>Figura 16 – Micrografia eletrônica de varredura da PANi sintetizada em HCl na ausência de agentes dopantes</i> ^[48]	19
<i>Figura 17 – Micrografia eletrônica de varredura da PANi sintetizada em HCl na presença do agente dopante ANT</i> ^[48]	19
<i>Figura 18 – Estrutura química do poli (1-naftol)</i> ^[49]	20
<i>Figura 19 – Estrutura química do poli (2-naftol)</i> ^[50]	20
<i>Figura 20 – Estrutura química do 5-amino 1-naftol</i>	21
<i>Figura 21 – Mecanismo radical-radical sem protonação da cadeia proposto para polimerização do 5-amino 1-naftol</i> ^[57, 58]	23
<i>Figura 22 – Estrutura química proposta para o PAN obtido a partir de polimerização radical-radical, sem protonação da cadeia</i> ^[52]	24
<i>Figura 23 – Estrutura química de têtreamero com presença de nitrogênio protonado</i> ^[57, 58]	25
<i>Figura 24 - Mecanismo radical - substrato sem protonação da cadeia proposto para polimerização o 5-amino 1-naftol</i> ^[57, 58]	26
<i>Figura 25 - Mecanismo radical - substrato sem protonação da cadeia proposto para polimerização da anilina</i> ^[57, 58]	27
<i>Figura 26 - Mecanismo radical-substrato com protonação da cadeia proposto para polimerização do 5-amino 1-naftol</i> ^[52]	29
<i>Figura 27 - Mecanismo proposto para polimerização do 5-amino 1-naftol em meio ácido</i> ^[52]	30
<i>Figura 28 - Estrutura química proposta para polímeros obtidos a partir de 1-aminopireno em meio metanol básico</i> ^[52]	34
<i>Figura 29 - Estrutura química proposta para polímeros obtidos a partir de 1-naftol em meio orgânico ácido</i> ^[52]	35

Figura 30 – Estrutura química propostas para polímeros obtidos a partir do 2,3 diamino naftaleno ^[72]	35
Figura 31 – Estrutura química proposta para polímeros obtidos a partir do 2,3 diamino naftaleno ^[73]	35
Figura 32 – Estruturas químicas propostas para o PAN eletropolimerizado em meio acetonitrila neutro ^[54]	36
Figura 33 - Estrutura química geral proposta para o PAN ^[51]	37
Figura 34 - Estrutura química geral proposta para o PAN completamente oxidado ^[52]	37
Figura 35 - Estrutura química geral proposta para o PAN completamente reduzido ^[52]	37
Figura 36 – Voltamograma obtido para o PAN em meio orgânico ácido HClO ₄ , 0,2M, nBu ₄ ClO ₄ 0,1M, CH ₃ CN, sobre eletrodo de platina ^[52]	38
Figura 37 – Voltamograma obtido para o PAN em meio aquoso ácido H ₂ SO ₄ 1M, sobre eletrodo de carbono vítreo ^[52]	39
Figura 38 – Intensidade de corrente com a velocidade de varredura para o PAN em meio aquoso ácido H ₂ SO ₄ 1M, sobre eletrodo de carbono vítreo ^[52]	40
Figura 39 – Voltamograma obtido para o PAN sobre eletrodo de carbono vítreo em meio HClO ₄ 2M ^[52]	41
Figura 40 – Espectro de IR ex situ por reflexão externa de um filme de PAN obtido a potencial controlado de 0,9V por 10 min em meio aquoso HClO ₄ 2M ^[51]	42
Figura 41 – Espectros durante primeira (a), segunda (b) e sétima (c) varreduras de potencial ^[40]	43
Figura 42 – Espectro XPS do C _{1s} de um filme de PAN obtido por voltametria cíclica sobre aço	44
Figura 43 – Espectro XPS do N _{1s} de um filme de PAN obtido por voltametria cíclica sobre aço carbono em HClO ₄ 1M entre 0,32 e 0,75 V/ECS	45
Figura 44 – Espectro XPS do Cl _{2p} de um filme de PAN obtido por voltametria cíclica sobre aço carbono em HClO ₄ 1M entre 0,32 e 0,75 V/ECS	45
Figura 45 – Micrografia de filme de PAN obtido pela aplicação de +0,75 V/ECS durante 15 min sobre aço carbono em HClO ₄ 1M ^[74]	46
Figura 46 – Micrografia de filme de PAN obtido pela aplicação de +0,75 V/ECS durante 15 min sobre aço carbono em HClO ₄ 1M, com detalhe para o risco provocado ^[74]	47
Figura 47 – Comportamento da corrente em função da tensão sobre um dispositivo diac ^[16]	48
Figura 48 – Corrente versus tensão de um dispositivo TO/PAN/Ag ^[95]	49
Figura 49 – Representação esquemática do mecanismo das quatro pontas utilizadas no sistema de medição de condutividade elétrica	60
Figura 50 – Seqüência da confecção das amostras do tipo planar: (a) vista superior do dispositivo e (b) vista lateral	62
Figura 51 – Sistema de medição do comportamento corrente versus tensão dos dispositivos	63
Figura 52 - Espectro de FTIR do monômero 5-amino 1-naftol purificado em metanol	68
Figura 53 - Espectro de FTIR do PAN sintetizado em HClO ₄ aquoso 1M	68
Figura 54 - Espectro de FTIR do PAN sintetizado em ácido oxálico aquoso 1M	69
Figura 55 - Espectro de FTIR do PAN sintetizado em HClO ₄ 1M / THF	69
Figura 56 - Espectro de FTIR do PAN sintetizado em HClO ₄ 1M / isopropanol	70
Figura 57 - Espectro de FTIR do PAN sintetizado em DNNSA 1M / isopropanol	70
Figura 58 - Espectro de FTIR do PAN sintetizado em DNNSA 1M / isopropanol	71
Figura 59 - Espectro de FTIR do PAN sintetizado em DBSA 1M / isopropanol	71
Figura 60 - Espectro de FTIR do DNNSA	72
Figura 61 - Espectro de FTIR do DNNSA	72
Figura 62 - Espectro de FTIR do DBSA	73
Figura 63 - Espectro Raman das amostras de PAN sintetizadas em presença de diferentes agentes dopantes	81
Figura 64 – Termograma do monômero 5,1 –AN	82
Figura 65 - Termograma do PAN sintetizado em HClO ₄ aquoso 1M	83
Figura 66 - Termograma do PAN sintetizado em ácido oxálico aquoso 1M	84
Figura 67 - Termograma do PAN sintetizado em HClO ₄ / THF 1M	85
Figura 68 - Termograma do PAN sintetizado em HClO ₄ / isopropanol 1M	85
Figura 69 - Termograma do agente dopante DNNSA	86
Figura 70 - Termograma do PAN sintetizado em DNNSA/ isopropanol 1M	87
Figura 71 - Termograma do agente dopante DNNSA	88
Figura 72 - Termograma do PAN sintetizado em DNNSA/ isopropanol 1M	88
Figura 73 - Termograma do agente dopante DBSA	89
Figura 74 - Termograma do PAN sintetizado em DBSA/ isopropanol 1M	90

<i>Figura 75 – Micrografias de PAN sintetizado nos meios HClO₄ aquoso 1M (a), HClO₄/ THF 1M (b), HClO₄/ isopropanol 1M (c).....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 76 – Micrografias de PAN sintetizado em presença dos tensoativo DNNSA(a), DNNSA(b), DBSA(c) em isopropanol.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 77 - Voltametria cíclica entre -200 e +600mV, a diferentes velocidades de varredura, de um filme da PAN sintetizado em meio HClO₄ 1M aquoso, aplicado sobre Pt.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 78 – Resposta da voltametria cíclica de um filme de PAN sintetizado em meio HClO₄ aquoso 1M, a 50 mV.s⁻¹.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 79 - I x V do dispositivo construído com amostra de PAN sintetizado em meio HClO₄ aquoso, com as tensões de interesse indicadas.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 80 - Tensão aplicada pela fonte x Tensão medida no resistor do dispositivo Ag/PAN/Ag conectado em série com um resistor a 1 MΩ.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 81 – Voltamograma cíclico a 100 mV.s⁻¹ de um filme de PAN sintetizado quimicamente em meio aquoso / ácido entre -200 e 600 mV/ECS em HClO₄ 1M.....</i>	<i>102</i>

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Relação entre a descrição da fita utilizada para determinar a aderência de um filme e o respectivo segundo norma ABNT NBR 1103/1990.....</i>	58
<i>Tabela 2 - Rendimento alcançado na síntese química do PAN após 24h de reação com iferentes ácidos e agentes oxidados.....</i>	65
<i>Tabela 3 – Rendimento alcançado em cada síntese química do PAN após 24h de reação.....</i>	66
<i>Tabela 4 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do 5-amino 1-naftol^[78].....</i>	74
<i>Tabela 5 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação dos grupos funcionais presentes no PAN^[78].....</i>	75
<i>Tabela 6 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do PAN sintetizado em HClO₄ 1M aquoso^[78].....</i>	76
<i>Tabela 7 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do PAN sintetizado em ácido oxálico 1M aquoso^[78].....</i>	76
<i>Tabela 8 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do PAN sintetizado em HClO₄ 1M em THF^[78].....</i>	77
<i>Tabela 9 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do PAN sintetizado em HClO₄ 1M em isopropanol^[78].....</i>	77
<i>Tabela 10 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para caracterização dos agentes dopantes DNNSA, DNNSA e DBSA^[78].....</i>	78
<i>Tabela 11 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do PAN sintetizado em DNNSA 1M em isopropanol^[78].....</i>	78
<i>Tabela 12 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do PAN sintetizado em DNNSA 1M em isopropanol^[78].....</i>	79
<i>Tabela 13 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do PAN sintetizado em DBSA 1M em isopropanol^[78].....</i>	80
<i>Tabela 14 – Aderência alcançada para cada filme de PAN.....</i>	94
<i>Tabela 15 – Potenciais anódicos e catódicos medidos em filmes de amostras de PAN depositados sobre eletrodos de Pt a 20mV/s.....</i>	96
<i>Tabela 16 – Relação dos valores de potencial anódico e catódico medidos em filmes de amostras de PAN sintetizado nos meios DNNSA/isopropanol e DNNSA/isopropanol.....</i>	97
<i>Tabela 17 – Percentual de corrente anódica de cada amostra de PAN em relação à inicial após aproximadamente 400 ciclos, medido a 250mV.....</i>	98
<i>Tabela 18 – Condutividade elétrica de amostras de PAN sintetizado quimicamente.....</i>	99

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ρ	resistividade superficial
ANT	ácido naftaleno trissulfônico
CSA	ácido canforsulfônico
CVD	Chemical Vapor Deposition
d	diâmetro da pastilha de PAN
DAN	1,5- diamino naftaleno
DBSA	ácido dodecil benzeno sulfônico
DNNSA	ácido dinonil naftalêno disulfônico
DNNSA	ácido dinonil naftalêno sulfônico
diac	dispositivo comercial de ruptura lateral
DMF	dimetil formamida
Ea	potencial no pico anódico
EB	esmeraldina base
Ec	potencial no pico catódico
ECP	reações de polimerização eletroquímica
ECS	eletrodo de calomelano saturado
GPC	cromatografia de permeação em gel
I	corrente elétrica medida ou imposta à amostra
ICP	intrinsically conducting polymer
ITO	óxido de índio-estanho
OLED	diodo orgânico emissor de luz
K	razão molar entre monômero e agente oxidante
LB	leucoesmeraldina base
LS	leucoesmeraldina sal
MEV	microscopia eletrônica de varredura
NMP	n-metil pirrolidona

PADPA	p-aminodifenilamina
PDAN	poli(1,5diaminonaftaleno)
PSS	ácido poliestirenosulfônico
PVS	ácido polivinilsulfônico
RCTP	processo de aumento da resistência com a temperatura
s	diâmetro da pastilha de PAN
SDS	dodecil sulfato de sódio
TGA	análise termogravimétrica
THF	tetrahidrofurano
V	potencial
w	espessura da pastilha de PAN

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a síntese química do poli (5-amino 1-naftol) (PAN) em presença de diferentes agentes dopantes e meios reacionais. Os polímeros obtidos foram caracterizados pelas técnicas espectroscópicas de infravermelho, Raman, por microscopia eletrônica de varredura, por voltametria cíclica, termogravimetria, medidas de condutividade elétrica e grau de aderência. A estrutura do PAN obtido apresentou-se semelhante aos resultados obtidos para a PANi. Filmes de PAN sintetizados em meio aquoso ácido sobre substratos de platina apresentaram eletroatividade e estabilidade à ciclagem quando. Filmes preparados a partir de PAN sintetizado em presença dos ácidos dopantes dinonil naftalêno disulfônico (DNNDSA), dinonil naftalêno sulfônico (DNNSA) e dodecil benzeno sulfônico (DBSA), apresentaram-se mais homogêneos e mais aderentes que os sintetizados em ausência desses. A aplicação na construção de dispositivos eletrocromáticos e de chaveamento apresentou-se inicialmente viável para todas as amostras testadas.

ABSTRACT

This study shows a research of the chemical synthesis of the poly (5-amino 1-naftol) (PAN) in presence of different doping agents and reaction media. The obtained polymer was characterised by techniques like: Infrared Spectroscopy, URaman, Scanning electron microscopy, cyclic voltammetry and termogravimetry, besides conductivity and adherence measurements. The obtained PAN structure is similar to the PANi structure. Films of PAN obtained over platinun subtract presents electro-activity and cycling stability in aqueous acid medium. Films prepared from PAN synthesised in presence of the doping acids dinonil naftalen disulfonic (DNNDSA), dinonil naftalen sulfonic (DNNSA) and dodecil benzen sulfonic (DBSA), have been more homogeneous and more adherent than the synthesised without them. The application to built electrochromic and electronic devices was demonstrated viable by all samples tested.

1. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é estudar o poli (5-amino 1-naftol) – PAN, sintetizado quimicamente, utilizando agentes dopantes sulfonados com estruturas químicas distintas. Espera-se assim obter filmes a partir de soluções diluídas do PAN que apresentem propriedades mecânicas superiores (homogeneidade, compacidade) aos filmes obtidos em ausência destes compostos sulfonados.

A obtenção de filmes de PAN com as propriedades mecânicas desejadas permitirá avançar o estudo da aplicabilidade destes polímeros na confecção de dispositivos eletrônicos, onde se observa a propriedade de chaveamento que o PAN obtido apresenta.

Como o propósito é analisar as propriedades do material obtido a fim de construir filmes mais qualificados em termos de propriedades mecânicas e assim estudar a aplicabilidade do PAN na construção de dispositivos eletrônicos, o método de reação polimérica através do qual obtém-se o PAN em maior quantidade foi a polimerização via química.

2. INTRODUÇÃO

Os polímeros pertencem a uma categoria de materiais que era considerada como incapaz de conduzir eletricidade. Entretanto, há duas décadas a comunidade científica vem sendo obrigada a reavaliar esta afirmação.

Em 1977, Shirakawa expôs o poliacetileno, então na forma isolante, a vapores de iodo, o que provocou um aumento na condutividade elétrica deste material de 10^{-5} S/cm para 10^2 S/cm^[1,2]. A partir deste momento, surgiu uma nova classe de polímeros, os chamados polímeros intrinsecamente condutores (*ICP- intrinsically conducting polymers*) que apresentam a capacidade de transportar carga elétrica a partir de sua estrutura química, onde encontram-se ligações duplas conjugadas. Estes polímeros apresentam propriedades eletromagnéticas e óticas semelhantes às encontradas nos metais e semicondutores inorgânicos.

A obtenção dos ICP pode dar-se através de polimerização eletroquímica ou química, sendo este último o método utilizado no presente trabalho.

A partir da síntese eletroquímica, obtém-se o polímero na forma de filme sobre um eletrodo. Esta técnica apresenta como vantagem a possibilidade de eletropolimerizar o monômero diretamente sobre o material em que o polímero seria aplicado, minimizando desta forma a etapa de aplicação e purificação dos ICP, reduzindo custos de produção, armazenagem, transporte e riscos de acidentes ambientais, em relação aos revestimentos convencionais.

Através da síntese química, pode-se obter o polímero em quantidades maiores que na síntese eletroquímica. Entretanto, após a obtenção do polímero deve-se purificá-lo, uma vez

que ele pode estar contaminado por presença de monômeros não reagidos, oligômeros e ácidos utilizados na polimerização, entre outros.

O PAN pertence à classe das polinaftilaminas funcionalizadas, cujo monômero que lhe dá origem é um derivado naftalênico, duplamente substituído, que apresenta em cada um de seus anéis aromáticos um grupo funcional $-NH_2$ e um $-OH$.

Através da oxidação química do 5-amino 1-naftol em presença de diferentes ácidos dopantes capazes de funcionalizar o polímero obtido diretamente no meio reacional, tem-se buscado polímeros capazes de formar filmes com melhores propriedades mecânicas que os obtidos sem ácidos orgânicos funcionalizados.

Desafio tem sido buscar filmes que, quando confeccionados a partir de PAN modificado com ácidos funcionalizados, permanecem com a propriedade de chaveamento preservada, imprescindível na construção de dispositivos eletrônicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será descrita a evolução nos estudos que vêm sendo realizados sobre os ICP. Será dada atenção à polianilina (PAni) devido ao fato de, além de ser um ICP há muito estudado, o PAN apresentar semelhanças com esta em relação à síntese polimérica, propriedades e estrutura química.

Serão abordados o monômero 5-amino 1-naftol e os resultados de estudos que já vem sendo feitos sobre o PAN, bem como a sua aplicação na construção de dispositivos eletrônicos.

3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Em 1974, Shirakawa sintetizou o poliacetileno e três anos mais tarde, em 1977^[1,2], ao fazer a dopagem deste material com vapores de iodo, fez com que o polímero passasse a apresentar condutividade elétrica dez milhões de vezes maior. Este foi o momento na história das macromoléculas orgânicas que marcou o início das pesquisas de uma nova classe de polímeros, os ICP^[3]. Esta descoberta valeu a Shirakawa, juntamente com MacDiarmid e Heeger o Prêmio Nobel em Química no ano de 2000.

Estes polímeros apresentam um grande interesse à comunidade científica por se constituírem em materiais orgânicos singulares no que se refere à presença de elétrons π capazes de lhes conferir propriedades elétricas até então observadas unicamente em metais e compostos de grafite. Esta é uma das razões pelas quais estes materiais também podem ser

chamados de “metais sintéticos”^[4]. A condutividade elétrica pode chegar à ordem de 10^2 S/cm^[5].

A potencialidade de aplicação dos ICP é bastante ampla: construção de dispositivos microeletrônicos^[6], baterias orgânicas^[7,8], metalização de polímeros convencionais^[9], proteção de metais contra a corrosão^[10, 11,12,13,14, 15], por exemplo.

A aplicação na construção de dispositivos eletrônicos e eletrônicos orgânicos é uma das que mais vem sendo estudada dada a sua contribuição para a indústria eletro-eletrônica. Também podem ser utilizados na confecção de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), transístores, *lasers* orgânicos, células fotoelétricas, dispositivos de chaveamento, etc ^[7, 16].

3.2. CONDUÇÃO ELÉTRICAS

Os ICP são assim chamados pois apresentam ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia polimérica, ou seja, sistemas π conjugados que, quando submetidos a um campo elétrico externo, conduzem eletricidade. Portanto, estes materiais apresentam estrutura eletrônica de seus átomos e moléculas favoráveis à condução elétrica^[17].

Dentre os ICP mais conhecidos e estudados, temos: polipirrol, politiofeno, poli(p-fenileno) e a polianilina, cujas estruturas químicas dos monômeros que lhes dão origem podem ser observadas na Figura 1 que segue.

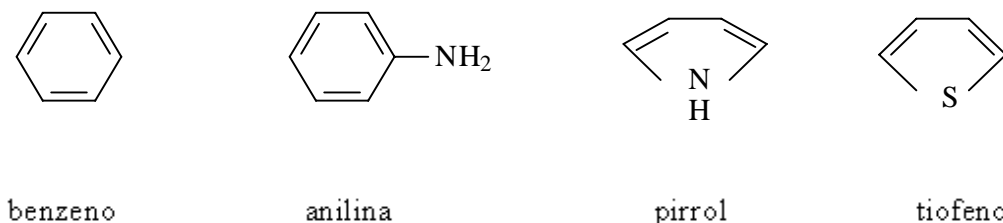


Figura 1– Estruturas químicas de monômeros que originam alguns ICP

3.3. POLIANILINA

A PANi tem recebido uma atenção especial por apresentar-se muito estável ao meio ambiente e à umidade quando na forma condutora elétrica. O monômero que lhe dá origem, anilina, pode ser adquirido com baixo custo e a reação de polimerização que apresenta um alto rendimento. Entretanto, o que se sobressai neste material é a sua estabilidade química^[3, 4, 18, 19] e a reversibilidade entre os estados condutor e isolante elétricos^[20].

A polianilina apresenta um amplo espectro de aplicações tecnológicas, tais como baterias recarregáveis, dispositivos eletrônicos e eletrocromicos, diodos, biosensores, janelas inteligentes, diodos emissores de luz, blindagem e, com relação a sua interação com outros materiais, pode ser aplicada na metalização de polímeros, na proteção contra corrosão de metais e semicondutores e construção de blendas com polímeros convencionais, entre outros^[3, 4, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27].

A condutividade elétrica da PANi aumenta com o nível de dopagem, ocorrendo a formação de polarons e/ou bipolarons capazes de promover sua aplicação como ICP^[28].

3.3.1. Mecanismo de Polimerização

A PANi pode ser sintetizada por via química ou eletroquímica a partir da anilina. Conforme o método empregado, o polímero obtido apresenta natureza e propriedades diferentes.

O mecanismo de polimerização proposto é sugerido a partir de estudos realizados acompanhando-se a síntese eletroquímica, mas assume-se que quimicamente o mecanismo seja similar^[5].

Inicialmente, quando se oxida a anilina, ocorre a formação de um radical-cátion, conforme pode ser visto na Figura 2, o qual é estabilizado por ressonância^[5].

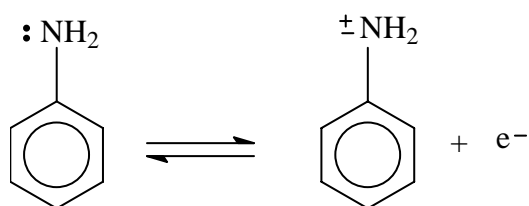


Figura 2 – Formação de radical cátion pela oxidação da anilina

Através de estudos de espectroscopia de infravermelho pode-se identificar a formação de um produto intermediário à oxidação da anilina, a p-aminodifenilamina, PADPA, conforme se pode ver na Figura 3.

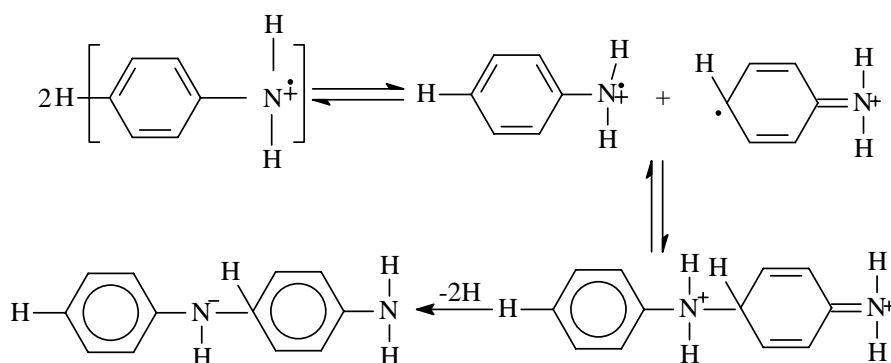


Figura 3 - Formação da p-aminodifenilamina durante a oxidação da anilina

A PADPA dá origem a um dicátion quinona durante a polimerização e, por ser oxidado mais facilmente que a própria anilina, ou seja, por verificar-se que a taxa de reação de formação do dímero a partir da anilina é menor que a de consumo do dímero para a formação do polímero, afirma-se que a oxidação da anilina é a reação determinante e responsável pela eficiência, cinética e rendimento da síntese polimérica^[5].

Na seqüência ocorre formação de tetrâmero e, em seguida, de octâmeros, que ao polimerizarem dão origem a PANi na forma esmeraldina^[5, 29].

Quando se adiciona o agente oxidante persulfato de amônio no meio ácido sulfúrico contendo anilina, a concentração de equilíbrio da PADPA é rapidamente alcançada, permanecendo até conversão de 96% da anilina. A partir deste instante, ela sofre redução

gradual até quase desaparecer. Este fenômeno pode ser representado graficamente como na Figura 4 que segue.

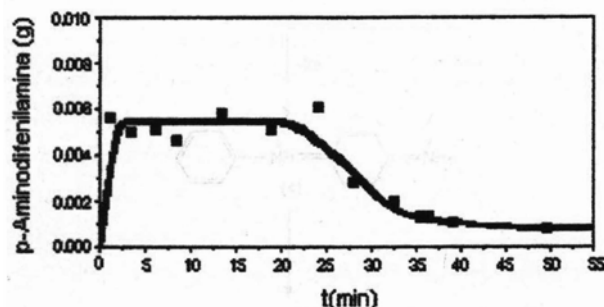


Figura 4 - Evolução da presença da p-aminodifenilamina na reação de oxidação da anilina ao longo do tempo ^[29]

A partir daí, assume-se que a anilina pode incorporar-se ao polímero em formação e que as formas completamente oxidadas da PADPA acoplam-se homogeneamente na forma radical-cátion, formando os tetrâmeros.

Wei *et al*^[29] ao estudarem o mecanismo da síntese da PANi propuseram o que pode ser visto na Figura 5. Assume-se que, a partir da oxidação da anilina, ocorra a formação do dímero (a), sendo esta considerada a etapa determinante da reação. Este é oxidado à forma diimina quinóide (b) pela remoção de dois elétrons, uma vez que seu potencial de oxidação é inferior ao da anilina. Após ser formado o cátion nitrênio (c), duas rotas podem levar à formação da PANi.

A rota 1 concorda com a cinética de polimerização da anilina no que diz respeito à esta ser uma reação de primeira ordem. A rota 2 é preponderante nos últimos estágios da reação polimérica, pois neste momento a concentração de anilina é relativamente pequena.

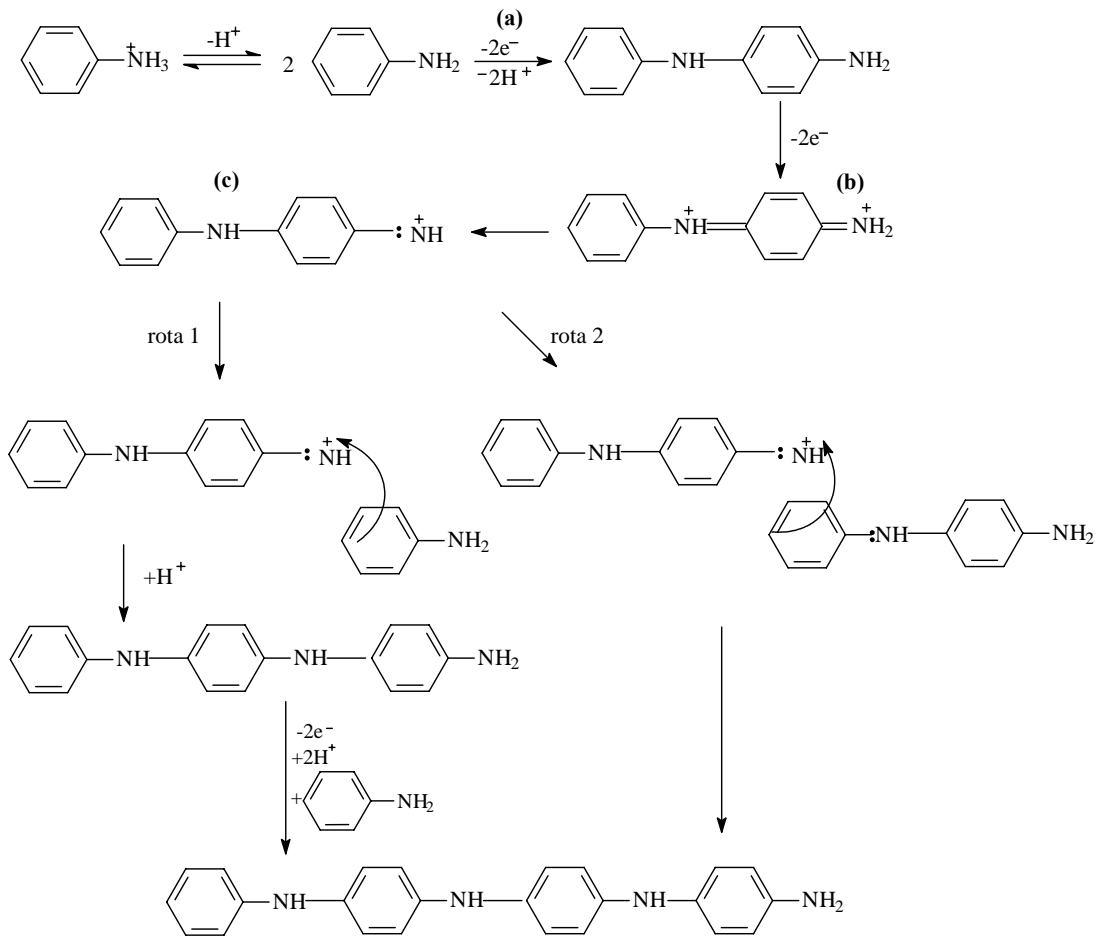


Figura 5 – Mecanismo proposto para polimerização da anilina^[29]

3.3.2. Métodos de Síntese

Dentre os métodos de polimerização da PANi, os que mais tem sido razão de estudos são a partir de síntese química e eletroquímica em meio homogêneo líquido.

Há também outros métodos que têm sido desenvolvidos, um deles é a partir de plasma gasoso^[30], método que apresenta a vantagem de originar um produto que não precisa ser submetido a qualquer etapa de purificação mas que, por exigir energia muito intensa, provoca a degradação do polímero^[5].

Outro método é a partir de uma mistura bifásica^[31, 32], onde na fase apolar está o monômero em tolueno e benzeno e na polar, cloreto férrico e ácido sulfúrico 1M. A formação do polímero se dá na interface destas duas fases.

Também há estudos onde a reação ocorre a partir de uma emulsão^[33] onde a fase dispersa é composta de anilina em solvente orgânico e solução de poliestireno, ou poli(alquil metacrilato), e a fase contínua é uma solução de tensoativo, SDS, em água.

3.3.2.1.Síntese Eletroquímica

As reações de polimerização eletroquímicas da PANi ocorrem em uma célula de três eletrodos a partir da oxidação da anilina em um meio eletrolítico contendo ácido apropriado. A deposição da PANi ocorre sobre um eletrodo, tal como Pt, Fe, Ni, Cu. O ácido presente no eletrólito é importante devido a sua ação dopante.

Pode-se eletrossintetizar a PANi por imposição de uma densidade de corrente, método galvanostático, de um valor constante de potencial, método potencistático, ou por varredura cíclica de potencial entre dois valores determinados. Em sínteses realizadas a potencial constante, foram obtidos polímeros pouco aderentes ao eletrodo^[27, 34, 35, 36].

3.3.2.2.Síntese Química

A síntese química clássica da PANi ocorre em meio aquoso ou orgânico ácido através de uma polimerização oxidativa, ou seja, utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes capazes de remover os elétrons π do monômero. O agente oxidante mais utilizado é o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Entretanto há outros também empregados tais como o MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}_2\text{O}_4^{-2}$, H_2O_2 e o KClO_3 ^[4, 29].

Os ácidos inorgânicos mais utilizados são o HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 e HP_6 . Há emprego também de poliácidos, como o polivinilsulfônico e o poliestirenosulfônico, e de ácidos funcionalizados, tais como o canforsulfônico e o dodecil benzeno sulfônico (DBSA). Dentre estes, o meio em geral adotado é o HCl. A concentração do ácido é variada e é motivo

de muitos estudos. O monômero é utilizado em concentrações que normalmente variam de 0,1 M a 1,0 M^[3].

A relação entre as concentrações de agente oxidante e de monômero é observada a fim de avaliar o resultado da reação polimérica. Quando se emprega um excesso de agente oxidante garante-se que a quantidade de monômero não reagido é baixa. Quando a reação se dá com excesso de monômero em relação ao agente oxidante, há aumento da condutividade da PANi e redução do rendimento^[35]. O excesso de oxidante não deve ser tal a ponto de provocar a superoxidação, com conseqüente degradação do polímero^[37].

3.3.3. Estrutura Química da PANi

Quando a PANi é analisada na sua forma base, isto é, não dopada, apresenta-se por y e $(1-y)$ unidades repetitivas que correspondem, respectivamente, às parcelas reduzida e oxidada. A estrutura representada na Figura 6 ilustra a provável estrutura da PANi.

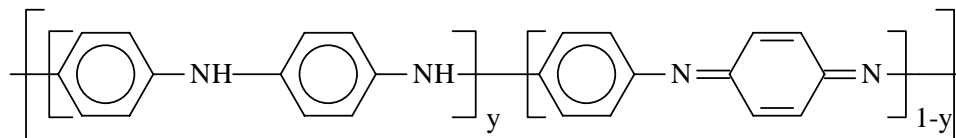


Figura 6 – Estrutura química da PANi^[38]

Quando y for igual a um, temos o polímero completamente reduzido e, quando y for igual a zero, o polímero completamente oxidado. As Figuras 7 e 8 representam, respectivamente, as estruturas da PANi completamente reduzida e completamente oxidada^[38,4].

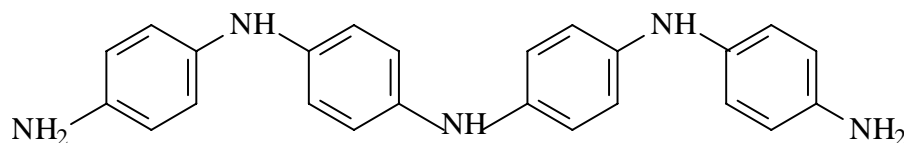


Figura 7 – Estrutura química da PANi 100% reduzida^[33,38]

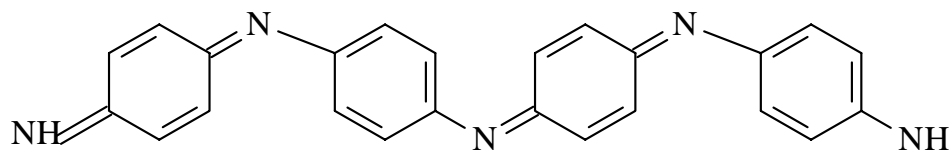


Figura 8 - Estrutura química da PANi 100% oxidada [33, 38]

A PANi pode apresentar-se sob a forma de cinco fases distintas: equilíbrio ácido-base ou protonação-desprotonação, equilíbrio redox ou através da combinação de ambos. O equilíbrio ácido-base deve-se à transferência de prótons, enquanto que o equilíbrio redox, à transferência de elétrons. A Figura 9 representa um esquema dos equilíbrios verificados na estrutura da PANi^[39].

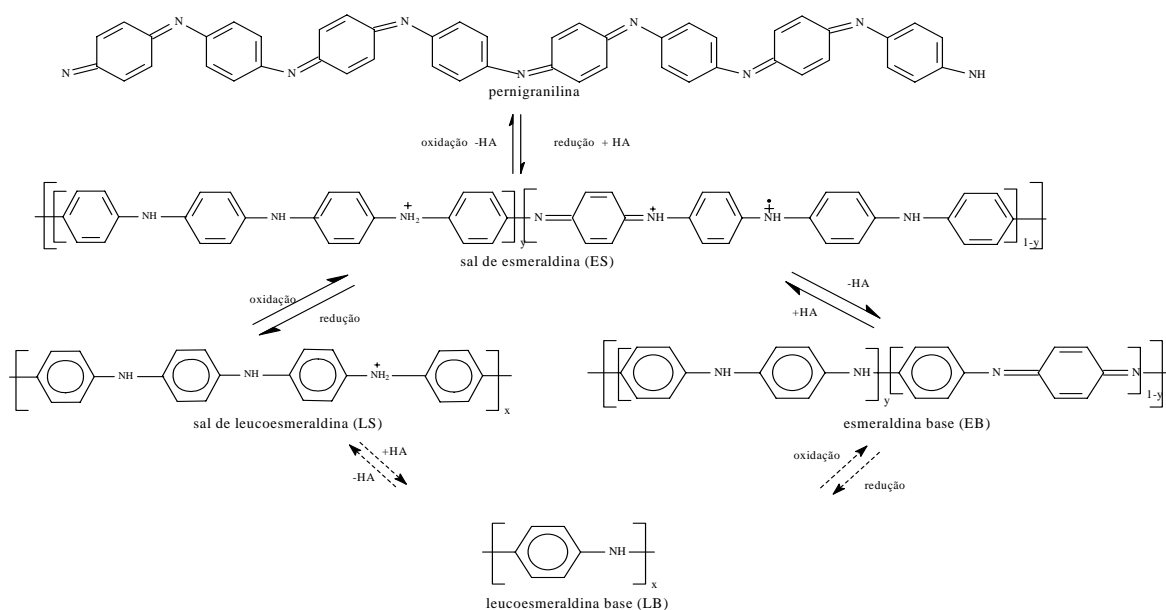


Figura 9 – Diagrama de fases da PANi. Setas preenchidas representam as transições entre os estados condutor e isolante^[39]

A estrutura mais simples das fases PANi é a leucoesmeraldina base (LB) conforme mostra a Figura 9, composta somente de unidades fenileno-aminas. O sal de leucoesmeraldina (LS) é a forma protonada da leucoesmeraldina e é função do pH da solução. Pode ser obtido por dopagem química da LB a partir de ácido dopante.

A esmeraldina base (EB) é composta de duas unidades repetitivas, fenileno-aminas e quinona-imina. O y indica o grau de oxidação da PANi e quando $y = 0,5$, temos a esmeraldina, ou seja, a estrutura 50% oxidada e 50% reduzida. A única forma em que a PANi é condutora eletrônica é na forma sal de esmeraldina (ES) que é composto basicamente de duas unidades distintas: o fenileno-amina e seu radical cátion. Se desprotonada em meio básico de $\text{pH} > 8$, é convertida em base EB e torna-se isolante eletrônico. Há também a presença de fenileno amina protonada e de quinona imina em concentrações menores.

A estrutura PANi totalmente oxidada, com apenas a presença de anéis benzenóides e quinóides é a pernigranilina. Sua propriedade de destaque é a atividade ótica^[38, 39].

3.3.4. Caracterização da Pani

A PANi pode ser caracterizada por diversos métodos, dentre os quais destacam-se os métodos eletroquímicos, espectroscópicos e morfológicos.

3.3.4.1. Voltametria Cíclica

Esta análise é de importância para o estudo das reações de oxirredução entre as distintas formas estruturais da PANi.

No caso da obtenção através de síntese química, a PANi é primeiramente pulverizada e impregnada em um papel filtro que é colocado entre dois pedaços de tela de Pt. Uma outra forma seria colocar a PANi pulverizada em acetona ou em clorofórmio e uma gota desta suspensão é aplicada sobre uma lâmina de Pt previamente desengraxada e seca ao ar.

Quando obtida eletroquimicamente, a preparação da amostra é feita a partir da escolha conveniente de eletrodo de trabalho^[40].

Os voltamogramas cíclicos obtidos para a PANi sintetizada por oxidação química ou eletroquímica são equivalentes, assim como as mudanças na cor do filme observado durante a varredura de potencial. Um voltamograma característico pode ser visto na Figura 10.

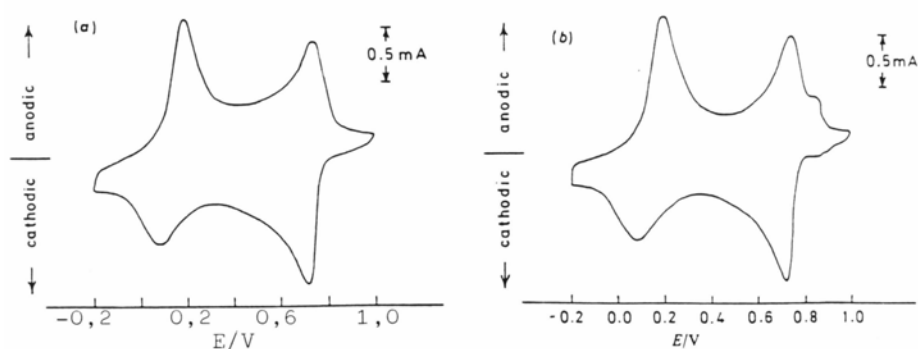


Figura 10 – Voltamograma cíclico a 50 mV/s da PANi sintetizada quimicamente (a) e eletroquimicamente (b) em meio HCl 1M aquoso^[47]

Em estudos de Mac Diarmid *et al*^[40] é proposto que as reações de oxidação são função do pH do eletrólito utilizado nos ensaios de voltametria cíclica. Na Figura 11 observa-se que entre o pH 1 e pH 4 ocorre a primeira reação de oxidação e que corresponde a primeira metade do pico n.1.

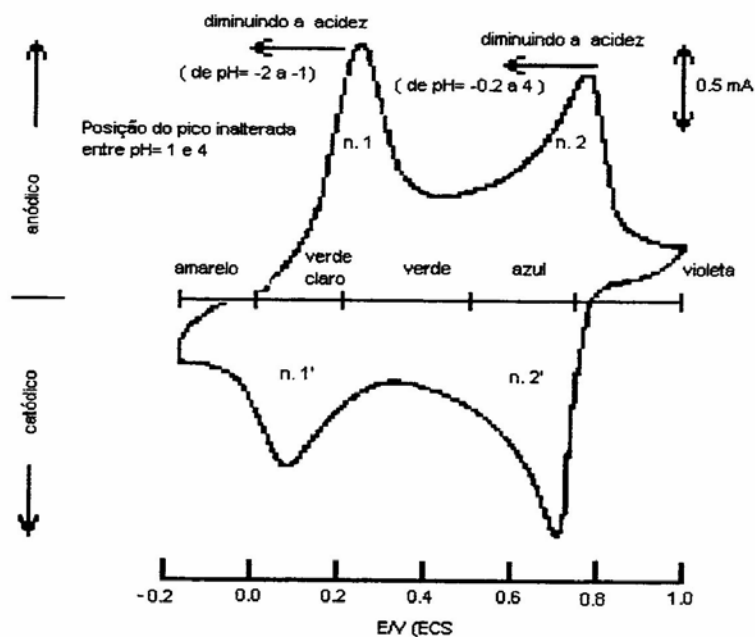


Figura 11 - Voltamograma da PANi sintetizada quimicamente em HCl 1M^[40]

Neste pico ocorre a mudança de fase da LB para a forma protonada protoesmeraldina. Na segunda metade do pico n.1 ocorre reação de oxidação e desprotonação, formando a esmeraldina protonada, na cor verde escura. A desprotonação ocorre quando um átomo do nitrogênio amina (-NH- ou -NH₂) é oxidado a nitrogênio imina (-N=).

No segundo pico há muita influencia do pH. Entre 0,2 e 4, a reação da primeira metade, há formação da pernigranilina parcialmente protonada. Com a reação que ocorre na segunda metade, oxidação final e desprotonação, obtém-se a pernigranilina 100% oxidada. Para pH inferior a -0,2, obtém-se diretamente a pernigranilina.

3.3.4.2. Espectroscopia no Infravermelho

A análise do espectro apresentado na Figura 12 caracteriza as bandas em que há absorção pela PANi no estado oxidado.

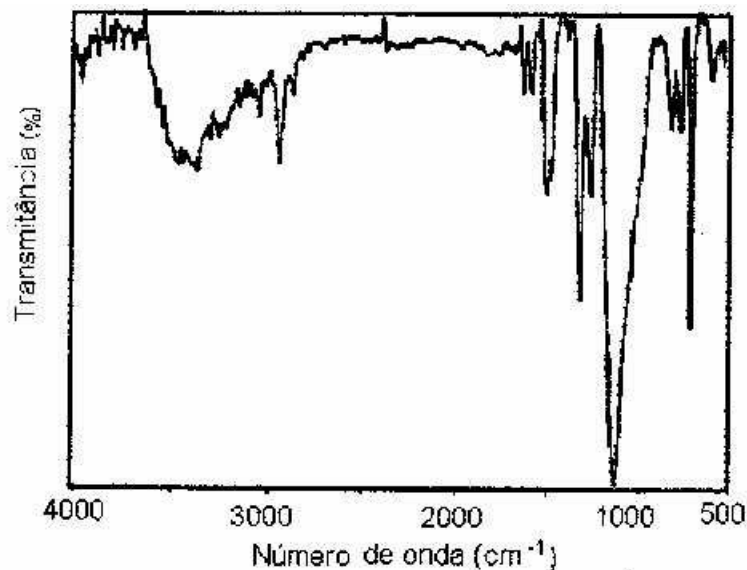


Figura 12 – Espectro de infravermelho de PANi sintetizada quimicamente^[17]

A absorção de 3100 a 3500 cm⁻¹ é característica do estiramento N-H. Esta banda pode ser mascarada por uma larga faixa de absorção^[41]. Em torno de 1500 cm⁻¹ a absorção deve-se ao anel benzenóide e em torno de 1600 cm⁻¹ ao anel quinóide^[41, 42]. Os nitrogênios benzenóide e quinóide são representados, respectivamente, pelas bandas 1483 cm⁻¹ e 1571 cm⁻¹.

As absorções de $1240 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ são características do estiramento C-H das aminas aromáticas^[41, 42]. Em 1140 cm^{-1} deve-se ao deslocamento de carga da PANi dopada. Caso o polímero estivesse na forma dedopada, a intensidade da banda seria reduzida^[41, 42].

Em 820 cm^{-1} a banda de absorção pode ser característica da deformação angular fora do plano de ligação C-H no anel 1,4 dissustituído, com dois hidrogênios adjacentes^[41, 42].

3.3.4.3. Espectroscopia no Ultravioleta

O estudo do grau de protonação da PANi e seu estado de oxidação é feito através da espectroscopia no UV-visível. Um espectro eletrônico característico de solução de EB, sintetizada em presença de ar, pode ser visualizado na Figura 13.

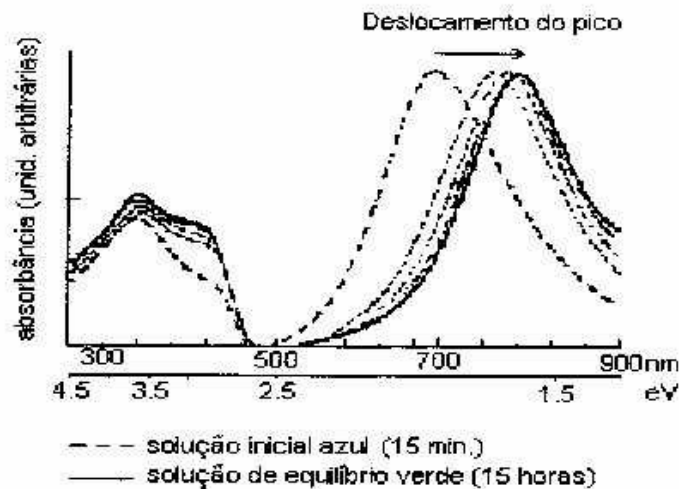


Figura 13 – Espectro de ultravioleta de solução de EB em ácido acético 80%, preparada em presença de ar ($1-y = 0,6$)^[43]

Na região entre 300 e 350 nm, a absorção verificada deve-se a transição $\pi - \pi^*$ devida a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução^[44]. A absorção mais intensa que ocorre entre 650 e 850 nm é função da presença de bipolarons formados no *gap* pela oxidação do polímero durante o processo de dopagem. Quando a amostra é oxidada, a

banda aumenta e desloca-se para comprimentos de onda menores . Assim, quanto menos intensa a absorção nesta região, maior a fração de leucoesmeraldina^[45].

Para medida do estado de oxidação da PANi, pode-se utilizar a banda de excitação desde que se considere que tanto a posição do pico quanto a intensidade relativa da transição $\pi - \pi^*$ são dependentes do comprimento de cadeia^[46].

Considera-se que a análise elementar não seja suficiente para a determinação do estado de oxidação de um polímero, uma vez que as estruturas bases da PANi, em distintos estados de oxidação, diferem entre si por pequenos números de átomos de hidrogênio^[4, 43]. Como forma alternativa, pode-se determinar qualitativamente o estado de oxidação da EB através da sua dissolução nas formas oxidadas com $(1-y) \cong 0,6$ e com $(1-y) \cong 0,4$, em ácido acético 80%, observando-se a cor inicial da solução e o espectro eletrônico imediatamente após a preparação. São obtidas, respectivamente, soluções azul e verde^[43]. Durante 15 h, distintas amostras analisadas apresentaram um deslocamento de comprimento de onda máximo, $\lambda_{\text{máximo}}$, da região entre 650 nm e 670 nm (1,91 à 1,85 eV), correspondente à solução azul, para a região de 790 nm (1,58 eV), correspondente à solução verde^[43].

3.3.4.4. Morfologia

Em estudos de Mac Diarmid *et al*, quando diferentes eletrodos, procedimentos e ânions são empregados na polimerização eletroquímica da PANi, diferentes morfologias são apresentadas pelo polímero ao microscópio eletrônico de varredura.

Na Figura 14 observam-se filmes de hidrofluorborato de esmeraldina obtidos eletroquimicamente em ânodos de Pt a potencial constante de 0,7 V/ECS por 16 h , com crescimento do filme na forma de esferas compactas e em ânodos de vidro com óxido de índio-estanho ITO a corrente constante de 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ por 90 min, com crescimento de filme no formato de fibras^[47].

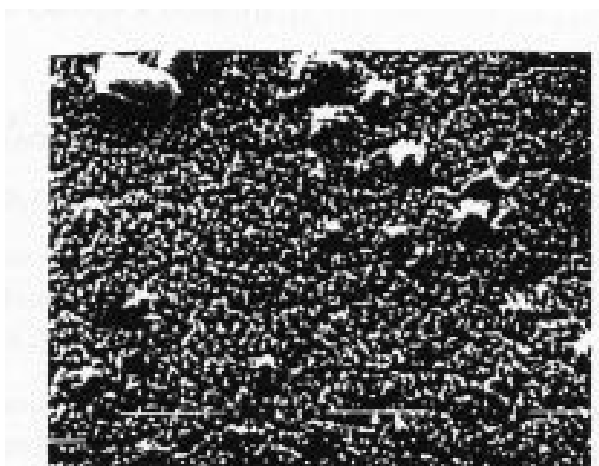


Figura 14 – Micrografia eletrônica de varredura de filme de hidrofluorborato de esmeraldina sintetizada eletroquimicamente^[47]

A morfologia da PANi também mostra-se distinta quando analisam-se amostras dedopada, em presença e em ausência de agentes dopantes^[48]. Na Figuras 15 e 16 observam-se, respectivamente, a PANi dedopada e a PANi sintetizada em HCl com uma estrutura irregular de grânulos grandes e pequenos desordenados.

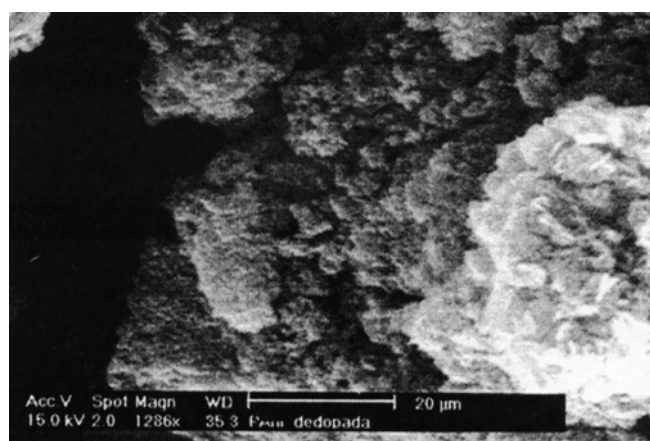


Figura 15 – Micrografia eletrônica de varredura da PANi dedopada (EB)^[48]

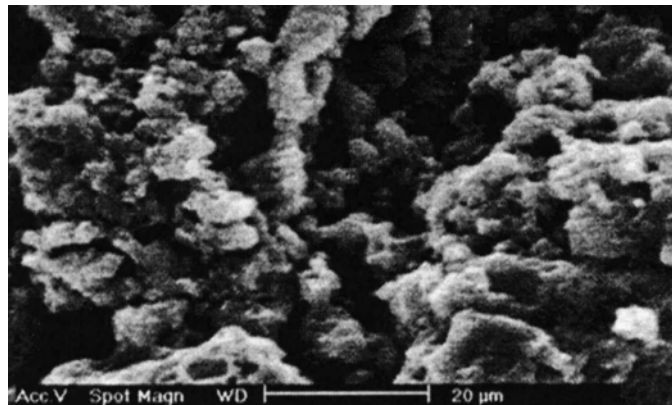


Figura 16 – Micrografia eletrônica de varredura da PANi sintetizada em HCl na ausência de agentes dopantes^[48]

Em estudos de dopagem da PANi, resultados positivos foram obtidos pela adição do ácido dopante naftalenotrisulfônico (ANT). A morfologia obtida de grânulos uniformes e homogeneamente distribuídos pode ser verificada na Figura 17^[48].

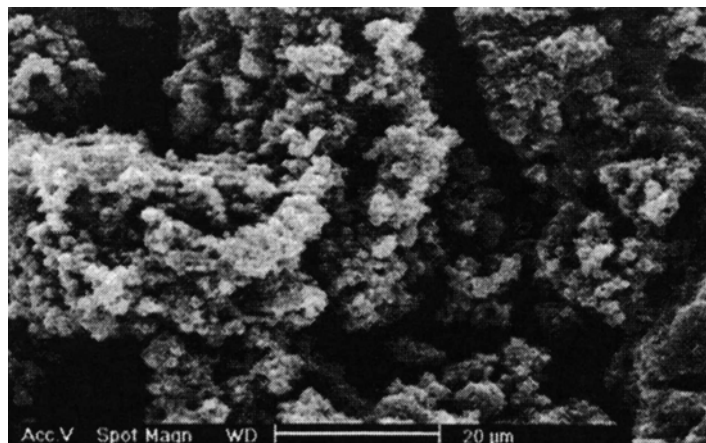


Figura 17 – Micrografia eletrônica de varredura da PANi sintetizada em HCl na presença do agente dopante ANT^[48]

No caso particular da PANi em presença de ANT, há formação de agregados regulares que formam uma “cadeia”. A PANi condutora, completamente dopada, forma uma espécie de cobertura recobrando as partículas de PANi-EB. Esta particularidade é capaz de justificar o mais alto valor de condutividade eletrônica encontrado para esta estrutura^[48].

3.4. POLI (5-AMINO 1-NAFTOL)

Com as eletropolimerizações do poli (1-naftol)^[49] e do poli (2-naftol)^[50], cujas estruturas químicas propostas podem ser observadas, respectivamente, nas Figuras 18 e 19 que seguem, tiveram início os estudos que conduziram à descoberta de uma nova classe de ICP formada por polímeros obtidos a partir de monômeros que apresentam bifuncionalidade.

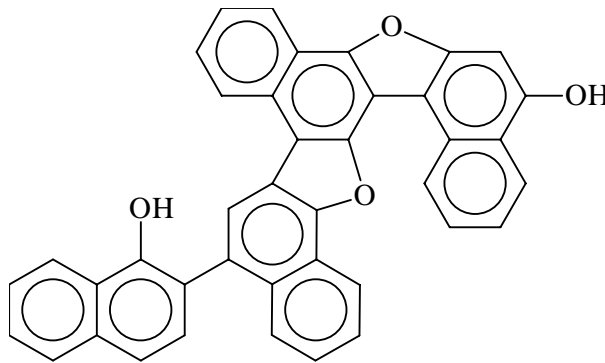


Figura 18 – Estrutura química do poli (1-naftol)^[49]

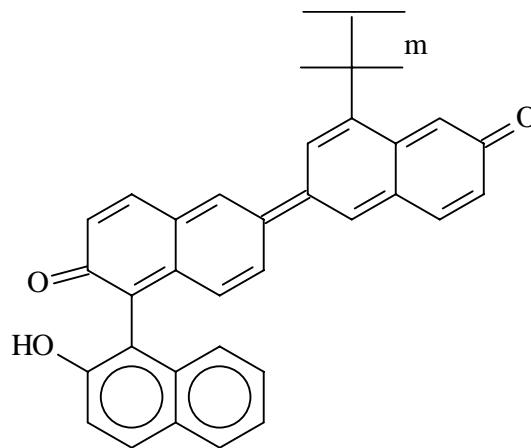


Figura 19 – Estrutura química do poli (2-naftol)^[50]

Os polímeros bifuncionais estudados são obtidos a partir de monômeros derivados do naftaleno que apresentam um grupo funcional por anel aromático. Eles são os amino-naftóis: 5-amino 1-naftol, 5-amino 2-naftol e 8-amino 2-naftol^[51, 52]. Estes monômeros apresentam os

grupos funcionais amina, $-NH_2$, e fenol, $-OH$, ambos capazes de sofrer oxidação. Entretanto, a capacidade de direcionar a oxidação seletiva de uma ou outra função, através das condições de síntese química ou eletroquímica, é uma particularidade destes monômeros que podem dar origem a polímeros funcionalizados que poderão vir a sofrer outras reações a partir da função preservada.

Estes polímeros são pouco condutores^[51, 53, 54] e apresentam-se eletroativos em meio aquoso ácido, com formação de um único e bem definido par redox^[47, 31].

Outro monômero que tem recebido especial atenção é o 1,5 diaminonaftaleno, derivado naftalênico que apresenta dois grupos funcionais amina, um em cada anel aromático, que apresenta propriedades de condutividade e eletroatividade semelhantes aos amino naftóis.

3.4.1. 5-amino 1-naftol

O monômero 5-amino 1-naftol, apresenta a estrutura molecular representada na Figura 20.

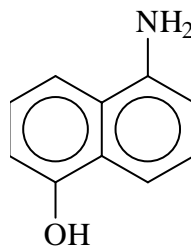


Figura 20 – Estrutura química do 5-amino 1-naftol

Ele encontra-se na forma de pó, com cor rosada e solúvel em solventes orgânicos como o metanol.

3.4.2. Mecanismo de Polimerização do 5-amino 1-naftol

O PAN, assim como a PANi, pode ser sintetizado tanto por via química como por via eletroquímica a partir do 5-amino 1-naftol. O mecanismo de síntese proposto para a polimerização é considerado o mesmo para qualquer das vias.

Os poli(amino naftóis) estudados tem apresentado uma estrutura básica do tipo PANi, onde o grupo funcional –OH substituído no segundo anel mantém-se inalterado, não participando da síntese polimérica^[51, 55, 56].

3.4.2.1. Mecanismo Radical-Radical sem Protonação da Cadeia

No mecanismo radical-radical sem protonação da cadeia, ocorre a reação entre dois radicais cátions obtidos a partir da oxidação do monômero. Na seqüência da polimerização, esta reação ocorre entre o sítio mais provável da cadeia polimérica em crescimento com o sítio mais reativo do monômero. Este modelo é o mais comumente utilizado na literatura para explicar os acoplamentos que ocorrem nos polímeros condutores sintetizados eletroquimicamente^[57, 58].

Na Figura 21, pode-se observar a evolução das reações a partir do 5-amino 1-naftol, formando dímeros, trímeros e assim sucessivamente para o caso da reação entre radicais sem protonação da cadeia. Estudos qualitativos mostraram que o anel que apresenta o grupo funcional –NH₂ é muito mais reativo que o outro que apresenta o -OH e, portanto, é a partir daquele anel que o monômero reagirá^[52].

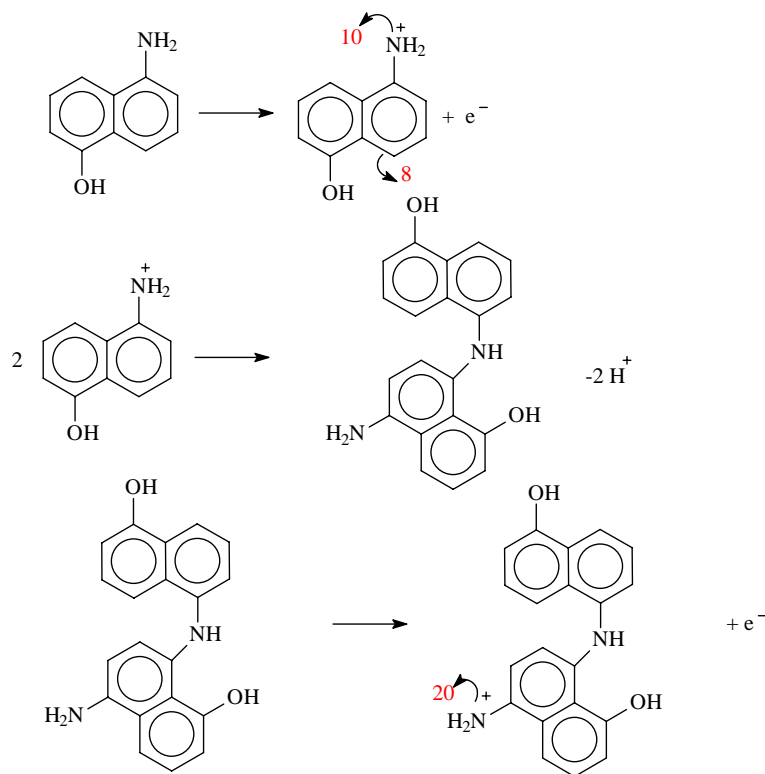


Figura 21 – Mecanismo radical-radical sem protonação da cadeia proposto para polimerização do 5-amino 1-naftol^[57, 58]

Com base em cálculos de velocidade relativa de reação entre dois radicais cátions localizados, foi possível observar que não há qualquer tipo de acoplamento entre os nitrogênios na etapa de formação do dímero. Ocorre a formação de outros dois produtos principais resultantes do acoplamento entre C₈ e N₁₀ e entre C₈ e C₈.

O dímero oxidado é um novo radical cátion que irá reagir com outra molécula de monômero formando um trímero. O acoplamento preferencial ocorre entre o átomo de nitrogênio livre do dímero e o átomo C₈ do monômero. O átomo de carbono da cadeia em crescimento e o átomo de nitrogênio do monômero não interagem no crescimento do polímero. Igualmente nesta etapa o anel com o grupo funcional –OH não interage na polimerização. Entre os átomos de nitrogênio já pode se verificar alguma interação, mas ainda de forma inexpressiva.

No caso da formação do tetrâmero, novamente ocorre majoritariamente a reação entre o átomo de nitrogênio livre da cadeia em formação e o átomo C₈ do monômero^[52]. Entretanto já

é um pouco mais intensa a velocidade relativa de interação entre os átomos de nitrogênio do monômero e do trímero, sendo este acoplamento crescente em intensidade a cada etapa de formação do polímero.

Por este mecanismo de reação polimérica radical – radical, sem protonação da cadeia, pode-se afirmar que a formação do PAN ocorre a partir da reação entre o átomo de nitrogênio terminal da cadeia em crescimento e o átomo de carbono C₈ do monômero. Pode-se assumir também que há formação de subprodutos resultantes do acoplamento entre os átomos de carbono *orto* e *para*. Além disso, o segundo anel não interfere na polimerização e a estrutura do polímero pode ser a do tipo representada na Figura 22 abaixo^[52].

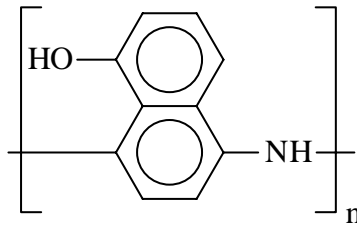


Figura 22 – Estrutura química proposta para o PAN obtido a partir de polimerização radical–radical, sem protonação da cadeia^[52]

3.4.2.2. Mecanismo Radical–Radical com Protonação da Cadeia

Estudos^[57, 58] mostraram que para o caso de um tetrâmero protonado em seus átomos de nitrogênios, ou seja, fazendo variar a posição do nitrogênio protonado ao longo da cadeia polimérica em crescimento, verifica-se uma interação cadeia-monômero muito mais seletiva que para o caso da mesma interação quando a cadeia é do tipo não-protonada.

A estrutura do tetrâmero, para o caso nitrogênio protonado, seria como a representada na Figura 23 que segue:

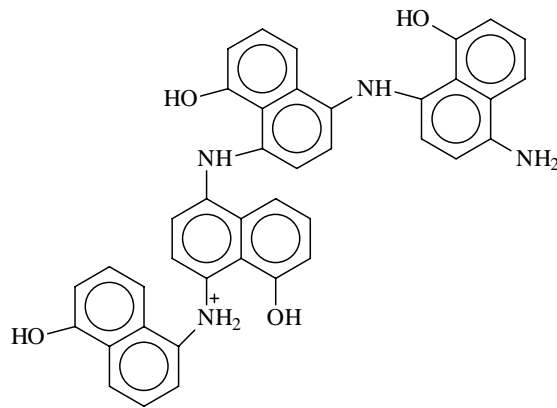


Figura 23 – Estrutura química de tetrâmero com presença de nitrogênio protonado ^[57, 58]

Neste mecanismo, não ocorre modificação com relação ao comportamento do anel ao qual está ligado o grupamento $-OH$, ou seja, o mesmo não interage na polimerização, mantendo-se inalterado. Da mesma forma, o acoplamento majoritário se dá entre os átomos de carbono e de nitrogênio, ligados ao monômero e à cadeia respectivamente, e a estrutura do polímero obtido é do tipo PANi.

Através deste modelo explica-se o fato de as aminas aromáticas e, então, o 5-amino 1-naftol polimerizarem facilmente somente em meio ácido^[52].

3.4.2.3. Mecanismo Radical-Substrato sem Protonação da Cadeia

Neste mecanismo radical-substrato sem protonação da cadeia, há reação entre o radical cátion provindo da oxidação do monômero e uma molécula não oxidada.

A Figura 24 representa esquematicamente a evolução das reações a partir do 5-amino 1-naftol, formando dímeros, trímeros e assim sucessivamente para o caso da reação entre radical-substrato sem protonação da cadeia.

Este modelo foi sugerido por Stilwell e Park para o caso da polimerização eletroquímica da anilina em altas concentrações de monômero e baixa densidade de corrente^[59]. O mesmo pode ser proposto quando a polimerização é via química, uma vez que aqui a probabilidade de ocorrer acoplamento radical-radical é mais baixa.

O esquema na Figura 25 abaixo representa o mecanismo radical-substrato proposto para a anilina.

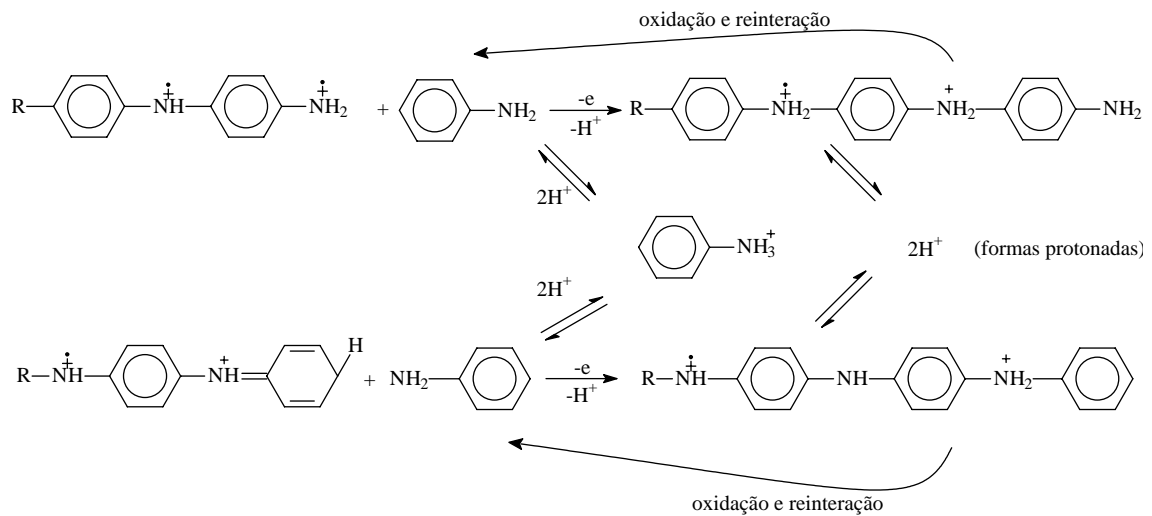


Figura 25 - **Mecanismo radical - substrato sem protonação da cadeia proposto para polimerização da anilina**^[57, 58]

Na etapa de dimerização, estudos considerando cálculos de velocidade relativa de reação entre monômero oxidado, radical cation, e monômero neutro, substrato, mostraram que o acoplamento entre estes é desfavorecido em relação ao acoplamento que ocorre quando o mecanismo é radical-radical. Isto se deve ao fato da diferença de energia ser superior a 2 eV entre os monômeros oxidado e neutro.

Nesta etapa, o anel com o grupo funcional -OH não interage na polimerização e o acoplamento mais provável é entre os átomos de carbono *para* do radical cation e de nitrogênio do monômero neutro. O acoplamento entre átomos de nitrogênio é muito fraco.

O dímero oxidado é um novo radical cátion que ao reagir com o monômero neutro forma um trímero, preferencialmente a partir do acoplamento entre o átomo de nitrogênio livre do dímero e o átomo C₈ do monômero.

Estudos mostraram que a etapa de formação do trímero é mais rápida para o mecanismo radical-substrato do que para o radical-radical uma vez que a diferença de energia entre o dímero e o monômero neutro que reagem entre si (0,77 eV) é inferior a entre dímero e monômero oxidado (1,23 eV)^[52].

Assim, a polimerização do PAN radical – substrato, sem protonação da cadeia, ocorre a partir da reação entre o átomo de nitrogênio terminal da cadeia em crescimento e o átomo de carbono C₈ do monômero neutro, sem acoplamentos do tipo N-N e o segundo anel, com o grupo –OH, não interfere na polimerização.

3.4.2.4. Mecanismo Radical–Substrato com Protonação da Cadeia

Neste mecanismo ocorre a reação entre um radical cátion com uma molécula de monômero protonado. O dímero obtido é oxidado a um radical cátion que reage com uma nova molécula de monômero oxidado, e assim sucessivamente^[52]. As reações que ocorrem estão representadas no esquema da Figura 26 que segue:

A protonação do nitrogênio desativa completamente o anel que está ligado com o grupo –NH₂ e o anel que comporta o grupamento –OH que é ativo. Entretanto, estudos indicam que não há acoplamento regiespecífico e que na etapa de dimerização a reação é lenta e ocorre preferencialmente pelo acoplamento entre C-N.

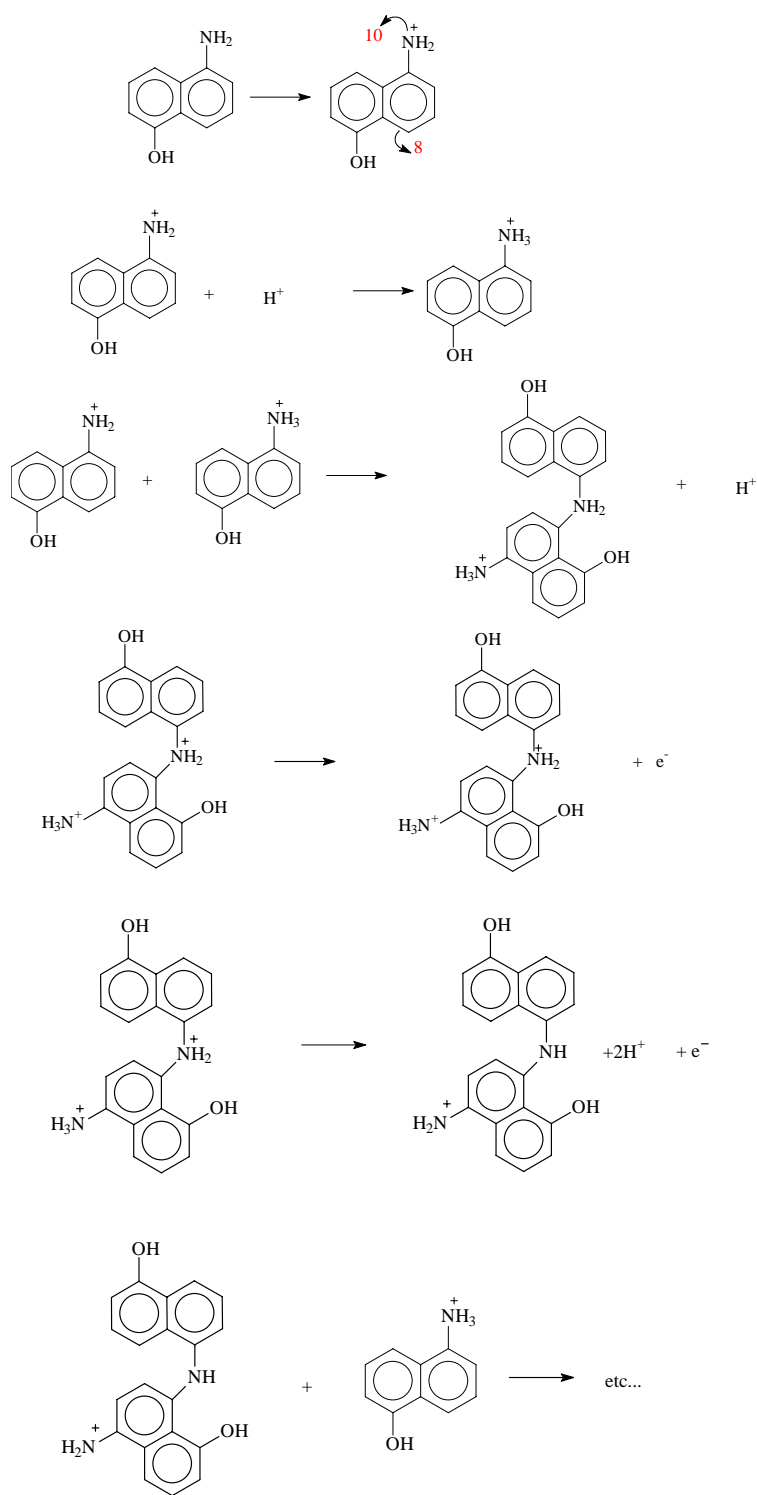


Figura 26 - Mecanismo radical-substrato com protonação da cadeia proposto para polimerização do 5-amino 1-naftol^[52]

Em meio ácido, o mecanismo radical-substrato não se verifica e o substrato protonado é desprotonado por reagir conforme representado na Figura 27 abaixo:

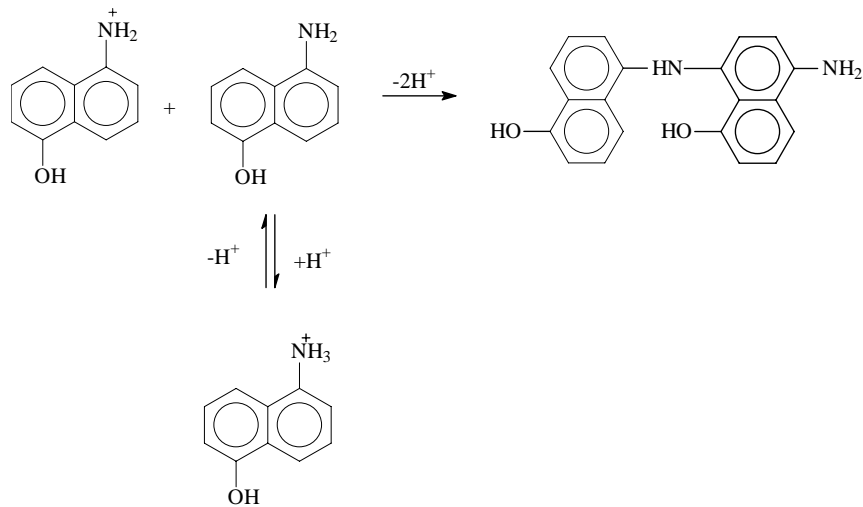


Figura 27 - Mecanismo proposto para polimerização do 5-amino 1-naftol em meio ácido ^[52]

Nas proximidades do eletrodo o monômero oxidado reage com um monômero não protonado e o equilíbrio desloca-se para o sentido de formação do monômero neutro que é consumido na reação. A modificação local do equilíbrio diminui o pH na proximidade do eletrodo e permite ocorrer uma reação do tipo radical-substrato neutro, em meio ácido.

3.4.3. Síntese Polimérica

Assim como para o caso da PANi, os métodos de polimerização do PAN que mais têm recebido atenção são a partir das sínteses química e eletroquímica.

3.4.3.1. Síntese Eletroquímica

A polimerização por oxidação eletroquímica do 5-amino 1-naftol pode ser realizada em meio orgânico neutro ^[54], orgânico ácido e aquoso ácido ^[51, 52, 55].

O sistema é uma célula eletrolítica clássica de três eletrodos. A oxidação pode ser dada por voltametria cíclica, aplicação de potencial constante ou de corrente constante.

Oyama *et al*^[54] sintetizaram o PAN em meio acetonitrila neutro sobre eletrodo de grafite e sobre eletrodo de vidro recoberto com ITO, por voltametria cíclica entre -0,8 e 1,0 V/ECS à 50 mV/s. Nestas condições, o filme obtido foi cinza, estável ao ar, com morfologia não fibrilar, semicondutor e com presença de um único e bem definido sistema redox.

A eletrossíntese do PAN foi conduzida por Pham *et al*^[51, 52] em meio acetonitrila ácido HClO₄ 0,2 M, com concentração de monômero 10⁻² M, sobre eletrodos inertes por voltametria cíclica entre 0,1 e 1,0V/ECS por aplicação de potencial constante de 0,9V/ECS durante 15 min e de corrente constante entre 1,0 e 1,5 mA/cm².

Por polimerização através de voltametria cíclica, verificou-se formação de subprodutos solúveis no eletrodo que podem ser oligômeros de baixo peso molecular. Quando ocorre redução do limite superior de potencial durante as varreduras, o crescimento do filme é interrompido e é finalizado quando o potencial atinge valores inferiores ao potencial de oxidação do monômero (0,75V/ECS) o que induz a assumir a inexistência de efeito auto catalítico do filme no meio^[55].

No modo potenciostático no potencial de 0,9V/ECS, ocorre a oxidação do monômero sem causar degradação expressiva do filme em formação^[52].

A eletrossíntese do PAN, quando conduzida em meio aquoso ácido, deu origem a filmes mais homogêneos, aderentes e compactos que os preparados em meio acetonitrila ácido, características importantes para aplicação na proteção contra a corrosão.

Em estudos mais recentes Meneguzzi^[13], partindo de resultados obtidos para o PAN sintetizado em meio aquoso ácido sobre eletrodos inertes, testou a aplicação dos mesmos na proteção contra corrosão, eletrosintetizando o PAN sobre eletrodos de Fe puro. Os filmes produzidos não apresentaram um efeito barreira, mas reduziram em três vezes a dissolução do Fe, no caso de eletrodos de aço carbono, quando protegido em relação ao não recoberto com filme de PAN.

3.4.3.2. Síntese Química

A síntese química clássica do PAN ocorre a partir da oxidação do 5-amino 1-naftol utilizando-se um agente oxidante apropriado que possui um potencial de oxidação capaz de remover os elétrons π do monômero. O agente oxidante mais utilizado na síntese química do PAN é o FeCl_3 .

O meio reacional utilizado, assim como a proporção entre a concentração de monômero e do agente oxidante utilizado, são parâmetros que interferem no curso da reação e nas propriedades finais do polímero obtido.

O FeCl_3 é o agente oxidante ideal e o mais utilizado na polimerização do PAN. Isso se deve a este apresentar um potencial de oxidação o mais próximo à oxidação do monômero (0,75V/ECS). A relação entre as concentrações molar do monômero e do agente oxidante têm sido motivos de muitos estudos e resultados mostram que influem em proporção direta à condutividade elétrica do polímero^[11]. Assim como para o caso da PANi, assume-se que a oxidação do monômero envolve a retirada de 2,5 elétrons a partir de cada unidade monomérica durante a polimerização^[60].

Para calcular a razão molar entre monômero e agente oxidante, pode-se utilizar a seguinte Equação 1^[78].

$$K = \frac{[n^1_{\text{móis}} \ n^1_{\text{elétrons}}]_{\text{monômero}}}{[n^2_{\text{móis}} \ n^2_{\text{elétrons}}]_{\text{agente oxidante}}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde temos que:

$n^1_{\text{móis}}$ = número de móis do monômero

$n^2_{\text{móis}}$ = número de móis do agente oxidante

$n^1_{\text{elétrons}}$ = número de elétrons removidos na oxidação do monômero

$n^2_{\text{elétrons}}$ = número de elétrons adicionados para reduzir o agente oxidante

Quando o valor de K for igual a 1, dizemos que estamos trabalhando em proporção estequiométrica. Se $K > 1$, a concentração de monômero é superior à do agente oxidante e se $K < 1$, a concentração de agente oxidante é superior a do monômero.

O número de elétrons adicionados para reduzir o agente oxidante, no caso do cloreto férrico, é dado por:



Assim, $n^{\text{elétrons agente oxidante}} = 1$.

A oxidação química do 5-amino 1-naftol ocorre em dois estágios. Num primeiro momento ocorre lentamente a oxidação endotérmica. Esta etapa da reação dependente do pH, concentração dos reagentes e temperatura do meio reacional. Em seguida ocorre a oxidação exotérmica, processo rápido que é função da temperatura e sofre pouca influência da concentração do agente oxidante.

Estudos relacionados ao emprego de surfactantes, ácidos funcionalizados, na síntese de polímeros condutores mostraram que a condutividade elétrica destes pode ser até 5 vezes superior àquela medida quando o polímero é sintetizado sem a presença destes^[62, 63, 64, 65, 66]. Igualmente, análises a partir de UV-visível e difração de raios-X identificam um aumento na deslocalização do polaron, melhor ordenação estrutural e aumento da cristalinidade do polímero. Isto resulta na diminuição do grau de degradação devido à condição hidrofóbica provocada pelos surfactantes, capazes de reagir com a macromolécula em formação dando origem a um polímero funcionalizado com presença de grandes ânions na cadeia em crescimento^[61].

Por esta forma de ligação ao polímero, os ácidos funcionalizados conduzem ao aumento de eletroatividade e à obtenção de filmes mais homogêneos e com melhores propriedades mecânicas^[67].

O rendimento da reação cresce com o tempo de síntese. Para o caso da PANi, após duas horas de síntese o tempo apresenta influência limitada sobre o rendimento, condutividade elétrica e composição elementar do polímero.

3.4.4. Estrutura Química do PAN

As estruturas químicas de polímeros obtidos a partir de derivados naftalênicos duplamente substituídos podem ser determinadas a partir da análise das técnicas de caracterização para cada síntese polimérica. Para o caso do PAN, vale considerar os resultados que vêm sendo obtidos a partir de outros derivados naftalênicos substituídos. Os monômeros que apresentam um carbono ligado a um grupamento $-OH$, como no caso dos fenóis^[68, 69, 70] e dos naftóis^[49, 50, 71], quando submetidos à eletropolimerização, podem dar origem a distintas estruturas que variam conforme o pH do meio reacional.

Em meio acetonitrila neutro, os polímeros obtidos a partir do 1-aminopireno são isolantes e sua estrutura pode ser observada na Figura 28, que segue.

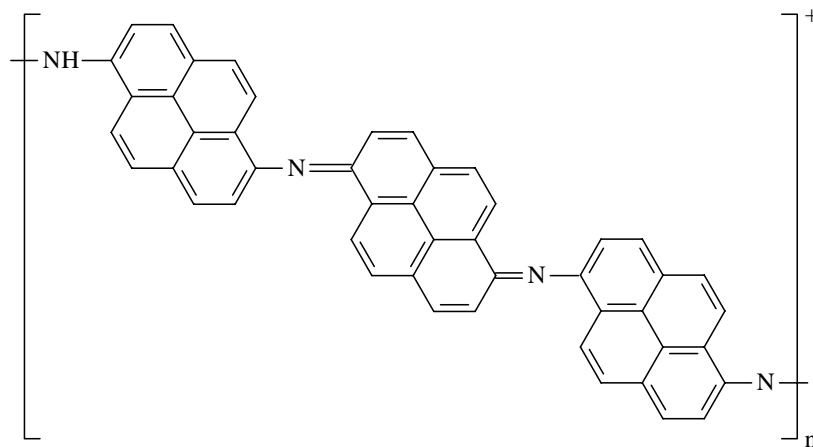


Figura 28 - Estrutura química proposta para polímeros obtidos a partir de 1-aminopireno em meio metanol básico^[52]

O poli(1-naftol) sintetizado em meio orgânico ácido apresenta-se condutor com uma estrutura representada na Figura 29.

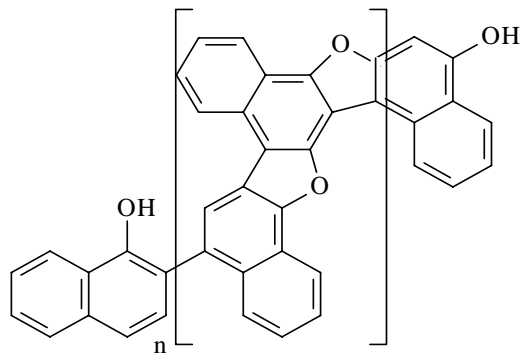


Figura 29 - Estrutura química proposta para polímeros obtidos a partir de 1-naftol em meio orgânico ácido ^[52]

Os derivados naftalênicos substituídos com a função $-NH_2$ apresentam estruturas semelhantes às já apresentadas para o caso da anilina. No caso dos monômeros duplamente substituídos pelo $-NH_2$, como o 2,3 diamino naftaleno^[72], estruturas representadas nas Figuras 30 e 31, respectivamente, são propostas para os polímeros obtidos a partir deste.

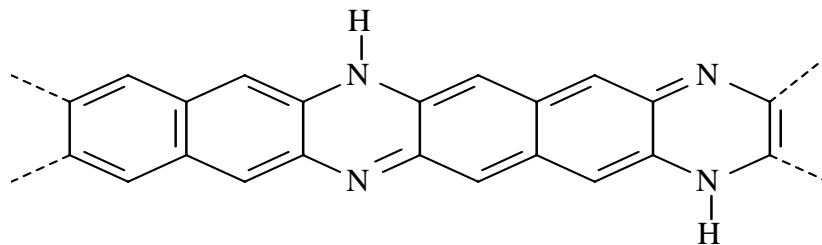


Figura 30 – Estrutura química propostas para polímeros obtidos a partir do 2,3 diamino naftaleno ^[72]

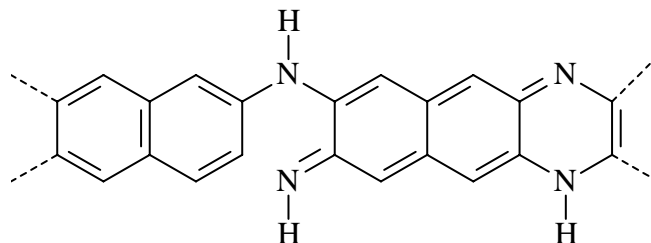


Figura 31 – Estrutura química proposta para polímeros obtidos a partir do 2,3 diamino naftaleno ^[73]

Para os polímeros que portam os dois grupos funcionais $-NH_2$ e $-OH$ em sua estrutura, as condições de síntese e o pH do meio reacional são fatores determinantes das estruturas que apresentam.

Para maioria dos polímeros obtidos a partir de monômeros que apresentam os dois grupos funcionais, $-NH_2$ e $-OH$, têm-se considerado a não intervenção da função $-OH$ na polimerização.

Em estudos de Oyama^[54], a eletropolimerização do 5-amino 1-naftol em meio acetonitrila neutro, dá origem a um polímero que pode apresentar três possíveis estruturas como na Figura 32.

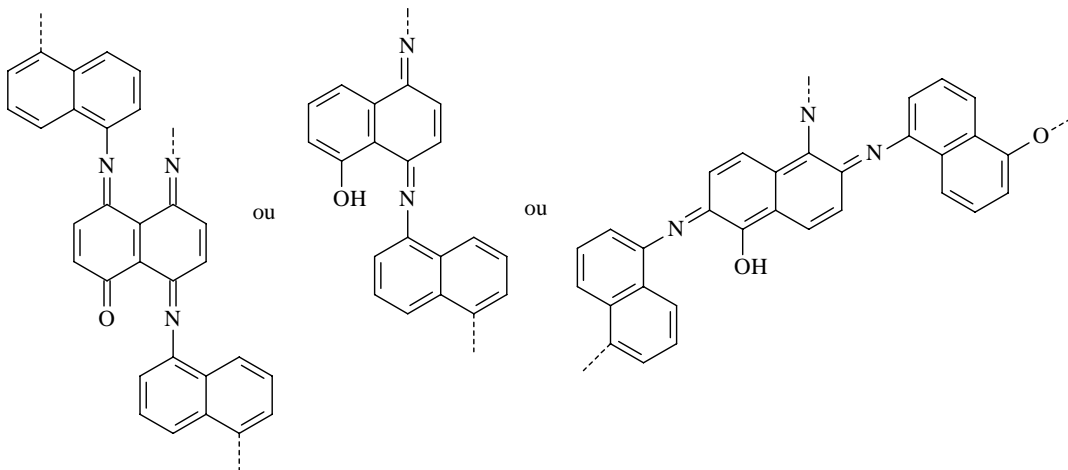


Figura 32 – Estruturas químicas propostas para o PAN eletropolimerizado em meio acetonitrila neutro ^[54]

Oyama^[54] considera que haja tanto a participação da função $-NH_2$ (formação de ligações aminas e iminas) como da função $-OH$ (formação de éteres) na estrutura final do polímero. Propõe também que pode haver eventual formação intermolecular de ciclos furanos e/ou pirrol.

Em estudos de Pham *et al*^[51, 55, 56] é proposta uma estrutura para o PAN semelhante à obtida para a PANi, onde o grupo $-OH$ fenólico não intervém na polimerização. Assim, a estrutura geral proposta para o PAN consiste numa alternância de grupamentos amina ($-N-H-$

C) e imina (-N=C) diretamente ligadas aos anéis naftalênicos^[51], como representado na Figura 33.

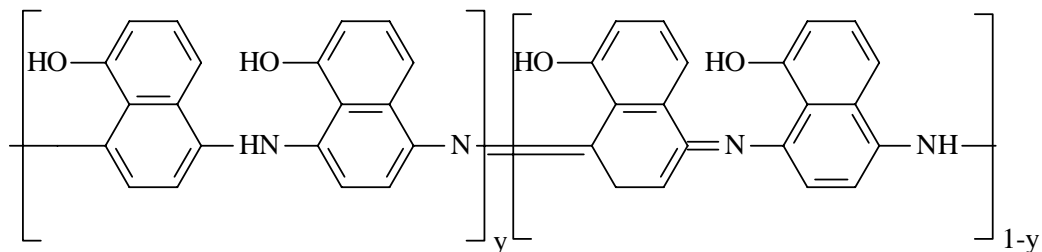


Figura 33 - Estrutura química geral proposta para o PAN ^[51]

Igualmente à PANi, o PAN pode apresentar-se tanto completamente oxidado (Figura 34), como completamente reduzido^[52] (Figura 35).

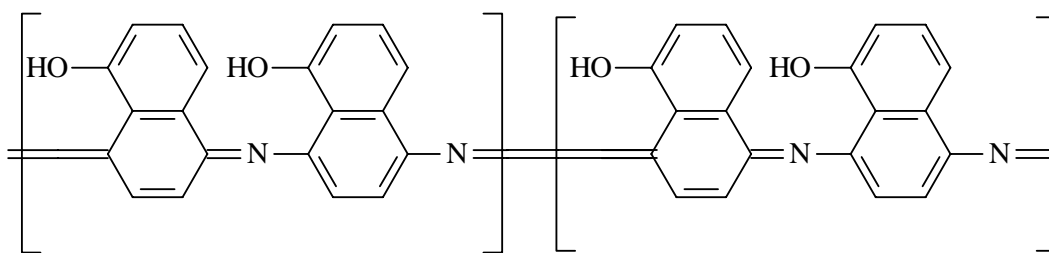


Figura 34 - Estrutura química geral proposta para o PAN completamente oxidado ^[52]

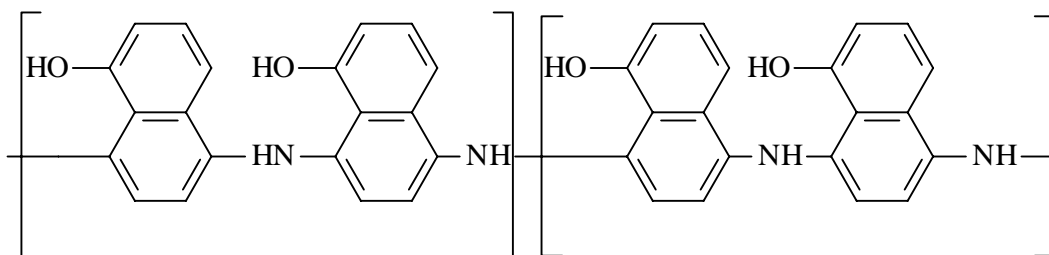


Figura 35 - Estrutura química geral proposta para o PAN completamente reduzido^[52]

3.4.5. Caracterização do poli (5-amino 1-naftol)

Os métodos utilizados para caracterizar o PAN são os mesmos utilizados comumente na caracterização dos demais polímeros condutores eletrônicos como no caso da PANi. Serão

descritos resultados de análises eletroquímicas, espectroscópicas, morfológicas, térmicas e elétricas.

3.4.5.1. Voltametria Cíclica em Meio Orgânico Ácido

Estudos detalhados realizados por Mostefai^[52] foram feitos para o caso de polímeros sintetizados em diversos meios reacionais. Filmes de PAN obtidos em meio orgânico ácido em potencial controlado ou por voltametria cíclica apresentam-se eletroativos em meio HClO_4 0,2M + nBu_4ClO_4 0,1 M + CH_3CN . Na Figura 36, pode-se verificar a formação de um par redox com potencial no pico anódico $E_a = +0,54$ V/ECS e potencial no pico catódico $E_c = +0,5$ V/ECS para o caso do filme obtido sobre eletrodo de platina.

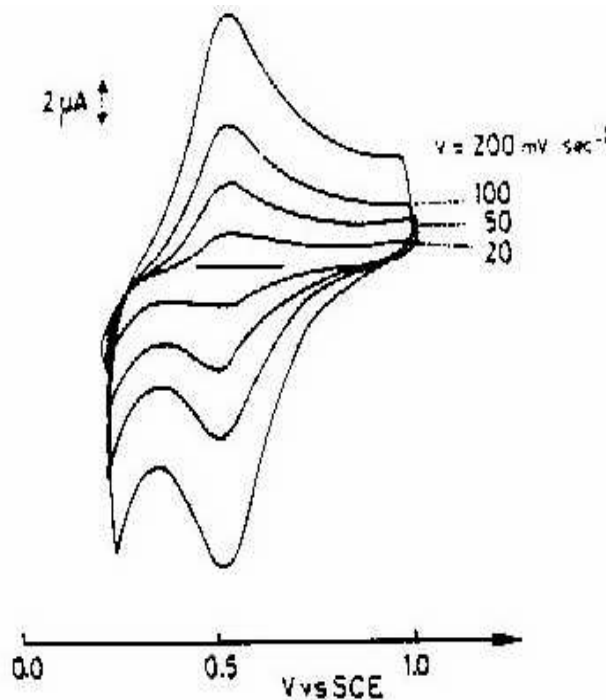


Figura 36 – Voltamograma obtido para o PAN em meio orgânico ácido HClO_4 , 0,2M, nBu_4ClO_4 0,1M, CH_3CN , sobre eletrodo de $0,03 \text{ cm}^2$ de platina ^[52]

Para o filme de PAN eletrosintetizado em potencial constante, quando inserido em solução sem a presença de monômero e submetido a varreduras sucessivas de potencial entre

0,1 e 0,7V/ ECS a uma taxa de 50 mV/s, após 610 ciclos os picos anódico e catódico sofrem decréscimo passando a uma intensidade de 30% da inicial.

Um filme polimérico formado em meio aquoso não pode ser analisado eletroquimicamente em meio orgânico pois é parcialmente solúvel neste meio.

3.4.5.2. Voltametria Cíclica em Meio Aquoso Ácido

Mostefai^[52] observou que filmes de PAN formados em meio orgânico a partir de voltametria cíclica ou por modo potenciostático são eletroativos em meio aquoso ácido HClO₄ 2M. Um único e bem definido par redox é detectado à $E_a = +0,28$ V/ECS e $E_c = + 0,26$ V/ECS, conforme pode ser verificado na Figura 37.

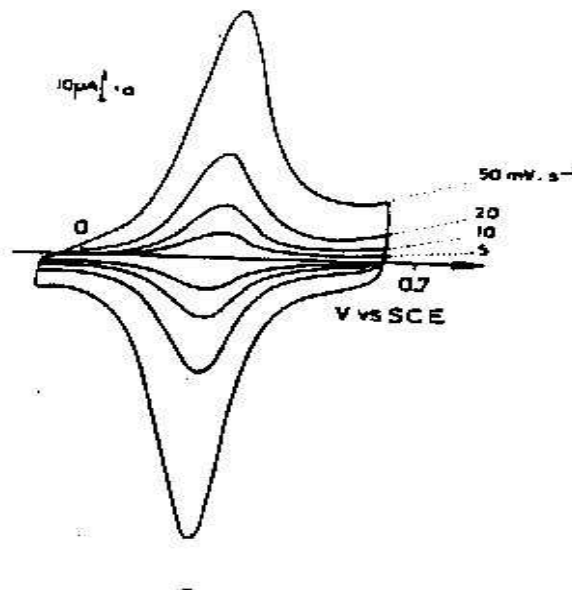


Figura 37 – Voltamograma obtido para o PAN em meio aquoso ácido H₂SO₄ 1M, sobre eletrodo de 0,07 cm² de carbono vítreo ^[52]

Observa-se que neste caso os picos são mais estreitos que para o caso de filmes de PAN testados em meio orgânico (Figura 36). A pequena diferença entre os potenciais dos picos anódicos e catódicos, 20 mV, indica que o processo é reversível nesse meio, o que significa

que a cadeia polimérica orienta-se de forma diferente em cada meio e é melhor organizada em meio aquoso que em meio orgânico.

Quando o filme de PAN é formado em meio orgânico por voltametria cíclica ou pelo modo potenciostático, imerso em uma solução aquosa HClO_4 2M e ciclado entre $-0,1$ e $0,45$ V/ECS, a uma velocidade de 50 mV/s, observa-se, após 1000 ciclos, que a corrente de pico anódico vale 70% da corrente do pico inicial. Com isso, observa-se que o filme de PAN é muito mais estável nestas condições que em meio orgânico. Os filmes de PAN apresentaram-se eletroinativos em meio neutro e em meio básico ($\text{pH} > 7$), mas recuperam sua eletroatividade quando são retestados em meio ácido.

Na Figura 38, obtida a partir da Figura 37, observa-se que o pico da corrente anódica aumenta linearmente com a velocidade até 100 mV/s, o que indica que a transferência de carga é mais rápida que a transferência de massa.

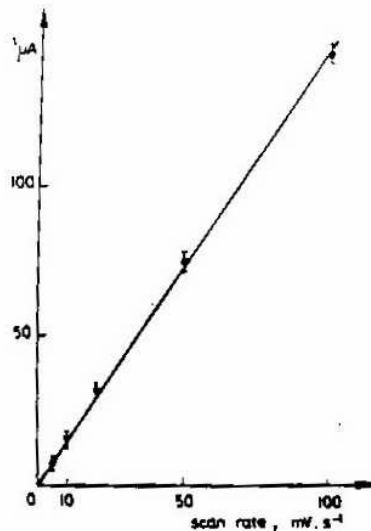


Figura 38 – Intensidade de corrente com a velocidade de varredura para o PAN em meio aquoso ácido H_2SO_4 1M, sobre eletrodo de carbono vítreo ^[52]

Na Figura 39 pode-se verificar que filmes de PAN formados em meio aquoso são igualmente eletroativos em meio HClO_4 2M aquoso. O sistema é reversível uma vez que a diferença encontrada foi de 30 mV entre os potenciais picos de correntes anódica e catódica à velocidade de 100 mV/s^[52].

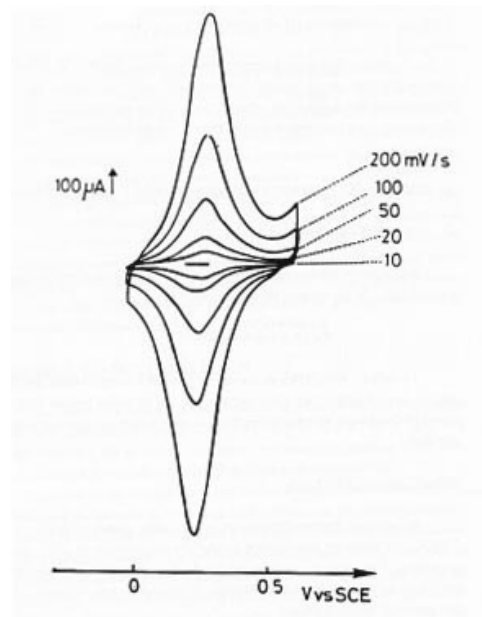


Figura 39 – Voltamograma obtido para o PAN sobre eletrodo de carbono vítreo em meio HClO₄ 2M^[52]

Um filme de PAN formado sobre eletrodo de carbono vítreo, quando submetido à ciclagem em meio HClO₄ 2M aquoso entre -0,15 e 0,6 V/ECS à velocidade de 50 mV/s, apresenta em decréscimo no pico de corrente anódica de 42% após mil ciclos. Isto significa que há uma lenta degradação do filme ao longo da ciclagem por hidrogenação da função imina e/ou reticulação no interior do filme^[52].

Os filmes de PAN obtidos em meio aquoso são eletroativos em meio de pH ≤ 5. Para valores de pH acima de 5, os filmes são eletroinativos.

3.4.5.3. Espectroscopia no Infravermelho

O espectro de infravermelho *ex situ* representado na Figura 40 apresenta as bandas de absorção do PAN sintetizado em HClO₄ 2 M a partir da aplicação de um potencial constante de 0,9 V/ECS por 10 min^[51].

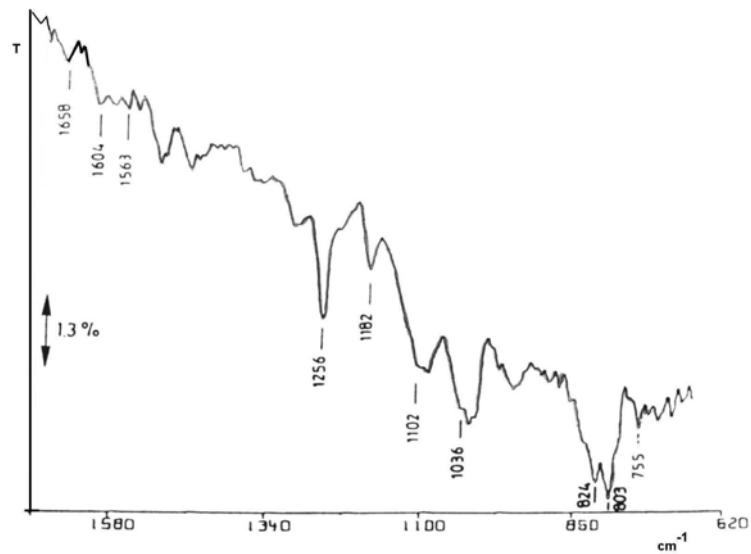


Figura 40 – Espectro de IR ex situ por reflexão externa de um filme de PAN obtido a potencial controlado de 0,9V por 10 min em meio aquoso HClO_4 2M^[51]

A absorção em 1658 cm^{-1} é característica do estiramento do grupo imina $\text{C}=\text{N}$. O grupo amina secundária, caracterizado pela vibração de deformação da ligação N-H , ocorre a 1563 cm^{-1} e a 1256 cm^{-1} verifica-se o estiramento da ligação C-N . Este fato explica a polimerização pelo grupo NH_2 ^[54].

O grupo OH é caracterizado pela banda a 1036 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C-O e, a 1182 cm^{-1} , pela vibração de deformação da ligação O-H . Assim, confirma-se o fato do grupo OH não participar da reação^[54]. A 1102 cm^{-1} verifica-se a banda característica do ânion ClO_4^- , indicando que o polímero encontra-se no estado dopado.

As bandas a 803 e a 755 cm^{-1} indicam a presença de três átomos adjacentes de hidrogênio e, a 824 cm^{-1} , a presença de dois átomos de hidrogênio adjacentes. Pham *et al*^[54] propõe que a presença destas bandas comprovam o modelo proposto em seu trabalho.

3.4.5.4. Espectroscopia no Ultravioleta

O estudo da evolução de uma reação polimérica do PAN realizada por voltametria cíclica entre 0 e 0,9 V/ECS, a uma velocidade de 5 mV/s, em meio HClO₄ 2 M, pode ser feitos através da espectroscopia no UV-visível *in situ*.

Na seqüência da Figura 41 observa-se que inicialmente, até o potencial de oxidação do 5-amino 1-naftol, ou seja, 0,62 V, nenhuma banda significativa aparece.

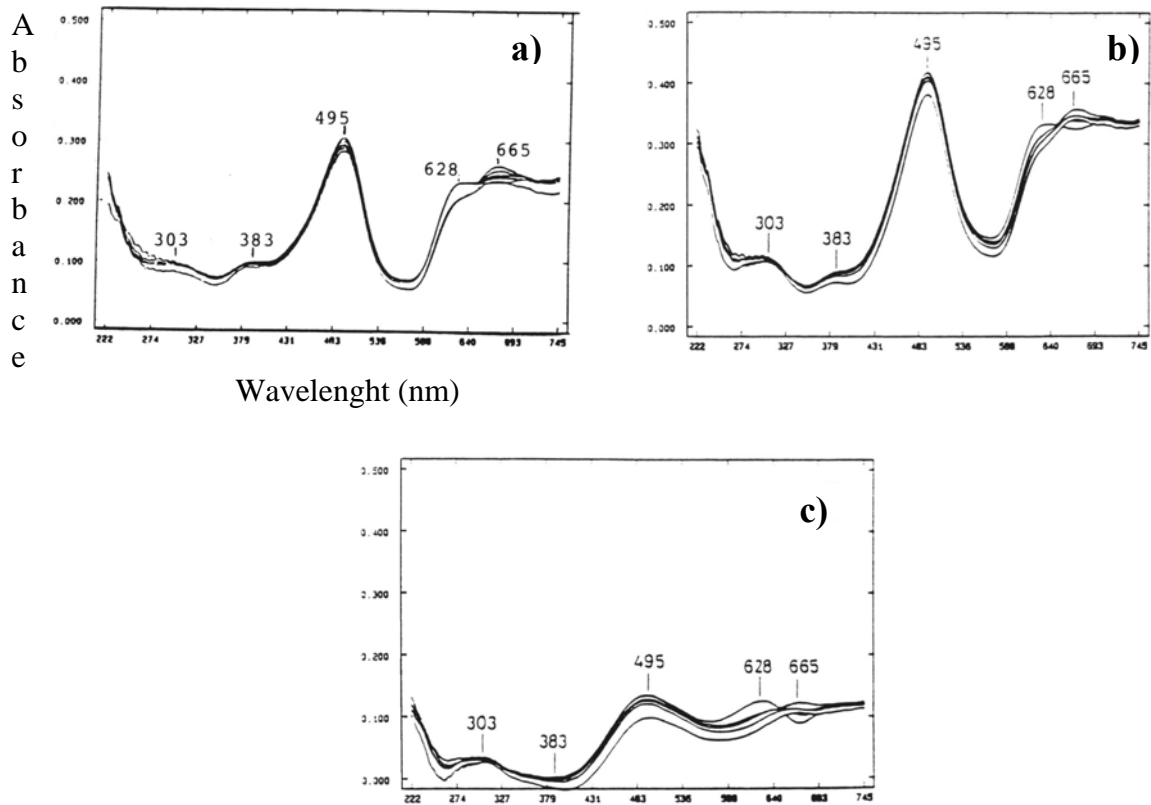


Figura 41 – Espectros durante primeira (a), segunda (b) e sétima (c) varreduras de potencial^[40]

A partir desse potencial, surge uma banda a 270 nm e outra mais larga entre 300 e 560 nm. A banda que surgiu em 270 nm fica cada vez mais intensa com o aumento da oxidação até alcançar 250 nm, que corresponde ao potencial de 0,9 V. Na varredura de ida identificam-se então três bandas: 250, 360 e 483 nm e, na varredura de retorno, duas: a banda a 250 e outra a 430 nm (fusão das bandas de 360 e 483 nm). Na seqüência das varreduras, a banda de

430 nm desloca-se até 483 nm e surge uma nova banda larga a 700 nm. As bandas a 700 nm mantêm-se ao longo das demais varreduras assim como a banda a 250 nm, que não é afetada pelo polímero em crescimento e pelo seu estado de oxidação^[52].

3.4.5.5. Espectroscopia de fotoelétrons X (XPS)

Em trabalho de Meneguzzi *et al*^[74], filmes de PAN obtidos sobre eletrodos de aço carbono por voltametria cíclica foram analisados por XPS. O espectro C_{1s} na Figura 42, apresenta dois picos. O mais intenso, a 285 eV deve-se a átomos de carbono alifáticos e aromáticos ligados a átomos de carbono de mesmo tipo. O segundo pico, menos intenso, a 286,6 eV refere-se a átomos de carbono ligados a átomos de oxigênio, C-O, ou nitrogênio, C-N ou C=N^[75, 76, 77]. A partir de 288 eV, como nenhum pico é detectado, verifica-se que nenhum grupamento quinóide existe na cadeia polimérica destes filmes.

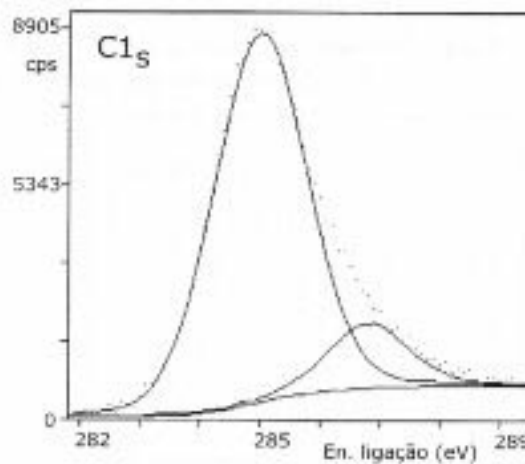


Figura 42 – Espectro XPS do C_{1s} de um filme de PAN obtido por voltametria cíclica sobre aço carbono em HClO₄ 1M entre 0,32 e 0,75 V/ECS

Na Figura 43 pode ser visto o espectro XPS N_{1s} com presença de três picos. Os dois primeiros em mais baixa energia, entre 398,9 e 399,9 eV, são atribuídos aos átomos de nitrogênio na forma de iminas neutras, -N=, e aminas neutras, -N^[78, 79]. Já o terceiro pico, de menor intensidade, a 410 eV, é atribuído a átomos de nitrogênio na forma de aminas protonadas^[80].

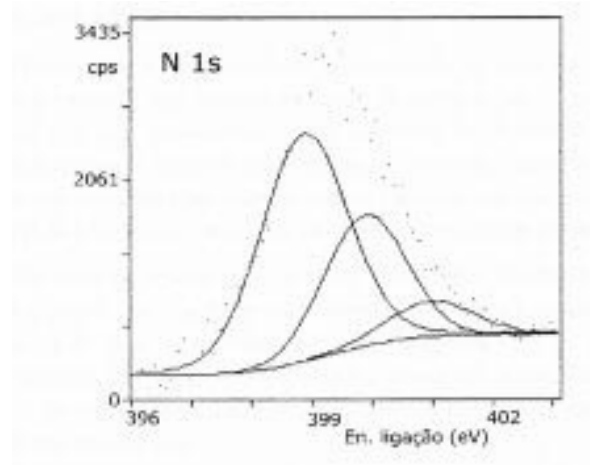


Figura 43 – Espectro XPS do N_{1s} de um filme de PAN obtido por voltametria cíclica sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M entre 0,32 e 0,75 V/ECS

No espectro de Cl_{2p} na Figura 44 verificam-se dois picos, um a 207,7 eV e outro a 209,3 eV, referentes ao íon ClO_4^- .

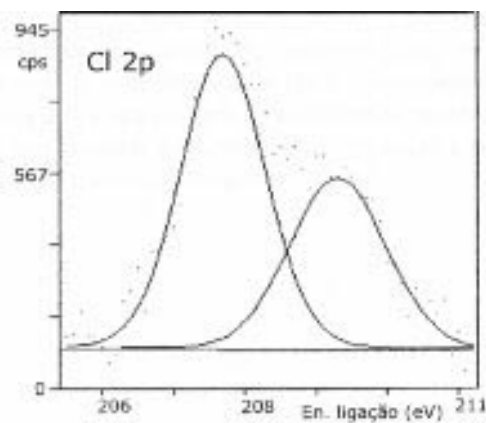


Figura 44 – Espectro XPS do Cl_{2p} de um filme de PAN obtido por voltametria cíclica sobre aço carbono em $HClO_4$ 1M entre 0,32 e 0,75 V/ECS

3.4.5.6. Morfologia

Em estudos de Pham *et al*^[52], assim como para os estudos da PANi, conforme os ânions empregados na polimerização eletroquímica, a natureza do eletrodo e o procedimento de síntese, diferentes morfologias serão apresentadas pelo polímero ao microscópio eletrônico de varredura. Os filmes obtidos a partir do PAN eletrosintetizado apresentam relevo homogêneo e são compactos. Isto é explicado pelo caráter hidrofóbico dos filmes capaz de dificultar o crescimento da macromolécula em meio aquoso, onde os filmes obtidos apresentam-se bastante delgados. Quando no estado oxidado, os filmes aparecem numa coloração verde, enquanto que no reduzido, coloração azul.

Em estudos de Meneguzzi *et al*^[74], com aplicação de um potencial de 0,75 V/ECS por 15 min, sobre aço carbono em HClO₄ 1M e utilizando o monômero 5-amino 1-naftol 0,001M, foi obtido um filme compacto, bastante homogêneo e aderente, cuja imagem pode ser observada na Figura 45.

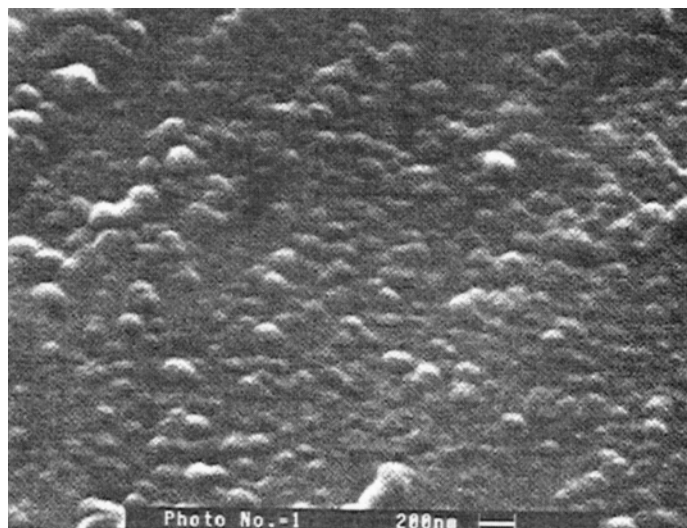


Figura 45 – Micrografia de filme de PAN obtido pela aplicação de +0,75 V/ECS durante 15 min sobre aço carbono em HClO₄ 1M^[74]

Após 15 min, o filme apresenta-se na coloração amarelo dourado e, após 30 min, coloração azulada. Para um filme formado durante polarização de 15 min, a espessura deste

fica em torno de $0,2 \mu\text{m}$, quando medido na imagem obtida por MEV, Figura 46, com aderência de 100% para a norma DIN 53151 e grau Gr_0 para a ABNT NBR 11003/1990.

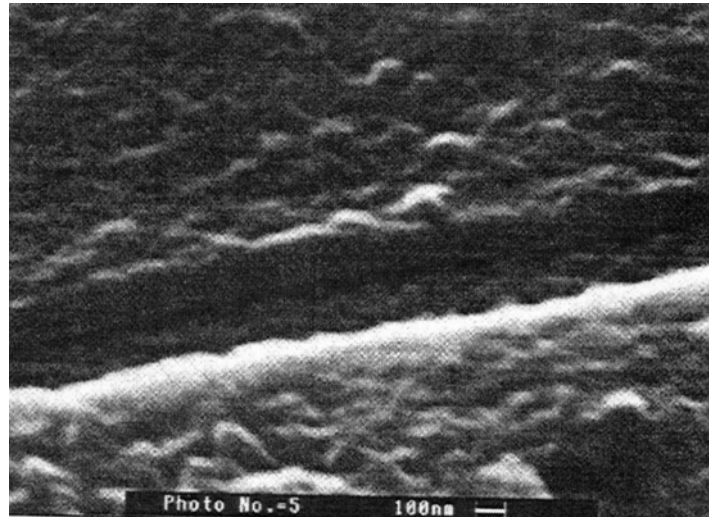


Figura 46 – Micrografia de filme de PAN obtido pela aplicação de $+0,75 \text{ V/ECS}$ durante 15 min sobre aço carbono em HClO_4 1M, com detalhe para o risco provocado^[74]

3.5. DISPOSITIVOS DE CHAVEAMENTO

Dispositivos de chaveamento ou circuitos de chaveamento são circuitos que comutam de um estado condutor para um estado não condutor, ou vice-versa, conforme valor limite de corrente ou tensão ao qual estão submetidos^[16].

Os dispositivos de proteção para sistemas de altas potências são comumente construídos a partir de contatos mecânicos que abrem e fecham o circuito, permitindo ou não a passagem de corrente durante determinado evento. Caso estes dispositivos apresentem o tempo de resposta curto, ele pode ser o suficiente para permitir a passagem de corrente capaz de provocar danos ao sistema^[16].

Na Figura 47 pode-se observar um gráfico que relaciona tensão *versus* corrente para um dispositivo diac^[16].

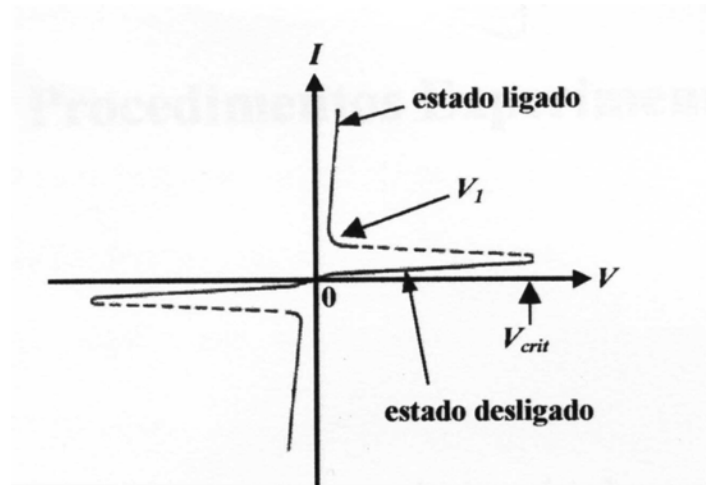


Figura 47 – Comportamento da corrente em função da tensão sobre um dispositivo diac^[16]

V_{crit} é a tensão onde ocorre a transição do dispositivo de um estado de resistência elétrica alta (desligado) para um estado de resistência menor (ligado). De zero à V_{crit} o dispositivo está em estado de alta resistência elétrica. Entre V_{crit} à V_I a corrente aumenta com o decréscimo da tensão (resistência negativa). A partir de V_I a amostra entra em estado de mais baixa resistência, permitindo a passagem de corrente. Este efeito repete-se para polaridade inversa nos terminais do dispositivo.

Mudanças abruptas de estado, quando controladas, podem tornar-se reversíveis, o que possibilita a aplicação de ICP's em dispositivos de armazenamento de informações.

Considerando dois estados de conformação de macromoléculas orgânicas provocados a partir de excitação ótica^[81, 82, 83], estudos vêm sendo realizados para aplicação em dispositivos de memória ótica. O chaveamento verificado na resistência elétrica de dispositivos construídos a partir de polímeros apresenta efeito memória, pois quando estes chaveiam para um estado de menor resistência elétrica, permanecem nesse estado, o que pode ser reversível mediante aplicação de um pulso de corrente elétrica^[84, 85, 86, 87, 88, 89].

Dispositivos construídos a partir de compósitos de metais, ou semimetals, em matrizes poliméricas são empregados para chaveamento de um estado de resistência elétrica baixa para alta^[90, 91, 92, 93, 94].

Na aplicação de uma tensão, a amostra conduz eletricidade e a corrente elétrica esquenta o material a partir do efeito Joule. Ao atingir uma temperatura crítica, ocorre chaveamento para um estado de maior resistência pelo processo RCTP, um aumento de resistência com a temperatura. Com o aumento da tensão, verifica-se uma ablação do material nas junções do dispositivo capazes de, a partir das bolsas de gás formadas entre o material e o contato, provocar um novo aumento da resistência da amostra. Com isso, formam-se faíscas de luz dentro do material formando arcos associados à quebra da rigidez dielétrica do gás ou do polímero, provocando a flutuação da resistência elétrica do dispositivo^[90].

Na Figura 48 pode-se observar um gráfico tensão *versus* corrente para um dispositivo em multicamadas a partir de filmes de PAN entre dois contatos elétricos, vidro revestido com óxido de estanho, TO, e prata, Ag, em experimento realizado por Arias *et al*^[95]. Foi observado que os dispositivos apresentavam uma resistência elétrica alta até um valor crítico de tensão, V_{crit} , quando a resistência sofria uma redução brusca, passando para o estado condutor eletrônico. Após, o dispositivo retornava a um estado de resistência elétrica alta, V_{stab} .

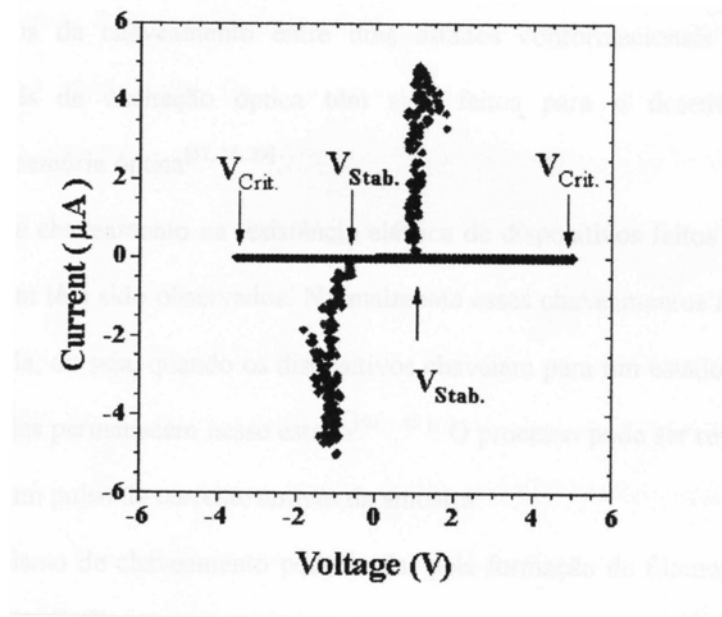


Figura 48 – Corrente versus tensão de um dispositivo TO/PAN/Ag^[95]

Em estudos mais recentes^[16] o PAN vem sendo utilizado como o polímero condutor na construção de dispositivos de chaveamento. Vem-se procurando uma relação entre a espessura do filme polimérico e a tensão de chaveamento, V_{crit} .

Até o presente momento nenhuma correlação foi encontrada entre a espessura e V_{crit} , entretanto é fato que há dificuldades na obtenção de filmes homogêneos. Na confecção de dispositivos eletrônicos, o dimensionamento de filmes poliméricos é de grande importância, assim como controle entre os estados de condução alternados que estes apresentam.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

O monômero utilizado na síntese polimérica foi o 5-amino 1-naftol 97% p.A. Aldrich, o qual foi previamente purificado por recristalização com CH₃OH 99,6 % Methanex. O monômero purificado foi então armazenado em frasco de vidro de cor âmbar, envolto por papel alumínio.

Quanto à escolha do agente oxidante é importante considerar a síntese eletroquímica do PAN sobre eletrodos de Pt pelo método da voltametria cíclica.

Na primeira varredura de potencial, um pico é visível a 640 mV/ECS, correspondendo ao potencial de oxidação do monômero 5-amino 1-naftol. Assim, o agente oxidante escolhido foi o FeCl₃ por apresentar um potencial levemente superior a este valor (aproximadamente 770 mV/ECS). O agente oxidante FeCl₃.6H₂O p.A. Nuclear foi utilizado na polimerização sem qualquer purificação prévia.

Para o meio reacional foram utilizadas soluções ácidas que foram preparadas a partir do HClO₄ p.A. Merck e C₂O₂(OH)₂ p.A. Synth. O meio reacional aquoso ácido foi preparado com água destilada e deionizada enquanto o meio orgânico ácido, com THF p.A. Nuclear e C₃H₇OH p.A. Synth.

Os agentes dopantes utilizados na síntese polimérica foram os ácidos sulfônicos: C₂₈H₄₂(SO₃H)₂ 55%, DNNSA, C₂₈H₄₂(SO₃H) 50%, DNNSA, e C₁₈H₂₉(SO₃H) 70%, DBSA, fornecidos pela King Industries, Inc. Coating Additives Division, USA.

Para a síntese do PAN foram utilizados os solventes orgânicos CH₃OH 99,6 % Methanex, CHCl₃ p.A. Synth, THF p.A. Nuclear. Na caracterização foram THF p.A. Nuclear, DMF p.A. Isofar e NMP p.A. Vetec e acetona p.A. Merck. Nenhum dos solventes sofreu qualquer espécie de purificação prévia.

Nas medições elétricas, realizou-se a montagem clássica de uma célula eletroquímica que consistiu de um eletrólito, um eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência em uma célula de um compartimento. Como eletrólito foi utilizada uma solução de HClO₄ 1M, preparado com água bidestilada e deionizada a partir do ácido p.A. da Merck. O eletrodo de trabalho consistiu de filmes finos obtidos por evaporação do PAN dissolvido em NMP obtidos sobre placa de vidro recoberta com Pt. A placa de Pt foi previamente lavada com solução sulfocrômica sob agitação ultra-sônica durante 5 minutos. Em seguida foi abundantemente enxaguada com acetona e com este mesmo solvente foi novamente deixada sob agitação ultra-sônica por mais 5 min. Finalmente foi lavada com água destilada e deionizada e seca com jato de ar.

Os filmes de PAN aplicados sobre a Pt foram obtidos a partir de solução de PAN em NMP. Aplicou-se uma demão da solução sobre a placa através de um bastão de vidro, procurando-se espalhar homogeneamente. Foram passadas cinco demãos até obtenção dos filmes de uma área de 1 cm². Os filmes foram secos sob pressão reduzida a 60°C.

O eletrodo auxiliar é constituído de tela de Pt 99,99% uma vez que esta é inerte no meio. Antes de ser mergulhada no eletrólito, a tela foi abundantemente lavada com acetona sob agitação ultra-sônica, após foi enxaguada com água destilada e deionizada e seca com jato de ar.

O eletrodo de referência, calomelano saturado (ECS) Tacussel, também foi abundantemente lavado com água destilada e deionizada antes de ser colocado no eletrólito.

4.2. EQUIPAMENTOS

4.2.1. Espectrofotômetro de Infravermelho

O estudo espectroscópico ex-situ no infravermelho foi obtido por transmissão através de pastilhas preparadas com KBr, empregando-se um espectrofotômetro FTIR Perkim Elmer Spectrum modelo 1000.

4.2.2. Espectrofotômetro Raman

Foi utilizado um aparelho Dilor-Jobin Yvon equipado com um detector multicanal de 1024 diodos resfriados por efeito Peltier. A detecção multicanal possibilitou melhorar a relação sinal-ruído através de varreduras repetitivas.

A raia excitadora utilizada foi a proveniente de um laser de He/Ne ionizado, a 632.8 nm. Os dados foram tratados utilizando-se o software Labspec.

4.2.3. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A fim de estudar a morfologia dos filmes obtidos, em termos de forma estrutural e homogeneidade, a partir de soluções de PAN quimicamente sintetizadas, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura modelo Philips XL 20.

4.2.4. Equipamento Eletroquímico

Utilizou-se um potenciostato EG&G PAR 173/362, controlado por um programa EG&G PAR M 270 e um “Lock-in Amplifier EG&G”.

4.2.5. Analisador Térmico

Para avaliar as propriedades térmicas dos polímeros e do monômero, foi utilizado um aparelho TGA 2050 - TA Instruments, com o auxílio para interpretação de dados do software Ternal Advantage.

4.2.6. Resistômetro Diferencial

Para a determinação da condutividade elétrica dos polímeros obtidos, foram confeccionadas pastilhas de PAN que foram analisadas por meio de um medidor de condutividade de quatro pontas Cascade Microtech CS 4-64, acoplado a uma fonte de tensão Keithley 236 Source Measure Unit.

4.2.7. Sistema para avaliar Propriedade de Chaveamento

A fim de estudar o chaveamento nos dispositivos eletrônicos confeccionados a partir do PAN, fez-se uso de um sistema constituído de uma fonte programável Keithley modelo 230 e de um multímetro Keithley modelo 196 no Laboratório de Dispositivos Eletrônicos Orgânicos – Departamento de Física - UFPR.

4.3. METODOLOGIA

4.3.1. Polimerização do 5-Amino 1-Naftol

O monômero 5-amino 1-naftol, antes de ser polimerizado, passou por um processo de recristalização com metanol.

O monômero é dissolvido em metanol à temperatura de 5°C e deixado sob ultra-som por 30 min, até formar uma solução homogênea. A fim de separar as impurezas presentes, filtrou-se a solução e ao filtrado resultante foi adicionada água bidestilada e deionizada, também à

temperatura de 5°C. Esta nova solução permaneceu por 1h sob agitação mecânica. Após nova filtragem, a torta obtida consistiu no 5-amino 1-naftol purificado, que foi seco à temperatura de 60°C sob pressão reduzida e armazenado em frasco de cor âmbar, envolto por papel alumínio para minimizar o contato com a luz. O 5-amino 1-naftol apresentou-se na forma de pó, cor violácea, com solubilidade na ordem de $5 \cdot 10^{-3}$ M em soluções aquosas ácidas, insolúvel em água e solúvel na maior parte de solventes orgânicos.

Os meios reacionais testados foram: aquoso ácido (HClO_4 1M e $\text{C}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ 1M) e orgânico ácido (THF / HClO_4 1M, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ / HClO_4 1M, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ / $\text{C}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ 1M e $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$).

O monômero pesado foi completamente dissolvido no meio reacional escolhido, na metade do volume total utilizado na reação, e deixado sob agitação mecânica durante 25 min à temperatura de 0°C.

O agente oxidante, FeCl_3 , foi utilizado em excesso de 25% em massa em relação a quantidade de monômero ($K=0.75$). Este foi dissolvido na outra metade do volume total da solução que consiste no meio reacional e deixado sob agitação ultra-sônica por 25 min à temperatura de 0°C.

A segunda solução foi adicionada à primeira através de uma bureta para que a adição ocorresse lentamente, gota a gota, de modo a evitar que houvesse elevação da temperatura em pontos isolados dentro do reator. A reação polimérica ocorreu à temperatura de 0°C, sob agitação mecânica, durante 24h.

Já nos primeiros minutos de adição de agente oxidante ao monômero verificou-se alteração na coloração do meio reacional, o que serve de parâmetro visual para acompanhamento da evolução da reação.

No caso das reações poliméricas que ocorrem em presença de qualquer dos tensoativos DNNSA, DNNSA e DBSA, antes de dissolver-se o monômero no meio reacional, o tensoativo utilizado é previamente dissolvido, durante 30 min sob agitação mecânica, à temperatura ambiente, na mesma solução na qual o monômero será adicionado posteriormente. O restante do procedimento reacional é semelhante.

Após 24 h, o produto da reação é filtrado e lavado sob pressão reduzida para remover o agente oxidante excedente, o monômero não reagido e os subprodutos da reação até dar origem a um filtrado incolor. Para remoção do monômero não reagido foi utilizado metanol e, para remoção dos demais produtos indesejados, lavou-se a torta com a mesma solução ácida utilizada como meio reacional. O produto obtido é então seco sob pressão reduzida durante 24h à temperatura de 60°C.

Em ambas as formas de síntese, com e sem tensoativo, o polímero obtido consiste em um pó escuro, insolúvel em metanol, parcialmente solúvel em DMF e solúvel em NMP. Quando dissolvido em NMP, o PAN apresenta uma coloração verde escura. O PAN, sob a forma de pó, foi triturado com almofariz e pistilo, sendo então armazenado ao abrigo da luz.

4.3.2. Caracterização

4.3.2.1. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada com o propósito de estudar a estrutura química do polímero no que confere a identificar os grupos funcionais presentes.

Amostras de PAN foram confeccionadas a partir do polímero seco sob pressão reduzida e pulverizado. Fez-se uma mistura do PAN e o sal de KBr que foi também pulverizada com almofariz e pistilo. A concentração de PAN na mistura fica em torno de 1%, salvo alguns casos em que a mistura apresentou coloração ainda muito escura, quando então diminuiu-se a concentração mediante adição de mais KBr. A mistura é então prensada utilizando-se uma pressão de 150 kgf/cm² durante 2 min. As pastilhas assim obtidas consistem na amostra a ser analisada.

As amostras foram analisadas numa varredura espectral entre os números de onda de 4000 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹, região de absorção no infravermelho capaz de proporcionar a identificação dos grupos funcionais de interesse característicos do PAN.

4.3.2.2. Espectroscopia Raman

Esta técnica de espectroscopia foi utilizada como método complementar à espectroscopia de infravermelho. Apresenta como vantagem a possibilidade de poder trabalhar com as amostras em solução.

As amostras foram compactadas na forma de pastilhas e submetidas a uma raia excitadora proveniente de um laser de Argônio ionizado capaz de fornecer informações com relação aos grupos funcionais presentes no polímero dentro da faixa de varredura entre 200 e 1800 cm^{-1} .

4.3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para realização das análises da morfologia dos filmes de PAN por MEV, foi necessária a confecção de amostras sobre substratos previamente preparados.

Foram utilizadas placas de Pt como substratos. Estas foram mergulhadas em solução sulfocrômica por 5 min sob agitação ultra-sônica e, em seguida, repetiu-se o mesmo procedimento porém utilizando-se acetona. Então, as placas foram lavadas com água destilada em abundância e após, secas sob jato de ar.

Foram preparadas soluções 0,01M de amostras de PAN dissolvidas em NMP e em seguida aplicadas cinco demãos com bastão de vidro sobre as placas de Pt pré-tratadas. Os filmes sobre os substratos foram secos sob pressão reduzida à temperatura de 60°C. Os filmes apresentavam uma área de 1 cm^2 .

As placas de Pt com os filmes de PAN secos foram colocados sobre um suporte metálico para realizar a metalização das amostras com uma fina camada de ouro. As morfologias foram estudadas através das micrografias obtidas.

4.3.2.4. Aderência

A aderência dos filmes foi determinada conforme a norma ABNT NBR 11003/1990. Consiste em se realizar seis cortes perpendiculares nos filmes, aplicar uma fita adesiva pressionando-a sobre a região seccionada e puxá-la rapidamente.

A avaliação é feita mediante contagem da quantidade de filme removida conforme a relação da Tabela 1.

Tabela 1 – **Relação entre a descrição da fita utilizada para determinar a aderência de um filme e o respectivo segundo norma ABNT NBR 1103/1990**

Grau de Aderência	Descrição da fita destacada
Gr0	Sem presença de área do filme
Gr1	presença de até 5% de área do filme
Gr2	presença de até 15% de área do filme
Gr3	presença de até 35% de área do filme
Gr4	65% de área do filme

4.3.2.5. Propriedades Eletroquímicas

Tanto para obtenção das medidas da eletroatividade dos filmes de PAN como para o estudo da sua estabilidade à ciclagem, o procedimento de preparo das amostras para a montagem eletroquímica necessária foi o mesmo que segue.

O preparo do eletrodo de trabalho já foi descrito anteriormente na seção 4.1.

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, sob aplicação de taxas de 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s e 200 mV/s. Para medição da estabilidade à ciclagem, a análise foi realizada a 50 mV/s .

4.3.2.6. Comportamento Térmico

O estudo do comportamento térmico do PAN sintetizado em ausência e em presença de diferentes ácidos dopantes foi feito através da técnica de TGA. Foram utilizadas 5 mg de cada amostra de polímero e colocadas em painéis de alumínio hermeticamente fechadas. O mesmo foi feito para o estudo do comportamento térmico do monômero.

As amostras analisadas foram submetidas a um programa de temperatura controlado, onde estas sofriam um aumento gradual de temperatura mediante a taxa de aquecimento linear de 20°C/min, sob atmosfera de N₂ da temperatura ambiente até 1000°C.

4.3.2.7. Condutividade Elétrica

Para determinação da condutividade elétrica das amostras de PAN, foram confeccionadas pastilhas a partir do polímero na forma de pó. O polímero, previamente triturado com gral e pistilo, foi prensado sob pressão de 150 kgf/cm² por 2 min. As medidas da pastilha obtida foram 1 cm de diâmetro e 2 mm de espessura.

O equipamento de medida foi uma fonte de tensão Keithley 236 Source Measure Unit acoplada a um sistema de quatro pontas. Esta é uma técnica muito aplicada em indústrias de semicondutores^[96]. As quatro pontas encontram-se alinhadas e igualmente espaçadas entre si. O dispositivo que sustenta as quatro pontas é aproximado até tocar igualmente a pastilha de PAN. Uma corrente é aplicada e passa através das pontas externas. Mede-se então o potencial que se desenvolve entre as pontas internas. A Figura 49, abaixo, mostra esquematicamente o dispositivo.

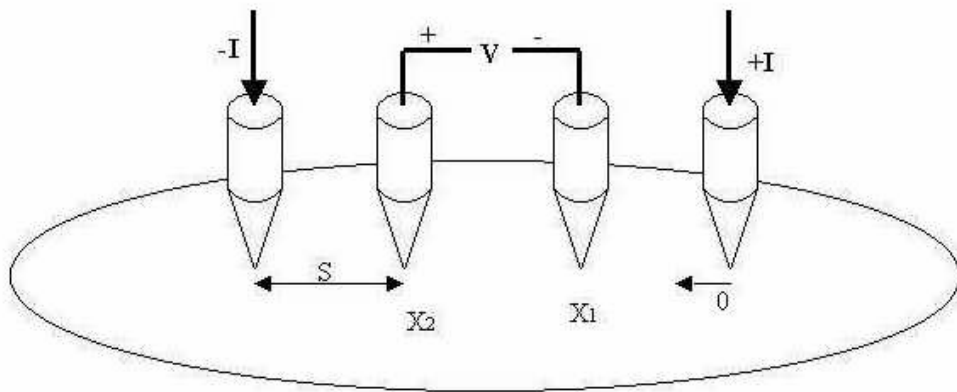


Figura 49 – Representação esquemática do mecanismo das quatro pontas utilizadas no sistema de medição de condutividade elétrica

A Equação 2 que segue é utilizada para calcular a resistividade superficial, ρ , do polímero na forma de pastilha com espessura de 2 mm.

$$\rho = \frac{V}{I} w C \left(\frac{d}{s} \right) F \left(\frac{w}{s} \right) \quad \text{Equação 2}^{[96]}$$

Na equação acima é definida como segue:

$\frac{V}{I}$ = resistência medida pelo método de quatro pontas

w = espessura da pastilha de polímero

$C \left(\frac{d}{s} \right)$ = fator de correção tabelado, relativo ao método, onde s é a distância entre as pontas (1mm) e d é o diâmetro da pastilha

$F \left(\frac{w}{s} \right)$ = fator de correção tabelado, relativo ao método, que serve para avaliar o erro que se comete ao considerar que os gradientes de voltagem perpendiculares à superfície são negligenciáveis.

Nas análises realizadas, os valores utilizados foram:

$$C\left(\frac{d}{s}\right) = 4$$

$$F\left(\frac{w}{s}\right) = 0,63$$

Finalmente, para a determinação da condutividade elétrica k :

$$k = \frac{1}{\rho} \quad \text{Equação 3}$$

4.3.2.8. Sistema para avaliar Propriedade de Chaveamento

A fim de estudar a capacidade do polímero em sofrer mudança abrupta de fase, ou seja, avaliar se este material apresenta a propriedade de chaveamento, foi necessário primeiramente construir o dispositivo a ser analisado, ou seja, um dispositivo do tipo janela inteligente.

A geometria plana foi a escolhida para a confecção das amostras a serem analisadas. Ela consiste em um substrato de lamínula de vidro com dimensões de 18 x 18 mm² sobre o qual são depositados contatos metálicos, filme polimérico e filme metálico.

Inicialmente preparou-se o substrato. As lamínulas receberam um tratamento químico de desengraxe que consiste numa lavagem com solução sulfocrômica durante 10 min mediante agitação ultra-sônica. Em seguida foi feito o enxágüe com água destilada e deionizada. Após, lavou-se com acetona e posteriormente secou-se com jato de ar.

Com o substrato pronto, passou-se ao preparo dos contatos metálicos. Utilizou-se ouro e através da técnica de *Chemical Vapor Deposition* (CVD), o metal foi evaporado e depositou-se sobre a lamínula que está sob uma máscara. Esta máscara é a responsável pela obtenção

adequada da geometria do depósito para os contatos metálicos. O ouro depositado é altamente aderente ao substrato.

Após a deposição, fez-se um risco longitudinal através do uso de uma lâmina metálica de forma a isolar eletricamente os contatos simetricamente.

Em seguida, foi aplicado o filme de PAN dissolvido em NMP, exatamente ao longo da região em que foi feita a divisão dos contatos ao meio. A formação do filme polimérico foi feita por *casting*. O filme foi seco com jato de ar. A Figura 50 abaixo representa esquematicamente o dispositivo montado.

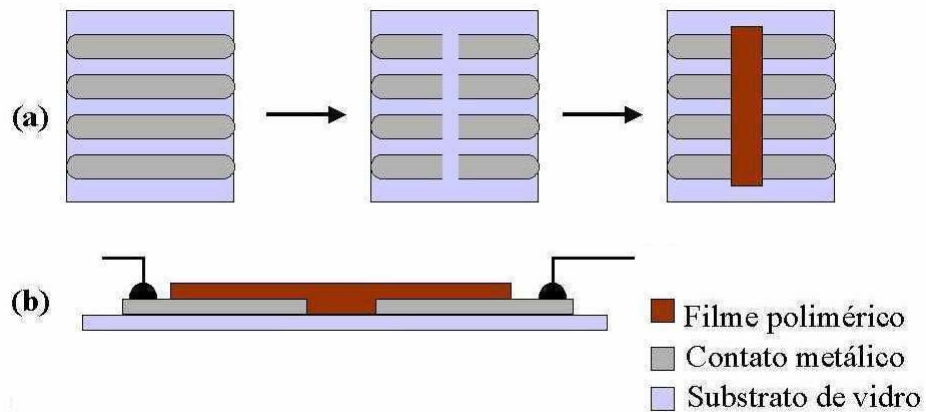


Figura 50 – Seqüência da confecção das amostras do tipo planar: (a) vista superior do dispositivo e (b) vista lateral

Para realizar as medições, fios metálicos são colocados nas extremidades livres dos contatos. A Figura 51 abaixo representa o esquema descrito.

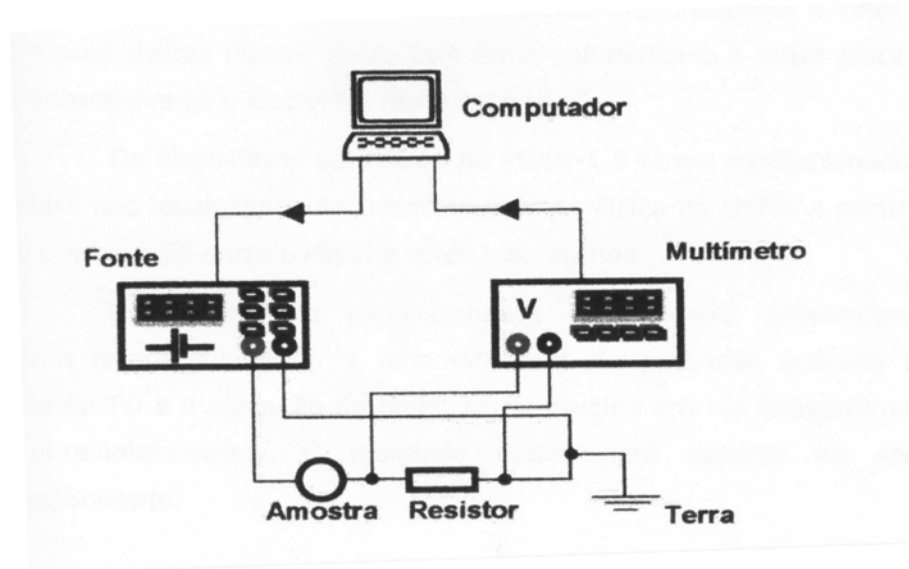


Figura 51 – Sistema de medição do comportamento corrente versus tensão dos dispositivos

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para o PAN polimerizado quimicamente nos meios aquoso ácido (HClO_4 1M e $\text{C}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ 1M) e orgânico ácido (THF / HClO_4 1M, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (propanol) / HClO_4 1M, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ / $\text{C}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ 1M, DNNSA/ $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, DNNSA/ $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ e DBSA/ $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$).

Primeiramente será analisado o rendimento da purificação do monômero e da síntese dos polímeros para cada um dos meios reacionais. Em seguida, serão apresentadas as análises espectroscópicas no infravermelho, Raman e ultravioleta. Também será estudado o comportamento térmico. Na seqüência, serão comparados os filmes de PAN sintetizados em diferentes meios em função de sua morfologia, aderência ao substrato e comportamento eletroquímico. Em amostras de PAN na forma de pastilha será medida a condutividade elétrica. Finalmente, em termos de aplicabilidade, será avaliada a capacidade de chaveamento de filmes de PAN.

5.1. POLIMERIZAÇÃO DO 5-AMINO 1-NAFTOL

5.1.1. Purificação do monômero

Na purificação do 5-amino 1-naftol por recristalização com CH_3OH , o rendimento em recuperação de monômero purificado ficou em torno de 73%. A cor do monômero manteve-se inalterada, permanecendo violácea.

Utilizando-se $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ao invés de CH_3OH , o resultado obtido é um monômero de coloração mais escura e menos violácea, mostrando uma oxidação indesejável do monômero

na etapa de purificação. A síntese química realizada com o monômero purificado em etanol, quando comparada à realizada com monômero purificado em metanol, apresentou um rendimento de 57% em meio HClO_4 1M.

5.1.2. Síntese do poli (5-amino 1-naftol)

Na síntese química do PAN, foram empregados meios reacionais na concentração 1M dos diversos ácidos em solução aquosa ou orgânica. No início da polimerização a solução está à temperatura de 0°C e foi mantida nesta temperatura até o fim da reação. A fim de determinar o melhor agente oxidante a ser empregado, foram realizadas sínteses químicas em presença dos oxidantes $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e FeCl_3 , ambos para $K=0,75$ (excesso de 25% de agente oxidante em relação ao monômero), utilizando-se dois diferentes ácidos inorgânicos, HCl e HClO_4 . Os resultados comparativos, em termos de rendimento, encontram-se na Tabela 2 que segue.

Tabela 2 - Rendimento alcançado na síntese química do PAN após 24h de reação com diferentes ácidos e agentes oxidantes para $K=0,75$

Amostra	Agente oxidante	Meio ácido	Rendimento
1	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	HCl	64%
2	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	HClO_4	69%
3	FeCl_3	HCl	81%
4	FeCl_3	HClO_4	92%

Percebeu-se que, em presença de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, em qualquer dos meios ácidos inorgânicos, a reação apresenta menor rendimento, quando comparada às reações realizadas com FeCl_3 . Isto pode ser justificado pela observação do potencial de oxidação dos agentes oxidantes^[97] e do monômero^[74].

- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ $E^0=1,76$ V(ECS)
- FeCl_3 $E^0=0,77$ V(ECS)

- 5-amino 1-naftol..... $E^0=0,65$ V(ECS)

Observa-se que, utilizando o FeCl_3 , o potencial do sistema é próximo ao potencial de oxidação do monômero o que significa que a ocorrência de superoxidação deve ser menor que se fosse utilizado o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, que apresenta um potencial de oxidação 2,71 vezes maior que o necessário para oxidar o 5-amino 1-naftol. Assim, o agente oxidante selecionado para a síntese química do PAN, foi o FeCl_3 .

Após o início da adição do agente oxidante à solução contendo o monômero, a evolução da formação do polímero pode ser visualmente acompanhada pela alteração na coloração do meio reacional, que passa de violácea à verde escuro.

Após 24h de reação, para todos os casos, verificou-se que o rendimento da reação atingira um valor máximo, optando-se então em realizar a reação neste tempo. O rendimento obtido para cada reação encontra-se na Tabela 3 que segue.

Tabela 3 – Rendimento alcançado em cada síntese química do PAN após 24h de reação

Amostra	Meio reacional	Rendimento
1	DNNSA/ $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	não determinado
2	DNNSA/ $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	não determinado
3	DBSA/ $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	não determinado
4	$\text{C}_2\text{O}_2(\text{OH})_2/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0%
5	$\text{HClO}_4/\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	88%
6	$\text{C}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ aquoso	87%
7	HClO_4 aquoso	92%
8	HClO_4/THF	87%

Após 24h de síntese química, a solução apresentou-se viscosa e com coloração escura. O polímero estava nesta solução juntamente com impurezas, como oligômeros, prováveis traços

de monômero não reagido e agente oxidante. Após a filtragem da solução, o polímero obtido foi purificado por lavagem com a mesma solução ácida utilizada no meio reacional até que o filtrado se apresentasse transparente. Em seguida foi seco a 60°C sob pressão reduzida para posterior caracterização.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS OBTIDOS

5.2.1. Espectroscopia de Infravermelho

Através da técnica de espectroscopia no infravermelho foram caracterizados de forma qualitativa os polímeros obtidos, identificando os grupos funcionais presentes no PAN em presença de diferentes ácidos dopantes.

Na Figura 52 verifica-se o espectro do monômero previamente purificado em metanol. Nas figuras 53 e 54 estão representados os espectros do PAN sintetizado em meio aquoso ácido, respectivamente com HClO_4 e ácido oxálico. Nas figuras 55 e 56 os espectros são de sínteses do PAN obtido em HClO_4 em meio THF e isopropanol, respectivamente. Nas figuras 57, 58 e 59 observam-se os espectros obtidos para as sínteses em presença dos agentes dopantes DNNSA, DNNSA e DBSA.

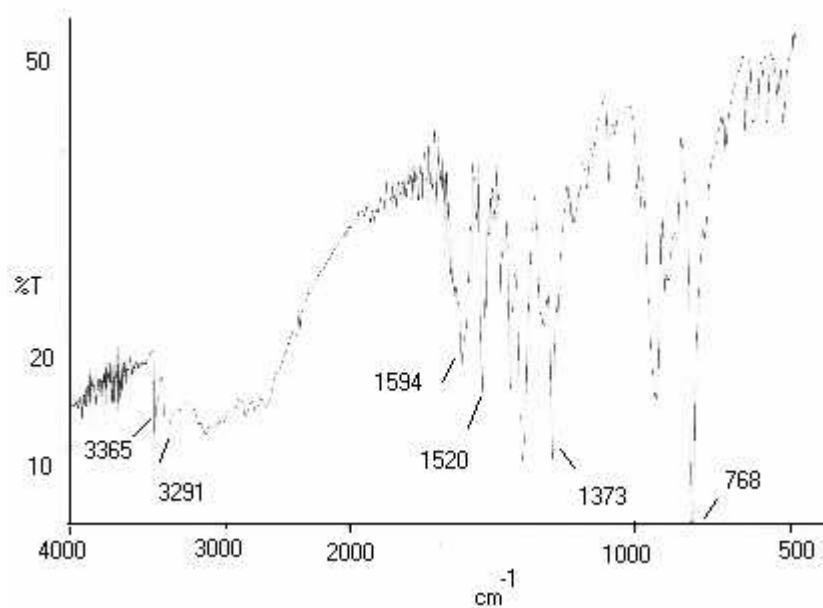


Figura 52 - Espectro de FTIR do monômero 5-amino 1-naftol purificado em metanol

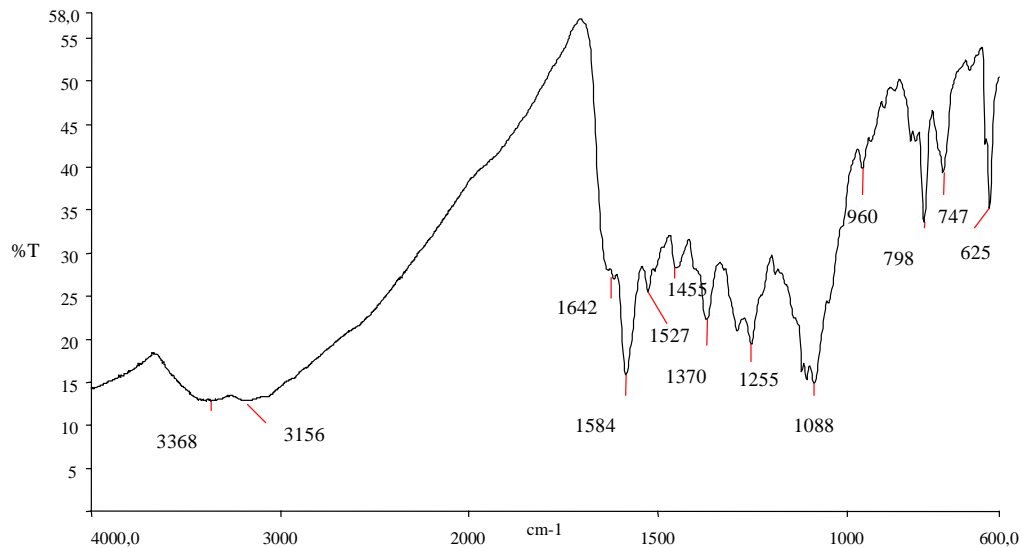


Figura 53 - Espectro de FTIR do PAN sintetizado em HClO₄ aquoso 1M

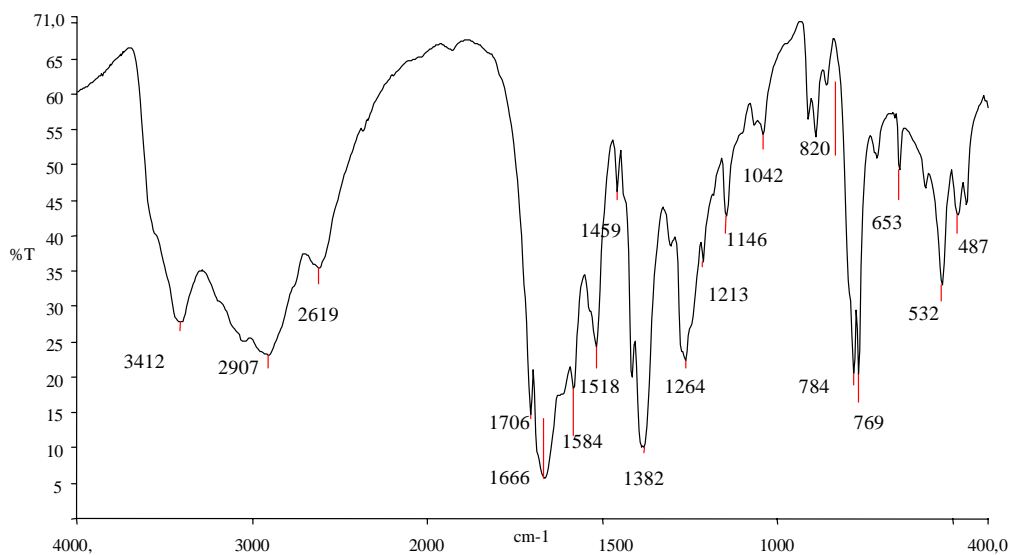


Figura 54 - Espectro de FTIR do PAN sintetizado em ácido oxálico aquoso 1M

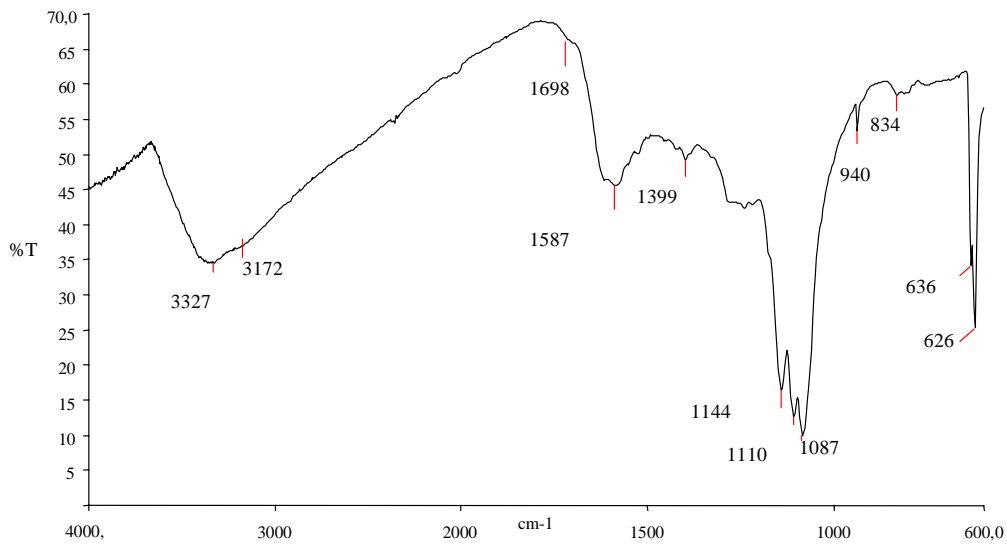


Figura 55 - Espectro de FTIR do PAN sintetizado em HClO₄ 1M / THF

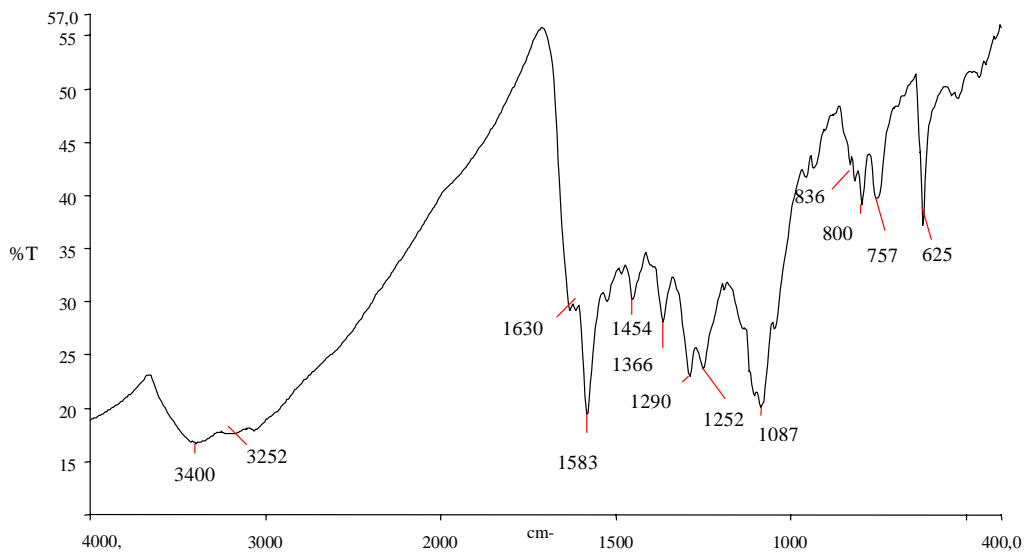


Figura 56 - Espectro de FTIR do PAN sintetizado em HClO₄ 1M / isopropanol

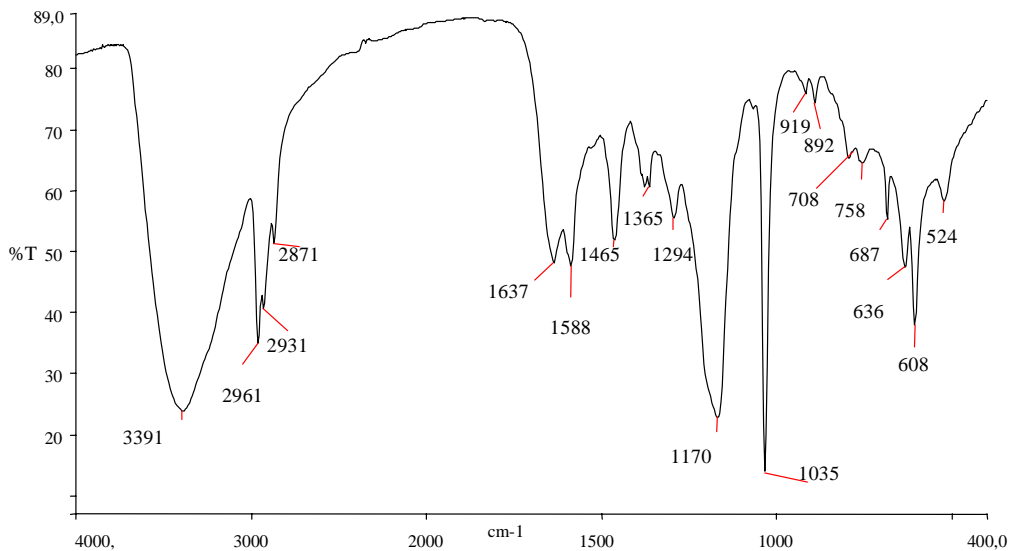


Figura 57 - Espectro de FTIR do PAN sintetizado em DNNSA 1M / isopropanol

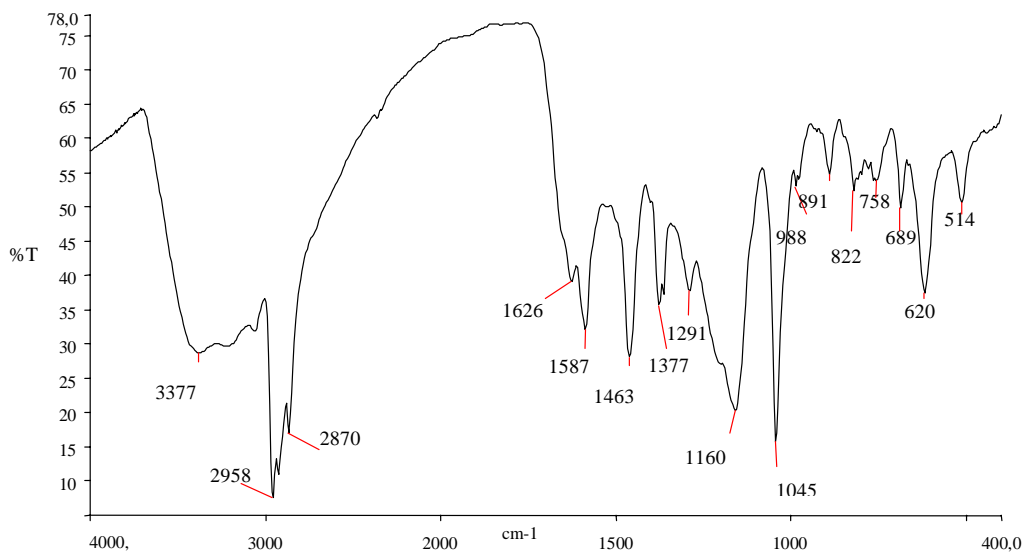


Figura 58 - Espectro de FTIR do PAN sintetizado em DNNSA 1M / isopropanol

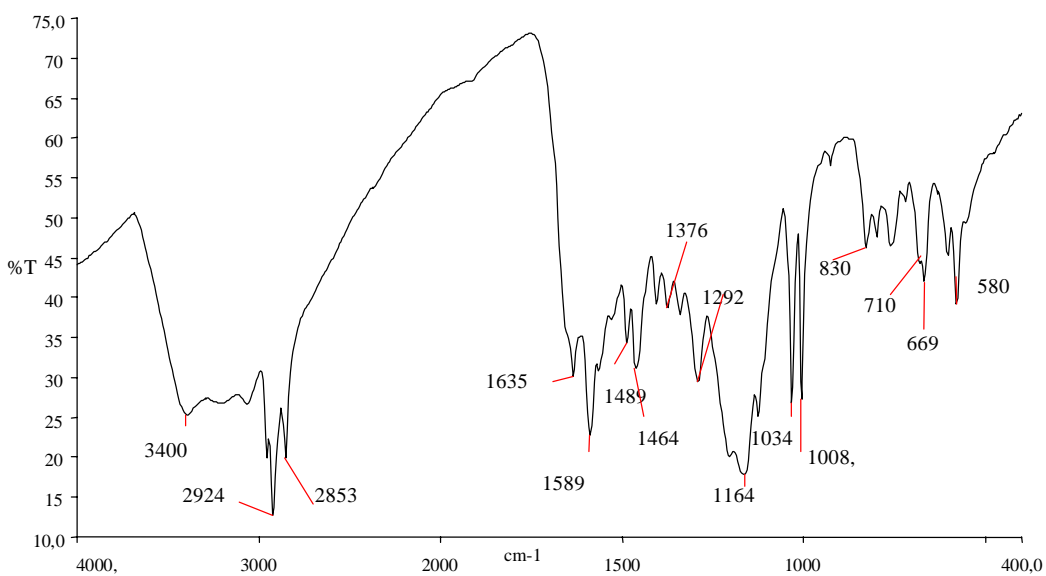


Figura 59 - Espectro de FTIR do PAN sintetizado em DBSA 1M / isopropanol

Para avaliar de forma qualitativa a incorporação dos agentes dopantes DNNDSA, DNNSA e DBSA nos polímeros sintetizados em sua presença, foram obtidos seus espectros isolados os quais podem ser visualizados nas figuras 60, 61 e 62.

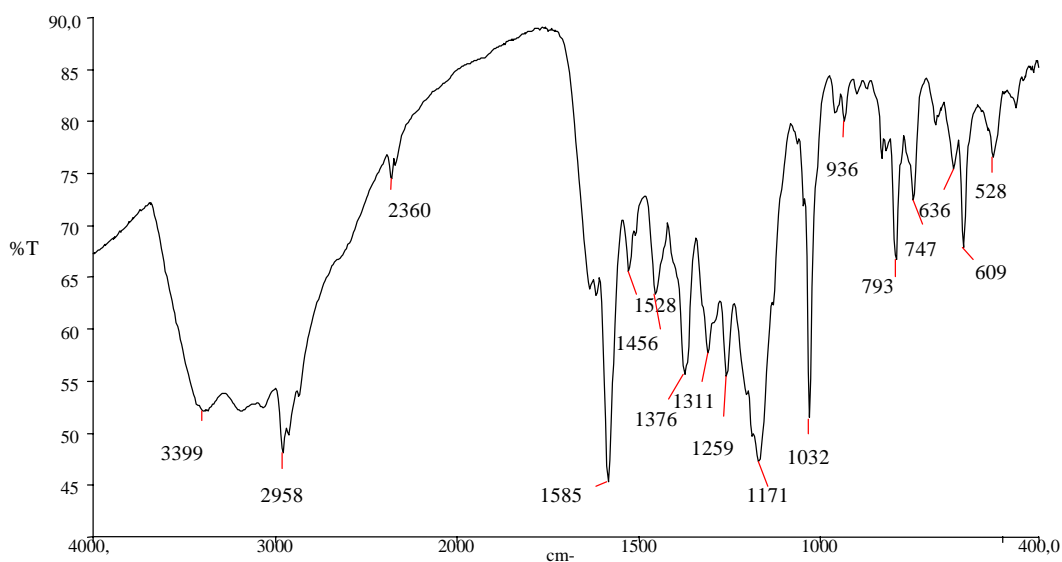


Figura 60 - Espectro de FTIR do DNNDSA

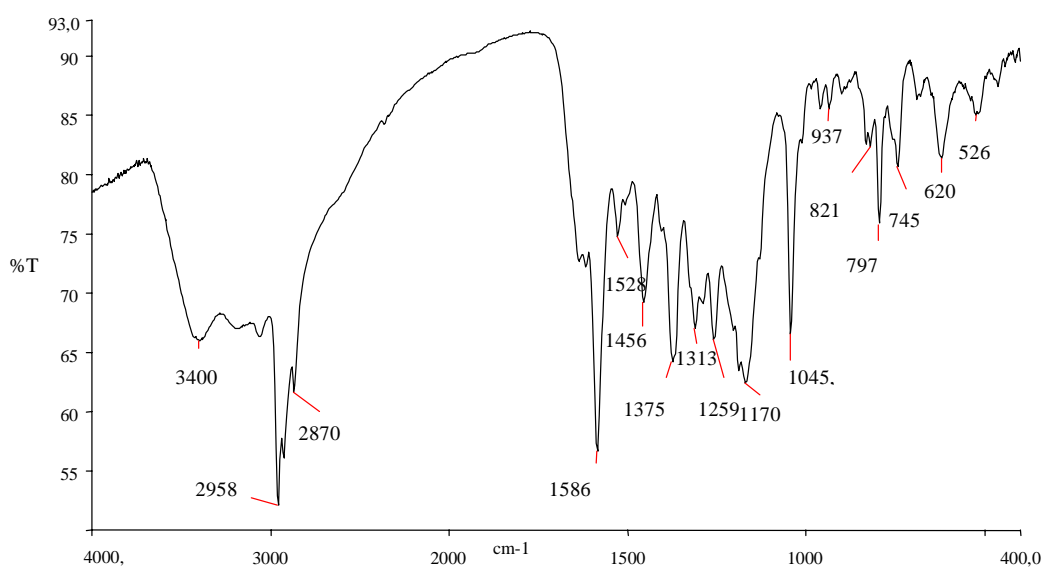


Figura 61 - Espectro de FTIR do DNNSA

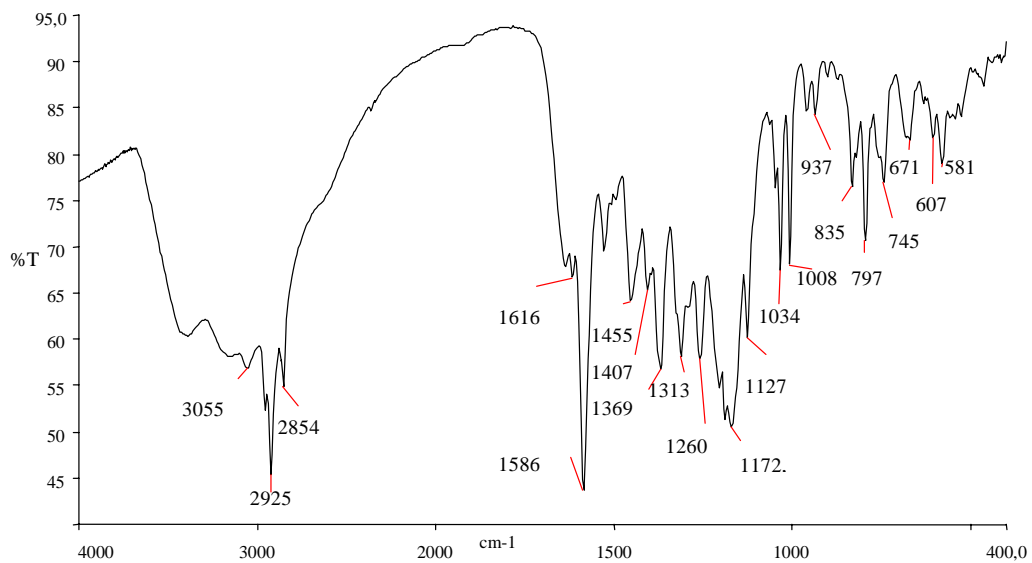


Figura 62 - Espectro de FTIR do DBSA

A partir da fórmula estrutural do 5-amino 1-naftol (Figura 22) observa-se a presença dos grupos funcionais característicos amina primária ($-NH_2$) e hidroxila ($-OH$) e das ligações químicas C-H e C-O, assim como a presença de três hidrogênios adjacentes em cada anel aromático.

Assim, para identificação do monômero, os picos característicos que representam as frequências de absorção e a vibração correspondente podem ser visualizados na Tabela 4 que segue.

Tabela 4 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do 5-amino 1-naftol^[78]

Número de Onda (cm ⁻¹)	Vibração
3520-3320	Elongação da ligação N-H
3420-3250	Elongação da ligação O-H
1630-1430	Elongação das ligações C=C
1280-1180	elongação C-N
720-600	Deformação da ligação O-H
450-375	Deformação da ligação C-O

Pela análise do espectro do monômero, Figura 52, verifica-se em 3365 cm⁻¹ uma banda de absorção devido à elongação da ligação N-H da amina aromática. A 3291 cm⁻¹ verifica-se a vibração de elongação da ligação O-H da hidroxila do naftol. Em 1520 cm⁻¹ a banda deve-se à elongação das ligações C=C do anel aromático. A banda de absorção 1373 cm⁻¹ fora devida à elongação da ligação C-N. Em 768 cm⁻¹ há uma absorção bastante intensa que corresponde à presença de três hidrogênios adjacentes no anel aromático. Esta intensidade é importante em função dessa presença ocorrer nos dois anéis aromáticos. A deformação da ligação O-H aparece nos picos correspondentes às absorções em 688 cm⁻¹ e 625 cm⁻¹. Em 450 cm⁻¹ verifica-se a absorção que corresponde à absorção devida à deformação da ligação C-O.

Diferentemente do que se encontra para o monômero, espectro dos polímeros obtidos a partir do 5-amino 1-naftol podem ser identificados, entre outras bandas de absorção, pela presença dos grupos imina (-N=) e preservação do grupo hidroxila (-OH), conforme proposto para o PAN (Figura 37^[51]). Na Tabela 5 a seguir, encontram-se relacionadas as frequências de absorção e a vibração correspondente para caracterizar o PAN obtido.

Tabela 5 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação dos grupos funcionais presentes no PAN^[78]

Número de Onda (cm⁻¹)	Vibração
3520-3320	elongação da ligação N-H
3420-3250	elongação da ligação O-H
1690-1640	elongação da ligação C=N
1650-1580	estiramento da ligação N-H
1630-1430	elongação das ligações C=C
1280-1180	elongação C-N
720-600	deformação da ligação O-H
450-375	deformação da ligação C-O

No espectro do PAN sintetizado em HClO₄ 1M aquoso, Figura 53, as frequências de absorção observadas estão relacionadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do PAN sintetizado em HClO₄ 1M aquoso^[78]

Número de Onda (cm ⁻¹)	Vibração
3368	elongação da ligação N-H
3156	elongação da ligação O-H
1642	elongação da ligação C=N
1584	deformação da ligação N-H
1087, 625	ClO ₄ ⁻
816	deformação fora do plano de 2H adjacentes
798, 747	deformação fora do plano de 3H adjacentes

No espectro do PAN sintetizado em ácido oxálico 1M aquoso, Figura 54, as frequências de absorção observadas estão relacionadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do PAN sintetizado em ácido oxálico 1M aquoso^[78]

Número de Onda (cm ⁻¹)	Vibração
3412	elongação da ligação N-H
2907	elongação da ligação O-H
1706	elongação da ligação C=O
1666	elongação da ligação C=N
1584	deformação da ligação N-H
820	deformação fora do plano de 2H adjacentes
784, 769	deformação fora do plano de 3H adjacentes

No espectro do PAN sintetizado em HClO_4 / THF 1M, Figura 55, as frequências de absorção observadas estão relacionadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do PAN sintetizado em HClO_4 1M em THF ^[78]

Número de Onda (cm^{-1})	Vibração
3327	elongação da ligação N-H
3172	elongação da ligação O-H
1689	elongação da ligação C=N
1587	deformação da ligação N-H
1087, 625	ClO_4^-
834	deformação fora do plano de 2H adjacentes
636, 626	deformação fora do plano de 3H adjacentes

No espectro do PAN sintetizado em HClO_4 1M em isopropanol, Figura 56, as frequências de absorção observadas estão relacionadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do PAN sintetizado em HClO_4 1M em isopropanol ^[78]

Número de Onda (cm^{-1})	Vibração
3400	elongação da ligação N-H
3252	elongação da ligação O-H
1630	elongação da ligação C=N
1583	deformação da ligação N-H
1087, 625	ClO_4^-
836	deformação fora do plano de 2H adjacentes
800, 757	deformação fora do plano de 3H adjacentes

Para os casos em que os polímeros foram obtidos em presença dos agentes dopantes DNNSA, DNNSA e DBSA, a fim de verificar a incorporação destes na cadeia polimérica, primeiramente é necessário relacionar as frequências de absorção características dos grupos

funcionais que fazem parte da estrutura química dos mesmos, com base nos espectros de FTIR das figuras 60, 61 e 62. Na Tabela 10 que segue pode-se verificar essa relação.

Tabela 10 – **Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para caracterização dos agentes dopantes DNNSA, DNNSA e DBSA**^[78]

Número de Onda (cm ⁻¹)	Vibração
2990-2850	elongação das ligações C-H
1245 – 1155	elongação da ligação S=O
1080-1040	elongação do grupo SO ₃

No espectro do PAN sintetizado em DNNSA 1M em isopropanol, Figura 57, as frequências de absorção observadas estão relacionadas na Tabela 11.

Tabela 11 – **Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do PAN sintetizado em DNNSA 1M em isopropanol**^[78]

Número de Onda (cm ⁻¹)	Vibração
3391	Elongação da ligação N-H
2961	Elongação da ligação O-H
2871	Elongação das ligações C-H
1637	Elongação da ligação C=N
1588	Deformação da ligação N-H
1170	Elongação da ligação S=O
1035	Elongação do grupo SO ₃
892	Deformação fora do plano de 2H adjacentes
758, 708	Deformação fora do plano de 3H adjacentes

No espectro do PAN sintetizado em DNNSA 1M em isopropanol, Figura 58, as frequências de absorção observadas estão relacionadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do PAN sintetizado em DNNSA 1M em isopropanol^[78]

Número de Onda (cm ⁻¹)	Vibração
3377	elongação da ligação N-H
2958	elongação da ligação O-H
2870	elongação das ligações C-H
1626	elongação da ligação C=N
1587	deformação da ligação N-H
1160	elongação da ligação S=O
1045	elongação do grupo SO ₃
822	Deformação fora do plano de 2H adjacentes
758	Deformação fora do plano de 3H adjacentes

No espectro do PAN sintetizado em DBSA 1M em isopropanol, Figura 59, as frequências de absorção observadas estão relacionadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Relação entre número de onda de absorção no infravermelho e a vibração correspondente para identificação do PAN sintetizado em DBSA 1M em isopropanol^[78]

Numero de Onda (cm ⁻¹)	Vibração
3400	elongação da ligação N-H
2924	elongação da ligação O-H
2853	elongação das ligações C-H
1635	elongação da ligação C=N
1589	deformação da ligação N-H
1164	elongação da ligação S=O
1034	elongação do grupo SO ₃
830	deformação fora do plano de 2H adjacentes
750, 710	deformação fora do plano de 2H adjacentes

Para cada um dos casos, a identificação de absorções nas frequências características de cada um dos grupos funcionais dos agentes dopantes comprova a incorporação destes na cadeia polimérica do polímero obtido.

Todos os espectros de PAN apresentados estão em concordância com a estrutura deste polímero proposta por Pham^[51].

5.2.2. Espectroscopia Raman

Pela técnica de espectroscopia Raman pode-se de forma complementar à espectroscopia de infravermelho caracterizar os polímeros obtidos de forma qualitativa.

A caracterização das amostras de PAN teve os espectros resultantes que aparecem na Figura 63.

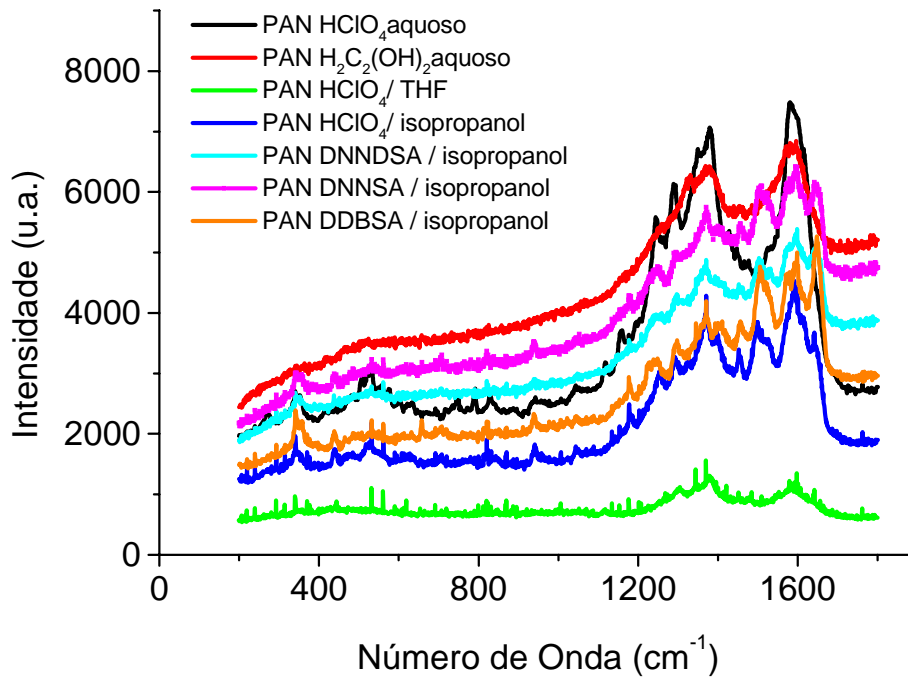


Figura 63 - Espectro Raman das amostras de PAN sintetizadas em presença de diferentes agentes dopantes

Pela análise dos espectros obtidos, observa-se a presença de bandas características do estiramento C=C dos anéis com estruturas tipo benzóica e quinônica na faixa próxima de 1650 cm^{-1} . As bandas observadas na faixa de 1580 cm^{-1} são característica do estiramento C=N. A 1380 cm^{-1} as bandas encontradas devem-se ao estiramento das ligações C-N. Em 1346 cm^{-1} as absorções devem-se às ligações C-C características de compostos aromáticos. As absorções verificadas a 1247 cm^{-1} e 1173 cm^{-1} correspondem aos estiramentos C-N e C-H, respectivamente^[74].

Pela análise dos espectros obtidos, para quaisquer dos agentes dopantes utilizados, o polímero obtido apresenta sempre uma mesma estrutura do tipo PANi, com a polimerização ocorrendo via o grupo funcional $-\text{NH}_2$. A espectroscopia Raman, juntamente com a espectroscopia de infravermelho, comprovaram que para quaisquer das sínteses realizadas, o

polímero obtido apresenta sempre uma estrutura do tipo PANi com a presença das mesma ligações ao longo da cadeia principal.

5.2.3. Comportamento Térmico

Para fins de análise do comportamento térmico apresentado pelos polímeros sintetizados quimicamente e o monômero que lhes deu origem, foram obtidos termogramas do 5-amino 1-naftol e das amostras de PAN, que podem ser visualizados a partir da Figura 64. As Figuras 69, 71 e 73 apresentam os termogramas obtidos para os agentes dopantes DNNSA, DNNSA e DBSA.

Na Figura 64 observa-se o termograma do 5-amino 1-naftol com um único evento térmico que inicia próximo a 200°C onde ocorre uma perda de aproximadamente 92% em massa de monômero. Esse é o perfil de degradação do 5-amino 1-naftol.

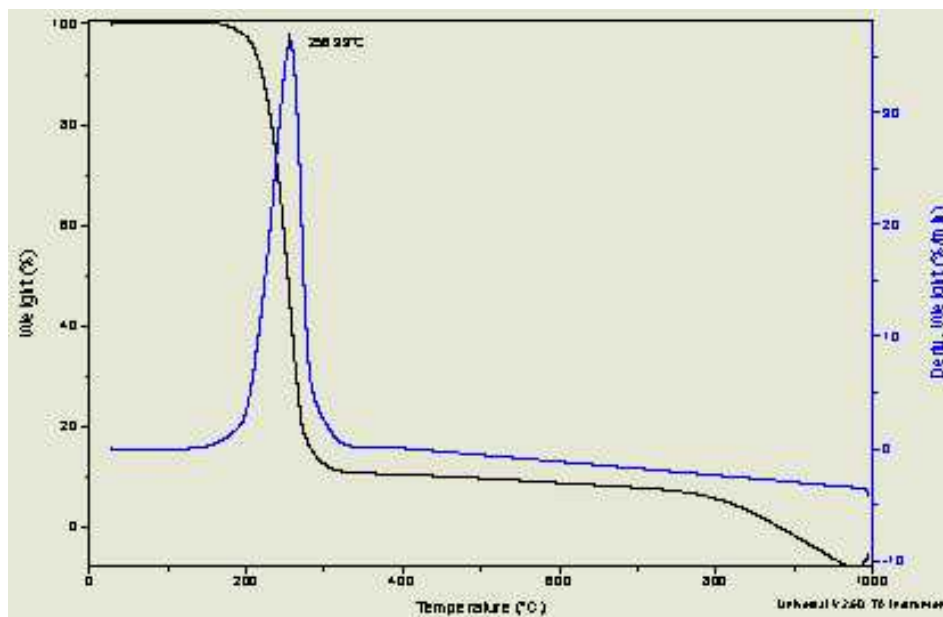


Figura 64 – Termograma do monômero 5,1 –AN

Nos termogramas analisados a seguir, serão descritos os comportamentos térmicos particulares de cada amostra de PAN assim como a comparação, no caso de utilização dos tensoativos na síntese química, com o termograma do agente dopante respectivo.

No termograma da Figura 65 , observa-se o comportamento térmico do PAN sintetizado em HClO₄ aquoso 1M. Na temperatura de 68°C observa-se uma primeira perda de massa que pode ser associada à presença de umidade na amostra.

Um segundo evento térmico, mais intenso que o primeiro, pode ser observado próximo 249°C. Nesta temperatura pode estar ocorrendo um rearranjo estrutural da macromolécula por haver perdas das extremidades da cadeia. Em temperaturas próximas a 590°C verifica-se a perda de massa mais intensa e significativa nesta amostra, devido à decomposição do polímero.

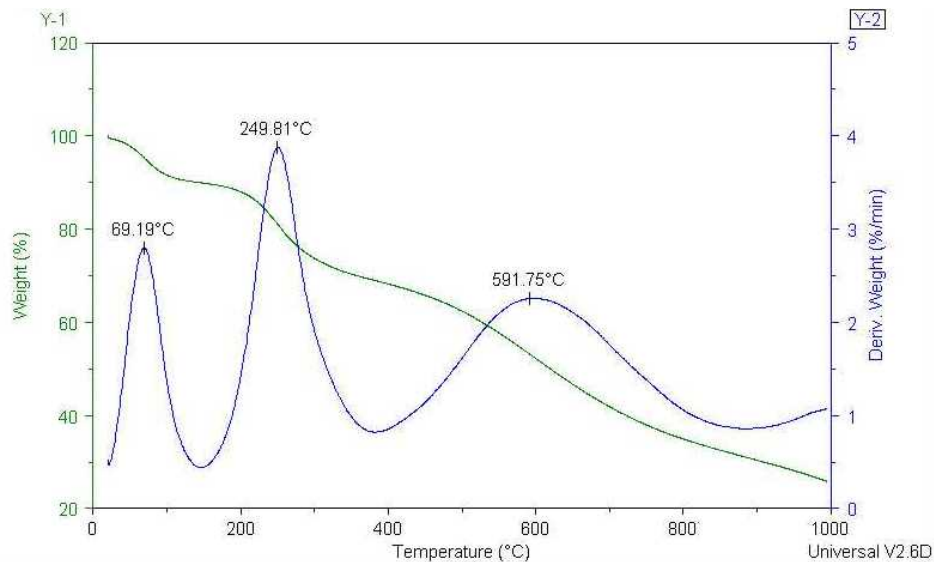


Figura 65 - Termograma do PAN sintetizado em HClO₄ aquoso 1M

O termograma da Figura 66 representa o comportamento térmico para o PAN obtido em presença de ácido oxálico aquoso 1M. Até aproximadamente 99°C, a perda de massa verificada pode estar associada à evolução de água e/ou ácido presentes. Os eventos térmicos seguintes estão associados ao rearranjo estrutural com perdas das extremidades da cadeia polimérica. A decomposição do polímero é verificada em dois últimos eventos a 429°C e a 666°C.

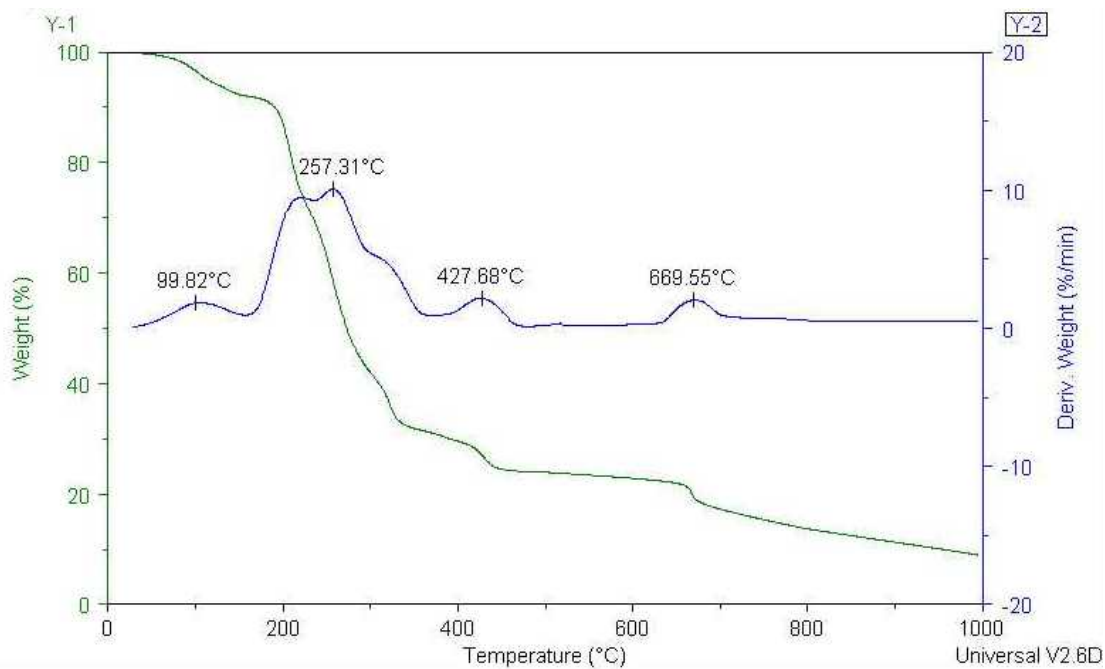


Figura 66 - Termograma do PAN sintetizado em ácido oxálico aquoso 1M

O termograma da Figura 67 representa os eventos térmicos da amostra de PAN sintetizado em meio orgânico ácido HClO_4 / THF 1M. O primeiro evento verificado, a 66°C , pode dever-se à saída de umidade. A 270°C ocorre um rearranjo estrutural quando pode estar havendo perdas nas extremidades da cadeia e uma decomposição constante do PAN. Em temperaturas próximas de 602°C , começa a haver decomposição do polímero a partir de onde passa haver apenas resíduos.

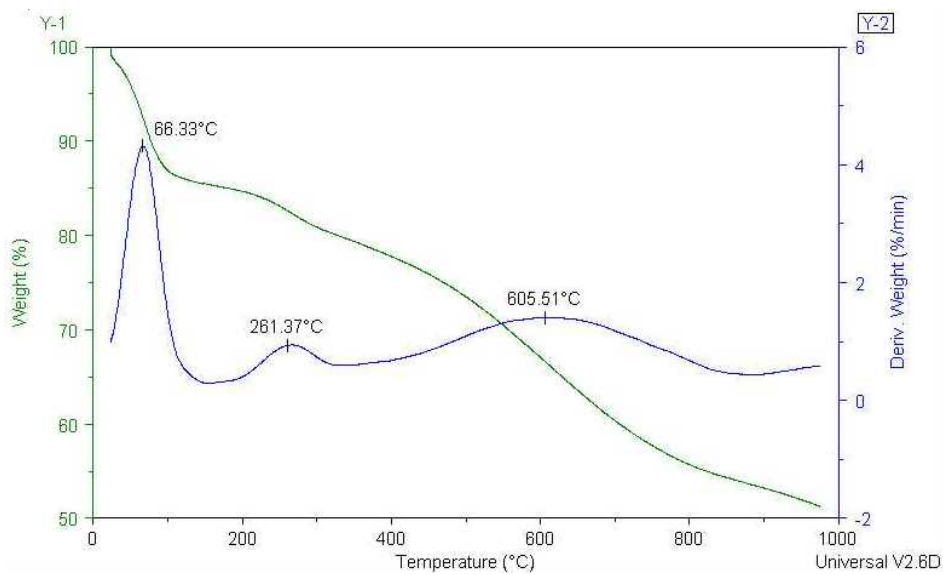


Figura 67 - Termograma do PAN sintetizado em HClO_4 / THF 1M

No termograma da Figura 68, observa-se o comportamento térmico do PAN sintetizado em HClO_4 / isopropanol 1M. Próximo à temperatura de 75°C , ocorre uma primeira perda de massa que pode estar associada à presença de umidade. O segundo evento térmico, mais intenso que o primeiro, é observado próximo 273°C . Nesta temperatura pode estar ocorrendo um rearranjo estrutural das macromoléculas por haver perdas de extremidades da cadeia. A temperaturas próximas de 641°C , verifica-se a perda de massa mais intensa onde começa a haver a degradação do polímero.

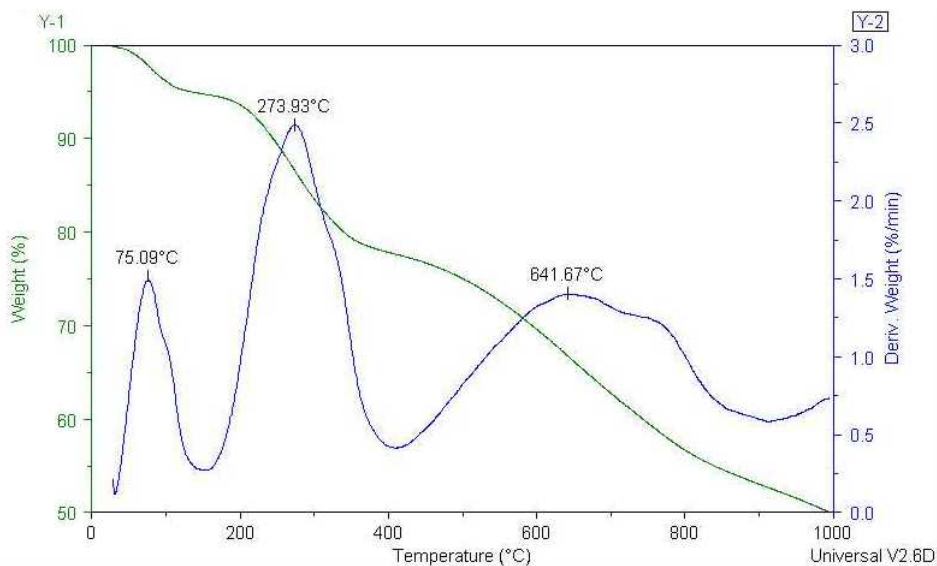


Figura 68 - Termograma do PAN sintetizado em HClO_4 / isopropanol 1M

Para o caso de todos os tensoativos que, quando adicionados ao meio reacional durante a síntese química do PAN agem como agentes dopantes, são comparados os eventos térmicos dos termogramas obtidos para estes isoladamente, com os termogramas dos polímeros obtidos em meio reacional com a presença dos respectivos.

Os três tensoativos utilizados são comerciais e, portanto, a temperaturas próximas de 60°C há perdas de massa que podem estar associadas à saída de voláteis provenientes de impurezas e presença de água.

No termograma da Figura 69 , observa-se o comportamento térmico do tensoativo DNNDSA. Próximo à temperatura de 62°C ocorre um primeiro evento térmico que pode dever-se à perda de umidade da amostra e impurezas voláteis. A 225°C ocorre a maior perda de massa e deve-se à degradação do DNNDSA. Após esta temperatura resta apenas um pequeno resíduo do tensoativo.

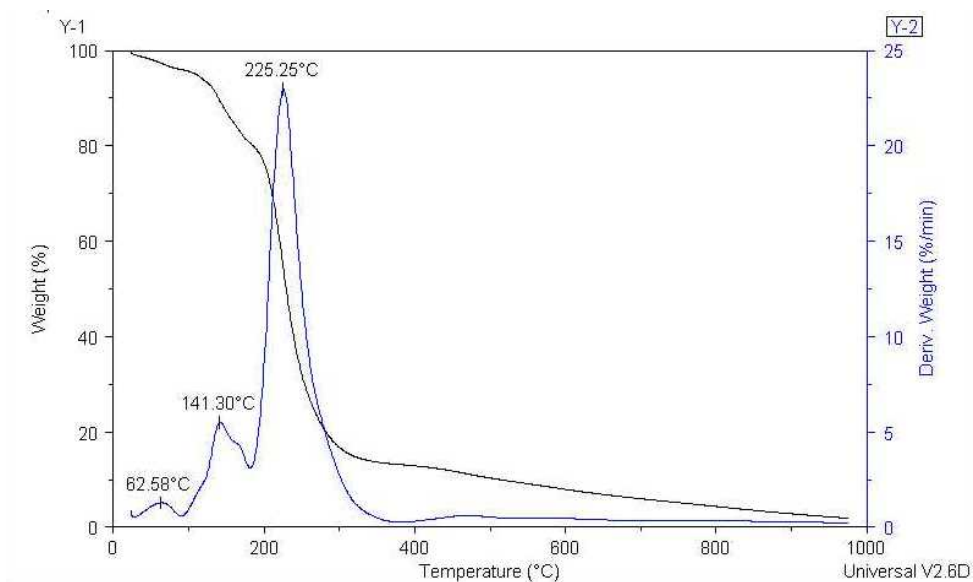


Figura 69 - Termograma do agente dopante DNNDSA

No termograma da Figura 70 , observa-se o comportamento térmico do PAN sintetizado em presença do tensoativo DNNDSA em isopropanol. Próximo à temperatura de 75°C

verifica-se um evento térmico que pode estar associado à perda de umidade e impurezas voláteis. Outro evento térmico ocorre a 274°C e está relacionado à saída do dopante, o que degrada a uma temperatura próxima a 225°C, e a um rearranjo da cadeia polimérica por perda das extremidades. A 641°C ocorrem outros dois eventos térmicos que estão associados à degradação do PAN.

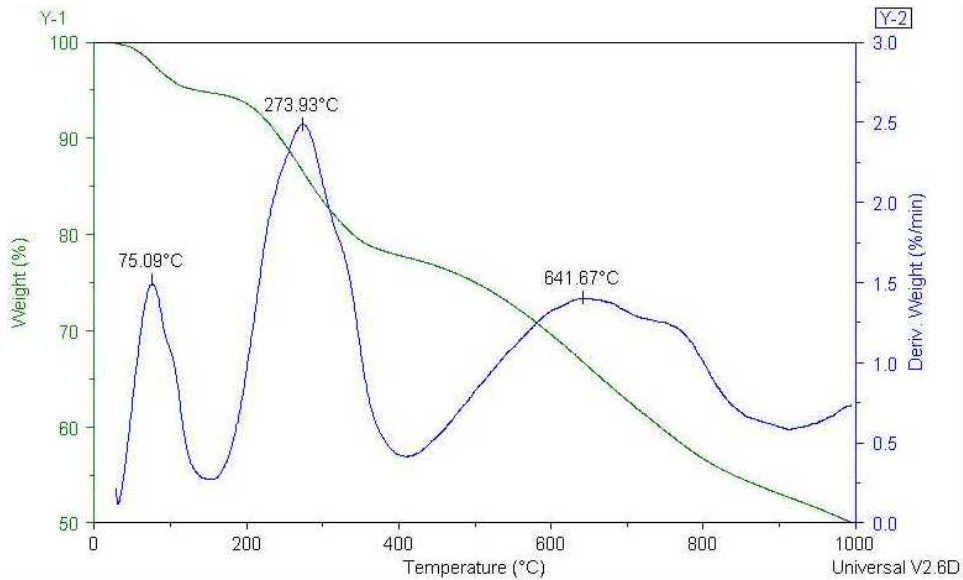


Figura 70 - Termograma do PAN sintetizado em DNNSA/ isopropanol 1M

No termograma da Figura 71, observa-se o comportamento térmico do tensoativo DNNSA. No evento térmico próximo à temperatura de 251°C é que ocorre a maior perda de massa e está relacionado à decomposição do DNNSA.

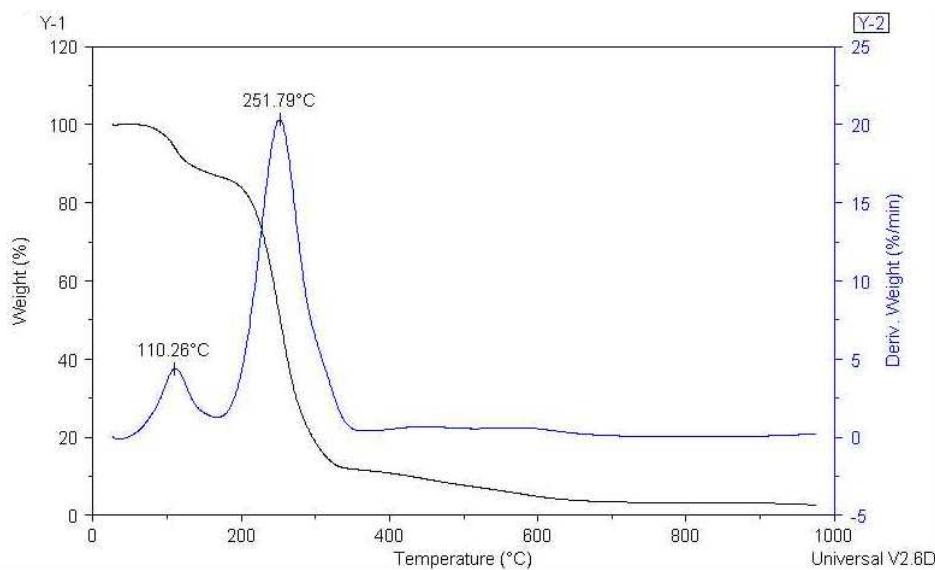


Figura 71 - Termograma do agente dopante DNNSA

No termograma da Figura 72, verifica-se o comportamento térmico do PAN sintetizado em presença do tensoativo DNNSA em isopropanol. Na temperatura de 69°C verifica-se um pequeno evento térmico que pode estar associado à perda de umidade e impurezas voláteis. Próximo de 291°C ocorre a perda de dopante, cuja temperatura de degradação é próxima a 251°C, e de extremidades da cadeia conduzindo a um rearranjo da cadeia polimérica. A 454°C e 800°C ocorrem mais dois eventos térmicos associados à degradação do PAN.

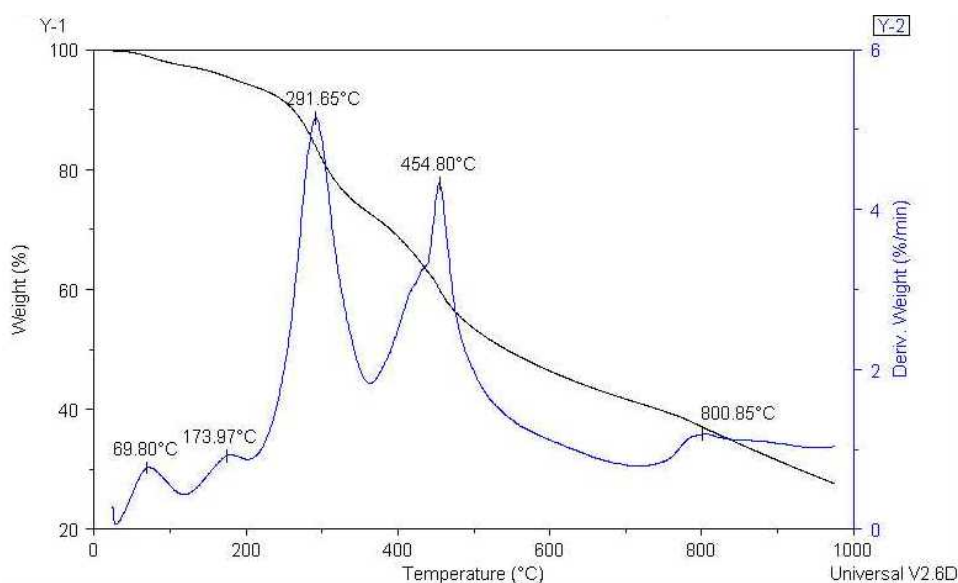


Figura 72 - Termograma do PAN sintetizado em DNNSA/ isopropanol 1M

Pelo termograma da Figura 73 , verifica-se o comportamento térmico do tensoativo DBSA. O primeiro evento térmico é verificado próximo à temperatura de 86°C e pode dever-se à perda de umidade e impurezas voláteis presentes no tensoativo. Próximo à temperatura de 270°C ocorre a maior perda de massa e está relacionada à decomposição do DBSA.

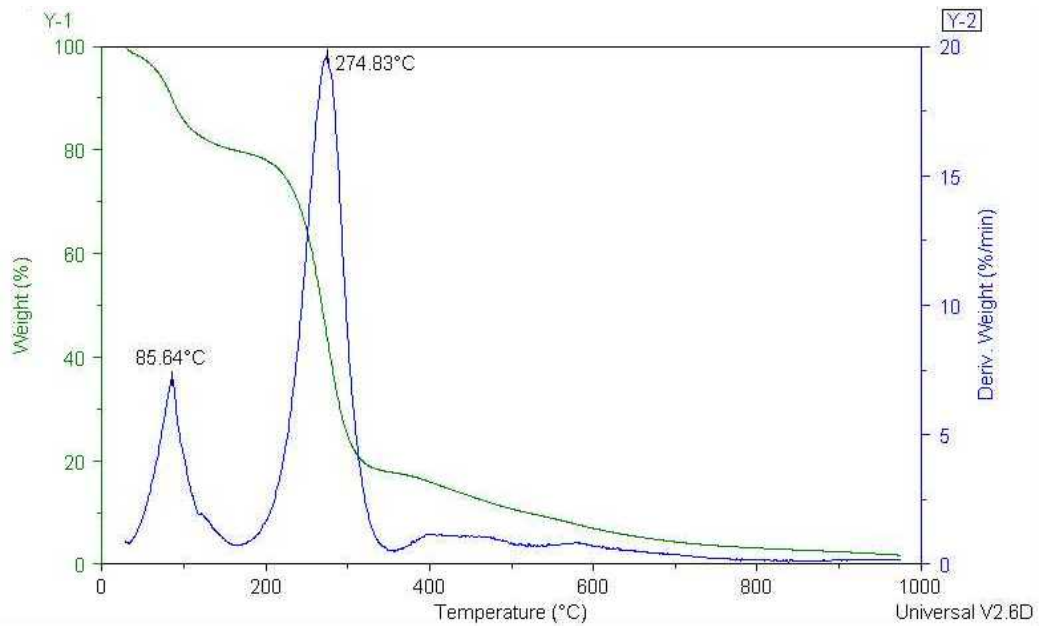


Figura 73 - Termograma do agente dopante DBSA

Pelo termograma da Figura 74, pode-se acompanhar o comportamento térmico do PAN sintetizado em presença do tensoativo DBSA em isopropanol. Próximo à temperatura de 79°C verifica-se um evento térmico que pode estar associado à perda de umidade e impurezas voláteis. Outro evento térmico ocorre próximo a 291°C e está associado à perda de dopante, cuja temperatura de degradação está em torno de 270°C, e de extremidades da cadeia o que leva a um rearranjo da cadeia polimérica. A 458°C e 834°C verificam-se mais duas perdas de massa que estão associadas à degradação do PAN

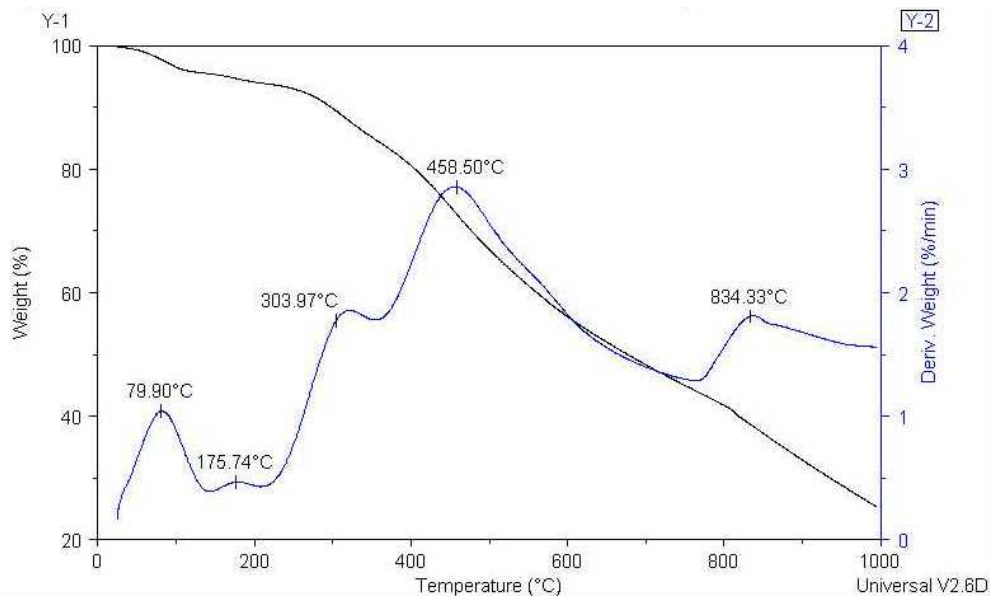


Figura 74 - Termograma do PAN sintetizado em DBSA/ isopropanol 1M

O comportamento térmico observado para todas as amostras de PAN é bastante semelhante entre si, ocorrendo apenas pequenos deslocamentos da temperatura em que os eventos térmicos foram observados que se devem a utilização de diferentes agentes dopantes. Em temperaturas próximas a 65°C, na maioria dos casos, pode-se verificar pequenas perdas de massa que se podem dever-se à saída de umidade presente nas amostras.

Em temperaturas próximas a 270°C ocorrem perdas de massa de intensidade por vezes bem mais expressivas que nos dois casos anteriores que são justificadas por um rearranjo estrutural das moléculas poliméricas por consequência da perda de extremidades da cadeia.

Considerando as Figuras 65, 67, 68, 70, 72 e 74, verifica-se uma perda de massa constante e uniforme a partir de 250°C.

Nos casos em que a síntese química é realizada em presença de quaisquer dos três tensoativos DNNSA, DNNSA e DBSA como agentes dopantes, perdas de massa em temperaturas deslocadas de 270°C para temperaturas um pouco maiores, podem significar o rompimento de ligação do agente dopante com a cadeia polimérica, uma vez que em temperaturas um pouco inferiores ocorre a degradação destes compostos. A partir de 450°C, que se observa de eventos térmicos para as amostras de PAN são decomposições dos polímeros restando apenas resíduos.

Nas Figuras 69 a 74 observa-se que os termogramas do PAN com os agentes dopantes não são um somatório dos termogramas do monômero mais agente dopante, mostrando que a reação entre os mesmos ocorreu.

5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV foi utilizada para avaliar a morfologia dos filmes de PAN obtidos sobre Pt a partir de soluções diluídas do polímero. Nas figuras que seguem pode-se visualizar as diferenças expressivas entre os filmes.

A Figura 75-a mostra um filme obtido a partir de PAN sintetizado em meio aquoso ácido com uma estrutura com presença de trincas ao longo de toda a superfície. Quando sintetizado em meio HClO_4/THF , Figura 75-b, a estrutura do filme parece pouco regular, mas verifica-se a formação de grânulos definidos, distribuídos ao longo da superfície. Na Figura 75-c, quando o meio é $\text{HClO}_4/\text{isopropanol}$, os filmes obtidos apresentaram um aspecto menos heterogêneo, mas com a presença de trincas por toda a superfície.

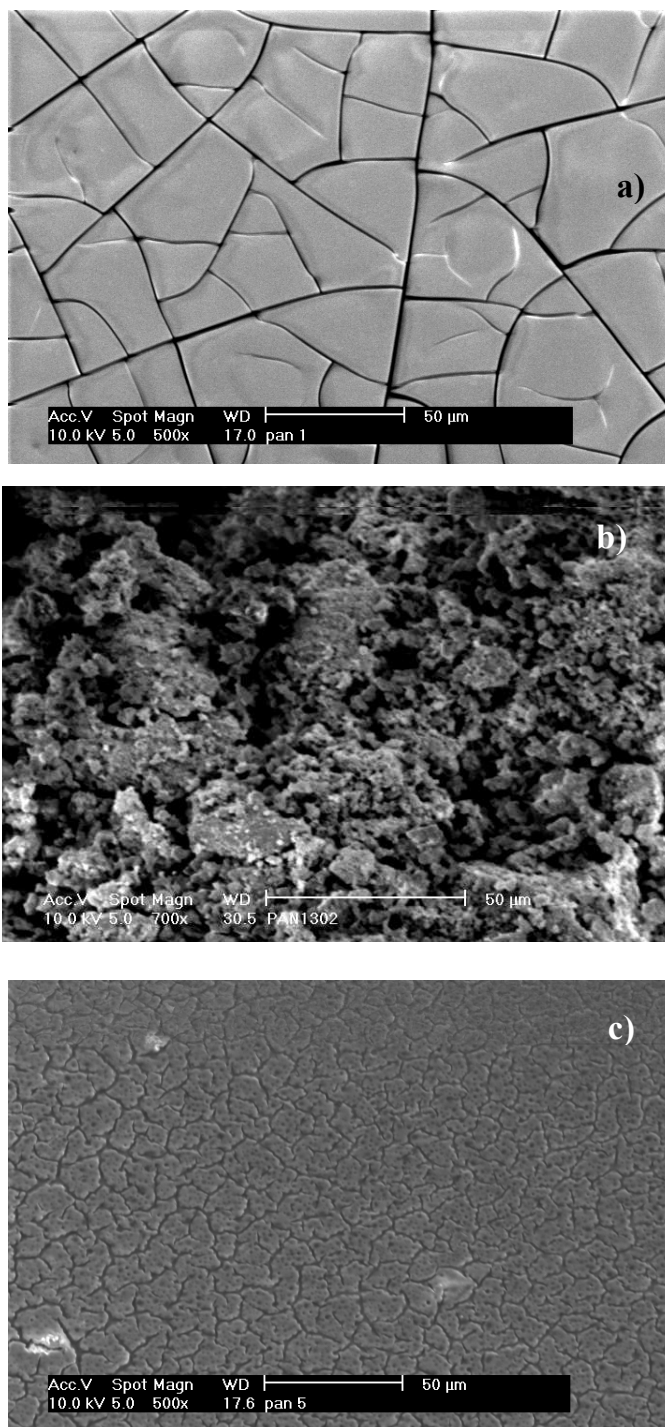


Figura 75 – Micrografias de PAN sintetizado nos meios HClO₄ aquoso 1M (a), HClO₄ / THF 1M (b), HClO₄ / isopropanol 1M (c)

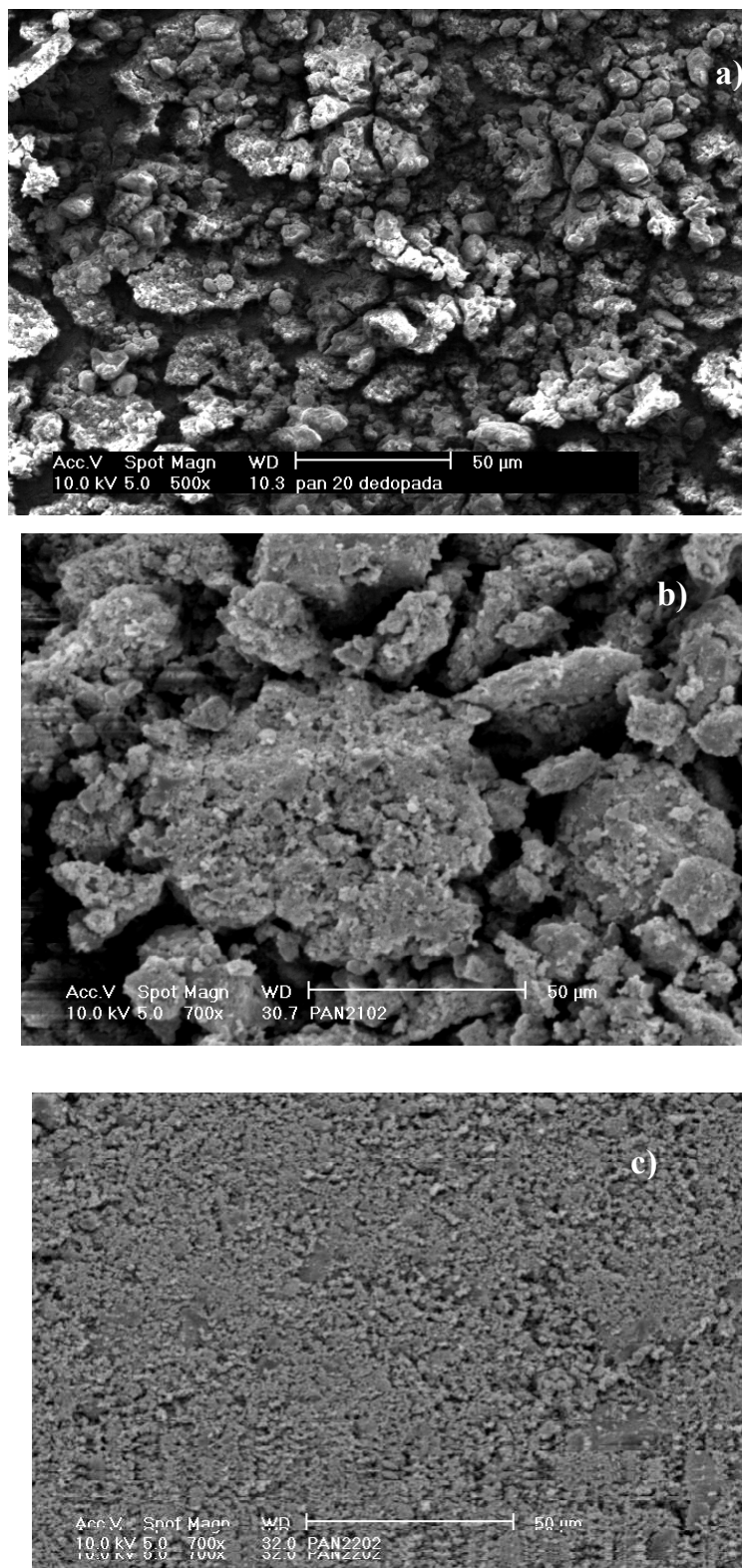


Figura 76 – Micrografias de PAN sintetizado em presença dos tensoativo DNNDSA(a), DNNSA(b), DBSA(c) em isopropanol

Os filmes visualizados na Figura 76-a e 76-b, obtidos com DNNSA e DNNSA, respectivamente, apresentam uma morfologia pouco ordenada, com formação de grânulos ao longo de toda a superfície e com presença de trincas. O filme obtido a partir do PAN dopado com DBSA mostra-se mais homogêneo que os anteriores, com formação de pequenos grânulos uniformemente por toda a superfície, Figura 76-c.

Em estudos anteriores^[48] comprovou-se que, para filmes construídos a partir de ICP's ligados a tensoativos, há uma tendência à formação de “capas” destes sobre as macromoléculas que não estão ligadas quimicamente a tensoativos.

5.2.5. Aderência

Conforme a norma ABNT NBR 11003/1990, o grau de aderência dos filmes de PAN no substrato de Pt foram:

Tabela 14 – Aderência alcançada para cada filme de PAN

Meio reacional	Aderência
HClO ₄ aquoso	Gr4
C ₂ O ₂ (OH) ₂ aquoso	Gr4
HClO ₄ /THF	Gr3
HClO ₄ /C ₃ H ₇ OH	Gr3
DNNSA/C ₃ H ₇ OH	Gr2
DNNSA/C ₃ H ₇ OH	Gr2
DBSA/C ₃ H ₇ OH	Gr1

Os resultados encontrados vão de acordo com o estudo morfológico realizado através da MEV. Os polímeros sintetizados em meio com presença do tensoativo DBSA apresentaram-se mais homogêneos e uniformes, o que contribui para uma maior aderência, quando comparada aos polímeros obtidos em ausência de quaisquer tensoativos.

Mesmo assim, a aderência dos filmes de PAN sintetizados quimicamente ainda é bem inferior à encontrada em trabalhos onde estudou-se a eletrossíntese do PAN sobre eletrodos inertes e oxidáveis, quando o resultado da medida da aderência foi $\text{GrO}^{[80]}$.

5.2.6. Propriedades Eletroquímicas

5.2.6.1. Eletroatividade

O comportamento eletroquímico das várias amostras de PAN sintetizado foi analisado a partir da construção de filmes sobre eletrodos de platina, conforme descrito anteriormente na seção 4.1. Na Figura 77 está representado um voltamograma obtido.

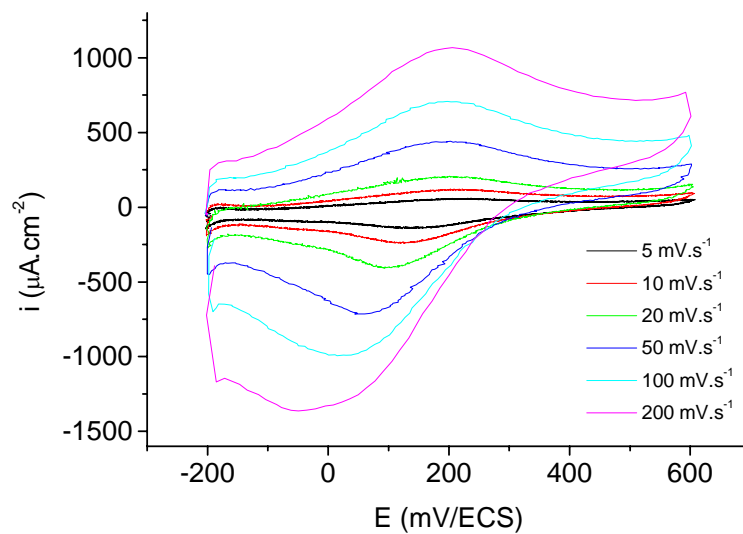


Figura 77 - Voltametria cíclica entre -200 e $+600\text{mV}$, a diferentes velocidades de varredura, de um filme da PAN sintetizado em meio HClO_4 1M aquoso, aplicado sobre Pt

Pela análise dos voltamogramas cíclicos obtidos, observa-se a formação de um único, bem definido e reversível sistema redox para os eletrodos modificados com amostras de PAN sintetizado nos meios HClO_4 aquoso, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2$ aquoso e $\text{HClO}_4 / \text{THF}$.

Os valores de potencial no pico de corrente anódica e catódica obtidos a 20 mV/s estão relacionados na Tabela 15.

Tabela 15 – Potenciais anódicos e catódicos medidos em filmes de amostras de PAN depositados sobre eletrodos de Pt a 20mV/s

Meio reacional	Potencial (mV/ECS)	
	Anódico	Catódico
HClO ₄ aquoso	180	110
C ₂ H ₂ (OH) ₂ aquoso	200	100
HClO ₄ / THF	220	140

Para o caso do PAN obtido em meio DNNDISA/isopropanol e DNNSA/isopropanol, DBSA/isopropanol e HClO₄/isopropanol pode-se observar a formação de um único, não tão bem definido mas reversível sistema redox para os eletrodos modificados. Para estes casos verificou-se que a espessura dos filmes obtidos era um pouco superior a obtida para o caso do PAN sintetizado nos meios HClO₄ aquoso, C₂H₂(OH)₂ aquoso e HClO₄ / THF.

Comportamento eletroquímico similar foi encontrado para o PAN obtido eletroquimicamente sobre Pt no mesmo meio eletrolítico^[51, 52].

Na Tabela 16 que segue estão relacionados os valores de potencial anódico e catódico dos pares redox identificados nas amostras de PAN obtido nos meios DNNDISA/isopropanol e DNNSA/isopropanol.

Tabela 16 – Relação dos valores de potencial anódico e catódico medidos em filmes de amostras de PAN sintetizado nos meios DNNSA/isopropanol e DNNSA/isopropanol

Meio reacional	Potencial (mV/ECS)	
	Anódico	catódico
DNNSA/isopropanol	220	100
DNNSA/isopropanol	-40	-59.2

5.2.6.2. Estabilidade à Ciclagem

O estudo da capacidade de um material resistir a um grande número de ciclos de potencial ou de corrente sem perda apreciável de suas propriedades está diretamente relacionado à reversibilidade do par redox.

Ao varrer o potencial sucessivamente, pode-se observar a reversibilidade característica para cada amostra de PAN sintetizado. Na figura 78, pode-se observar o comportamento apresentado pelo eletrodo modificado com filme PAN construído conforme descrito na seção 4.1.

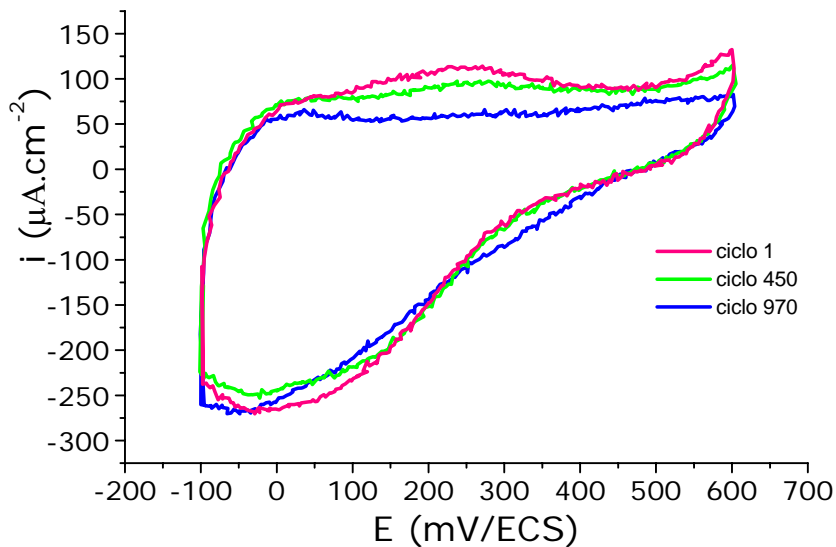


Figura 78 – Resposta da voltametria cíclica de um filme de PAN sintetizado em meio HClO_4 aquoso 1M, a 50 mV.s^{-1}

Em estudos anteriores, eletrodos de Pt modificados com PAN, após mais de 400 ciclos, apresentaram o pico de corrente anódica (i_a) preservado em 85% da intensidade original. Considerando os voltamogramas cíclicos obtidos, pode-se observar que, após aproximadamente 400 ciclos, para cada amostra da PAN, restam preservados os percentuais relacionados na Tabela 17, dos valores de pico da corrente anódica em relação à original, medidos a 250mV.

Tabela 17 – Percentual de corrente anódica de cada amostra de PAN em relação à inicial após aproximadamente 400 ciclos, medido a 250mV

Meio reacional	% da corrente anódica preservado
HClO ₄ aquoso	84
C ₂ O ₂ (OH) ₂ aquoso	81
HClO ₄ /C ₃ H ₇ OH	89
DNNSA/C ₃ H ₇ OH	73
DNNSA/C ₃ H ₇ OH	43
DBSA/C ₃ H ₇ OH	42

5.2.7. Condutividade Elétrica

Os resultados das medidas de condutividade elétrica das amostras de PAN estão relacionados na Tabela 18:

Tabela 18 – Condutividade elétrica de amostras de PAN sintetizado quimicamente

Meio reacional	Condutividade elétrica (S.cm ⁻¹)
HClO ₄ aquoso	10 ⁻⁵
C ₂ O ₂ (OH) ₂ aquoso	10 ⁻⁴
HClO ₄ /C ₃ H ₇ OH	7.1 10 ⁻⁴
DNNSA/C ₃ H ₇ OH	8.1 10 ⁻³
DNNSA/C ₃ H ₇ OH	8.3 10 ⁻³
DBSA/C ₃ H ₇ OH	9.3 10 ⁻³

As medidas de condutividade elétrica não refletem a real condutividade do PAN quando na forma de filme, uma vez que os solventes utilizados para o preparo das soluções que, ao serem aplicadas sobre um substrato, darão origem aos filmes, apresentam um caráter dedopante, diminuindo a condutividade elétrica do material.

Pode-se perceber, entretanto, que a presença dos tensoativos favorece a propriedade condutora eletrônica, pois o aumento na propriedade condutora eletrônica dos ICP's é favorecido por uma morfologia mais homogênea proporcionada pelos tensoativos.

Em estudos anteriores^[48], foi comprovado que a condutividade elétrica da PANi permanecia a mesma independente da proporção entre monômero e dopante, mas poderia sofrer um aumento de até 5 ordens de grandeza com o emprego de tensoativos no meio reacional. Para o caso do PAN o aumento verificado foi de até 2 ordens de grandeza quando comparada à síntese realizada em meio HClO₄ aquoso.

5.2.8. Sistema para avaliar Propriedade de Chaveamento

Muitos têm sido os trabalhos realizados para estudar as aplicações dos ICP. Mais recentemente, em trabalho de Meneguzzi^[74], foi constatado que filmes de PAN, quando sintetizados quimicamente, protegem a camada de óxidos passivantes em placas de aço

inoxidável e, quando sintetizados eletroquimicamente, reduzem em até três vezes a dissolução do aço carbono quando submetido ao ataque corrosivo.

A aplicação de filmes de PAN, desde o princípio perseguida neste trabalho, é a construção de dispositivos de chaveamento.

Verificou-se o efeito de chaveamento em todas as amostras testadas, com comportamento similar a um dispositivo diac, como o da Figura 79, Ag/PAN/Ag.

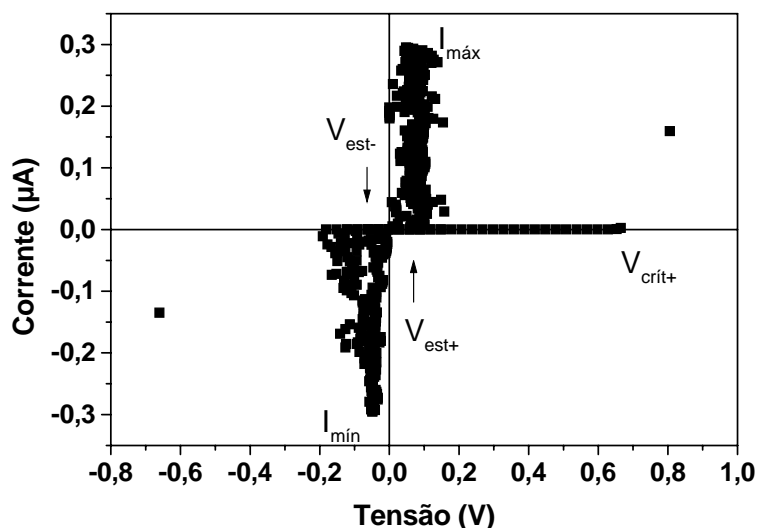


Figura 79 - $I \times V$ do dispositivo construído com amostra de PAN sintetizado em meio HClO_4 aquoso, com as tensões de interesse indicadas.

Pela interpretação do gráfico da Figura 79, verifica a mudança do estado isolante para condutor eletrônico dos filmes de PAN quando estes eram submetidos à tensão de 1V. Quando a tensão deixa de ser aplicada, o polímero retorna ao estado isolante. Este fenômeno foi mais intenso na amostra de PAN sintetizado em meio HClO_4 1M aquoso e pouco expressivo em amostras de PAN sintetizado em presença de ácido oxálico, isopropanol e DNNSA, DNNSA e DBSA.

Cada amostra do tipo planar, conforme confecção descrita na seção 4.3.2.9., foi conectada em série a um resistor de $2\text{M}\Omega$ e submetida a uma tensão (VF), polarizada positivamente no contato de prata da amostra.

A tensão máxima aplicada possui um sinal de 20V pico a pico, com aumento em passos de 0,1V. O processo de medida inicia a 0V, passa por $V_{\text{máx}}$ e retorna a 0V. Na seqüência, a tensão sobre o outro contato metálico troca a polaridade para a negativa, dando continuidade ao ciclo que passa então por $V_{\text{mín}}$ e encerra em 0V, conforme reproduzido na Figura 80.

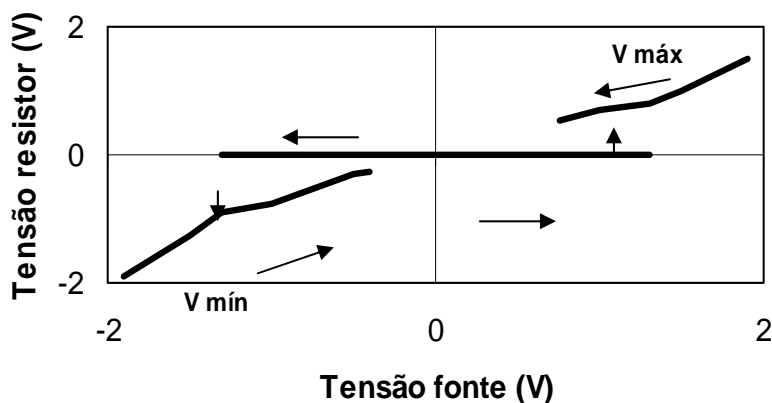


Figura 80 - Tensão aplicada pela fonte x Tensão medida no resistor do dispositivo Ag/PAN/Ag conectado em série com um resistor a $1\text{M}\Omega$.

Mesmo após múltiplos chaveamentos, não se verificou qualquer alteração nos contatos metálicos para qualquer das amostras o que significa que o chaveamento se dá pelas propriedades características do PAN e não pelo surgimento de pontes metálicas, ou até mesmo filamentos entre os contatos.

5.2.9. Eletrocromismo

Os ICP podem apresentar eletrocromismo, ou seja, capacidade de mudar de cor conforme a tensão aplicada sobre um eletrodo coberto com filme desses.

Ao serem analisadas as propriedades eletroquímicas dos filmes de PAN sobre eletrodos de Pt, verificou-se comportamento eletrocromático em todas as amostras.

Conforme representado na Figura 81 de um eletrodo de Pt recoberto com filme de PAN, o polímero quando no estado oxidado, acima de + mV/ECS, apresenta coloração azul-esverdeada escura, enquanto que quando submetido a tensões elétricas inferiores a mV/ECS, ou seja, no estado reduzido, passa à coloração amarela e finalmente à transparente.

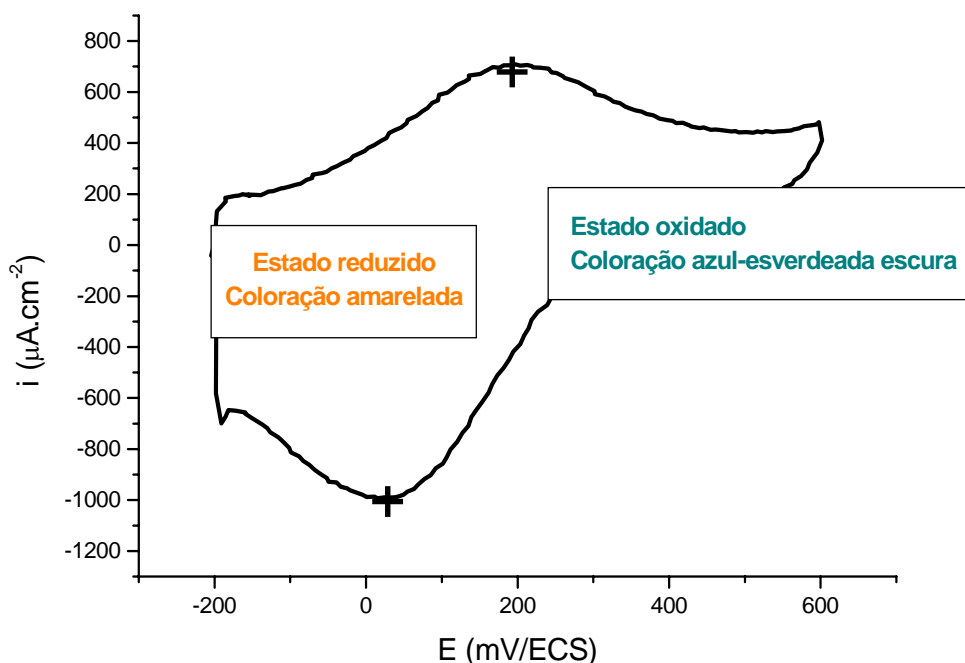


Figura 81 – Voltamograma cíclico a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de um filme de PAN sintetizado quimicamente em meio aquoso / ácido entre -200 e 600 mV/ECS em HClO_4 1M

A propriedade eletrocromática foi observada inclusive após serem realizadas as medidas de estabilidade à ciclagem. Por não dispor de um acoplamento a um aparelho de ultravioleta, não houve como comprovar o ocorrido.

6. CONCLUSÃO

Na realização de sínteses químicas de PAN em presença de diferentes agentes dopantes, comprovou-se que, após 4h de reação, o rendimento em polímero continuava a crescer até completar 24h. Após este tempo, não se verificou mais qualquer alteração no rendimento obtido.

Polímeros obtidos em presença dos agentes dopantes DNNSA, DNNSA e DBSA dão origem a filmes mais homogêneos, uniformes e aderentes aos substratos de Pt que os filmes de PAN obtidos em presença de HClO₄ aquoso, HClO₄ em C₃H₇OH e HClO₄ em THF.

A caracterização das amostras de PAN utilizando técnicas espectroscópicas, eletroquímicas e termogravimétricas mostrou que a estrutura do polímero é sempre do tipo PANi, com ligações entre os monômeros através dos grupos amina.

Todos os polímeros obtidos apresentaram-se eletroativos. No caso do PAN sintetizado em meio HClO₄ aquoso os valores de potencial nos picos de correntes anódica e catódica, respectivamente, apresentaram-se a + 210 mV/ECS e +132 mV/ECS.

O PAN sintetizado em meio HClO₄ / C₃H₇OH apresenta a maior estabilidade à ciclagem de potencial, preservando 89% da corrente inicial após 400 ciclos.

Os termogramas obtidos mostraram que, ao submeter-se as amostras de PAN a um programa de temperatura controlado, as duas primeiras perdas de massa são atribuídas, respectivamente, à perda de umidade superficial e impurezas voláteis. A partir de 210°C as perdas podem estar associadas a rearranjos estruturais com perdas de extremidades da cadeia e dos agentes dopantes. A decomposição do polímero é verificada em temperaturas superiores

a 400°C, quando ocorrem as quebras de ligações interatômicas. Verificou-se que a degradação dos polímeros a partir de 250°C é contínua

Os filmes de PAN construídos sobre substratos de Pt apresentaram-se mais aderentes quando o polímero é sintetizado em presença dos agentes dopantes DNDSA, DNNSA e DBSA que quando polimerizados em ausência dos mesmos. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que os mesmos apresentam grânulos pequenos uniformemente espalhados pela superfície.

Para o caso do PAN, em todas as amostras obtidas a influência da morfologia na condutividade elétrica foi verificada, apesar de pouco expressiva. O polímero obtido no meio HClO_4 aquoso apresenta menor condutividade quando comparado aos sintetizados nos demais meios. Entretanto, apresentou os melhores resultados para confecção de dispositivos de chaveamento

Polímeros sintetizados em presença de ácido oxálico, isopropanol e DNDSA, DNNSA e DBSA apresentaram efeito de chaveamento pouco expressivo.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, apresento:

- ◆ desenvolver uma técnica para determinar a massa molecular das amostras de PAN sintetizadas neste trabalho. Tentativas utilizando-se um equipamento GPC no LAPOL –PPGEM-UFRGS foram feitas, mas mostraram um resultado irreal, uma vez que o polímero atravessou a coluna recheada com poliestireno imediatamente após o polímero dissolvido em THF ser injetado. Isto indica que o polímero carregado eletronicamente fica “enovelado” e não apresenta um cadeia estendida quando dissolvido em THF e, desta forma, atravessa a coluna sem permear pelos poros criando uma ilusão de alta massa molecular;
- ◆ a fim de melhorar a propriedade condutora do PAN, elevar o peso molecular e melhorar as propriedades mecânicas para confecção de filmes, estudar as sínteses químicas e eletroquímicas em presença de outros agentes dopantes, ou até mesmo catalisadores específicos;
- ◆ estudar a construção de blendas de PAN com *commodities* termoplásticas para conferir a estas as propriedades eletroeletrônicas dos ICP e aos ICP propriedades mecânicas do polímero matriz;
- ◆ estudar a síntese de copolímeros do PAN com outros ICP a fim dos mesmos conduzirem à obtenção de filmes mais espessos e condutores;
- ◆ levantar as propriedades electrocrômicas das amostras de PAN sintetizadas nesta pesquisa;

- ◆ aprofundar estudo da aplicação do PAN na confecção de dispositivos eletrônicos do tipo janela inteligente e de memória orgânica.
- ◆ realizar a síntese química do PAN a ser testado na confecção de dispositivos eletrônicos do tipo janela inteligente e de memória orgânica a diferentes valores de K.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] H. Shirakawa; E. J. Louis; A. G. Mac Diarmid, C. K. Chiang; A. J. Heeger. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1977, 578.

[2] C.k. Chiang, C.r. Fincher, Y.w. Park, A.j. Heeger, H. Shirakawa, E.j. Louis, S.c. Gau, A.g. Macdiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 1977, 39: (17), 1098-1101.

[3] K. Geniès; A. Boyle; M. Lapkovski; C. Tsivantis; “Polyaniline: A historical survey” *Synthetic Metals* 1990, 36, 139.

[4] Mattoso, L. H. C. “Polianilinas: Sínteses, estrutura e propriedades” *Química Nova* 1996, 19(4), 388.

[5] A. C. Arias; I. A. Hummelgen; A. Meneguzzi; C. A. Ferreira .*Advanced Materials* 1997, 9, 972-974.

[6] D. E. Stilwell; S-M. Park *J. Chem. Soc.* 1988, 9, 2254-2262.

[7] D. E. Stilwell; S-M. Park *J. Chem. Soc.* 1988, 135, 10, 2497-2502.

[8] Lenz D. M.; Schultz M. E.; Ferreira C. A.; *Journal of Polymer Engineering.* 1996, 16, 295.

- [9] Lu W-K.; Basak S.; Elsembauer R. L.; Handboock of Conducting Polymers, New York, 1998.
- [10] DeBerry D. W.; Journal of Electrochemical Society 1985, 132, 5, 122-126.
- [11] A. Meneguzzi; M. C. Pham; C. A. Ferreira; J. C. Lacroix; S. Aeiych; P. C. Lacaze Synth. Met., 1999, 102, 1390-1391.
- [12] P. J. Kinlen; D. C. Silverman; C. R. Jefreys Synth. Met., 1997, 85, 1327-1332.
- [13] A. Meneguzzi. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
- [14] A. Meneguzzi; M.C. Pham; Lacroix, J.C. Lacroix; B. Piro; A. Adenier; C.A. Ferreira;
- [15] P.C. Lacaze J. Electrochem. Soc. 2001, 148 (4), B121-B126.
- [16] R. Toniolo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2000.
- [17] Ruckenstein, E.; Yang, S.; “An emulsion pathway to electrically conductive polyaniline-polystyrene composites” Synthetic Metals 1993, 53, 283.
- [18] Cao, Y; Smith, P; Heeger, A; “Counter-ion induced processability of conducting polyaniline and conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers” Synthetic Metals 1992, 48, 91.
- [19] Zilberman, M.; Narkis, M.; Alperstein, D.; Bsiegman, A.; Haba, Y.; “Conductive blends of thermally dodecilbenzene sulfonic acid-doped polyaniline with thermoplastic polymers” Journal of Applied Polymeer Science 1997, 66, 243.
- [20] Neih, K. G.; Kang E. T.; Tan K. L.; “Protonation and deprotonation behaviour of amine units in polyaniline” Polymer 1993, 34, 1630.

- [21] Deberry, D. W.; "Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steel with an electroactive coating" *Journal of Electrochemical Science and Technology* 1985, 132, 1022.
- [22] Wrigton, M. S.; Ricco J. A.; Paul, E. W.; "Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and fabrication of polyaniline-based microelectronic devices" *The Journal of Physical Chemistry* 1985, 89, 1441.
- [23] Oishi, T.; Yamashita, S.; Tsutsumi, H; "Preparation of polyaniline – poly(p-styrenesulfonic acid) composite by post –polimerization and application as positive active material for a rechargeable lithium battery" *The Journal of Applied Electrochemistry* 1997, 27, 477.
- [24] Lenz, D. M.; "Polianilina- Um polímero condutor eletrônico e sua aplicabilidade na metalização de polímeros convencionais". Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.
- [25] Schultz, M. E. R.; "Processo de metalização de termoplásticos utilizando um polímero condutor eletrônico, o pirrol". Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1996.
- [26] Fornari, C. C. M. J.; Heilmann, C.; Ferreira, C. A.; VII International Macromolecular Colloquium, 1996, Gramado, Brasil.
- [27] Stilwel E. D.; Park S. M.; *Journal Electrochemical Society* 1985, 135, 2497.
- [28] Melo, C. P.; "Polímeros Condutores" *Ciências Hoje* 1987, 6, 39.
- [29] Wei, Y; Tang, X.; Sun, Y; "A study of the mechanism of aniline polymerization" *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry* 1989, 27, 2385.
- [30] Shen, M.; "Plasma Chemistry of Polymers" Marcel Dekker, Nova York, 1976.

- [31] Nayak, B.; Bhakta, R. C.; *Journal Applied of Electrochemistry* 1983, 13, 105.
- [32] Nedungati, P. A.K.; Gupta, A.; Zutshi, K.; *Journal Electrochemical Society India* in Press.
- [33] Dinesan, M. K.; Syed A. A.; "Review: Polyaniline – A novel polymeric material" *Talanta*, 1991, 38, 815.
- [34] Stilwel, D. E.; Park, S. M.; *Journal Electrochemical Society* 1988, 135, 2254.
- [35] Barbero, C.; Miras, M. C.; Haas, O.; Kötz, R.; *Journal Electrochemical Society* 1991, 138, 669.
- [36] Habib, M. A.; Maheswari, S.; *Journal Electrochemical Society* 1989, 136, 1050.
- [37] Geniès, E. M.; Noël, P.; *Synthetic Metals* 1992, 46, 285.
- [38] Mac Diarmid, A. G.; Epstein, A. J.; "Polyanilines: A novel class of conducting polymers" *Faraday Discussions of the Chemical Society* 1989, 88, 317.
- [39] Nechtschein, M.; Menardo, C.; Travers, J. P.; Genoud, F; "Polyaniline: A material still under discussion" *Synthetic Metals* 1990, 35, 159.
- [40] Mac Diarmid, A. G.; Humphrey, B. DE.; "Polyaniline, a novel conducting polymer – Morfology and chemistry of its oxidation na reduction inaqueous electrlytes" *Journal of the chemical Society – Faraday Transition* 1986, 82, 2385.
- [41] Palaniappan, S.; Narayana B. H.; "Temperature effect on conducting polyaniline salts: thermal and spectral studies" *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry* 1994, 32, 2431.
- [42] Furukawa, Y.; Ueda, F.; Hyoda, Y.; Harado, I.; Nakajima, T.; Kawagoe, T.; "Vibrational spectra and struture of polyaniline" *Macromolecules* 1988, 21, 1297.

[43] Mac Diarmid, A. G.; “The oxidation state of emeraldine base” *Synthetic Metals* 1989, 29, 3157.

[44] Neoh, K. G.; Kang, E. T.; Tan, K. L.; “Evolution of polyaniline structure during synthesis” *Polymer*, 1993, 34, 3921.

[45] Wudl, F.; Heeger, A. J.; “Poly(p-phenyleneamineimine): Syntheses and comparison to polyaniline” *Journal Applied of Polymer Science* 1987, 109, 3677.

[46] Cao, Y.; Li, S.; Xue, Z.; Guo, D.; “Spectroscopic and eletrical characterization of some aniline oligomers and polyaniline” *Synthetic Metals* 1986, 16, 305.

[47] Huang, W. S.; Brian, H. D.; Mac Diarmid, A. G.; *Journal Chemical Society, Faraday Transiotion 1* 1986, 82, 2385.

[48] Avila de Campos, T. L.; *Estudo da Polianilina dopada com diferentes ácidos funcionalizados e utilização da mesma em compostos por fusão com polímeros convencionais. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1999.*

[49] Pham, M. C.; Moslih, J.; Lacaze, P. C.; *Journal of Electrochemical Society*, 1991, 138, 449.

[50] Pham, M. C.; Lacaze, P. C.; Genoud, F.; Dao, L. H.; Nyguyen, M.; *Journal of Electrochemical Society*, 1993, 140, 912.

[51] M. C. Pham; M. Mostefai; P. C. Lacaze; M. Simon *Synthetic Metals* 1994, 63.

[52] Mostefai, M.; “Les poly (amino napftols): une nouvelle famille de polymères conducteurs synthétisés par voie électrochimique. Etude des mécanismes d’électropolymérisation, des propriétés physico-chimiques et des processus de dopage-dédopage”. *These de doctorat de l’Universite Paris 7 – Denis Diderot. 1995.*

- [53] Pham, M. C.; Mostefai, M.; Lacaze, P. C.; Dao, L. H.; *Synthetic Metals* 1994, 68, 39.
- [54] Ohsaka, T.; Ohba, M.; Sato, M.; Oyama, N.; Tanaka, S.; Nakamura, S.; *Journal Electroanal. Chem.* 1991, 300, 51.
- [55] Mostefai, M.; Pham, M. C.; Marsault, J. P.; Aubard, J.; Lacaze, P. C.; *Journal of Electrochemical Society*, in press.
- [56] Barbero, C.; Haas, O.; Mostefai, M.; Pham, M. C.; *Journal Electrochemical Society* 1995, 142, 1829.
- [57] Diaz, A. F.; Bargon, J. Dans; *Handbook of Conducting Polymers* 1986, 1, 82.
- [58] Mohilner, D. M.; Adams, R. N.; Argensinger W. J.; *Journal American Chemical Society* 1962, 84, 3617.
- [59] Yang, H.; Bard, A. J.; *Journal Electroanal. Chem.* 1992, 339, 423.
- [60] Nechtschein, M.; Pron, A.; Genoud, F; Menardo, C.; "The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline" *Synthetic Metals* 1988, 24, 193.
- [61] Cai, L-T; Yao, S-B; Zhou, S-M; "Surfactant effects on the polyaniline film" *Synthetic Metals* 1997, 88, 209.
- [62] Pernaut, J. M.; Peres, R. C. D.; Juliano, V. F.; De Paoli, M. A.; *J. Electroanal. Chem.* 1984, 161, 419.
- [63] Peres, R. C. D.; Pernaut, J. M.; De Paoli, M. A.; *J. Synthetic Metals* 1989, 28, C59.
- [64] Wernet, W.; Monkenbusch, M.; Wegner, G.; *Makromol. Chem. Rapid Commun* 1984, 5, 157.
- [65] De Paoli, M. A.; Panero S.; Prosperi, P.; Scrosati, B.; *Electrochim. Acta* 1990, 35, 1145.

- [66] Warren, L. F.; Anderson, D. F.; *Journal Electrochemical Society* 1987, 134, 101.
- [67] Cai, L-T; Yao, S-B; Zhou, S-M; *Chem. J. Chin. Univ.* 1996, 17, 269.
- [68] Zecchini, S.; Tomat, R.; Schiavon, G.; Zotti, G.; *Synthetic Metals* 1988, 25, 393.
- [69] Mengoli, G.; *Adv. Polym. Sci.* 1979, 33, 26.
- [70] Ohnuki, Y.; Ohsaka, T.; Matsuda, H.; Oyama, N.; *Journal Electroanal. Chem.* 1983, 158, 55.
- [71] Pham, M. C.; Moslih, J.; Lacaze, P. C.; *Journal Electroanal. Chem.* 1991, 303, 297.
- [72] Oyama, N.; Sato, M.; Ohsaka, T.; *Synthetic Metals* 1989, 29, 3501.
- [73] Lee, J. W.; Park D. S.; Shim, Y. B.; Park S. M.; *Journal of Electrochemical Society*, 1992, 139, 507.
- [74] Meneguzzi, A.; “Eletrossíntese de filmes poliméricos a partir de naftilaminas substituídas sobre metais oxidáveis e síntese química. Aplicação na proteção contra a corrosão”. Dissertação de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
- [75] Dilks, A.; “*Electron Spectroscopy; Theory, techniques and applications*”. Academic Press, London, 1981.
- [76] Chastain, J.; “*Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*” Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 1992.
- [77] Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Tan, K. L.; Tan, T. G.; *Synthetic Metals* 1992, 46, 227-233.
- [78] Silverstein, Bassler & Morrill, “*Spectrometric identification of organic compounds*” John Wiley, 5^a Edição, 1991.

- [79] Ticianelli, E. A.; Gonzales, E. R. "Eletroquímica". Edusp, 1988.
- [80] Neoh, K. G.; Kang, E. T.; Tan, K. L.; "X-ray, photoelectron spectroscopy studies electroactive polymers" *Advanced in Pol. Sci.*, 1993, 106, 137-190.
- [81] Anders, J.; Byrne, J.; Poplawski, J.; Roth, S.; Sommer-Larsen, P.; Bjönholm, T.; Jörgensen, M.; Schaumburg, K.; *Synthetic Metals* 1993, 61, 177.
- [82] Barone, P. M. V. B.; Dantas, S. O. Galvão, D. S.; *Synthetic Metals* 1999, 102, 1454.
- [83] Anders, J.; Byrne, J.; Poplawski, J.; Bjönholm, T.; Jörgensen, M.; Sommer-Larsen, P.; Schaumburg, K.; *Synthetic Metals* 1993, 55-57, 4820.
- [84] Shlimak, I.; Martchenkov, V.; *Sol. State Comm.* 9, 1998, 107, 443.
- [85] Carchano, H.; Lacoste, R.; Segui, Y.; *Appl. Phys. Lett* 10, 1971, 19, 414.
- [86] Kevorkian, J.; Labes, M. M.; Larson, D. C.; Wu, D. C.; *Discuss. Fraday Soc.* 1971, 51, 139.
- [87] Elsharkawi, A. R.; Kao, K. C.; *J. Phys. Chem. Solids* 1977, 38, 95.
- [88] Ballard, W. P.; Christy, R. W.; *Journal os Non-Crystalline Solids* 1975, 17, 81.
- [89] Szymanski, A.; Larson, D. C.; Labes, M. M.; *Appl. Phys. Lett.* 1969, 44, 88.
- [90] Sun, F. G.; Duggal, A. R.; *J. Appl. Phys.* 10, 1998, 84, 5720.
- [91] Duggal, A. R.; Sun, F. G.; *J. Appl. Phys.* 4, 1998, 83, 2046.
- [92] Duggal, A. R.; Levinson, L. M.; *J. Appl. Phys.* 11, 1997, 82, 5532.

[93] Modine, F. A. Duggal, A. R.; Robinson, D. N.; Churnetski, E.L.; Bartkowiak, M.; Mahan, D.; Levinson, L. M.; *J. Mater. Res.* 11, 1996, 11, 2889.

[94] Duggal, A. R.; Levinson, L. M.; *Appl. Phys. Lett.* 14, 1997, 71, 1939.

[95] Arias, Ana C.; Hümmelgen, I. A. Meneguzzi, A. Ferreira, C. A.; *Advanced Materials* 1997, 9, 972.

[96] Smiths, F. M.; “Measurements of sheet resistivities with the four-point probe” *The Bell System Technical Journal* 1958, 711.

[97] Lawrence H. Van Vlac, “Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais” Editora Campus, 4^a Edição, 1994.