Universidade de São Paulo

Instituto de Química

***Estudo espectroeletroquímico de um
copolímero alternado de PANI e PPS: PPSA -
Poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina)***

Fernanda F. Camilo Bazito

Tese de Doutorado

Prof.^a Dr.^a Susana I. C. de Torresi

Orientadora

São Paulo

05 de julho de 2002

*Ao amor da minha vida, Reinaldo,
por todo companheirismo e alegria.*

Agradecimentos

À Prof.^a Dr.^a Susana I. C. de Torresi pela acolhida, pela orientação segura e pela amizade e confiança em mim depositadas.

Ao Prof. Dr. Hans Viertler (IQ-USP) e à Prof.^a Dr.^a Vera L. Pardini (IQ-USP) pela utilização de seus laboratórios e, principalmente, pelo exemplo que deixaram na minha formação acadêmica.

Ao Prof. Dr. Omar El Seoud (IQ-USP) pela utilização do equipamento de espalhamento de luz.

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano (IQ-USP) pelas curvas de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial.

Ao Prof. Dr. Roberto M. Torresi (IQSC-USP) pela utilização da microbalança a cristal de quartzo e pelas valiosas discussões e sugestões.

Ao Prof. Dr. Luis Henrique Catalani (IQ-USP) e à Dra. Patrícia Ponce pela utilização do GPC e ajuda na execução do experimento.

Ao laboratório de espectroscopia molecular (LEM) e, em especial, ao Edu pela paciência e ajuda na utilização do Renishaw Raman Imaging Microscope.

Ao pessoal da Central Analítica, da Biblioteca, da Secretaria de Pós-Graduação, do Setor Administrativo e de apoio do IQ-USP, pela paciência e pelo auxílio indispensáveis na realização deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Frank H. Quina, Luis Henrique Catalani e Susana I. C. de Torresi por terem me mostrado que havia uma luz no fim do túnel e me auxiliado a sair dele.

Aos santos amigos/revisores (Edu, Elaine, Laura, Paty, Rê) pela paciência de Jó, madrugadas em claro e, após tudo isso, ainda continuarem meus amigos!

Aos amigos do laboratório: Eduardo (*Cabôo! Cabôo!*), Elaine (*Elisée Belt!*), Luis Marcos (*Ó céus! Ó vida! Ó azar!*), Pablo (*M...! M...!*), Nora (*E aí, Fer? Acabou?*), Marcio (*Pudor é para os fracos!*), Thais (*É Tricolooooor!*) e Carlos, por terem me acolhido com tanta amizade e alegria, tornando a minha convivência o mais agradável possível. Valeu por tudo, pessoal!

Aos amigos do IQ-USP: Sascha, Guilherme, Paula, Patrícia, Laura, Shirley, Márcia, João, Mônica, Wagner, Regina, Luís Henrique, e tantos outros, pelos bons momentos e gargalhadas juntos.

À Fapesp pela bolsa de doutoramento concedida.

E, finalmente, um agradecimento muito especial ao meu pai e minha mãe por terem me ensinado, através do exemplo, a passar pelos obstáculos da vida com dignidade e respeito ao próximo.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. POLÍMEROS CONDUTORES	2
1.1.1. Condutividade elétrica.....	6
1.1.2. Poli(anilina).....	12
1.1.2.1. Síntese da PANI.....	14
1.1.2.2. Caracterização “in situ”	16
1.1.2.2.1. Voltametria cíclica.....	17
1.1.2.2.2. Espectroscopia no ultravioleta e visível	20
1.1.2.2.3. Espectroscopia Raman.....	23
1.1.2.2.4. Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo	31
1.1.3. Poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina).....	33
2. OBJETIVOS.....	39
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
3.1. SÍNTESE DO PPSA.....	40
3.2. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E TÉRMICA.....	43
3.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	48
3.3.1. Voltametria cíclica.....	48
3.3.1.1. Influência do solvente.....	59
3.3.1.2. Influência do cátion	61
3.3.1.3. Influência do ânion	63
3.4. ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS	65
3.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE	76

3.6.	MICROBALANÇA ELETROQUÍMICA A CRISTAL DE QUARTZO	93
3.7.	RESISTÊNCIA “IN SITU”	119
4.	PARTE EXPERIMENTAL	123
4.1.	SOLVENTES E REAGENTES.....	123
4.1.1.	Acetanilida	123
4.1.2.	Acetonitrila.....	123
4.1.3.	Ácido acético.....	123
4.1.4.	Ácido metanossulfônico	123
4.1.5.	Bromo.....	124
4.1.6.	Carbonato de potássio	124
4.1.7.	Carbonato de propileno	124
4.1.8.	Iodeto de cobre (I).....	124
4.1.9.	N,N-dimetilformamida	124
4.1.10.	Piridina.....	125
4.1.11.	Tioanisol	125
4.1.12.	Eletrólitos suportes.....	125
4.2.	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	126
4.2.1.	Eletrodos	126
4.2.2.	Espalhamento de luz	126
4.2.3.	Espectroscopia Raman.....	129
4.2.4.	Infravermelho.....	131
4.2.5.	Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo.....	131
4.2.6.	Resistência “in situ”	132
4.2.7.	Ressonância magnética nuclear.....	132

4.2.8.	<i>Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial</i>	133
4.2.9.	<i>Ultravioleta-visível</i>	133
4.2.10.	<i>Voltametria cíclica</i>	134
4.3.	PREPARAÇÕES SINTÉTICAS	135
4.3.1.	<i>Preparação de 4-bromotioanisol (composto 5)</i>	135
4.3.2.	<i>Preparação do 4-bromo(metilssulfinil)benzeno (composto 6), utilizando água oxigenada</i>	136
4.3.3.	<i>Preparação de 4-bromo(metilssulfinil)benzeno (composto 6), utilizando nitrato de amônio e cério</i>	137
4.3.4.	<i>Preparação do 4-(metilssulfinil)difenilamina (composto 7)....</i>	138
4.3.5.	<i>Preparação do poli[metil(4-(fenilamino)fenil)sulfônio] metanossulfonato (composto 9)</i>	139
4.3.6.	<i>Preparação do poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina) (composto 3).....</i>	141
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	143
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145

Lista de Tabelas

Tabela 1: Porcentagem de ganho de massa nas três primeiras varreduras, durante a oxidação, dos diferentes experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas em ACN.....	97
Tabela 2: Porcentagem de perda de massa nas três primeiras varreduras, durante a redução, dos diferentes experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas em ACN.....	97
Tabela 3: Valores de massa molar aparente calculados para os diferentes experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas em ACN.....	101
Tabela 4: Porcentagem de ganho de massa nas três primeiras varreduras, durante a oxidação, dos diferentes experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas em PC	112
Tabela 5: Porcentagem de perda de massa para as três primeiras varreduras, durante a redução, dos diferentes experimentos de MECQ, utilizando em soluções eletrolíticas em PC	112
Tabela 6: Valores de massa molar aparente calculados para diferentes experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas em PC	115

Lista de Figuras

Figura 1: Exemplos de polímeros condutores intrínsecos.....	3
Figura 2 : Condutividade típica em $S\ cm^{-1}$ de vários polímeros e materiais inorgânicos	4
Figura 3: Processos de condução em um polímero condutor.....	6
Figura 4: Ilustração das energias envolvidas em um processo de ionização molecular, E_{IP-V} é a energia de ionização vertical e E_{rel} , a energia de relaxação	8
Figura 5: Ilustração da estrutura de banda de uma cadeia polimérica no caso de (a) um processo de ionização vertical e (b) formação de um pólaron positivo	9
Figura 6: Estrutura de banda de uma cadeia polimérica contendo (a) dois pólarons (b) um bipólaron	10
Figura 7: Esboço da curva de energia para o <i>trans</i> -PA (estruturas energeticamente equivalentes) e para o PPP (estruturas não-equivalentes).....	10
Figura 8: Ilustração da estrutura de banda para o <i>trans</i> -PA contendo (a) um sóliton neutro e (b) um sóliton carregado positivamente	11
Figura 9: Ilustração da estrutura de banda para o PPP contendo (a) um polímero neutro (b) um pólaron positivo (c) um bipólaron positivo.....	12
Figura 10: Estrutura da classe das poli(anilinas) em sua forma básica.....	13
Figura 11: Estrutura da classe das poli(anilinas) em sua forma ácida	13
Figura 12: Ilustração das duas estruturas do sal esmeraldina e dos processos de dopagem para obtenção do SE	14
Figura 13: Voltamograma cíclico das poli(anilinas) sintetizadas em meio aquoso de HCl (velocidade de varredura de $50\ mV\ s^{-1}$) (pH=0) (E vs ESC) (QUILLARD, 1992)	15

Figura 14: Diagrama de fase pH-potencial - Região I: BL Região II: SE Região III: BE Região IV: BP (QUILLARD, 1992)	15
Figura 15: Procedimentos para obtenção das diferentes formas da PANI.....	16
Figura 16: Voltamograma cíclico da PANI obtido em solução aquosa 1 M HCl (velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}) (E vs ESC) (QUILLARD et al., 1995)	18
Figura 17: Voltamogramas cíclicos da PANI obtidos em (a) TBABF ₄ /hidrogenofosfato de difenila/acetonitrila e (b) TBABF ₄ /acetonitrila (velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}) (E vs Ag/AgCl) (LAPKOWSKI et al., 1995)	19
Figura 18: Espectros de UV-VIS da PANI obtidos durante a oxidação, utilizando solução aquosa 1 M de HCl (velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}) (E vs ESC) (QUILLARD et al., 1995).....	21
Figura 19: Espectros de UV-VIS das formas básicas da leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. Na figura menor estão os espectros das formas básica e ácida da esmeraldina	22
Figura 20: Ilustração dos espalhamentos Rayleigh e Raman e da absorção no infravermelho. As linhas ν_0 e ν_1 representam os níveis de energia vibracional.	24
Figura 21: Espectros Raman da PANI obtidos durante a oxidação em solução 1 M de HCl (velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}) (E vs ESC) ($\lambda_o=488 \text{ nm}$) (QUILLARD et al., 1995).....	27
Figura 22: Espectros Raman da PANI obtidos durante a oxidação em solução aquosa 1 M de HCl (velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}) (E vs ESC) ($\lambda_o=676 \text{ nm}$ e 1064 nm) (QUILLARD et al., 1995)	29

Figura 23: Espectros Raman da PANI obtidos durante a oxidação em ACN/DPHP/TBABF ₄ (velocidade de varredura de 20 mV s ⁻¹)(E vs Ag/AgCl) ($\lambda_0=1064$ nm) (QUILLARD et al., 1995)	30
Figura 24: Estrutura do poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina) (PPSA)	34
Figura 25: Estrutura do metil-(4-anilino-fenil)sulfeto.....	36
Figura 26: Espectro de RMN de ¹ H do PPSA (300 MHz/DMSO-d ₆)	43
Figura 27: Espectro de RMN de ¹³ C do PPSA (75 MHz/DMSO-d ₆)	44
Figura 28: Espectro de IV do PPSA.....	44
Figura 29: Curva termogravimétrica do PPSA	46
Figura 30: Curva de calorimetria exploratória diferencial do PPSA	47
Figura 31: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt (A) e Au (B), utilizando uma solução 0,2 M de LiClO ₄ em acetonitrila (velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹) (E vs Ag)	50
Figura 32: Voltamogramas cíclicos dos filmes de PPSA depositados sobre Pt, utilizando soluções aquosas 0,2 M de HClO ₄ e LiClO ₄ (velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹)(E vs ESC)	52
Figura 33: Oxidação do sulfeto de difenila e da PANI em meio aquoso.....	52
Figura 34: Voltamograma cíclico do filme de PPSA depositado sobre Pt, utilizando solução 0,2 M de acetonitrila e LiClO ₄ (velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹) (E vs Ag)	53
Figura 35: Prováveis estruturas oxidadas do PPSA	55
Figura 36: Voltamograma cíclico do filme de PPSA depositado sobre Pt, utilizando uma solução 0,2 M de acetonitrila e LiClO ₄ (velocidade de varredura de 1 mV s ⁻¹) (E vs Ag)	55

Figura 37: Voltamogramas cíclicos do filme de PPSA depositado sobre Pt, varrendo intervalos de potencial (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)	
(A) entre $-0,20 \text{ V}$ e $0,80 \text{ V}$ (B) entre $-0,20 \text{ V}$ e $1,00 \text{ V}$ (C) entre $-0,20 \text{ V}$ e $1,60 \text{ V}$ (D) entre $-0,20 \text{ V}$ e $1,80 \text{ V}$	57
Figura 38: Voltamogramas cíclicos das soluções $0,2 \text{ M}$ de LiClO_4 (preto) e LiBF_4 (vermelho) em acetonitrila, contendo 5 mM de ferroceno (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)	59
Figura 39: Voltamogramas cíclicos dos filmes de PPSA , utilizando soluções $0,2 \text{ M}$ de eletrólitos em ACN (preto) e em PC (vermelho) (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)	60
Figura 40: Voltamogramas cíclicos dos filmes de PPSA, utilizando soluções $0,2 \text{ M}$ de perclorato e tetrafluoroborato de lítio (preto) e TBA (vermelho) em ACN ou em PC (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)	63
Figura 41: Voltamogramas cíclicos dos filmes de PPSA, utilizando soluções $0,2 \text{ M}$ de perclorato (preto) ou tetrafluoroborato (vermelho) de lítio e TBA em ACN ou em PC (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs ESC).....	64
Figura 42: Espectros de absorção do filme de PPSA registrados durante a oxidação da primeira varredura, em solução de ACN e LiClO_4 (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)	66
Figura 43: Espectros de absorção do filme de PPSA registrados durante a redução da primeira varredura, em solução de ACN e LiClO_4 (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)	67

Figura 44: Espectros de absorção do filme de PPSA registrados durante a oxidação e redução da segunda varredura, em solução de ACN e LiClO ₄ (velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹) (E vs Ag).....	68
Figura 45: Transições eletrônicas das diferentes espécies do PPSA, usando o modelo de banda	71
Figura 46: Espectros de absorção do filme de PPSA, registrados nos intervalos de potenciais (velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹) (E vs Ag): entre -0,20 V e 0,60 V (A), -0,20 V e 0,80 V (B), -0,20 V e 1,20 V (C) e -0,20 V e 1,60 V (D)	73
Figura 47: Espectros de absorção do filme de PPSA, utilizando soluções aquosas de ácido perclórico (A) e perclorato de lítio (B) (velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹) (E vs ESC).....	75
Figura 48: Espectros Raman do filme de PPSA registrados em diferentes potenciais da primeira varredura utilizando solução de perclorato de lítio em ACN (velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹) (E vs Ag) ($\lambda_0=632,8$ nm)	78
Figura 49: Mecanismo proposto para o processo redox do PPSA durante a primeira varredura, em meio orgânico baseando-se nos experimentos da Figura 48.....	80
Figura 50: Espectros Raman do filme de PPSA registrados durante a segunda varredura, utilizando solução de LiClO ₄ em ACN (velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹) (E vs Ag) ($\lambda_0=632,8$ nm).....	81
Figura 51: Mecanismo do processo redox do PPSA na segunda varredura.....	82
Figura 52: Espectros Raman do filme de PPSA registrados durante a oxidação da primeira varredura, utilizando solução de LiClO ₄ em ACN (velocidade de varredura de 10 mV s ⁻¹) (E vs Ag) ($\lambda_0=632,8$ nm)	82

Figura 53: Mecanismo completo da oxidação do PPSA em meio orgânico baseando-se no experimento da Figura 52	84
Figura 54: Espectros Raman do filme de PPSA registrados em solução de ACN e perclorato de lítio, nos intervalos de potenciais entre: (A) $-0,20\text{ V}$ e $0,80\text{ V}$ e (B) $-0,20\text{ V}$ e $1,20\text{ V}$ (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag) ($\lambda_o=632,8\text{ nm}$)	86
Figura 55: Espectros de absorção do filme de PPSA registrados durante a oxidação da primeira varredura, utilizando solução de perclorato de lítio em ACN (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag).....	88
Figura 56: Espectros Raman do filme de PPSA registrados durante a oxidação e redução da primeira varredura, utilizando solução de perclorato de lítio em ACN (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag) ($\lambda_o=514,5\text{ nm}$).....	88
Figura 57: Espectros Raman do filme de PPSA registrados durante a oxidação e redução da primeira varredura, utilizando solução de perclorato de lítio em ACN (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag) ($\lambda_o=514,5\text{ nm}$).....	89
Figura 58: Espectros Raman do filme de PPSA registrados durante a oxidação da primeira varredura, utilizando uma solução aquosa de HClO_4 (A) e LiClO_4 (B) (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs ESC)($\lambda_o=632,8\text{ nm}$).....	91
Figura 59: Esquema ilustrativo do transporte de espécies durante a redução e oxidação de um filme eletroativo (C^+ : cátions; A^- : ânions; S: solvente)	93
Figura 60: Gráfico de $f \times E$ obtido durante o experimento de MECQ do filme de PPSA, utilizando uma solução de LiClO_4 em ACN (velocidade de varredura 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)	94

Figura 61: Gráficos de variação de massa (Δm) (azul) e densidade de corrente (j) (preto) em função do potencial para os experimentos de MECQ realizados em soluções eletrolíticas de ACN	96
Figura 62: Gráficos de variação de massa (Δm) em função da carga (q) para os experimentos de MECQ realizados em soluções eletrolíticas de ACN	100
Figura 63: Gráficos de $\xi_i + \alpha \xi_s \times E$ e $d(\xi_i + \alpha \xi_s)/dt \times E$ para os experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas em ACN	105
Figura 64: Gráficos de ξ_{A^-} (vermelho) e ξ_s (preto) “versus” potencial para o experimento de MECQ, utilizando solução de NBu_4ClO_4 em ACN	107
Figura 65: Gráficos de ξ_{A^-} (vermelho) e ξ_s (preto) “versus” potencial para o experimento de MECQ, utilizando solução de NBu_4BF_4 em ACN	108
Figura 66: Gráfico de $f \times E$ obtido durante o experimento de MECQ do filme de PPSA, utilizando uma solução de LiClO_4 em PC (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)	109
Figura 67: Gráficos de variação de massa (Δm) (azul) e densidade de corrente (j) (preto) em função do potencial para os experimentos de MECQ realizados em soluções eletrolíticas de PC	111
Figura 68: Gráficos de variação de massa (Δm) em função da carga (q) para os experimentos de MECQ realizados em soluções eletrolíticas de PC	114
Figura 69: Gráficos de $\xi_i + \alpha \xi_s \times E$ e $d(\xi_i + \alpha \xi_s)/dt \times E$ para os experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas em PC	117
Figura 70: Gráficos de ξ_{A^-} (vermelho) e ξ_s (preto) “versus” potencial para os experimentos de MECQ realizados em soluções eletrolíticas de PC	118

Figura 71: Representação esquemática do circuito utilizado para a medida da	
Resistência “in situ” durante a oxidação eletroquímica do PPSA	120
Figura 72: Gráficos do $\log R_f$ x E para um filme de PPSA, utilizando solução de	
LiClO ₄ em PC (velocidade de varredura de 1 mV s ⁻¹) (E vs Ag)	121
Figura 73: Gráfico de Zimm para o polímero em THF, a 25 °C (a=0,05)	129
Figura 74: Célula eletroquímica utilizada nos experimentos de Raman “in situ” ...	130
Figura 75: Célula eletroquímica utilizada nos experimentos de MECQ.....	132

Abreviações

ACN = acetonitrila

alif = alifático

arom = aromático

BC = banda de condução

BE = base esmeraldina

BL = base leucoesmeraldina

BP = base pernigranilina

BV = banda de valência

DMF = N,N-dimetilformamida

DMSO = dimetilssulfóxido

DPHP = hidrogenofosfato de difenila

DSC = calorimetria exploratória diferencial

E_{gap} = energia de “gap”

$E_{\text{IP-V}}$ = energia de ionização vertical

EPR = ressonância paramagnética eletrônica

E_{rel} = energia de relaxação

ESC = eletrodo de calomelano saturado

Fc = ferroceno

GPC = cromatografia de permeação em gel

I_p = no plano

ITO = óxido de estanho dopado com índio

IV = infravermelho

LED = diodo emissor de luz

LUMO = orbital molecular não-ocupado de menor energia

m = multipeto

MECQ = microbalança eletroquímica a cristal de quartzo

M_w = massa molar média ponderal

M_n = massa molar média numérica

NMP = N-metilpirrolidona

oop = fora do plano

PA = poli(acetileno)

PANI = poli(anilina)

PC = carbonato de propileno

PE = ponto de ebulição

PF = ponto de fusão

PPP = poli(p-fenileno)

PPS = poli(sulfeto de fenileno)

PPSA = poli(sulfeto de fenileno – fenilenamina)

PPV = poli(p-fenileno-vinileno)

PPy = poli(pirrol)

RMN de ^{13}C = ressonância magnética nuclear de carbono-13

RMN de ^1H = ressonância magnética nuclear de próton

s = singleto

SE = sal esmeraldino

sim = simétrico

TBA = tetrabutilamônio

T_g = temperatura de transição vítrea

TG = termogravimetria

THF = tetra-hidrofurano

TMS = tetrametilssilano

UV-VIS = ultravioleta-visível

VC = voltametria cíclica

W = massa molar aparente

η = rendimento

Resumo

Os polímeros condutores intrínsecos são materiais isolantes ou semicondutores que, quando submetidos a um processo de dopagem, passam a apresentar condutividade próxima à metálica. Dentre os polímeros condutores sintetizados mais estudados está a poli(anilina), (PANI), que apesar de ter sido sintetizada pela primeira vez há aproximadamente 150 anos, continua sendo objeto de estudo de muitos grupos de pesquisa por todo o mundo até hoje. Apesar das características atrativas da PANI (facilidade de preparação e dopagem, estabilidade química e baixo custo), ela é categorizada como um material insolúvel e infusível em condições normais, o que dificulta sua processabilidade e aplicabilidade. Em vista dessas características indesejáveis, muitos derivados da PANI, tais como PANIs substituídas, copolímeros e blendas, são preparados em busca de novos materiais mais solúveis e processáveis. A obtenção do PPSA, um copolímero alternado da PANI e do PPS, mostrou-se atraente devido à possibilidade desse material poder apresentar as propriedades desejáveis de ambos os homopolímeros, juntamente com uma maior solubilidade.

Nesta tese, apresentar-se-á a preparação desse polímero bem como sua respectiva caracterização espectroscópica e térmica e a determinação da massa molecular pela técnica de espalhamento de luz. Um estudo do comportamento eletroquímico por voltametria cíclica combinada com técnicas “in situ”: espectroscopia Raman Ressonante, UV-Visível e por microbalança eletroquímica a cristal de quartzo também será mostrado.

Abstract

The intrinsic conducting polymers are insulating or semi-conducting materials that show conductivities similar to metals when submitted to a doping process. Polyaniline (PANI), synthesized for the first time 150 years ago, is still the subject of research of many groups in the world, being one of the most studied conductive polymers. Besides its attractive properties (easy synthesise and doping, chemical stability and low cost), PANI is an insoluble and infusible material in normal conditions, what makes its processability and applicability very difficult. In order to overcome these difficulties, many PANI derivatives, such as substituted PANIs, copolymers and blends have been prepared, searching for more soluble materials and processible. PPSA, an alternate copolymer of PANI and PPS, is an attractive alternative because this material can show interesting properties of both homopolymers, together with a higher solubility. In this thesis it will be shown the preparation of this copolymer, as well as its spectroscopic and thermal characterization, and the determination of its molar mass by light scattering. The electrochemical behavior, studied by cyclic voltammetry combined with “in situ” techniques such as Raman resonant spectroscopy, UV-VIS and electrochemical quartz crystal microbalance, will also be shown.

1. Introdução

Polímeros são uma grande classe de materiais constituídos de pequenas unidades conectadas, denominadas monômeros. Atualmente, aproximadamente 2/3 de todos os químicos e engenheiros químicos estão envolvidos na manufatura ou na aplicação de polímeros, tornando esses materiais onipresentes em nossa civilização moderna.

O emprego de materiais poliméricos ocorre desde os primórdios de nossa civilização, entretanto foi apenas após a revolução industrial que a moderna indústria de polímeros começou a se desenvolver. Em 1836, Charles Goodyear produziu uma forma útil da borracha natural através de um processo conhecido como vulcanização. Após 40 anos, o celulóide (um plástico duro gerado a partir de nitrocelulose) foi comercializado com sucesso. Apesar desses avanços, o progresso da ciência dos polímeros foi lento até os anos 30 do século XX, quando materiais tais como vinil, neoprene, poli(estireno) e nylon foram desenvolvidos. Desde então a manipulação bem como a aplicabilidade de polímeros vem crescendo continuamente (WALTON & LORIMER, 2000).

Um dos ramos da indústria que tem se dedicado ao emprego de materiais poliméricos é a elétrica. Inicialmente, esses compostos eram utilizados como isolantes, sendo sua aceitação excelente por serem materiais leves, baratos e isolantes com respeito à corrente elétrica (DE PAOLI & MENESCAL, 1986).

Nos anos 60, verificou-se que a incorporação de fibras metálicas ou de negro de fumo em polímeros diminuía a resistência elétrica dos mesmos. Esses materiais foram denominados polímeros condutores extrínsecos, uma vez que são as espécies incorporadas que asseguram a condução eletrônica do mesmo.

1.1. Polímeros condutores

Um polímero condutor intrínseco, mais comumente conhecido como metal sintético, é um material que possui as propriedades elétricas de um metal, mantendo as propriedades mecânicas e processabilidade comumente associada com um polímero convencional.

A descoberta chave no desenvolvimento dos polímeros condutores ocorreu em 1973, quando foi verificado que o poli(nitrito de enxofre), $(\text{SN})_n$, apresentava condutividade próxima da metálica (WALATKA et al., 1973). Entre 1976 e 1977 foi observado que a condutividade desse polímero poderia ser aumentada em uma ordem de magnitude quando ele era submetido a exposição a bromo e outros agentes oxidantes (GILL et al., 1977). Vale destacar que neste caso, a entidade condutora não é mais um polímero neutro e sim um cátion polimérico. Apesar de suas propriedades físicas indesejáveis, tais como a natureza explosiva e a dificuldade de aplicabilidade, o poli(nitrito de enxofre) estimulou a busca de outros materiais poliméricos condutores.

A maior descoberta na área dos polímeros condutores ocorreu um pouco mais tarde quando a mesma reação redox foi aplicada a um polímero orgânico intrinsecamente isolante, o poli(acetileno) (PA). Neste experimento

foi descoberto que o PA, cuja condutividade intrínseca é inferior a $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, poderia se tornar condutor, com condutividade da ordem de 10^3 S cm^{-1} , por exposição a agentes oxidantes e redutores (SHIRAKAWA et al., 1977).

A partir desta descoberta, novos polímeros começaram a ser estudados, entre os quais, o poli(*p*-fenileno) (PPP), o poli(*p*-fenileno-vinileno) (PPV), o poli(pirrol) (PPy), o poli(tiofeno), o poli(furano), a poli(anilina) (PANI) e o poli(sulfeto de fenileno) (PPS) (Figura 1).

Figura 1: Exemplos de polímeros condutores intrínsecos

Figura 2 : Condutividade típica em $S\text{ cm}^{-1}$ de vários polímeros e materiais inorgânicos

Geralmente, os polímeros condutores intrínsecos são constituídos por cadeias carbônicas com ligações duplas conjugadas. Essa escolha deve-se, em parte, a facilidade com que esses sistemas podem ser oxidados e reduzidos formando íons poliméricos sem a destruição das ligações que mantêm o esqueleto polimérico unido. A passagem da condição isolante para a condutora ocorre através da redução ou oxidação do sistema π do polímero, processos estes conhecidos como dopagem tipo-n e tipo-p, respectivamente. Essas reações redox têm como consequência a formação de cargas positivas ou negativas deslocalizadas, as quais são neutralizadas pela incorporação de ânions ou cátions, respectivamente.

O processo de dopagem e desdopagem pode ser feito química ou eletroquimicamente, sendo que, preferencialmente, deseja-se que esses

processos sejam reversíveis a fim de produzir o polímero original com pouca ou nenhuma degradação.

Conforme o estudo dos polímeros condutores se desenvolveu, inúmeras aplicações tecnológicas foram sendo propostas e desenvolvidas, entre as quais podemos citar: diodos emissores de luz (BERGGREN et al., 1994; COLVIN et al., 1994; GREENHAM et al., 1993; GREM et al., 1992; STRUKELJ et al., 1995; YU et al., 1998), proteção ativa contra corrosão (RACICOT et al., 1997; SCHAUER et al., 1998), filmes para dissipação de carga estática (BIGG, 1984; HEYWANG & JONAS, 1992), blindagem eletromagnética (ASANUMA & TAKEDA, 1987; TAMAMURA & NIWA, 1985), dispositivos eletrocromicos (GAZOTTI et al., 1998; HUANG et al., 1997; JELLE et al., 1998; JELLE & HAGEN, 1998; ROSE et al., 1997; SAPP et al., 1996), capacitores (RAISTRYCK, 1992; ROMAN et al., 1997), dispositivos para armazenamento de energia (CONWAY, 1991; GENIES, 1991; LI & ALBERY, 1991; ROMAN et al., 1997; TSUTSUMI et al., 1997), músculos artificiais (SANSINENA et al., 1997), componentes para dispositivos para óptica não-linear (HE et al., 1991; WUNG et al., 1991; WUNG et al., 1993), sensores (BARKER et al., 1997a; BARKER et al., 1997b; GARDENER & BARLETT, 1993; HSUEH & BRAJTER-TOTH, 1994; KUWABATA & MARTIN, 1994; MISRA, 1997), biossensores (DALY et al., 1999; KULYS, 1986), catálise (BULL et al., 1983; HABLE & WRIGHTON, 1993), entre outros.

Contudo, vale ressaltar que a maioria destas aplicações tecnológicas ainda é experimental, pois o uso comercial requer boa processabilidade e baixo custo e impacto ambiental.

1.1.1. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica de um material polimérico pode ser o resultado da transferência de carga ao longo de sua cadeia, entre cadeias e também entre partículas (Figura 3). O processo mais desfavorável energeticamente controlará a velocidade do transporte de carga e isto variará com a natureza do polímero, sua conformação e outros parâmetros, mas em todos os casos a conjugação ao longo da cadeia é necessária, embora não suficiente.

Figura 3: Processos de condução em um polímero condutor

(a) intracadeia (b) intercadeia (c) interpartícula

O modelo teórico mais usado para explicar a condutividade elétrica intracadeia é o de bandas (BREDAS & STREET, 1985). A sobreposição dos vários orbitais atômicos de cada átomo que compõem a macromolécula gera bandas eletrônicas. A banda eletrônica ocupada de maior energia é denominada banda de valência (BV) e a banda não-ocupada de menor energia é a banda de condução (BC). A diferença de energia entre a banda

de condução e a de valência, denominada energia de “gap” (E_{gap}), determina as propriedades elétricas intrínsecas do material.

Num material isolante a E_{gap} é maior do que no caso dos semicondutores, o que possibilita que uma pequena excitação térmica ou luminosa provoque a movimentação dos elétrons da BV para a BC nestes materiais. Por sua vez, nos metais a inexistência da banda proibida garante a alta condutividade.

A proposta inicial para explicar o aumento de condutividade elétrica intracadeia de polímeros orgânicos, intrinsecamente isolantes ou semicondutores, era a formação de bandas eletrônicas não-preenchidas. Ou seja, imaginava-se que durante a dopagem tipo-p ou tipo-n os elétrons eram, respectivamente, removidos a partir da banda de valência (BV) ou adicionados na banda de condução (BC). Entretanto, esta proposta foi abandonada quando foi descoberto que o poli(acetileno) (PA) (IKEHATA et al., 1980), poli(*p*-fenileno) (PPP) (PEO et al., 1980) e poli(pirrol) (PPy) (SCOTT et al., 1984) apresentam condutividade associada com transportadores de cargas sem spin e não com elétrons desemparelhados.

Levando em conta as energias envolvidas no processo de ionização de uma molécula podemos considerar o seguinte processo, esquematicamente descrito na Figura 4. O processo de ionização vertical custa uma energia $E_{\text{IP-V}}$. Caso ocorra a relaxação da geometria da molécula no estado ionizado, a molécula recupera a energia de relaxação (E_{rel}), havendo uma redução da energia de ionização resultante.

Figura 4: Ilustração das energias envolvidas em um processo de ionização molecular. E_{IP-v} é a energia de ionização vertical e E_{rel} , a energia de relaxação

Assim, pode ser energeticamente favorável que a carga que aparece sobre a cadeia polimérica durante a adição ou remoção de um elétron envolva uma distorção de um segmento polimérico. Esta deformação ocasiona a presença de estados eletrônicos localizados no “gap”, com energia maior que a banda de valência (BV) e menor que a banda de condução (BC), denominados estados polarônicos. Um pólaron é um íon-radical, com spin $\frac{1}{2}$ e distorção do retículo polimérico. Cálculos teóricos têm demonstrado que a formação de pólarons é energeticamente favorável para vários polímeros orgânicos conjugados (Figura 5) (BREDAS et al., 1981; BREDAS et al., 1984).

Figura 5: Ilustração da estrutura de banda de uma cadeia polimérica no caso de (a) um processo de ionização vertical e (b) formação de um pólaron positivo

Considerando que um segundo elétron possa ser removido da cadeia polimérica, duas situações podem ser sugeridas: primeiro, mais um pólaron pode ser formado, e neste caso teríamos dois estados polarônicos semi-preenchidos, ou simplesmente o elétron remanescente no estado polarônico pode ser removido levando a formação de dois novos estados, denominados bipolarônicos, completamente vazios (Figura 6). O bipólaron é definido como um par de cargas iguais com forte distorção local, sem spin. Cálculos mostram que a formação de um bipólaron é energeticamente mais favorável do que dois polarons, apesar da forte repulsão coulombiana de duas cargas similares ((BREDAS et al., 1981).

Figura 6: Estrutura de banda de uma cadeia polimérica contendo (a) dois pólarons (b) um bipolaron

O *trans*-PA é o único entre os polímeros condutores que possui um estado fundamental degenerado, ou seja, duas estruturas geométricas que têm exatamente a mesma energia, já que elas diferem uma da outra unicamente pela alternância das ligações C-C simples e dupla (Figura 7) (SU et al., 1979).

Figura 7: Esboço da curva de energia para o *trans*-PA (estruturas energeticamente equivalentes) e para o PPP (estruturas não-equivalentes)

Como resultado dessa degenerescência, a perda de um elétron não levaria à formação de estados polarônicos, e sim de um único estado eletrônico localizado no meio do “gap”, denominado sólito positivo, completamente vazio, conforme a Figura 8.

Figura 8: Ilustração da estrutura de banda para o *trans*-PA contendo (a) um sólito neutro e (b) um sólito carregado positivamente

Diferente do *trans*-PA, outros polímeros tais como PPP e PPy, possuem um estado fundamental não-degenerado, já que a estrutura aromática e quinóide não têm a mesma energia, resultando na formação de estados eletrônicos polarônicos e bipolarônicos, como discutido anteriormente (Figura 9).

Figura 9: Ilustração da estrutura de banda para o PPP contendo (a) um polímero neutro (b) um pólaron positivo (c) um bipólaron positivo

1.1.2. Poli(anilina)

Embora a poli(anilina) (PANI) tenha sido descoberta há aproximadamente 150 anos (LETHEBY, 1862), foi apenas na década de 80 que um grande interesse foi dedicado a este polímero e a seus derivados como material condutor de eletricidade. A partir de então este material passou a ser amplamente estudado por inúmeros grupos de pesquisa no mundo todo, devido à sua estabilidade química em condições ambientais, facilidade de síntese e dopagem, baixo custo e possibilidades de aplicações tecnológicas.

As poli(anilinas) representam uma classe de polímeros cuja composição química na forma básica é dada pela fórmula geral representada na Figura 10.

Figura 10: Estrutura da classe das poli(anilinas) em sua forma básica

A poli(anilina) é composta por y e $(1-y)$ unidades reduzidas (benzenóides) e oxidadas (quinóides), respectivamente, onde y pode variar de $0 \rightarrow 1$. Duas formas extremas e uma intermediária são comumente diferenciadas na literatura, denominadas base leucoesmeraldina ($y=1$) (BL); pernigranilina ($y=0$) (BP) e esmeraldina ($y=0,5$) (BE) (HUANG et al., 1986).

Devido à presença de sítios básicos (nitrogênios amino e imino) a PANI pode ser protonada por ácidos fortes, resultando nos respectivos sais com fórmula geral esquematizada na Figura 11. Essas formas têm a mesma denominação das formas básicas substituindo a palavra base por sal.

Figura 11: Estrutura da classe das poli(anilinas) em sua forma ácida

O sal esmeraldina (Figura 11, onde $y=0,5$) é a única forma condutora da PANI, podendo ser obtido tanto pela oxidação da base leucoesmeraldina (BL) em meio ácido (dopagem por reação redox), ou pelo simples tratamento da base esmeraldina (BE) com ácidos protônicos (dopagem por reação ácido base). Além da forma bipolarônica da Figura 11, uma outra estrutura (forma polarônica) é proposta para o sal esmeraldina (Figura 12) (HUANG et al., 1986; LOUARN et al., 1996).

Figura 12: Ilustração das duas estruturas do sal esmeraldina e dos processos de dopagem para obtenção do SE

1.1.2.1. Síntese da PANI

A PANI pode ser obtida tanto por oxidação química como eletroquímica da anilina.

A estrutura e as propriedades da PANI obtida por síntese eletroquímica dependem tanto do potencial de oxidação (PEKMEZ et al., 1994) como do meio eletrolítico (SNAUWAERT et al., 1986). Modificando o potencial aplicado, é possível passar por diferentes formas da PANI, como exemplificado no voltamograma cíclico da Figura 13. Ou seja, alterando-se o valor do potencial do eletrodo de trabalho, pode se gerar a base leucoesmeraldina (BL) em -0,20 V vs ESC, o sal esmeraldina (SE) em 0,40 V vs ESC e a base pernigranilina (BP) em 0,80 V vs ESC (Figura 13). Além disso, o pH do meio eletrolítico é determinante no tipo de espécie da PANI a ser obtida, conforme podemos observar no diagrama de fase do pH do meio eletrolítico em função do potencial aplicado (Figura 14) (YANG et al., 1989).

Figura 13: Voltamograma cíclico das poli(anilinas) sintetizadas em meio aquoso de HCl (velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}) (pH=0) (E vs ESC) ((QUILLARD, 1992)

Figura 14: Diagrama de fase pH-potencial - Região I: BL Região II: SE Região III: BE Região IV: BP ((QUILLARD, 1992)

Devido à degradação da PANI, em meio aquoso, em potenciais superiores a $0,80 \text{ V vs ESC}$ (ARSOV et al., 1998), a síntese eletroquímica é feita na região de potencial entre $-0,20 \text{ V}$ e $0,70 \text{ V vs ESC}$, utilizando métodos galvanostáticos, potenciostáticos ou potenciodinâmicos.

Na síntese química da PANI, a anilina é polimerizada em meio aquoso ácido (HCl ou H_2SO_4) na presença de agentes oxidantes apropriados, tais como peroxidissulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (ARMES & MILLER, 1988; CHIANG & MACDIARMID, 1986).

Nos métodos mais comumente utilizados para obtenção da PANI, tanto o químico como o eletroquímico, o SE é o material normalmente isolado. As demais espécies da PANI podem ser obtidas por reações químicas conforme descrito na Figura 15.

Figura 15: Procedimentos para obtenção das diferentes formas da PANI

1.1.2.2. Caracterização “in situ”

Nesse item apresentar-se-á a caracterização espectroeletroquímica e eletrogravimétrica da PANI, utilizando as técnicas espectroscópicas de UV-VIS, Raman e de microbalança a cristal de quartzo (MECQ). Essas técnicas

serão discutidas a fim de facilitar o entendimento do emprego de cada uma delas nos resultados obtidos para o copolímero estudado na presente tese.

Nos estudos espectroeletroquímicos acoplam-se técnicas espectroscópicas tais como UV-VIS, IV, RAMAN e EPR com técnicas eletroquímicas, como voltametria cíclica, para identificar as espécies envolvidas na reação que ocorre no eletrodo.

1.1.2.2.1. Voltametria cíclica

O experimento de voltametria cíclica consiste numa varredura cíclica de potencial, controlada por um potenciostato, registrando-se a resposta de corrente. Essa varredura é caracterizada por um potencial inicial, um potencial de mudança e um potencial final com uma determinada velocidade de varredura.

A reação eletroquímica de interesse ocorre no eletrodo de trabalho e a corrente elétrica devida à transferência de elétrons do ou para o eletrodo é chamada de corrente faradaica. Um eletrodo auxiliar, o contra eletrodo, é controlado pelo potenciostato para contrabalançar o processo faradaico que ocorre no eletrodo de trabalho, com uma transferência de elétrons na direção oposta. Finalmente, o voltamograma cíclico obtido é um gráfico de corrente em função do potencial aplicado.

Os voltamogramas cíclicos da PANI registrados em meios aquosos ácidos usualmente apresentam dois processos redox (Figura 16). A primeira onda é atribuída à interconversão da leucoesmeraldina no sal esmeraldina e a segunda à desse sal na base pernigranilina (Esquema 1) (HUANG et al.,

1986). No potencial de pico da segunda oxidação a polianilina é instável e sofre degradação de natureza hidrolítica (KOBAYASHI et al., 1984).

Figura 16: Voltamograma cíclico da PANI obtido em solução aquosa 1 M HCl (velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}) (E vs ESC) (QUILLARD et al., 1995)

Esquema 1

Na Figura 17 são mostrados os voltamogramas da PANI registrados em meio orgânico, um na presença e outro na ausência de hidrogenofosfato de difenila (DPHP), reagente utilizado para protonar a PANI em meio

orgânico. Similar ao voltamograma registrado em meio aquoso, o voltamograma obtido em meio orgânico com adição de DPHP possui dois picos bem definidos. Se nenhum agente protonante é adicionado ao eletrólito, um voltamograma pobremente definido é obtido, dificultando a identificação dos processos redox.

A vantagem do meio orgânico é que, neste caso, pode-se efetuar estudos excedendo o potencial de pico da segunda onda anódica sem degradação do polímero (LAPKOWSKI et al., 1995), e evitar a excessiva desprotonação das estruturas quinóides, as quais são estruturas oxidadas não condutoras (MORITA, 1994).

Figura 17: Voltamogramas cíclicos da PANI obtidos em (a) TBABF₄/hidrogenofosfato de difenila/acetonitrila e (b) TBABF₄/acetonitrila (velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹) (E vs Ag/AgCl) (LAPKOWSKI et al., 1995)

1.1.2.2.2. Espectroscopia no ultravioleta e visível

A energia total de uma molécula corresponde à soma de sua energia eletrônica (E_{elet}), vibracional (E_{vib}) e rotacional (E_{rot}), sendo que a magnitude destas energias diminui na seguinte ordem: $E_{\text{elet}} > E_{\text{vib}} > E_{\text{rot}}$.

A energia absorvida pela molécula na região do UV-VIS produz variação na energia eletrônica da molécula ocasionando transições de seus elétrons de valência. Essas transições envolvem a passagem de elétrons localizados em níveis de energia do estado fundamental para o estado excitado.

As características principais de uma banda de absorção são sua posição e intensidade. A posição corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual àquela necessária para uma transição eletrônica. Por sua vez, a intensidade da absorção depende das regras de seleção para a transição eletrônica.

Embora sejam os elétrons que sofram a excitação do estado fundamental para o estado excitado, o núcleo ao qual esses elétrons são mantidos presos através das ligações também tem sua importância na determinação do comprimento de onda da absorção. Assim, a energia característica da transição é uma propriedade de um grupo de átomos conhecido como cromóforo.

A atividade eletroquímica da PANI em eletrólitos aquosos ácidos e não-aquosos, combinada com a existência de grupos cromóforos em seus estados de oxidação e de protonação, fez deste polímero um excelente candidato para estudos espectroeletroquímicos utilizando espectroscopia no

UV-VIS. Tais estudos foram iniciados por Genies et al. (GENIES et al., 1987; GENIES & LAPKOWSKI, 1987b; GENIES & LAPKOWSKI, 1987a; GENIES & LAPKOWSKI, 1990) que, em uma série de artigos, abordou a polimerização da anilina e o comportamento espectroeletroquímico da mesma.

Os espectros de UV-VIS da poli(anilina) registrados em diferentes potenciais, utilizando solução aquosa 1 M de HCl, são apresentados na Figura 18.

Figura 18: Espectros de UV-VIS da PANI obtidos durante a oxidação, utilizando solução aquosa 1 M de HCl (velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}) (E vs ESC) (QUILLARD et al., 1995)

Como pode ser observado, o espectro registrado em $-0,15$ V vs ESC, ou seja, abaixo do potencial de pico da primeira onda anódica, é característico da base leucoesmeraldina ((QUILLARD, 1992) (Figura 19) apresentando uma única banda em comprimento de onda menor que 350 nm (transição π - π^* das unidades aromáticas).

Figura 19: Espectros de UV-VIS das formas básicas da leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. Na figura menor estão os espectros das formas básica e ácida da esmeraldina

O aumento do potencial para um valor correspondente ao pico de oxidação da primeira onda ($0,20$ V vs ESC) resulta em mudanças significantes no espectro de UV-VIS. Três bandas de absorção situadas em 360 nm, 430 nm e ao redor de 800 nm, podem ser observadas. Essas são características da forma condutora de PANI, o sal esmeraldina (Figura 19).

Por fim, aumentando o potencial para valores maiores do que da primeira onda redox, ocorre uma diminuição gradual do pico em 430 nm e

um aumento simultâneo de intensidade e deslocamento para o azul do pico de baixa energia. Em 0,90 V, o espectro perde as características do sal esmeraldina resultando num espectro similar a base pernigranilina (Figura 19). Acima de 0,90 V vs ESC, o material começa a sofrer degradação hidrolítica.

1.1.2.2.3. Espectroscopia Raman

Quando uma molécula é irradiada por uma radiação eletromagnética a energia pode ser transmitida, absorvida ou espalhada. No efeito Tyndall a radiação é espalhada por partículas enquanto que no efeito Rayleigh são as moléculas que espalham a luz, porém em nenhum destes efeitos ocorre qualquer alteração do comprimento de onda da luz.

Num experimento Raman a amostra é irradiada com uma radiação monocromática intensa, geralmente na região do visível do espectro eletromagnético, sendo a frequência desta radiação muito maior que as frequências das transições vibracionais.

Diferentemente do espalhamento Rayleigh, onde a frequência do fóton espalhado é a mesma do fóton incidente, no espalhamento Raman há uma alteração na energia da molécula de ΔE . Se a molécula ganha energia, a frequência do fóton espalhado é menor que a frequência do fóton incidente, dando origem as linhas Stokes no espectro Raman. No caso da molécula perder energia a situação é a inversa e neste caso às linhas anti-Stokes são originadas (Figura 20).

Figura 20: Ilustração dos espalhamentos Rayleigh e Raman e da absorção no infravermelho. As linhas ν_0 e ν_1 representam os níveis de energia vibracional

Na espectroscopia Raman convencional a espécie analisada é transparente ao feixe da radiação incidente, diferentemente do que ocorre na espectroscopia Raman Ressonante, onde o fóton incidente é absorvido pela molécula, acarretando um aumento da intensidade das bandas associadas com a espécie ressonante.

O emprego da espectroscopia Raman Ressonante tem sido muito útil em estudos espectroeletroquímicos de polímeros conjugados, pois, além de permitir a análise do material sobre qualquer eletrodo, os sinais do solvente e do eletrólito suporte praticamente não interferem. Além disso, o emprego de diferentes linhas de excitação, além de distintos potenciais, é um recurso bastante utilizado para ressaltar diferentes segmentos da macromolécula que se têm interesse de estudar.

Como foi mencionado anteriormente, devido à instabilidade da poli(anilina) em solução aquosa os dados espectrais podem ser obtidos apenas até o potencial “onset” do segundo pico de oxidação, ou seja, abaixo de 0,7 V vs ESC. Vários artigos são dedicados aos estudos

espectroeletróquímicos Raman da PANI em eletrólitos aquosos, usando uma única linha de excitação (HUGOTLEGOFF & BERNARD, 1993; KUZMANY & SARICIFTCI, 1987) ou até 3 linhas de excitação na região do visível ((QUILLARD et al., 1995; SARICIFTCI & KUZMANY, 1987).

No caso do emprego de eletrólitos não aquosos, a PANI pode ser polarizada até potenciais que excedam o pico da segunda onda anódica sem qualquer degradação significativa, realizando-se um estudo completo dos processos redox observados nos voltamogramas cíclicos.

De acordo com o mecanismo geralmente aceito para a oxidação eletroquímica da PANI, no primeiro processo redox, a poli(leucoesmeraldina) é convertida no sal poli(esmeraldina) e no segundo, o último é oxidado com desprotonação simultânea, originando a base pernigranilina. As atribuições das principais bandas para cada uma dessas espécies da PANI serão mostradas a seguir.

Como dito anteriormente, propõem-se que o sal poli(esmeraldina) possui dois tipos de estruturas (Figura 12), uma bipolarônica e outra, polarônica. Na estrutura semiquinóide (polarônica), as bandas características dessa espécie que ocorrem entre 1300-1400 cm^{-1} e são atribuídas ao estiramento da ligação $\text{C-N}^{\bullet+}$. Por sua vez, na estrutura bipolarônica, a banda atribuída ao estiramento da ligação C=N protonada fica por volta de 1490 cm^{-1} e é informativa da presença ou ausência dessa espécie (COCHET et al., 2000; QUILLARD et al., 1999; SILVA et al., 1999; SILVA et al., 2000).

A poli(leucoesmeraldina) possui três bandas principais, na região entre 1000 cm^{-1} – 1650 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento da ligação C-C do anel aromático (ao redor de 1620 cm^{-1}), à deformação angular no plano da ligação C-H aromática (ao redor de 1180 cm^{-1}) e ao estiramento da ligação C-N do grupo amina (ao redor de 1220 cm^{-1}) (QUILLARD et al., 1992).

No caso da base pernigranilina, a forma mais oxidada da PANI, três bandas principais são diagnosticadas: uma em 1580 cm^{-1} (estiramento da ligação C-C de anel quinóide), em 1470 cm^{-1} (estiramento da ligação C=N), e em 1160 cm^{-1} (deformação angular no plano da ligação C-H de unidades quinóides) (FURUKAWA et al., 1988).

O primeiro processo redox da PANI foi elegantemente estudado com as linhas de excitação em 488 nm, 514,5 nm, 632,8 nm e 1064 nm. Como o comprimento de onda das duas excitações nas regiões do azul e verde (488 nm e 514,5 nm, respectivamente) está situado entre as principais bandas dos espectros de UV-VIS registrados durante a oxidação eletroquímica da PANI, intuitivamente é esperado que os espectros obtidos com estas excitações sejam mais sensíveis à mudança de potencial, já que neste caso, nem as bandas Raman associadas às unidades reduzidas e oxidadas experimentam forte ressonância.

Figura 21: Espectros Raman da PANI obtidos durante a oxidação em solução 1 M de HCl (velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹) (E vs ESC) ($\lambda_o=488$ nm) (QUILLARD et al., 1995)

Como pode ser observado na Figura 21, até 0,40 V as duas bandas principais são características da forma totalmente reduzida da PANI, a leucoesmeraldina. Após 0,4 V, início do primeiro processo redox, os espectros apresentam o surgimento da banda característica da forma polarônica do SE, ao redor de 1330 cm⁻¹. O aparecimento das bandas em aproximadamente 1160 cm⁻¹, 1490 cm⁻¹ e 1580 cm⁻¹, características de unidades quinóides, indica a presença da forma bipolarônica do sal esmeraldina. Apesar desses resultados terem sido registrados em meio aquoso, comportamento similar é observado em meio orgânico.

O uso de linhas de excitação no infravermelho próximo e no vermelho (1064 nm e 676 nm, respectivamente) (Figura 22) é bastante útil, pois destaca bandas associadas às unidades completamente oxidadas da PANI (quinóides). Entretanto, nestes casos espera-se que os espectros não sejam acentuadamente dependentes do potencial aplicado, por sobressaírem os modos Raman da unidade ressonante. Como pode ser visto, os espectros são bastante semelhantes observando-se apenas pequenas mudanças, associadas com as unidades oxidadas. Com o avanço da oxidação, as mudanças mais significativas estão relacionadas com o estiramento da ligação C-N^{•+} (ao redor de 1330 cm⁻¹) e com a região entre 1550 cm⁻¹ e 1660 cm⁻¹, que envolve o estiramento das ligações C-C de unidades benzenóides e quinóides.

Figura 22: Espectros Raman da PANI obtidos durante a oxidação em solução aquosa 1 M de HCl (velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}) (E vs ESC) ($\lambda_o=676 \text{ nm}$ e 1064 nm) (QUILLARD et al., 1995)

Um experimento realizado com excitação no infravermelho próximo, em meio orgânico, mostrou que espécies bipolarônicas protonadas continuavam a ser formadas no segundo processo redox (Figura 23). Neste experimento observou-se que nos espectros registrados após o potencial “onset” da segunda onda, ocorria a diminuição na intensidade da banda em 1330 cm^{-1} , exclusiva de unidades semiquinóides protonadas, com o concomitante aumento da banda em 1490 cm^{-1} , atribuído à presença de estruturas bipolarônicas protonadas.

Figura 23: Espectros Raman da PANI obtidos durante a oxidação em ACN/DPHP/TBABF₄ (velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹) (E vs Ag/AgCl) ($\lambda_o=1064$ nm) (QUILLARD et al., 1995)

1.1.2.2.4. *Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo*

A microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ) é uma ferramenta poderosa capaz de detectar pequenas variações de massa na superfície do eletrodo durante as reações eletroquímicas (BOURKANE et al., 1989; BRUCKENSTEIN & SHAY, 1985; MELROY et al., 1986). Pela sua simplicidade e rapidez, a MECQ tornou-se uma técnica bastante atraente para acompanhar processos eletroquímicos de polímeros condutores (MAIA et al., 1996; VARELA et al., 2000).

A MECQ consiste de um cristal de quartzo com uma fina camada de metal em ambas as faces, sendo que uma dessas serve como eletrodo de trabalho numa célula eletroquímica. Sob uma perturbação elétrica com características adequadas (amplitude e frequência), o cristal passa a oscilar mecanicamente em seu modo de cisalhamento, ou seja, com um deslocamento paralelo ao plano da superfície e perpendicular ao campo elétrico aplicado.

A variação na frequência é relacionada com a mudança de massa utilizando a equação de Sauerbrey (SAUERBREY, 1959).

$$\Delta f = - \left(\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_c\rho_c}} \right) \Delta m$$

onde,

A= área piezoeletricamente ativa

f₀= frequência fundamental do quartzo

Δf= variação de frequência

Δm= variação de massa

μ_c= módulo de cisalhamento

ρ_c= densidade do quartzo

Equação 1

A motivação do emprego da MECQ na pesquisa de polímeros condutores vem da possibilidade da identificação de espécies que movimentam-se durante a reação eletroquímica do polímero estudado.

Com base em experimentos de MECQ, Orata e Buttry (ORATA & BUTTRY, 1987) sugeriram que o processo de oxidação da PANI em meio aquoso é acompanhado pela expulsão de prótons mesmo em baixos valores de pH. Além disso, também se observa a incorporação de ânions durante a oxidação do polímero para manter a eletroneutralidade do filme. A quantidade de solvente incorporada ao filme depende da natureza do ânion, ou seja, numa solução aquosa de HCl esse valor é maior do que aquele observado numa solução de ácido sulfúrico, devido à maior hidratação do íon cloreto que do sulfato.

Diferente do que acontece em meio aquoso, em meio orgânico a expulsão de prótons das espécies completamente oxidadas da PANI durante o segundo processo redox é evitada (DAIFUKU et al., 1990; TORRESI et al., 1990) e a participação do cátion para manter a eletroneutralidade é observada, tornando-se mínima ou inexistente em soluções eletrolíticas com cátions volumosos como tetrabutilamônio (VARELA & TORRESI, 2000).

1.1.3. Poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina)

Como dito anteriormente, as principais características estruturais presentes nos polímeros condutores são a linearidade e a rigidez da molécula, que tornam tais materiais poucos solúveis e infusíveis e, portanto de difícil processabilidade. A PANI tem sido definida como um material não solúvel e infusível sob condições normais. Portanto, várias estratégias para induzir maior solubilidade e processabilidade têm sido procuradas, dentre as quais temos a preparação de derivados da PANI, tais como poli(anilinas) substituídas, copolímeros e blends.

A introdução alternada de unidades de sulfeto de fenileno na PANI, formando um novo material denominado poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina), PPSA, poderia diminuir a cristalinidade do material e melhorar sua processabilidade (Figura 24), despertando o interesse na pesquisa desse copolímero da PANI e do PPS.

Figura 24: Estrutura do poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina) (PPSA)

O poli(sulfeto de fenileno) (PPS), pertence à mesma classe da PANI, ou seja, ambos são polímeros que apresentam certa mobilidade da cadeia principal devido à introdução de um heteroátomo (WINOKUR, 1997). Ele apresenta alta cristalinidade, boa estabilidade térmica e resistência química, características que permitem sua aplicação na indústria como plástico de engenharia de alta desempenho (BRADY, 1981; FREUND & HEITZ, 1990; MAGNO et al., 1971). O PPS, como a PANI, não apresenta nenhuma conjugação π ao longo da cadeia, já que os anéis fenila vizinhos estão inclinados em ângulos alternados ($+45^\circ$ e -45°) com respeito à cadeia planar ziguezague formada pelos átomos de enxofre (TABOR et al., 1971) e, portanto, para se tornar um condutor tal polímero deve ser submetido a um processo de dopagem.

O PPSA foi preparado pela primeira vez em 1996 (WANG et al., 1996) e desde então tem sido estudado devido às suas possíveis propriedades interessantes, como estabilidade mecânica, condutividade elétrica e inibição de corrosão.

O PPSA é sintetizado através da formação de pontes de enxofre, segundo o método utilizado para obtenção de PPS de alta massa molecular

(YAMAMOTO et al., 1993). Esta rota envolve a formação de um eletrófilo através da protonação de um sulfóxido aromático (R_1SOCH_3) que, por sua vez, reage com uma unidade aromática ativada frente à substituição eletrofílica aromática (R_2). Quando desmetilado, o cátion sulfônio ($R_1S(CH_3)R_2$) gera a unidade de difenilsulfeto (R_1SR_2) (Esquema 2).

Esquema 2

O monômero (Esquema 3) foi polimerizado na presença de ácidos fortes, tais como, ácido perclórico, ácido trifluorometanossulfônico, ácido sulfúrico ou ácido metanossulfônico, resultando no polímero precursor (Esquema 3). Ácidos fracos, como o ácido acético, não levam a qualquer reação. O PPSA foi obtido, com elevado rendimento, pela desmetilação do polímero precursor (Esquema 3) através de refluxo prolongado com piridina.

Duas rotas sintéticas para a preparação do monômero (Esquema 3) foram propostas na literatura. A primeira, com baixo rendimento, foi feita através da reação de acoplamento, catalisada por Cu(I), de anilina e 4-bromo(metilsulfinil)benzeno (WANG et al., 1996). A segunda, onde

acetanilida foi utilizada no lugar da anilina, resultou num aumento significativo do rendimento (LEUNINGER et al., 1998). Quando a anilina foi empregada, os dois prótons do grupo amino foram substituídos, resultando num derivado dissustituído como produto principal, evento evitado com o uso de acetanilida.

Esquema 3

Em 1999, Mulen et al. propuseram uma nova rota sintética para o PPSA, empregando um monômero distinto daquele do Esquema 3 (WANG et al., 1999). Esta rota envolve a policondensação de metil-(4-anilino-fenil)sulfeto (Figura 25), na presença de pentacloreto de antimônio a -60°C , para obtenção do respectivo polímero precursor (Esquema 3) com hexacloreto de antimônio como contra-íon.

Figura 25: Estrutura do metil-(4-anilino-fenil)sulfeto

Um breve relato sobre as características estruturais, mecânicas e elétricas mais relevantes do PPSA será feito a seguir.

O PPSA apresenta estrutura muito bem definida, com ligações exclusivamente do tipo-1,4 entre todas as unidades fenilênicas (LEUNINGER et al., 1998; WANG et al., 1996).

A massa molar média (MM), determinada por GPC, é maior que $1,0 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, sendo muito sensível à força do ácido usado na polimerização. Os melhores resultados são obtidos com os ácidos trifluorometanossulfônico e perclórico (LEUNINGER et al., 1998; WANG et al., 1996).

Análises por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostraram que o PPSA apresenta excelente estabilidade térmica (LEUNINGER et al., 1998).

Diferentemente do PPS e da PANI, o PPSA é muito solúvel em solventes como THF, DMSO, DMF e NMP (LEUNINGER et al., 1998).

Os filmes auto-sustentados do PPSA são estáveis em atmosfera de argônio e no escuro, entretanto quando expostos à luz e ao oxigênio decompõem-se (LEUNINGER et al., 1998). Esses filmes, utilizados para avaliar as propriedades mecânicas do PPSA, apresentam módulo de elasticidade E de 1,3 GPa com máximo de alongação de 110 %, valores típicos para polímeros amorfos. Em comparação, PPS e PANI exibem um módulo de elasticidade de 3,8 GPa e 1,6 GPa, respectivamente, com uma alongação de 10 %, em ambos os casos (LIXIANG et al., 1991). Esses resultados mostram que o PPSA é mais flexível e extensível do que os seus homopolímeros originais, devido ao seu caráter amorfo.

Quando dopados com SbCl_5 e FeCl_3 , os filmes poliméricos do PPSA apresentam uma condutividade de $0,2 \text{ S cm}^{-1}$ e $1,4 \text{ S cm}^{-1}$, respectivamente. Testes com bromo levaram à decomposição do material e com iodo, à baixíssimas condutividades (LEUNINGER et al., 1998; WANG et al., 1996).

Estudos eletroquímicos de filmes de PPSA depositados sobre eletrodos foram feitos somente em meio orgânico. Os voltamogramas apresentam ondas redox amplas na região entre $0,6 \text{ V} - 1,2 \text{ V}$, que comparado a PANI é aproximadamente $0,50 \text{ V}$ maior (LEUNINGER et al., 1998; LI et al., 2001).

O baixo potencial de oxidação, a estrutura amorfa, a alta estabilidade térmica e a fácil processabilidade, tornam o PPSA um candidato promissor para uso em LEDs (BASSLER et al., 1998). Em uma montagem de três camadas, contendo como material ativo PPSA, poli(*p*-fenilfenilenovinileno) (PPPV) e uma blenda de oxadiazol e poliestireno, uma eficiência quântica externa de 1 % foi medida em um dispositivo com um catodo de alumínio, embora o material emissor, PPPV, tenha uma eficiência na fotoluminescência menor que 20 %, devido à supressão do estado excitado por impurezas não-fluorescentes. A otimização do material emissor deve levar a eficiências quânticas de interesse comercial sem recorrer ao uso de um catodo de cálcio altamente corrosivo.

2. Objetivos

Os objetivos da presente tese são:

- (a) Síntese de um copolímero alternado da PANI (1) e do PPS (2), o PPSA (3), e sua respectiva caracterização espectroscópica, determinação da massa molar média e estudo de estabilidade térmica por TG e DSC.
- (b) Estudo do comportamento eletroquímico por voltametria cíclica combinada com técnicas “in situ”: espectroscopia Raman Ressonante, UV-Visível e Microbalança a cristal de quartzo.

PPSA
(3)

PANI
(1)

PPS
(2)

3. Resultados e Discussão

3.1. Síntese do PPSA

A rota sintética para obtenção do PPSA consistiu de cinco etapas, apresentadas no Esquema 4.

Esquema 4

A primeira etapa consistiu na substituição eletrofílica aromática do tioanisol (4), utilizando-se bromo como eletrófilo e ácido acético como solvente. O produto (5) foi obtido com rendimento médio de 70 % e caracterizado por RMN de ^1H e ^{13}C .

A segunda etapa apresentada no Esquema 4, referente à oxidação do 4-bromotioanisol (5) para obter o 4-bromo(metilsulfinil)benzeno (6), foi efetuada com dois oxidantes distintos.

Diferentemente das reações efetuadas com peróxido de hidrogênio, onde se utilizou ácido acético como solvente e tempo de reação de 24 horas, nos experimentos realizados com nitrato de amônio e cério, empregou-se uma solução aquosa de acetonitrila 75% como solvente, e tempo de reação de apenas cinco minutos.

Além de ter sido mais rápida, a reação efetuada na presença de nitrato de amônio e cério forneceu rendimento mais elevado (75%) do que a com peróxido de hidrogênio (62%). Apesar disto, optou-se por utilizar peróxido de hidrogênio, devido à quantidade limitada do nitrato de amônio e cério em nosso laboratório. O 4-bromo(metilsulfinil)benzeno (6) foi caracterizado por PF, RMN de ^1H e ^{13}C e IV.

A síntese do monômero 4-(metilsulfinil)difenilamina (7) foi efetuada em duas etapas consecutivas, sendo que o produto intermediário não foi isolado. A primeira parte consistiu no aquecimento a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 24 horas, de uma mistura dos sólidos 4-bromo(metilsulfinil)benzeno (6), acetanilida (8), iodeto de cobre (I) e carbonato de potássio. O produto bruto foi refluxado em uma solução etanólica de hidróxido de potássio, para hidrolisar o grupo amida à amina. Uma agitação bem eficiente, controle adequado da temperatura e meio reacional anidro foram condições essenciais para a obtenção de bons

rendimentos. O monômero (7) foi obtido com rendimento médio de 60 % e caracterizado por PF, IV, RMN de ^1H e ^{13}C .

O produto (7) foi purificado por cromatografia em coluna de sílica-gel, utilizando uma solução 1:1 de diclorometano e acetato de etila como eluente. Devido à grande quantidade de material a ser purificado, várias cromatografias tiveram de ser efetuadas. Outros métodos de purificação, como recristalização, não foram eficientes.

A etapa de polimerização, que origina o respectivo precursor do PPSA (9), foi feita através da adição do monômero (7) a um ácido forte ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), seguida de agitação por 24 horas. O polímero (9) foi obtido com 96 % de rendimento e caracterizado espectroscopicamente por RMN de ^1H e de ^{13}C e por IV.

A última etapa do Esquema 4, consistiu no refluxo do polímero precursor (9) com piridina por um período de 6 horas, resultando no respectivo PPSA, com rendimento de 65 %.

3.2. Caracterização espectroscópica e térmica

O PPSA foi caracterizado espectroscopicamente por RMN de ^1H , ^{13}C , IV e UV-VIS.

No espectro de RMN de ^1H (Figura 26) notaram-se claramente os dois tipos de prótons aromáticos em 7,0 ppm e 7,2 ppm, como dubletos, e o próton do grupo amino, como um singleto.

Figura 26: Espectro de RMN de ^1H do PPSA (300 MHz/DMSO- d_6)

No espectro de RMN de ^{13}C (Figura 27) identificaram-se 4 tipos diferentes de carbonos aromáticos em 118, 126, 133 e 143 ppm.

Figura 27: Espectro de RMN de ^{13}C do PPSA (75 MHz/DMSO- d_6)

O espectro de IV encontra-se na Figura 28, e suas atribuições na parte experimental.

Figura 28: Espectro de IV do PPSA

O espectro de absorbância UV-VIS da solução PPSA (em THF) apresentou uma banda de absorção em 333 nm ($\epsilon=25300 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$) que corresponde à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel benzênico.

O comportamento térmico do PPSA foi determinado por duas técnicas distintas: a termogravimetria (TG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Através da primeira técnica verificou-se a perda de massa do polímero em função da temperatura. Por DSC, avaliou-se a variação de entalpia que a amostra sofre em um intervalo de temperatura previamente estabelecido.

A TG do PPSA (Figura 29) apresentou temperatura “onset” em 365 °C e dois eventos de perda de massa consecutivos. O primeiro envolve uma perda de massa de 9 % e ocorre em 378 °C e, o segundo, em 506 °C com perda de massa de 47 %. O resíduo de 44 %, que corresponde a carbono elementar, manteve-se estável até 790 °C. O DSC (Figura 30) desse polímero apresentou um processo endotérmico em 145 °C, que corresponde à temperatura de transição vítrea.

A fim de comprovar que o processo endotérmico observado nas curvas de DSC dos dois polímeros correspondia realmente à transição vítrea (T_g), após a primeira varredura entre 30 °C a 200 °C, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e novamente aquecida de 30 °C a 300 °C. O processo endotérmico observado na primeira varredura foi novamente observado no segundo ciclo, indicando que realmente correspondia à transição vítrea.

O PPSA não apresentou processo de fusão, consistente com o seu caráter amorfo.

Figura 29: Curva termogravimétrica do PPSA

Figura 30: Curva de calorimetria exploratória diferencial do PPSA

A massa molar do PPSA foi determinada por uma técnica absoluta, de espalhamento estático de luz, fornecendo uma massa molar média ponderal de $1,67 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$.

3.3. Caracterização eletroquímica

Antes da execução dos experimentos de voltametria cíclica acoplados a outras técnicas espectroscópicas (UV-VIS e Raman) e gravimétrica (MCQ), foram feitos experimentos de voltametria cíclica de filmes de PPSA em diferentes soluções eletrolíticas a fim de avaliar os processos redox operantes.

3.3.1. Voltametria cíclica

Os experimentos de voltametria cíclica foram feitos em uma célula de vidro com tampa, de um único compartimento equipada com três eletrodos.

Como eletrodo de trabalho utilizou-se platina (Pt), ouro (Au) ou um vidro opticamente transparente recoberto em um das faces com uma camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO). Um fio ou chapa de platina foi utilizado como contra-eletrodo. Nas voltametrias cíclicas realizadas em água, utilizou-se ESC, como referência, enquanto que nas soluções orgânicas, um fio de prata foi utilizado como pseudo-referência. O fio de prata foi calibrado com um sistema redox interno Fec/Fec^+ seguindo a recomendação da IUPAC (GRITZNER & KUTA, 1984).

Soluções aquosas 0,2 M de ácido perclórico e de perclorato de lítio (HClO_4 e LiClO_4) e soluções orgânicas 0,2 M, utilizando acetonitrila (ACN) e carbonato de propileno (PC), como solvente, e sais de perclorato (LiClO_4 , NBu_4ClO_4) e de tetrafluoroborato (LiBF_4 , NBu_4BF_4), como eletrólito suporte, foram utilizadas.

O polímero foi depositado no eletrodo na forma de um filme pela técnica de “casting”. Dois solventes diferentes, THF e DMF, foram utilizados para preparar as soluções poliméricas a serem depositadas. Pelo fato do THF ter ponto de ebulição mais baixo que o DMF e, portanto ser mais facilmente removido optou-se pelo emprego dessa solução polimérica. As soluções foram filtradas e armazenadas em geladeira em frascos escuros.

A deposição dessas soluções sobre o eletrodo foi feita em camadas, utilizando-se volumes constantes. Como os eletrodos de platina (Pt) e ouro (Au) possuíam áreas delimitadas, a espessura dos filmes formados nestes substratos foi praticamente constante, característica essa que não foi mantida em ITO.

Antes de se efetuar as voltametrias cíclicas dos filmes poliméricos, foram registrados os voltamogramas dos eletrodos de trabalho, sem depósito do PPSA, nas diferentes soluções eletrolíticas utilizadas, a fim de evidenciar a inexistência de processos redox na faixa de potencial analisada. Como exemplo, na Figura 31(A), mostra-se a janela de potencial para o eletrodo de Pt entre os potenciais de $-0,2$ V a $2,0$ V, utilizando uma solução $0,2$ M de LiClO_4 em acetonitrila (ACN). No caso da existência de algum processo redox nestes voltamogramas, como por exemplo na Figura 31 (B), descartava-se o uso do sistema solução eletrolítica/substrato.

Figura 31: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt (A) e Au (B), utilizando uma solução 0,2 M de LiClO_4 em acetonitrila (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)

Todos os voltamogramas registrados em soluções eletrolíticas de acetonitrila, utilizando Au como eletrodo de trabalho, apresentavam características semelhantes ao da Figura 31 B. Esse comportamento foi atribuído à decomposição do solvente (AURBACH, 1999), o que impossibilitou o emprego de eletrodo de Au em soluções de ACN.

Esquema 5

O interesse em realizar ensaios de voltametria cíclica em substratos de Au é que os experimentos “in situ” de microbalança a cristal de quartzo inicialmente seriam feitos em cristais de quartzos contendo depósitos de ouro, já disponíveis no IQSC-USP. O emprego de soluções de carbonato de propileno, nestes experimentos, eliminaria este problema, porém era de interesse fazer um estudo comparativo da influência do solvente durante a dopagem eletroquímica do PPSA. A fim de solucionar este problema, depositou-se platina sobre o quartzo para realizar os experimentos de microbalança de cristal quartzo em dois solventes diferentes.

Inicialmente, realizaram-se as voltametrias cíclicas de filmes de PPSA com soluções aquosas 0,2 M de ácido perclórico e perclorato de lítio, utilizando-se Pt como eletrodo de trabalho, ESC como referência e Pt como contra-eletrodo, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Os voltamogramas dos filmes de PPSA depositados sobre Pt nas duas soluções eletrolíticas são mostrados na Figura 32. Uma única onda anódica irreversível foi observada na primeira varredura e, a partir da segunda nenhum processo redox foi registrado, o que indica que o polímero deixa de ser eletroativo.

Figura 32: Voltamogramas cíclicos dos filmes de PPSA depositados sobre Pt, utilizando soluções aquosas 0,2 M de HClO_4 e LiClO_4 (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs ESC)

Sugeriu-se que este comportamento da oxidação do PPSA em meio aquoso é devido à degradação do material com a água, em analogia ao que acontece com o sulfeto de difenila e a PANI em meio aquoso sob altos potenciais anódicos (Figura 33).

Figura 33: Oxidação do sulfeto de difenila e da PANI em meio aquoso

Em meio orgânico, utilizaram-se soluções eletrolíticas de acetonitrila e carbonato de propileno, pois estes solventes apresentam boa estabilidade anódica (AURBACH, 1999) e não dissolvem o polímero depositado sobre o eletrodo. Quanto à escolha dos eletrólitos suportes, procurou-se trabalhar

com sais que possuíssem ou o cátion ou o ânion em comum, permitindo a análise da influência de ambos no comportamento eletroquímico do polímero estudado.

Os voltamogramas feitos em soluções orgânicas apresentaram algumas características comuns que serão discutidas, de modo genérico, utilizando-se o voltamograma da Figura 34 como exemplo. Este voltamograma é de um filme de PPSA depositado sobre Pt, utilizando Pt como contra-eletrodo, um fio de prata como eletrodo de referência em solução 0,2 M de LiClO_4 em acetonitrila.

Figura 34: Voltamograma cíclico do filme de PPSA depositado sobre Pt, utilizando solução 0,2 M de acetonitrila e LiClO_4 (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)

No primeiro ciclo do voltamograma da Figura 34 observa-se uma onda anódica bastante ampla com pico em 1,00 V e uma onda cátodica em 0,20 V. Além disso, observa-se que a quantidade de carga associada ao processo de redução é bem menor que aquela da oxidação, indicando que a

oxidação do PPSA é apenas parcialmente reversível. Os processos redox observados a partir da segunda varredura são mais reversíveis, baseando-se na maior simetria entre os picos catódico e anódico e na quantidade de carga envolvida em ambos os processos.

Nas varreduras subseqüentes à primeira, a corrente vai diminuindo gradativamente, alcançando valores nulos após o décimo ciclo. Nota-se ainda que o potencial do processo redox nas varreduras subseqüentes vai sempre deslocando para valores mais anódicos, indicando uma maior dificuldade do polímero a se oxidar, possivelmente devido a menor disponibilidade e acessibilidade dos sítios a serem oxidados.

A fim de tentar explicar as observações acima, algumas considerações serão feitas a seguir. Durante a oxidação do PPSA, sugere-se que a remoção dos elétrons ocorra preferencialmente dos heteroátomos, e não do anel aromático, pois estes possuem pares eletrônicos não-compartilhados, mais fáceis de serem removidos do que os elétrons π da nuvem aromática. Esta preferência também pode ser explicada se levarmos em consideração que, com a perda de elétrons do heteroátomo, a sua hibridização inicial sp^3 passa a ter certo caráter sp^2 , o que aumenta a coplanaridade e conseqüentemente a deslocalização dos elétrons, conforme Figura 35.

Figura 35: Prováveis estruturas oxidadas do PPSA

Apesar do PPSA possuir dois heteroátomos distintos, o que teoricamente resultaria em dois processos redox separados, experimentalmente uma única onda anódica ampla foi observada (Figura 34). Entretanto, um experimento utilizando velocidade de varredura menor (1 mV s^{-1}) resultou em um voltamograma melhor resolvido, onde pode-se observar duas ondas anódicas subseqüentes, que correspondem à formação de polárons e bipólarons, consecutivamente (Figura 36).

Figura 36: Voltamograma cíclico do filme de PPSA depositado sobre Pt, utilizando uma solução 0,2 M de acetonitrila e LiClO_4 (velocidade de varredura de 1 mV s^{-1}) (E vs Ag)

O comportamento apenas parcialmente reversível do PPSA durante o primeiro ciclo é diferente daquele observado nos voltamogramas da PANI registrados em meio orgânico (Figura 17). Isto indica que o sítio de enxofre deve ser o principal responsável pela irreversibilidade do PPSA frente à oxidação eletroquímica.

Essa observação nos incentivou a realizar um experimento de voltametria cíclica de um filme de PPSA depositado em Pt, varrendo regiões subsequentes de potenciais de $-0,2$ V a $0,80$ V, $1,00$ V, $1,60$ V e $2,00$ V, respectivamente (Figura 37 A, B, C e D). Nestes experimentos observou-se que o processo redox registrado até $1,00$ V era reversível, resultando em um voltamograma semelhante ao da PANI (Figura 37 A e B). A partir de $1,40$ V, entretanto, o processo redox torna-se menos reversível (Figura 37 C e D). Esses resultados, somados à discussão feita no parágrafo anterior, indicam que o nitrogênio deve ser o primeiro sítio a ser oxidado.

Figura 37: Voltamogramas cíclicos do filme de PPSA depositado sobre Pt, varrendo intervalos de potencial (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag) (A) entre $-0,20 \text{ V}$ e $0,80 \text{ V}$ (B) entre $-0,20 \text{ V}$ e $1,00 \text{ V}$ (C) entre $-0,20 \text{ V}$ e $1,60 \text{ V}$ (D) entre $-0,20 \text{ V}$ e $1,80 \text{ V}$

O objetivo de se efetuar ensaios de voltametria cíclica com diferentes variáveis (solventes e eletrólitos suportes) é que, deste modo pode-se fazer um estudo sistemático da influência desses fatores no comportamento eletroquímico do copolímero. Para isso, compararam-se os voltamogramas de filmes de PPSA depositados em Pt realizados nas mesmas condições experimentais, variando-se apenas o fator de estudo.

Os filmes poliméricos tinham aproximadamente as mesmas características estruturais, pois foram preparados pela mesma metodologia,

ou seja, deposição em camadas de uma solução polimérica de mesma concentração sobre um eletrodo de área delimitada.

Para comparar os voltamogramas entre si, decidiu-se verificar se o potencial do eletrodo de referência variava nos diversos sistemas solvente/eletrolito suporte. Registrando-se os voltamogramas cíclicos de uma solução eletrolítica contendo ferroceno, cujo sistema (ferroceno/íon ferroceno) apresenta um processo redox pouco sensível a mudanças de solventes e eletrólitos, pode-se inferir que os desvios de potencial ocorridos nos vários sistemas solvente/eletrolito podiam ser atribuídos à alteração do potencial do eletrodo de referência.

Como exemplo, na Figura 38 encontram-se os voltamogramas cíclicos das soluções 0,2 M de LiClO_4 (preto) e de LiBF_4 (vermelho) em acetonitrila contendo 5 mM de ferroceno, utilizando-se um eletrodo de platina como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo, e um fio de prata como referência na faixa de potencial de 0,0 V a 1,0 V com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Tomando como referência o processo redox do voltamograma feito em solução 0,2 M de perclorato de lítio (preto), fez-se correções no voltamograma em LiBF_4 (vermelho), deslocando-se seus potenciais de um valor constante. Esse procedimento foi efetuado para todas as soluções eletrolíticas utilizadas.

Figura 38: Voltamogramas cíclicos das soluções 0,2 M de LiClO_4 (preto) e LiBF_4 (vermelho) em acetonitrila, contendo 5 mM de ferroceno (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)

3.3.1.1. Influência do solvente

A fim de verificar a influência dos solventes orgânicos (ACN e PC) nos experimentos de voltametria cíclica, compararam-se os voltamogramas efetuados nas mesmas condições, utilizando solventes diferentes. Os voltamogramas dos filmes de PPSA depositados em Pt, registrados em soluções 0,2 M de perclorato e tetrafluoroborato de lítio e tetrabutilamônio estão na Figura 39.

Figura 39: Voltamogramas cíclicos dos filmes de PPSA , utilizando soluções 0,2 M de eletrólitos em ACN (preto) e em PC (vermelho) (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)

Pode-se notar nos gráficos da Figura 39 que a influência do solvente depende do tipo de eletrólito suporte utilizado. Ou seja, em soluções de perclorato e tetrafluoroborato de lítio (Figura 39 A e B) os voltamogramas comparados são mais similares que os voltamogramas registrados em soluções de tetrabutilamônio (Figura 39 C e D), onde a influência do solvente parece mais pronunciada, observando ainda que o PPSA é bem menos eletroativo em solução de sais de TBA em PC que em ACN.

Uma possível explicação para este fato é a diferença de mobilidade dos íons nas diferentes soluções. Como PC é um solvente muito mais viscoso que ACN, a mobilidade dos íons em suas soluções é menor que em ACN. Entretanto, em soluções com cátions pequenos, que possuem grande mobilidade intrínseca, a mudança de solvente é menos influente, fato que não ocorre para soluções com cátions grandes, que por não possuírem grande mobilidade, tornam-se mais sensíveis à mudança de solvente.

Além disso, pelo fato da mobilidade de cátions e ânions não ser idêntica em acetonitrila e em carbonato de propileno, dependendo da espécie iônica responsável pelo processo de eletroneutralidade do polímero oxidado, maior ou menor será a influência do solvente. (LEE et al., 2000).

3.3.1.2. Influência do cátion

A fim de verificar a influência dos cátions (Li^+ e NBu_4^+) no processo redox do filme de PPSA, por voltametria cíclica, compararam-se os voltamogramas obtidos para filmes de PPSA depositados sobre o mesmo eletrodo (Pt), utilizando o mesmo solvente e com o mesmo ânion do eletrólito suporte (Figura 40).

Em todos os voltamogramas registrados em eletrólitos de tetrabutilamônio em PC ou em ACN, a corrente anódica registrada era menor quando comparada com aquelas registradas nos voltamogramas em soluções de eletrólitos de lítio.

Utilizando soluções eletrolíticas de acetonitrila (Figura 40 A e B), nota-se que as correntes anódicas obtidas nos voltamogramas registrados em eletrólitos de tetrabutilamônio são menores que aquelas obtidas em soluções

com sais de lítio. Por sua vez, em soluções eletrolíticas de PC (Figura 40 C e D), as mesmas considerações podem ser feitas, entretanto, nota-se que as correntes anódicas obtidas em soluções de TBA são acentuadamente inferiores às aquelas observadas em LiClO_4 e LiBF_4 .

A explicação para esses resultados é a mesma utilizada no item 3.3.1.1. Ou seja, em soluções de ACN, onde a mobilidade dos íons é maior que em PC, a mudança do cátion do eletrólito suporte é menos importante. Entretanto, no caso de soluções de PC, onde a mobilidade dos íons é menor, a troca de lítio para TBA diminui acentuadamente a eletroatividade do filme.

Figura 40: Voltamogramas cíclicos dos filmes de PPSA, utilizando soluções 0,2 M de perclorato e tetrafluoroborato de lítio (preto) e TBA (vermelho) em ACN ou em PC (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)

3.3.1.3. Influência do ânion

Para verificar a influência dos diferentes ânions (ClO_4^- x BF_4^-), compararam-se os voltamogramas cíclicos do filme de PPSA depositado sobre o mesmo eletrodo (Pt), com o mesmo solvente e eletrólitos com o mesmo cátion (Figura 41).

Figura 41: Voltamogramas cíclicos dos filmes de PPSA, utilizando soluções 0,2 M de perclorato (preto) ou tetrafluoroborato (vermelho) de lítio e TBA em ACN ou em PC (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs ESC)

Em todas as comparações feitas pode-se notar que os voltamogramas cíclicos registrados em solução de eletrólito de tetrafluoroborato tanto de lítio como de TBA, possuem maior corrente anódica que aquelas registradas nas respectivas soluções de sais de perclorato.

3.4. Espectroscopia no UV-VIS

Em meio orgânico, os experimentos de UV-VIS “in-situ” foram realizados em uma cubeta de vidro, utilizando ITO como eletrodo de trabalho (posicionado no caminho ótico do espectrômetro), um fio de prata como pseudo-referência, e outro de platina como contra-eletrodo.

O filme de PPSA depositado sobre o substrato foi formado por adições consecutivas de uma solução polimérica de PPSA em THF, delimitando-se a área de aplicação sobre o ITO. Com esse procedimento obtiveram-se filmes com dimensões semelhantes para todos os experimentos.

Registrou-se a cada 0,20 V um espectro de absorção na região de comprimento de onda entre 350 nm e 900 nm. Para uma melhor apresentação, somente os espectros necessários para a compreensão dos resultados serão mostrados.

Foram registrados os espectros de absorção dos filmes de PPSA nas diferentes soluções eletrolíticas utilizadas nos ensaios de voltametria cíclica. Pelo fato desses espectros serem semelhantes, discutir-se-á apenas os resultados obtidos em solução de perclorato de lítio e acetonitrila.

Figura 42: Espectros de absorção do filme de PPSA registrados durante a oxidação da primeira varredura, em solução de ACN e LiClO₄ (velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹) (E vs Ag)

O espectro do filme de PPSA sem aplicação de potencial apresenta apenas uma única banda de λ_{max} menor que 350 nm. Os espectros registrados até 0,40 V são idênticos ao do PPSA prístino (material virgem). Em 0,60 V, nota-se o surgimento de três bandas em 410 nm, 540 nm e acima de 900 nm. De 0,60 V até 1,20 V, os espectros registrados são semelhantes, observando-se o aumento de intensidade das bandas com o aumento do potencial. Nos espectros registrados a partir de 1,20 V, a banda em 410 nm diminui de intensidade e que aquela com $\lambda_{\text{max}} > 900$ nm é deslocada para comprimentos de onda menores. Além disso, uma banda em 490 nm também pode ser vista. A absorção por todo espectro é concordante com a coloração preta que o polímero adquire.

Figura 43: Espectros de absorção do filme de PPSA registrados durante a redução da primeira varredura, em solução de ACN e LiClO_4 (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)

Durante a redução, um comportamento geral inverso daquele da oxidação é verificado. Nos espectros registrados de 0,80 V a $-0,20 \text{ V}$ observou-se o surgimento de uma banda em 580 nm e de um pequeno ombro em 410 nm e o deslocamento para maior comprimento de onda da banda em $\lambda_{\text{max}}=800 \text{ nm}$. Finalmente, comparando o espectro do PPSA registrado no início da oxidação com aquele do potencial final da primeira varredura, comprovou-se a reversibilidade apenas parcial da oxidação eletroquímica do PPSA, já observada nos experimentos de VC.

Figura 44: Espectros de absorção do filme de PPSA registrados durante a oxidação e redução da segunda varredura, em solução de ACN e LiClO₄ (velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹) (E vs Ag)

Os espectros registrados durante as varreduras posteriores à primeira, apresentaram as mesmas características daqueles obtidos durante a segunda varredura, mostrados na Figura 44.

Na Figura 44 A, nota-se nos espectros registrados até 0,80 V a presença das bandas em 580 nm e $\lambda_{\text{max}} > 900$ nm, observando-se apenas um aumento da intensidade das mesmas com o aumento do potencial. Após 1,00 V, os espectros passam a ter características semelhantes àqueles registrados a partir de 1,20 V na oxidação da primeira varredura, notando-se o surgimento da banda em 490 nm e o deslocamento para menor comprimento de onda da banda com $\lambda_{\text{max}} > 900$ nm. Durante a redução (Figura 44 B), a partir de 0,60 V começam a ser registradas mudanças nos espectros, tais como o reaparecimento da banda em 580 nm e o deslocamento da banda com $\lambda_{\text{max}} = 800$ nm. Por fim, notou-se que os espectros registrados no potencial de término e início da varredura eram semelhantes quanto à forma, diferentemente da comparação análoga feita no 1º ciclo.

Baseando-se em artigos de estudos espectroeletroquímicos de UV-VIS da PANI (HUANG & MACDIARMID, 1993; STILWELL & PARK, 1989) e de outros polímeros condutores (BREDAS & STREET, 1985) atribuir-se-ão as principais transições eletrônicas e uma possível explicação para as subseqüentes mudanças observadas.

O PPSA na forma prístina, apresenta apenas uma banda com $\lambda_{\text{max}} < 350$ nm, que corresponde à transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução (Figura 42).

Quando o polímero começa a ser oxidado, a baixos potenciais anódicos, observa-se o surgimento de três bandas, duas delas com λ_{max} na região do visível (410 nm e 540 nm) e a outra no infravermelho próximo

($\lambda_{\text{max}} > 900 \text{ nm}$) (Figura 42). O surgimento dessas bandas está relacionado com o aparecimento de níveis eletrônicos dentro do “gap”, associados com a formação de pólarons. As bandas em 410 nm, $> 900 \text{ nm}$ e 540 nm correspondem às transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda polaron de maior energia (transição 2 – Figura 45) e de menor energia (transição 4 – Figura 45) e entre os níveis polarônicos (transição 3 – Figura 45), respectivamente.

Com o avanço da oxidação, as principais mudanças observadas são o desaparecimento da banda em 540 nm, o deslocamento da banda com $\lambda_{\text{max}} > 900 \text{ nm}$ para menor comprimento de onda e o surgimento de outra em 490 nm (Figura 42). Essas mudanças são coerentes com o surgimento de estruturas bipolarônicas, que geram dois estados eletrônicos bipolarônicos mais distantes da BV e da BC do que os respectivos níveis polarônicos. Como consequência dessas alterações, é esperado que o λ_{max} da banda em 410 nm seja deslocado para maior comprimento de onda (transição 4* – Figura 45) e para menor no caso da banda com $\lambda_{\text{max}} > 900 \text{ nm}$ (transição 2* – Figura 45). O desaparecimento da banda, em 540 nm, atribuída a transição eletrônica entre os níveis polarônicos, também é coerente quando bipolarons são formados já que o nível bipolarônico de menor energia está completamente vazio, e não semi-preenchido como o análogo polarônico (Figura 45).

Figura 45: Transições eletrônicas das diferentes espécies do PPSA, usando o modelo de banda

Durante a redução (Figura 43), a partir de 1,00 V ocorre o surgimento de uma banda em 580 nm (transição 3 – Figura 45) e de um ombro em 410 nm (transição 2 – Figura 45) e o deslocamento para maior comprimento de onda da banda em $\lambda_{\text{max}}=800$ nm (transição 4 – Figura 45). Essas mudanças espectrais são as inversas daquelas observadas durante a oxidação e portanto são coerentes com a formação de pólarons a partir de bipólarons. É interessante notar que a banda em 540 nm, atribuída à transição eletrônica entre os níveis polarônicos, é deslocada para 580 nm no final dessa varredura, dando indícios de que pólarons diferentes podem ter sido formados.

A não coincidência do espectro de absorção obtido para o PPSA prístino com aquele registrado no final da primeira varredura é consistente

com a reversibilidade parcial do processo redox observada nos experimentos de VC.

Analisando as modificações dos espectros de absorção registrados durante a oxidação da segunda varredura (Figura 44), notamos que até 0,80 V (Figura 44 A), as estruturas polarônicas são as espécies responsáveis pelas transições eletrônicas observadas. Com o avanço da oxidação, obtêm-se espectros similares aos obtidos durante o final da oxidação da primeira varredura, ou seja, quando há formação de bipólarons.

Durante a redução (Figura 44 B), as mudanças observadas são inversas daquelas obtidas durante a oxidação, indicando a passagem de bipólarons para pólarons. Diferentemente do que foi observado na primeira varredura, nos ciclos subseqüentes ao primeiro os espectros registrados no potencial de início e término da varredura são semelhantes quanto à forma, apresentando apenas uma variação de absorbância relacionada com a quantidade das espécies presentes. Esse resultado é coerente com a maior reversibilidade dos processos redox obtidos a partir do segundo ciclo, verificados nas respectivas voltametria cíclicas.

Realizando um experimento onde foram registrados os espectros de absorção nos intervalos de potenciais entre -0,20 V e 0,60 V, 0,80 V, 1,20 V e 1,60 V obtiveram-se os seguintes resultados (Figura 46).

Figura 46: Espectros de absorção do filme de PPSA, registrados nos intervalos de potenciais (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag): entre $-0,20 \text{ V}$ e $0,60 \text{ V}$ (A), $-0,20 \text{ V}$ e $0,80 \text{ V}$ (B), $-0,20 \text{ V}$ e $1,20 \text{ V}$ (C) e $-0,20 \text{ V}$ e $1,60 \text{ V}$ (D)

Nas Figura 46 A e B, os espectros registrados em $0,60 \text{ V}$ e $0,80 \text{ V}$ contêm três bandas em 410 nm , 540 nm e acima de 900 nm , que indicam a presença de estruturas polarônicas. A coincidência dos espectros obtidos no início e término da mesma varredura para esses dois experimentos está de acordo com a reversibilidade dos voltamogramas cíclicos registrados nesses respectivos intervalos de potenciais (Figura 37 A e B). Por sua vez, nos experimentos mostrados nas Figura 46 C e D, os espectros registrados em $1,20 \text{ V}$ e $1,60 \text{ V}$ indicam que a formação de estruturas bipolarônicas não é completamente reversível, já que os espectros obtidos nos potenciais de

início e término da varredura não coincidem. Portanto, pode-se afirmar que até 1,00 V, o processo de oxidação do PPSA que leva à formação de pólarons é reversível, distintamente da formação de bipólarons, que ocorre a potenciais mais positivos.

Levando em conta os resultados acima obtidos para o PPSA e a reversibilidade do processo redox da PANI, imaginamos que o nitrogênio seja o primeiro sítio a ser oxidado, dando origem a pólarons, e que a formação de bipólarons, que ocorre após a perda de elétrons do enxofre, seja o evento responsável pela reversibilidade apenas parcial da oxidação do PPSA.

Em meio aquoso, os experimentos de UV-VIS “in-situ” foram realizados em uma cubeta de vidro, utilizando ITO como eletrodo de trabalho (posicionado no caminho ótico do espectrômetro), um fio de Ag/AgCl, e outro de platina como contra-eletrodo. Registrou-se um espectro de absorção na região de comprimento de onda de 350 nm a 900 nm a cada 0,20 V.

Figura 47: Espectros de absorção do filme de PPSA, utilizando soluções aquosas de ácido perclórico (A) e perclorato de lítio (B) (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs ESC)

Nas diferentes soluções aquosas de ácido perclórico (Figura 47 A) e de perclorato de lítio (Figura 47 B), as mudanças nos espectros em função

do potencial são similares para os dois experimentos. Como observado em meio orgânico, até 1,00 V os espectros apresentam três bandas com λ_{max} em 410 nm, 540 nm e acima de 900 nm que se referem às transições eletrônicas de estruturas polarônicas. A partir de 1,20 V, os espectros mudam bruscamente, observando-se uma única banda com máximo em 510 nm e uma diminuição da banda com λ_{max} menor que 350 nm. Todos os espectros registrados após esse potencial e nas varreduras seguintes foram idênticos a esse último, mostrando a irreversibilidade do processo redox do PPSA em meio aquoso.

Uma proposta para explicar esses resultados é que, em meio aquoso até 1,20 V, a oxidação do PPSA leva à formação de estruturas polarônicas, exatamente como em meio orgânico. Considerando que o nitrogênio é o primeiro sítio a ser oxidado, pode-se afirmar que a oxidação do enxofre é a responsável pela degradação do polímero, tanto pela possibilidade de gerar anéis quinóides que reagiriam com água, como de formar os correspondentes sulfóxidos e sulfonas.

3.5. Espectroscopia Raman Ressonante

Para estudar as modificações estruturais que ocorrem durante a dopagem eletroquímica do PPSA, efetuaram-se experimentos de Raman “in situ” de um filme de polímero depositado por “casting” em um eletrodo de platina. Em meio orgânico, utilizou-se um fio de Ag como pseudo-referência, e um fio de Pt como contra-eletrodo, e soluções eletrolíticas de acetonitrila e carbonato de propileno com sais de perclorato e tetrafluoroborato de lítio e tetrabutilamônio. Em meio aquoso, utilizou-se um eletrodo saturado de

calomelano como referência, e soluções aquosas de ácido perclórico e perclorato de lítio como eletrólito suporte.

Todos os espectros obtidos tiveram a linha base corrigida e foram normalizados utilizando como referência interna bandas do solvente ou do eletrólito suporte. Esse procedimento foi feito para que se pudesse comparar as mudanças de intensidade observadas. No caso dos experimentos feitos em acetonitrila, utilizou-se como referência a banda em 2253 cm^{-1} (BALASUBR & JANZ, 1970), que corresponde ao estiramento da ligação tripla carbono-nitrogênio do solvente. Em carbonato de propileno, a banda em 2938 cm^{-1} (BATTISTI et al., 1993), atribuída ao estiramento da ligação C-H do grupo metila do solvente foi considerada como padrão interno. As bandas assinaladas com asterisco referem-se ao solvente.

Efetuaram-se os experimentos de Raman “in situ”, nas diferentes soluções eletrolíticas, utilizando radiação de $\lambda_0=632,8\text{ nm}$, registrando-se os espectros nos potenciais de início, término e de pico dos processos redox da varredura. Entretanto, como as mudanças espectrais em função do potencial nos diferentes experimentos eram bem semelhantes, a discussão feita para os resultados apresentados na vale para todos os sistemas estudados.

Figura 48: Espectros Raman do filme de PPSA registrados em diferentes potenciais da primeira varredura utilizando solução de perclorato de lítio em ACN (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)($\lambda_o=632,8 \text{ nm}$)

Na forma prístina, o PPSA (Figura 48) apresenta quatro bandas principais. Aquelas em 1088 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} correspondem ao estiramento das ligações C-S, C-N e C-C das unidades aromáticas, respectivamente. A banda em 1181 cm^{-1} é atribuída à deformação angular no plano da ligação C-H das unidades aromáticas.

Com o avanço da oxidação, várias mudanças são observadas nos espectros obtidos em $1,00 \text{ V}$ e $2,00 \text{ V}$ (Figura 48). Entre elas, nota-se o surgimento das bandas em 1313 cm^{-1} , 1357 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} , que

correspondem ao estiramento das ligações C-N^{•+} (as duas primeiras – conformações distintas) e C=N, respectivamente, indicando que o sítio de N foi oxidado. A diminuição da intensidade banda em 1088 cm⁻¹ também é observada, indicando que o enxofre foi oxidado, mudando o caráter da ligação simples C-S. A mudança da ordem das ligações simples C-S e C-N são corroboradas pelo aparecimento de bandas associadas com anéis quinóides, tais como aquelas em 1574 cm⁻¹, 1410 cm⁻¹, 877 cm⁻¹, 810 cm⁻¹ e 693 cm⁻¹, sendo que as duas primeiras são atribuídas ao estiramento e as três últimas à deformação angular de unidades quinóides ((LOUARN et al., 1996; PIAGGIO et al., 1995).

Durante a redução, as principais alterações observadas nos espectros registrados em 0,20 V e -0,20 V (Figura 48), comparados com aquele obtido em 2,00 V, são: a diminuição da intensidade das bandas em 1410 cm⁻¹, 877 cm⁻¹, 810 cm⁻¹ e 693 cm⁻¹, que estão relacionadas com a presença de unidades quinóides. A intensidade da banda em 1088 cm⁻¹ não sofre nenhuma modificação durante a redução, indicando que, uma vez oxidado, o sítio de enxofre parece não ser reduzido novamente. Além disso, o surgimento de um ombro em 1538 cm⁻¹, que é atribuído ao estiramento da ligação C-C em anéis semiquinóides, indica a formação de pólarons. A presença de bandas relacionadas com unidades oxidadas no espectro registrado no final da varredura (Figura 48- -0,20 V) confirma a reversibilidade parcial do primeiro ciclo do PPSA .

Esses resultados indicaram que durante a oxidação do PPSA ocorre a formação de bipólarons, fato que muda o caráter das ligações C-S, C-N e

C-C das unidades aromáticas. Devido ao não restabelecimento do caráter simples da ligação C-S, a oxidação do PPSA é apenas parcialmente reversível, levando à formação de pólarons, originários de um cátion-radical eletrodeficiente sobre o átomo de S (Figura 49).

Figura 49: Mecanismo proposto para o processo redox do PPSA durante a primeira varredura, em meio orgânico baseando-se nos experimentos da Figura 48

Analisando os espectros Raman obtidos durante a segunda varredura (Figura 50), observa-se que os obtidos durante a oxidação (1,00 V e 2,00 V) apresentam um ligeiro aumento das bandas relacionadas com a presença de unidades quinóides (693 cm^{-1} , 810 cm^{-1} , 877 cm^{-1} e 1410 cm^{-1}). Adicionalmente, verifica-se que as bandas em 1215 cm^{-1} e em 1490 cm^{-1} alteram-se com o aumento de potencial e que, como essas bandas estão relacionadas com as ligações carbono-nitrogênio, inferiu-se que é a oxidação no nitrogênio que leva à formação de bipolarons e não do enxofre, uma vez que a banda em 1088 cm^{-1} permanece inalterada. A maior intensidade do espectro registrado em 2,00 V indicou que um maior número de estruturas bipolarônicas devem estar sendo formadas.

Durante a redução (Figura 50), as mudanças observadas são análogas àsquelas relatadas durante o avanço da oxidação, indicando a

transformação de bipólarons em pólarons, mediada pela redução do nitrogênio. A semelhança entre os espectros registrados no início e término dessa varredura confirma a maior reversibilidade do processo redox da segunda varredura.

Figura 50: Espectros Raman do filme de PPSA registrados durante a segunda varredura, utilizando solução de LiClO₄ em ACN (velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹) (E vs Ag) ($\lambda_o=632,8$ nm)

Esses resultados são coerentes com aqueles obtidos nos experimentos UV-VIS, ou seja, na segunda varredura os pólarons presentes no início do ciclo são oxidados para bipólarons, principalmente pela oxidação

do sítio de nitrogênio, e que na redução esses são convertidos aos pólarons já presentes no início do processo.

Figura 51: Mecanismo do processo redox do PPSA na segunda varredura

Almejando uma análise mais detalhada das mudanças ocorridas durante a primeira varredura, decidiu-se efetuar um outro experimento de Raman “in situ” de um filme de PPSA, registrando um maior número de espectros com menores intervalos entre os potenciais (Figura 52).

Figura 52: Espectros Raman do filme de PPSA registrados durante a oxidação da primeira varredura, utilizando solução de LiClO_4 em ACN (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag) ($\lambda_o=632,8 \text{ nm}$)

Neste experimento, as primeiras mudanças espectrais ocorrem a partir de 0,50 V (Figura 52). Nos espectros registrados em 0,50 V e 0,60 V

notou-se o surgimento das bandas em 1314 cm^{-1} e em 1359 cm^{-1} que indicam a presença de unidades C-N^+ . A diminuição da banda em 1600 cm^{-1} juntamente com o surgimento de outras em 1536 cm^{-1} e 1583 cm^{-1} , que são observadas em estágios bem iniciais da oxidação da PANI, onde existem majoritariamente pólarons (ARSOV et al., 1998), indicam a mudança do caráter aromático. Isso é concordante com o aparecimento de um ombro na banda em 1181 cm^{-1} que é atribuído à deformação angular no plano da ligação C-H de unidades semiquinóides. Um fato relevante é que a banda em 1088 cm^{-1} não muda, indicando que o sítio de enxofre ainda não foi oxidado. Portanto, podemos afirmar que até 0,60 V, o nitrogênio é o único heteroátomo a ser oxidado, permitindo apenas que estruturas polarônicas derivadas de um cátion-radical eletrodeficiente sobre o nitrogênio sejam possíveis.

As principais mudanças observadas no espectro registrado em 0,70 V (Figura 52), comparando com aquele obtido em 0,60 V, são o aparecimento das bandas em 693 cm^{-1} , 810 cm^{-1} , 877 cm^{-1} e 1410 cm^{-1} , que indicam a presença de unidades quinóides (PIAGGIO et al., 1995). O surgimento dessas bandas com a concomitante diminuição daquela em 1088 cm^{-1} é bastante coerente, já que é apenas após a oxidação do enxofre que bipólarons podem ser formados. Finalmente, a mudança da ordem da ligação C-S é corroborada pelo aparecimento da banda em 1200 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C=S (SATHYANARAYANA & RAJA, 1985).

A partir de 0,80 V ocorre um aumento considerável da intensidade de algumas bandas e o espectro torna-se melhor definido, ressaltando principalmente as bandas relacionadas com as unidades quinóides. É interessante notar que as bandas em 1200 cm^{-1} (estiramento da ligação C=S) e 1230 cm^{-1} (estiramento da ligação C-N), observadas em 0,70 V, transformam-se em uma única banda em 1215 cm^{-1} . A partir de então os espectros registrados são muito semelhantes, independentemente do potencial aplicado, fato concordante com a situação ressonante das unidades oxidadas com o laser incidente.

Através desses resultados comprovou-se que a oxidação do PPSA começa inicialmente pelo sítio de nitrogênio, e pólarons são as únicas espécies oxidadas que podem ser formadas até este momento. Apenas após a oxidação do enxofre é que bipólarons podem ser formados (Figura 53).

Figura 53: Mecanismo completo da oxidação do PPSA em meio orgânico baseando-se no experimento da Figura 52

Uma explicação plausível para que os elétrons não compartilhados do N sejam removidos mais facilmente do que do enxofre é por uma questão de geometria da molécula. A análise de dados de Raios-X (LEUNINGER et al., 1998) de uma molécula composta por duas unidades de repetição do PPSA,

mostra que na estrutura obtida o orbital que contém os elétrons não compartilhados do nitrogênio estão em posição praticamente perpendicular aos orbitais do anel aromático, fato que não ocorre com os respectivos orbitais do S, o que possibilita uma pequena deslocalização, tornando-os menos disponíveis.

A fim de confirmar os resultados de VC e UV-VIS, que mostravam que a formação inicial dos pólarons na primeira varredura era um processo reversível, decidiu-se fazer um experimento de Raman “in situ” de um filme de PPSA, em uma solução de perclorato de lítio em acetonitrila, varrendo a região de potencial de $-0,20$ V a $0,80$ V (Figura 54 A) e $-0,20$ V a $1,20$ V (Figura 54 B).

Figura 54: Espectros Raman do filme de PPSA registrados em solução de ACN e perclorato de lítio, nos intervalos de potenciais entre: (A) -0,20 V e 0,80 V e (B) -0,20 V e 1,20 V (velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹) (E vs Ag) ($\lambda_o=632,8$ nm)

Na Figura 54 A, a semelhança dos espectros registrados no potencial de início e término da varredura confirma a reversibilidade do processo redox até 0,80 V. As bandas relacionadas com a presença das unidades

polarônicas derivadas de um cátion-radical eletrodeficiente sofre o átomo de N (1153 cm^{-1} , 1313 cm^{-1} , 1359 cm^{-1} , 1536 cm^{-1} e 1583 cm^{-1}), observadas no espectro registrado em 0,80 V, praticamente desaparecem naquele obtido em -0,20 V. Distintamente, na Figura 54 B, os espectros registrados no início e no término da varredura não são idênticos, observando-se bandas das unidades oxidadas no último desses. Portanto, a formação de bipólarons é o evento responsável pela reversibilidade apenas parcial da oxidação do PPSA em meio orgânico.

Para verificar se o emprego de radiação em outro comprimento de onda poderia fornecer dados adicionais, realizou-se dois experimentos de Raman “in situ” de filme de PPSA, em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$, utilizando radiação laser na região de 514,5 nm (Figura 56) e de 488 nm (Figura 57).

Observando os espectros de UV-VIS “in situ” obtidos durante a dopagem eletroquímica do PPSA (Figura 55), nota-se que o comprimento de onda da radiação no vermelho (632,8 nm) coincide com o aumento de absorbância durante o início da oxidação, o que ocasionará um aumento das bandas Raman relacionadas com esses segmentos. Observando a região do comprimento de onda do laser entre 488 nm e 514,5 nm, verificou-se a presença de um vale entre duas bandas principais até o potencial de início da segunda onda anódica (1,20 V), dando indícios de que os espectros registrados com essas radiações são mais sensíveis à mudança de potencial por não salientarem bandas relacionadas com nenhum segmento ressonante.

Figura 55: Espectros de absorção do filme de PPSA registrados durante a oxidação da primeira varredura, utilizando solução de perclorato de lítio em ACN (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)

Figura 56: Espectros Raman do filme de PPSA registrados durante a oxidação e redução da primeira varredura, utilizando solução de perclorato de lítio em ACN (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag) ($\lambda_o=514,5 \text{ nm}$)

Figura 57: Espectros Raman do filme de PPSA registrados durante a oxidação e redução da primeira varredura, utilizando solução de perclorato de lítio em ACN (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag) ($\lambda_o = 488 \text{ nm}$)

Nos espectros obtidos durante a oxidação (Figura 56 A e Figura 57 A), com ambas as radiações, observou-se que a banda em 1088 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C-S, desaparece após $1,20 \text{ V}$. Uma banda larga em 1200 cm^{-1} aparece após este potencial, abrangendo diversas bandas, tais como a deformação angular no plano da ligação C-H de

unidades oxidadas e o estiramento da ligação C=S. O aparecimento e o crescimento das bandas em 1324 cm^{-1} , 1357 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} , indicam que o sítio de nitrogênio também foi oxidado. A mudança do caráter aromático é confirmada pelo surgimento da banda em 1410 cm^{-1} e pelo alargamento da banda em 1600 cm^{-1} . Esses resultados são concordantes com aqueles obtidos com a excitação no vermelho, ou seja, que a oxidação do PPSA leva à formação de bipólarons, porém nenhum resultado adicional foi obtido.

Durante o processo de redução (Figura 56 B e Figura 57 B), as alterações nos espectros com a diminuição do potencial são bastante discretas. Apenas no experimento utilizando radiação em $514,5\text{ nm}$ observa-se a diminuição da banda em 1200 cm^{-1} e um alargamento de outra em 1600 cm^{-1} , que não forneceram informações adicionais.

A fim de estudar a oxidação do PPSA em meio aquoso, registraram-se os espectros de Raman “in situ”, utilizando soluções aquosas de perclorato de lítio e ácido perclórico, apresentados na Figura 58.

Figura 58: Espectros Raman do filme de PPSA registrados durante a oxidação da primeira varredura, utilizando uma solução aquosa de HClO_4 (A) e LiClO_4 (B) (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs ESC) ($\lambda_o=632,8 \text{ nm}$)

Em ambos os experimentos (Figura 58 A e B), entre $-0,20 \text{ V}$ e $0,40 \text{ V}$, os espectros registrados foram fundamentalmente idênticos, apresentando apenas as bandas principais do PPSA prístino (1088 cm^{-1} , 1181 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}). Mudanças começam a ser observadas no espectro registrado em $0,50 \text{ V}$. Entre elas, cita-se o surgimento de um ombro em 1151 cm^{-1} , que é atribuído à deformação angular no plano da ligação C-H de unidades quinóides ou semiquinóides. O aparecimento dessa unidades

oxidadas (quinóides e semiquinóides) é corroborada com o surgimento das bandas em 1538 cm^{-1} e 1583 cm^{-1} , juntamente com a diminuição da intensidade da banda em 1600 cm^{-1} . O aparecimento das bandas em 1314 cm^{-1} , 1354 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento das ligações C-N^{+} , indica a oxidação do sítio de nitrogênio e a mudança da ordem da ligação C-N. Distintamente, o enxofre não foi oxidado até este potencial, e a banda atribuída ao estiramento da ligação C-S, em 1088 cm^{-1} , permanece inalterada. Com esses resultados, afirmou-se que até $0,80\text{ V}$ o PPSA foi oxidado em meio aquoso, formando unicamente unidades semiquinóides (pólarons) derivadas do cátion-radical eletrodeficiente sobre o nitrogênio. A formação de estruturas quinóides não é possível devido à preservação do sítio de enxofre frente à oxidação.

Quando se atinge $0,80\text{ V}$ ocorre o desaparecimento das bandas relacionadas com o polímero, e apenas as bandas do solvente e do eletrólito suporte podem ser observadas. O principal motivo desse comportamento é a degradação do polímero em altos potenciais, devido à reação das unidades quinóides, plausíveis de serem formadas nestes potenciais, com a água. Hidroquinona é o principal produto desta reação, originada da clivagem das ligações C=N e C=S . Vale ressaltar que a formação dos respectivos sulfóxidos e sulfonas também é possível.

Esquema 6

3.6. Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo

O emprego da MECQ no monitoramento de processos redox de filmes poliméricos eletroativos tem sido útil para informar sobre a dinâmica da troca de espécies. Levando em consideração que durante o processo de oxidação do polímero ocorre formação de sítios positivos, deve existir a expulsão de cátions ou a entrada de ânions, a fim de manter a eletroneutralidade do filme. Por sua vez, durante a redução, a situação é exatamente inversa, e esse processo é acompanhado pela saída de ânions ou pela entrada de cátions. Além da participação das espécies iônicas, a troca de moléculas de solvente também pode estar ocorrendo (Figura 59) (VARELA & TORRESI, 2000).

Figura 59: Esquema ilustrativo do transporte de espécies durante a redução e oxidação de um filme eletroativo (C⁺: cátions; A⁻: ânions; S: solvente)

Os experimentos de MECQ foram feitos com um filme de PPSA depositado, por “casting”, no eletrodo de platina sobre o quartzo, utilizando uma solução de PPSA em THF. Soluções eletrolíticas 0,20 M de perclorato e tetrafluoroborato de lítio e de tetrabutylamônio em acetonitrila e carbonato de propileno foram utilizadas. Uma chapa de Pt foi utilizada como contra-eletrodo e um fio de prata como pseudo-referência.

Os experimentos realizados em soluções eletrolíticas de acetonitrila apresentaram gráficos de variação de frequência em função de potencial similares ao apresentado na Figura 60.

Figura 60: Gráfico de $f \times E$ obtido durante o experimento de MECQ do filme de PPSA, utilizando uma solução de LiClO_4 em ACN (velocidade de varredura 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)

Em todos os experimentos, foi observado que a diminuição da frequência coincidia com o aumento da onda anódica no respectivo voltamograma cíclico, voltando a aumentar durante a redução, juntamente com o acréscimo da onda catódica. Durante as varreduras seguintes, o

mesmo comportamento foi mantido, entretanto nestes casos a diferença entre os valores de frequência inicial e final é menor do que o respectivo valor obtido para o primeiro ciclo, fato que está relacionado com a maior reversibilidade desses ciclos.

Após a conversão da variação de frequência em massa utilizando a equação de Sauerbrey para cada um dos ciclos separadamente, construíram-se os gráficos de variação de massa (Δm) e densidade de corrente (j) em função do potencial para os diferentes experimentos (Figura 61).

Figura 61: Gráficos de variação de massa (Δm) (azul) e densidade de corrente (j) (preto) em função do potencial para os experimentos de MECQ realizados em soluções eletrolíticas de ACN

Conhecendo-se a massa inicial de polímero depositado, estimou-se a porcentagem de ganho de massa e, sabendo-se a massa adquirida, calculou-se a porcentagem de perda de massa para as três primeiras varreduras dos diferentes experimentos da Figura 61, cujos resultados estão na Tabela 1.

Tabela 1: Porcentagem de ganho de massa nas três primeiras varreduras, durante a oxidação, dos diferentes experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas em ACN

	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo
LiClO ₄ /ACN (A)	+54 %	+34 %	+29 %
LiBF ₄ /ACN (B)	+76 %	----	---
NBu ₄ ClO ₄ /ACN (C)	+ 55 %	+34%	+39 %
NBu ₄ BF ₄ /ACN (D)	+ 51 %	+9,1%	---

Tabela 2: Porcentagem de perda de massa nas três primeiras varreduras, durante a redução, dos diferentes experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas em ACN

	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo
LiClO ₄ /ACN (A)	-56 %	-82 %	- 82 %
LiBF ₄ /ACN (B)	-10 %	----	----
NBu ₄ ClO ₄ /ACN (C)	-60 %	-79 %	-84 %
NBu ₄ BF ₄ /ACN (D)	-21 %	----	----

Observou-se na Tabela 1 que durante a oxidação da primeira varredura, ocorre um acréscimo de massa superior a 50 % para todos os experimentos realizados, indicando a entrada de espécies (ânions ou

solvente). Na redução desse mesmo ciclo, a diminuição de massa concorda com a remoção de ânions ou de solvente da matriz do PPSA. Notou-se ainda que nos experimentos realizados em soluções com sais de perclorato (Figura 61 A e C), as porcentagens de massa perdida (56 % e 60 %, respectivamente) são maiores que aquelas registradas em soluções eletrolíticas de tetrafluoroborato (Figura 61 B e D) (10 % e 21 %, respectivamente), fato que está relacionado com a menor reversibilidade do processo redox do PPSA em sais de perclorato.

Nas demais varreduras, as tendências observadas para o primeiro ciclo são mantidas, ou seja, durante a oxidação sempre ocorre o aumento de massa e na redução a diminuição. Entretanto é interessante notar que nesses ciclos as porcentagens de perda de massa são maiores que aquelas obtidas durante a primeira varredura, fato que é coerente com a maior reversibilidade dessas varreduras.

O decréscimo da porcentagem de ganho de massa durante a oxidação (Tabela 1) a partir da primeira varredura é corroborado com a diminuição da densidade de corrente desses processos redox.

A análise global dos dados da Figura 61 e Tabela 1 e 2 confirmam que no final de cada varredura, a massa do filme polimérico é sempre superior à massa registrada no início do ciclo, indicando que espécies são inseridas de modo irreversível na matriz do polímero, majoritariamente na primeira varredura.

A fim de efetuar uma análise preliminar da compensação de cargas durante o processo redox do PPSA, foram feitos os gráficos de variação de

massa (Δm) “versus” a carga elétrica (q) para diferentes experimentos (Figura 62). A limitação deste método de análise é a exigência de uma relação linear entre a carga e a variação de massa (TAKESHITA et al., 1994). Portanto, esse tratamento só foi aplicado para as porções lineares dos gráficos obtidos.

Através do coeficiente angular da porção linear do gráfico de $\Delta m \times q$, calculou-se a massa molar aparente da espécie envolvida na troca (W') através da equação 2 (LEE et al., 1999).

$$W' = -zF\left(\frac{\Delta m}{q}\right)$$

Equação 2

onde F é a constante de Faraday e z , a carga elétrica da espécie iônica. Na Tabela 3 encontram-se os valores de W' obtidos para a oxidação e redução das diferentes varreduras.

Figura 62: Gráficos de variação de massa (Δm) em função da carga (q) para os experimentos de MECQ realizados em soluções eletrolíticas de ACN

Tabela 3: Valores de massa molar aparente calculados para os diferentes experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas em ACN

	1ª varredura		2ª varredura		3ª varredura	
	W'_{oxid}^a	W'_{red}	W'_{oxid}	W'_{red}	W'_{oxid}	W'_{red}
LiClO₄/ACN (A)	+36	-60	+40	-81	+53	-97
LiBF₄/ACN (B)	+56	-38	---	---	---	---
NBu₄ClO₄/ACN (C)	+58	-97	+97	-84	+97	-97
NBu₄BF₄/ACN (D)	+48	-59	+51	---	---	---

^a Massa molar aparente (g mol^{-1})

No experimento feito em LiClO₄/ACN (Figura 62 A e Tabela 3 A), os valores de W'_{oxid} obtidos para a oxidação (36/40/53), independentemente da varredura, são menores do que a massa molar do ânion perclorato (99,5). Isto indica que ocorre a participação de cátion+solvente juntamente com a entrada de ânions. Nota-se ainda que W'_{oxid} aumenta do primeiro para os ciclos subseqüentes, fornecendo indícios de que a participação do ânion está crescendo.

Na redução, observou-se que todos os valores de W'_{red} (60/81/97) também são inferiores à massa molar do perclorato, indicando que o transporte de cargas para manter a eletroneutralidade do filme não está sendo feito unicamente pela saída de ânions. Igualmente ao que ocorre na oxidação, os valores de W'_{red} aumentam no decorrer dos ciclos, mostrando que a contribuição do ânion está crescendo.

Os valores de W'_{oxid} e W'_{red} encontrados para os experimentos feitos em solução de NBu₄ClO₄/ACN (Figura 62-C e Tabela 3-C) seguem o mesmo comportamento daqueles obtidos em LiClO₄/ACN e, portanto, a discussão

feita no parágrafo anterior é válida para este caso. Pelo fato dos valores de W' encontrados para este experimento serem mais próximos da massa molar do perclorato, concluiu-se que a participação do cátion+solvente é menos importante que em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$.

As W'_{oxid} e W'_{red} para os experimentos registrados em soluções de tetrafluoroborato (Figura 62 B e D - Tabela 3 B e D) no primeiro ciclo também são inferiores à massa molar do íon tetrafluoroborato, dando indícios de que o processo de eletroneutralidade está sendo feito tanto por cátions como por ânions.

Finalmente, comparando as W'_{oxid} e W'_{red} entre os experimentos $\text{NBu}_4\text{BF}_4/\text{LiBF}_4$ e $\text{NBu}_4\text{ClO}_4/\text{LiClO}_4$, observou-se que esses valores seguem uma tendência que independe da massa molar do cátion do eletrólito, dando indícios de que a participação do solvente em direção contrária a do ânion é de grande importância.

Almejando uma análise mais detalhada da participação de cada uma das espécies iônicas (cátions e ânions) e de moléculas de solvente, um tratamento mais minucioso dos dados foi efetuado, conforme descrito a seguir (VARELA & TORRESI, 2000).

Durante o processo redox, a variação global de massa causada pela participação de moléculas de cátions, ânions e solventes pode ser escrita como:

$$\Delta m = W_{c+} \xi_{c+} + W_{A-} \xi_{A-} + W_S \xi_S$$

Equação 3

Onde W é a massa molar do cátion (C^+), ânion (A^-), ou solventes (S) e ξ é a quantidade de cátions, ânions e solvente.

Sendo a carga uma função da quantidade de mols das espécies iônicas envolvidas, podemos escrever a equação:

$$q = -F\xi_{C^+} + F\xi_{A^-}$$

Equação 4

A partir das equações 3 e 4, a contribuição de ξ_{A^-} e ξ_{C^+} pode ser calculada junto com a participação do solvente, segundo as equações 5 e 6.

$$\xi_{A^-} + \frac{W_s}{W_{CA}} \xi_s = \frac{\Delta m}{W_{CA}} + \frac{W_{C^+} q}{W_{CA} F}$$

Equação 5

$$\xi_{C^+} + \frac{W_s}{W_{CA}} \xi_s = \frac{\Delta m}{W_{CA}} - \frac{W_{A^-} q}{W_{CA} F}$$

Equação 6

Segundo os resultados das equações 5 e 6, as quantidades de espécies iônicas+solvente foram graficadas em função do potencial (Figura 63). Valores negativos de $\xi_i + \alpha \xi_s$ referem-se à ejeção e positivos à incorporação de espécies no filme. A participação de solvente no processo é estimada fundamentalmente quando o sinal da variação é contrário ao esperado. Os fluxos de cátions e ânions juntamente com solvente são obtidos por diferenciação das equações 5 e 6. Uma análise do fluxo iônico é

importante porque estas quantidades são independentes da cinética da reação redox.

$$\frac{d\left(\xi_{A-} + \frac{W_s}{W_{CA}} \xi_s\right)}{dt} = \frac{1}{W_{CA}} \frac{d(\Delta m)}{dt} + \frac{W_{c+} j}{W_{CA} F}$$

$$\frac{d\left(\xi_{C+} + \frac{W_s}{W_{CA}} \xi_s\right)}{dt} = \frac{1}{W_{CA}} \frac{d(\Delta m)}{dt} - \frac{W_{A-} j}{W_{CA} F}$$

Figura 63: Gráficos de $\xi_i + \alpha\xi_s \times E$ e $d(\xi_i + \alpha\xi_s)/dt \times E$ para os experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas em ACN

(—) 1º ciclo (-----) 2º ciclo (.....) 3º ciclo

Nos gráficos da Figura 63-A ($\text{LiClO}_4/\text{ACN}$), verificou-se que, durante a oxidação na primeira varredura, a ejeção de cátion+solvente é maior que a entrada de ânion+solvente. Entretanto é interessante notar que até 1,0 V a compensação de cargas é feita unicamente pela entrada de ânions. Após a primeira varredura, nota-se que a contribuição de ânion+solvente torna-se cada vez mais importante. Na redução, a entrada de ânion+solvente torna-se cada vez mais relevante da primeira para a terceira varredura.

Nos gráficos da Figura 63-B (LiBF_4/ACN), igualmente ao que foi obtido no experimento em $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$, observou-se que na oxidação da primeira varredura a participação de cátion+solvente é ligeiramente superior à contribuição de ânion+solvente. Nas demais varreduras a participação das espécies iônicas e solvente é praticamente inexistente devido a baixíssima corrente dos processos redox nesses ciclos.

Nos experimentos das Figuras 63-C e D, foi observado que a participação de ânion+solvente é majoritária tanto na oxidação como na redução, diferentemente dos experimentos feitos em soluções com cátions pequenos (Figura 63-A e B). A partir da segunda varredura a participação de cátion+solvente torna-se praticamente inexistente, permitindo o cálculo da participação do ânion e do solvente separadamente, conforme mostrado a seguir.

Considerando que o ânion é a única espécie iônica a participar no processo de compensação de cargas, temos que a carga é dada pela equação:

$$q = F\xi_{A-}$$

Equação 7

E a variação de massa, por conseguinte, pode ser calculada como:

$$\Delta m = W_{A-}\xi_{A-} + W_S\xi_S$$

Equação 8

Combinando as equações 7 e 8, temos que o número de mols de solvente é:

$$\xi_S = \frac{\Delta m F - W_{A-} q}{W_S F}$$

Equação 9

Os gráficos de ξ_S e ξ_{A-} em função do potencial para a segunda e terceira varredura dos experimentos da Figura 63-C e D encontram-se na Figura 64 e 65.

Figura 64: Gráficos de ξ_{A-} (vermelho) e ξ_S (preto) “versus” potencial para o experimento de MECQ, utilizando solução de NBu_4ClO_4 em ACN

Figura 65: Gráficos de ξ_{A^-} (vermelho) e ξ_S (preto) “versus” potencial para o experimento de MECQ, utilizando solução de NBu_4BF_4 em ACN

A partir dos dados da Figura 64 e 65, conclui-se que durante a oxidação do PPSA, nesses ciclos, a eletroneutralidade está sendo mantida unicamente pela entrada de ânions com a concomitante saída de solvente. Por sua vez, na redução, identifica-se a ejeção de ânions com a concomitante inserção de solvente. Como a quantidade de ânions que deixa a matriz polimérica é menor que a quantidade inserida, concluiu-se que ânions ficam imobilizados na matriz polimérica permanentemente.

A diminuição ou ausência do transporte de TBA, nos experimentos efetuados em soluções eletrolíticas com esses cátions, pode ser explicada pelo seu grande volume e pequena mobilidade.

Os experimentos de MECQ realizados em soluções eletrolíticas de carbonato de propileno apresentaram gráficos de variação de frequência em função de potencial similares ao apresentado na Figura 66.

Figura 66: Gráfico de $f \times E$ obtido durante o experimento de MECQ do filme de PPSA, utilizando uma solução de LiClO_4 em PC (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}) (E vs Ag)

No experimento de MECQ realizado em solução de LiClO_4 em PC, varrendo o intervalo de $-0,20 \text{ V}$ a $1,80 \text{ V}$ (Figura 66), observou-se que a diminuição da frequência coincidia com o aumento da corrente anódica. Porém, diferentemente do que foi observado nos experimentos realizados em acetonitrila, um aumento brusco de frequência, normalmente acima de $1,20 \text{ V}$, foi registrado. Um experimento de MECQ sem o depósito do polímero, utilizando apenas a solução eletrolítica de PC, confirmou que este comportamento não se devia ao solvente. A causa mais provável para a variação brusca da frequência foi a alteração da morfologia do filme durante o experimento (propriedades viscoelásticas e de volume), fazendo com que o quartzo parasse de vibrar (YANG & THOMPSON, 1993). Portanto, decidiu-se efetuar os experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas de PC

até o potencial de quebra da frequência, o que limitou uma análise comparativa entre os experimentos, já que os estágios de oxidação alcançados eram diferentes.

Tratando os dados de cada um dos ciclos separadamente e convertendo a variação de frequência em massa, construíram-se os gráficos de variação de massa (Δm) e densidade de corrente (j) em função do potencial para os diferentes experimentos, apresentados na Figura 67.

Figura 67: Gráficos de variação de massa (Δm) (azul) e densidade de corrente (j) (preto) em função do potencial para os experimentos de MECQ realizados em soluções eletrolíticas de PC

Conhecendo-se a massa inicial de polímero depositado, calculou-se a porcentagem de ganho e perda de massa para as três primeiras varreduras dos experimentos mostrados na Figura 67. Os resultados estão na Tabela 4 e 5.

Tabela 4: Porcentagem de ganho de massa nas três primeiras varreduras, durante a oxidação, dos diferentes experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas em PC

	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo
LiClO ₄ /PC (A)	+80 %	+17 %	+7,8 %
LiBF ₄ /PC (B)	+72 %	+90 %	+107 %
NBu ₄ ClO ₄ /PC (C)	+ 17 %	+13%	+23 %
NBu ₄ BF ₄ /PC (D)	+31 %	+29%	+30 %

Tabela 5: Porcentagem de perda de massa para as três primeiras varreduras, durante a redução, dos diferentes experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas em PC

	1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo
LiClO ₄ /PC (A)	-31 %	- 76 %	- 100 %
LiBF ₄ /PC (B)	-70 %	-92 %	-96 %
NBu ₄ ClO ₄ /PC (C)	-21 %	-52 %	-71 %
NBu ₄ BF ₄ /PC (D)	-26 %	-89 %	-93%

Levando em consideração os dados da Tabela 4, observa-se que na primeira varredura ocorre um aumento de massa durante a oxidação, resultante da entrada de espécies na matriz polimérica (ânion+solvente). Verificou-se ainda que a porcentagem de massa ganha na primeira varredura é maior nos experimentos feitos em soluções eletrolíticas de sais de lítio (80% e 72 %) do que nos de TBA (17% e 31 %), fato que se relaciona com a menor eletroatividade do PPSA em soluções de PC com

sais de TBA. Nos ciclos subseqüentes, o aumento de massa continua a ser observado durante a oxidação.

Durante a redução nos diferentes experimentos (Tabela 5), observou-se que as porcentagens de perda de massa na primeira varredura são sempre inferiores a 100 %, indicando uma inserção irreversível das espécies. Para os ciclos seguintes, obtêm-se porcentagens de perda da massa maiores que a do primeiro ciclo, fato que está relacionado com a maior reversibilidade dos processos redox nas varreduras subseqüentes à primeira.

A fim de determinar a massa molar aparente da espécies envolvidas no processo de eletroneutralidade, construíram-se os gráficos de variação de massa (Δm) “versus” a carga elétrica (q) para os experimentos de MECQ em soluções de PC (Figura 68). Através do coeficiente angular desses gráficos, calcularam-se as massas molares aparentes das espécies envolvidas na troca, cujos valores encontram-se na Tabela 6.

Figura 68: Gráficos de variação de massa (Δm) em função da carga (q) para os experimentos de MECQ realizados em soluções eletrolíticas de PC

Tabela 6: Valores de massa molar aparente calculados para diferentes experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas em PC

	1 ^a varredura		2 ^a varredura		3 ^a varredura	
	W'_{oxid}^a	W'_{red}	W'_{oxid}	W'_{red}	W'_{oxid}	W'_{red}
LiClO ₄ /PC (A)	+859	- 637	+396	-164	+97	-183
LiBF ₄ /PC (B)	+473	-318	+1505	-598	+2084	-483
NBu ₄ ClO ₄ /PC (C)	+125	-116	+89	-115	+106	-106
NBu ₄ BF ₄ /PC (D)	+212	-260	+106	-338	+106	-279

^a Massa molar aparente (g mol⁻¹)

Para o experimento feito em LiClO₄/PC (Figura 68-A e Tabela 6-A), os valores de W'_{oxid} e W'_{red} obtidos na primeira varredura foram bem maiores que a massa molar do íon perclorato, evidenciando a intensa inserção do solvente. Do primeiro para o terceiro ciclo os valores de W'_{oxid} decrescem, indicando a diminuição da participação do solvente.

No experimento feito em LiBF₄/PC (Figura 68-B e Tabela 6-B), observou-se que as W'_{oxid} e W'_{red} eram bem superiores à massa molar do tetrafluoroborato (87), sugerindo que o fluxo do solvente ocorre juntamente com o de ânions. Entretanto, diferentemente do que foi observado em LiClO₄/PC, os valores de W'_{oxid} e W'_{red} aumentam da primeira para a terceira varredura, indicando o aumento da participação do solvente.

Os valores de W' obtidos para os experimentos com sais de TBA (Figura 68 C e D e Tabela 6-C e D) são maiores que as massas molares dos respectivos ânions, porém, não são tão elevados como os obtidos nos

experimentos análogos feitos com sais de Li (Tabela 6-A e B), indicando uma menor participação do solvente nessas soluções eletrolíticas.

Fazendo uma análise mais minuciosa dos dados, utilizando as equações 5 e 6, avaliou-se a participação conjunta de cada uma das espécies iônicas (cátions e ânions) com solvente nestes experimentos. As quantidades de espécies iônicas+solvente ($\xi_i + \alpha\xi_s$) graficadas em função do potencial são apresentadas na Figura 69.

Figura 69: Gráficos de $\xi_i + \alpha\xi_s \times E$ e $d(\xi_i + \alpha\xi_s)/dt \times E$ para os experimentos de MECQ, utilizando soluções eletrolíticas em PC

(—) 1º ciclo (-----) 2º ciclo (.....) 3º ciclo

Em todos os gráficos da Figura 69 observa-se que o fluxo de cátion+solvente segue um sentido inverso do esperado, o que permite afirmar que ânions são as únicas espécies iônicas a participar do processo redox do PPSA. Esse comportamento permite o cálculo separado do número de mols de ânions e solvente, utilizando as equações 8 e 9.

Os gráficos de ξ_S e ξ_{A^-} em função do potencial para as três primeiras varreduras encontram-se na Figura 70.

Figura 70: Gráficos de ξ_{A^-} (vermelho) e ξ_S (preto) “versus” potencial para os experimentos de MECQ realizados em soluções eletrolíticas de PC

(—) 1º ciclo (-----) 2º ciclo (.....) 3º ciclo

Em todos os gráficos da Figura 70, observa-se que a oxidação do PPSA é acompanhada pela inserção de ânions e a redução, pela remoção dos mesmos, destacando-se que uma certa porcentagem desses íons permanece inserida na matriz polimérica. Nota-se ainda que o fluxo de solvente segue o de ânions, ou seja, PC entra na oxidação e sai na redução. No caso dos experimentos feitos em eletrólitos de lítio (Figura 70 A e B), a quantidade de moléculas de solvente que entra na matriz polimérica é bem maior que a quantidade em mols de ânions, valor que se aproxima da unidade nos experimentos feitos em soluções com sais de TBA (Figura 70 C e D).

A entrada excessiva de solvente no filme polimérico deve ser responsável pela mudança de morfologia no filme, o que impossibilitou uma correlação entre frequência e massa a partir de um determinado potencial.

Portanto, os experimentos de MECQ, feitos em soluções de ACN, mostraram que a participação de ânion+solvente ocorre em todos os casos, tornando-se majoritária em soluções com o eletrólito volumoso, como TBA, sendo que o fluxo de solvente é o inverso do de ânions. Diferentemente, em soluções de PC, a dopagem do PPSA está associada unicamente à participação de ânion+solvente.

3.7. Resistência “in situ”

A fim de verificar as mudanças da resistência do filme de PPSA durante a oxidação eletroquímica, efetuou-se um experimento de medida da resistência “in situ” de um filme de PPSA, depositado por “casting” a partir de uma solução previamente preparada de polímero em THF.

Neste experimento utilizou-se uma solução eletrolítica de perclorato de lítio em carbonato de propileno (devido ao emprego de um eletrodo de ouro) e velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

O filme do polímero foi incluído como uma resistência (R_f) num circuito elétrico, que está esquematizado na Figura 71. Utilizando a lei de Ohm deduziu-se a , que correlaciona V_R medido com a resistência do filme (R_f).

Onde

R_f é a resistência do filme (Ω)

R_R é a uma resistência conhecida ($4,0 \times 10^5 \Omega$)

V_T é o potencial total aplicado (1,5516 V)

V_R é o potencial da resistência de prova (V)

Figura 71: Representação esquemática do circuito utilizado para a medida da Resistência “in situ” durante a oxidação eletroquímica do PPSA

$$R_f = R_R \left(\frac{V_T}{V_R} - 1 \right)$$

Equação 10

Os gráficos em escala logarítmica da resistência do filme (R_f) em função de potencial (E) para as duas primeiras varreduras estão na Figura 72.

Figura 72: Gráficos do $\log R_f$ x E para um filme de PPSA, utilizando solução de LiClO_4 em PC (velocidade de varredura de 1 mV s^{-1}) (E vs Ag)

Durante a oxidação do PPSA na primeira varredura (Figura 72 A) observa-se que a resistência do filme aumenta exponencialmente até aproximadamente 0,50 V. Este comportamento foi atribuído ao aumento da resistência de contato filme-solução produzido pela polarização do eletrodo. Entre 0,50 V e 0,75 V a resistência do material passa a aumentar menos acentuadamente apesar do aparecimento da primeira onda anódica. De 0,75 V até 1,25 V a resistência do filme decresce acentuadamente coincidindo com a segunda onda anódica. Na redução, o aumento da resistência coincide com a onda catódica.

No gráfico da segunda varredura (Figura 72 B) o decréscimo da resistência do filme começa a partir de 0,80 V e coincide com o aumento da

corrente anódica. Após 1,25 V, o valor de R_f permanece constante, voltando a aumentar quando o processo catódico ocorre. Todos os subsequentes ciclos apresentaram essas mesmas características.

Sabendo que na primeira varredura a oxidação do PPSA origina pólarons e bipólarons na primeira e segunda onda, respectivamente, pode-se afirmar que as estruturas bipolarônicas são as espécies responsáveis pela redução da resistência do filme. Esta conclusão é corroborada por duas observações: (a) o novo aumento da resistência do filme durante a redução da primeira varredura, concomitante à conversão de bipólarons em pólarons e (b) nos ciclos seguintes à primeira varredura, a mudança da resistência do filme polimérico coincide com as ondas anódica e catódica, onde os bipólarons são gerados e consumidos, respectivamente.

Finalmente, vale ressaltar que na forma condutora da PANI os pólarons são considerados os responsáveis pela condutividade do material, diferentemente do que foi obtido para o PPSA.

4. Parte Experimental

4.1. Solventes e Reagentes

4.1.1. Acetanilida

Acetanilida comercial (Aldrich, 97%) foi recristalizada em mistura de água e etanol. Os cristais permaneceram num dessecador sob pressão reduzida com pentóxido de fósforo por até 24 horas antes de serem utilizados.

4.1.2. Acetonitrila

Acetonitrila anidra (Aldrich) foi refluxada com pentóxido de fósforo e destilada a pressão ambiente (PE: 78 °C) (Lit.:81,6 °C/760 mmHg) (LIDE, 1992).

4.1.3. Ácido acético

Ácido acético comercial (Synth, 99%) foi destilado a pressão ambiente, recolhendo-se um líquido incolor de PE: 116 °C (Lit.: 118 °C/760 mnHg) (LIDE, 1992).

4.1.4. Ácido metanossulfônico

Ácido metanossulfônico comercial (Aldrich) foi aquecido com 20 g de pentóxido de fósforo a 100 °C por 30 min. Em seguida, o ácido foi destilado a pressão reduzida, recolhendo-se um líquido incolor de PE: 158 °C/9 mmHg (Lit.:167 °C/10 mmHg) (LIDE, 1992).

4.1.5. Bromo

Bromo comercial (Aldrich, 99%) foi agitado vigorosamente com ácido sulfúrico para a remoção de água e utilizado em seguida.

4.1.6. Carbonato de potássio

Carbonato de potássio comercial (Synth) foi seco em um dessecador sob pressão reduzida com pentóxido de fósforo antes de ser utilizado.

4.1.7. Carbonato de propileno

Carbonato de propileno anidro (Aldrich) foi seco com CaH_2 e destilado a pressão reduzida sobre peneira molecular 4A (Lit.:240 °C/760 mmHg) (LIDE, 1992).

4.1.8. Iodeto de cobre (I)

Iodeto de cobre (I) foi purificado conforme procedimento descrito na literatura (PERRIN & ARMAREGO, 1988). Dissolveu-se uma quantidade apropriada de iodeto de cobre (I) em uma solução aquosa saturada em ebulição de iodeto de sódio por 30 minutos. Após o resfriamento, adicionou-se água, filtrou-se o sólido e efetuaram-se várias lavagens seqüenciais com água, etanol, acetato de etila e, por último, éter etílico. O sólido foi seco por 24 horas em um dessecador sob pressão reduzida com pentóxido de fósforo antes de ser utilizado.

4.1.9. N,N-dimetilformamida

N,N-dimetilformamida (Merck) foi tratada com sulfato de cobre anidro sob agitação por 24 horas, a temperatura ambiente, e destilada a pressão

reduzida, recolhendo-se a fração de PE: 56 °C/23 mmHg (Lit.: 149–156 °C/760 mmHg, 40 °C/10 mmHg)(LIDE, 1992), que posteriormente foi mantida sobre peneira molecular 4A e sob atmosfera de nitrogênio.

4.1.10. Piridina

Piridina comercial (Aldrich) foi refluxada com hidróxido de potássio e, em seguida, destilada a pressão ambiente, recolhendo-se a fração de PE: 111-112 °C (Lit.: 115 °C/760 mmHg) (LIDE, 1992), sendo estocada sobre peneira molecular ativada 4 A.

4.1.11. Tioanisol

Tioanisol comercial (Aldrich, 99%) foi submetido à destilação fracionada a pressão reduzida. Recolheu-se um líquido incolor de PE: 60 °C/7,0 mmHg (Lit.: 58,5 °C/7,0 mmHg)(LIDE, 1992).

4.1.12. Eletrólitos suportes

Todos os eletrólitos suportes utilizados foram secos a 80 °C sob pressão reduzida.

Os demais solventes e reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

4.2. Materiais e equipamentos utilizados

4.2.1. Eletrodos

Os eletrodos de trabalho de Au e Pt foram limpos antes do uso através do polimento da parte metálica contra uma superfície contendo alumina. Lavagens com água e acetona foram efetuadas posteriormente.

O eletrodo ITO consiste em um substrato de vidro recoberto por uma camada condutora de óxido de estanho dopado com índio, com resistência de $20 \Omega \text{ cm}^{-2}$ (Delta Technologies Limited).

O contra-eletrodo de platina foi previamente limpo com a aplicação de chama na parte em que o eletrodo entra em contato com a solução.

4.2.2. Espalhamento de luz

As medidas de espalhamento de luz foram feitas num equipamento Malvern 4700 MW, equipado com laser He/Ne Spectra-Physics Modelo 127, operando a 632,8 nm, com 25 mW de potência.

As soluções de polímero foram preparadas utilizando THF como solvente, e filtradas em membranas Millipore 0,22 μm .

Os valores de incremento de índice de refração (dn/dc) foram determinados usando um refratômetro de precisão Abbe, da Bellingham & Stanley, modelo 60/ED, utilizando como fonte de luz o laser do sistema de espalhamento de luz (632,8 nm). O valor de dn/dc obtido para o polímero em THF foi $0,426 \text{ mL g}^{-1}$.

A determinação da massa molar do polímero (MM) foi realizada medindo-se a intensidade de luz espalhada a vários ângulos e a diferentes concentrações da solução polimérica em THF (2-10 g L⁻¹) e fazendo o tratamento de dados conforme proposto por Zimm (HIEMENZ & RAJAGOPALAN, 1997), descrito a seguir.

A intensidade de luz espalhada, i_s , em função do ângulo de leitura, θ , e da concentração da solução pode ser expressa através da seguinte equação

$$\frac{K.c}{R_\theta} = \frac{1}{P(q)} \cdot \frac{1}{MM} + 2B_{est}.c$$

Equação 11

Onde:

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4}$$

Equação 12

$$R_\theta = \frac{i_s}{I_0} \frac{r^2}{1 + \cos^2 \theta}$$

Equação 13

$$P(q) = 1 + \frac{16\pi^2 \bar{R}_g^2}{3\lambda^2} \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

Equação 14

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

Equação 15

c = concentração do soluto (g mL^{-1});

M_w = massa molar média ponderal

B_{est} = segundo coeficiente virial;

R_g = raio de giração;

n = índice de refração da solução;

n_0 = índice de refração do solvente;

dn/dc = incremento do índice de refração do soluto;

N_A = constante de Avogadro;

λ = comprimento de onda, no vácuo, da luz incidente (para o laser de He-Ne = 632,8 nm);

θ = ângulo de espalhamento;

i_s = intensidade da radiação espalhada;

I_0 = intensidade da radiação incidente;

r = distância entre o detetor e a amostra.

R_θ (Equação 13) é o fator de Rayleigh, $P(q)$ (Equação 14) é o fator de forma da partícula e q (Equação 15) é o vetor de espalhamento. O valor de $P(q)$ tende a 1 quando o tamanho da partícula é muito pequeno ($R_g \rightarrow 0$) ou os ângulos de espalhamentos são baixos ($\theta \rightarrow 0$).

O gráfico de $(K.c)/R_\theta$ em função de $[\sin^2(\theta/2) + a.c]$, denominado de gráfico de Zimm, onde a é uma constante arbitrária utilizada para ajustar o espaçamento dos pontos, está na Figura 73.

A intersecção, no gráfico de Zimm, das retas extrapoladas para $C \rightarrow 0$ e $\theta \rightarrow 0$ é igual ao inverso da massa molar média ponderal (HIEMENZ &

RAJAGOPALAN, 1997). A massa molar média ponderal (M_w) obtida para o polímero é $1,67 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$.

Figura 73: Gráfico de Zimm para o polímero em THF, a 25 °C ($a=0,05$)

4.2.3. Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman “in situ” do PPSA foram obtidos no equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope (System 3000), dotado de microscópio Olympus e detector CCD (Wright, 600 x 400 pixels) resfriado por Peltier. Foram utilizadas as linhas de excitação na região do visível em 632,8 nm com um laser de He-Ne (Spectra Physics, modelo 127), 514,5 nm e 488 nm, com um laser de Ar^+ (Omnichrome modelo 543-AP).

Na Figura 74 é mostrado o esquema da célula eletroquímica utilizada nos experimentos de Raman “in situ”. Utilizou-se um cilindro de platina

(0,1 cm²), como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo e um fio de prata como pseudo-referência. No caso do experimento feito em água, utilizou-se um eletrodo saturado de calomelano como referência.

A deposição do polímero sobre a superfície de platina foi feita a partir de uma solução de PPSA em THF (5,0 mg de polímero em 1,0 mL de solvente), por “casting”. Três alíquotas de 2,0 µL foram depositadas.

Foram feitas varreduras de –0,20 V a 2,0 V em soluções eletrolíticas de acetonitrila e de –0,20 V a 1,8 V em carbonato de propileno, utilizando velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. Em meio aquoso, varreu-se a região de –0,25 V a 1,30 V.

Os espectros registrados tiveram a linha base corrigida e foram normalizados segundo um padrão interno, geralmente uma banda do solvente.

Figura 74: Célula eletroquímica utilizada nos experimentos de Raman “in situ”

4.2.4. Infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos num espectrômetro IV Bruker Vector 22. Os espectros foram registrados no modo transmitância com amostra em pastilha de KBr anidro.

4.2.5. Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo

Para os experimentos de MECQ foi utilizada uma célula de vidro (Figura 75), onde uma das faces do cristal de quartzo (corte AT 6 MHz, 16 mm de diâmetro), com depósito de platina (área ativa de $0,31 \text{ cm}^2$) foi utilizada como eletrodo de trabalho. Um fio de platina foi utilizado como contra-eletrodo e um de prata como pseudo-referência. Este elemento piezoelétrico foi conectado a um circuito oscilador e a um potenciostato FAC 2.1. As variações da frequência de ressonância foram medidas com um contador universal HP 5671 e os dados obtidos foram transferidos para um computador pessoal.

O filme polimérico de PPSA foi depositado por “casting” sobre o eletrodo de platina, a partir de uma solução contendo 2,5 mg de PPSA em 5,0 mL de THF.

Em soluções eletrolíticas de acetonitrila, utilizou-se intervalo de potencial de $-0,20$ até $2,0 \text{ V}$, com velocidade de 10 mV s^{-1} .

Em soluções de carbonato de propileno, as varreduras foram de $-0,20 \text{ V}$ até $1,20$ ou $1,40 \text{ V}$.

No emprego da equação de Sauerbrey, o valor de K utilizado foi de $6,45 \times 10^7 \text{ Hz g}^{-1} \text{ cm}^2$.

Figura 75: Célula eletroquímica utilizada nos experimentos de MECQ

4.2.6. Resistência “in situ”

A medida de resistência “in situ” foi realizada a partir de um circuito eletrônico desenvolvido no IQSC-USP, usando um divisor de voltagem. Foi utilizado um substrato fotolitografado com quatro eletrodos adjacentes de ouro separados por uma distância de 10 μm , similar ao utilizado na literatura (CSAHOK et al., 2000).

Para esses experimentos, um filme do polímero foi depositado por “casting”, utilizando uma solução de PPSA em THF. Um eletrodo de Pt foi usado como contra-eletrodo e um fio de Ag como pseudo-referência, com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

4.2.7. Ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram registrados em espectrômetro Varian Innova 300, operando a 300 MHz para ^1H . Os solventes utilizados foram clorofórmio e DMSO deuterados, da Aldrich. Os sinais de absorção do

clorofórmio, DMSO e/ou do tetrametilsilano foram usados como padrões de referência interna.

4.2.8. Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial

As análises termogravimétricas (TG) foram registradas em um equipamento Hi-Res TGA^{TM} 2950 da TA Instruments-Waters LLC, utilizando-se atmosfera de nitrogênio (fluxo fixo de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), cápsula de platina e cerâmica e rampa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura entre $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $790 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os experimentos de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram registrados em um equipamento DSC 10 da TA Instruments-Waters LLC, em atmosfera de nitrogênio (fluxo fixo de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Foram feitas duas varreduras, a primeira foi efetuada no intervalo de temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e a segunda entre $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $300 \text{ }^\circ\text{C}$, ambas com rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A massa utilizada para esses experimentos foi de 3-5 mg.

4.2.9. Ultravioleta-visível

O espectro de UV-VIS da solução polimérica foi registrado em um espectrofotômetro HEWLETT PACKARD 8453, com célula de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

Os experimentos de UV-VIS “in situ” também foram realizados em um espectrofotômetro HEWLETT PACKARD 8453 acoplado a um potenciostato EG&G Modelo 362. Uma cubeta de vidro, com 1 cm de caminho óptico, foi

utilizada como célula espectroeletroquímica. O ITO recoberto com o filme de PPSA foi posicionado no caminho óptico do espectrofotômetro. A cubeta foi preenchida com uma solução eletrolítica 0,2 M e, na sua tampa acoplou-se o eletrodo de referência de prata e um fio de platina como contra-eletrodo.

Em soluções de acetonitrila, foram feitas varreduras cíclicas na região entre $-0,20\text{ V}$ e $2,0\text{ V}$, com velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , registrando-se os espectros de absorbância de 350 nm até 900 nm, a cada 0,2 V. Em soluções de carbonato de propileno, varreu-se o intervalo de $-0,20\text{ V}$ até $1,80\text{ V}$.

Adicionaram-se 10 μL da solução polimérica (5,0 mg de PPSA em 1,0 mL de THF), com o auxílio de uma micropipeta, sobre o ITO. Após a secagem do filme, mais 5 alíquotas de 10 μL foram adicionadas umas sobre as outras, consecutivamente. Após a completa remoção do solvente o eletrodo recoberto com o filme polimérico foi utilizado.

4.2.10. Voltametria cíclica

Nos experimentos de voltametria cíclica utilizou-se um potenciostato da Eco Chemie, Autolab PGSTAT 30.

A célula eletroquímica utilizada nesses experimentos consistia em uma célula de vidro com tampa, de um único compartimento (capacidade aproximada de 25 mL) e entrada para três eletrodos.

Uma solução polimérica contendo 2,5 mg de poli(sulfeto de fenileno fenilenamina) dissolvidos em 5,0 mL de THF foi utilizada. A solução foi filtrada com o auxílio de um pequeno filtro contendo lã de vidro. A solução foi conservada em geladeira em frasco escuro.

Sobre o eletrodo de trabalho (Pt, Au ou ITO), adicionaram-se 4 μ L da solução polimérica com o auxílio de uma micropipeta. Após a secagem do filme, mais três alíquotas de 4 μ L foram adicionadas umas sobre as outras, consecutivamente. Após a completa remoção do solvente, o eletrodo recoberto com o filme polimérico foi utilizado.

4.3. Preparações sintéticas

4.3.1. Preparação de 4-bromotioanisol (composto 5)

Em um balão de 100 mL de 3 bocas equipado com agitação magnética, funil de adição equalizado e tubo secante com cloreto de cálcio, introduziram-se 5,00 g (40,3 mmol) de tioanisol (composto 4) diluído em 25 mL de ácido acético destilado. Em seguida, 6,44 g (40,3 mmol) de bromo dissolvido em 30 mL de ácido acético foram adicionados, gota a gota, ao meio reacional, o qual após o término da adição, permaneceu por 4 horas sob agitação constante a temperatura ambiente.

Verteu-se o meio reacional em água, separaram-se as fases e extraiu-se a aquosa com diclorometano. O extrato orgânico foi seco com sulfato de magnésio e, em seguida, retirou-se o solvente sob pressão reduzida com o auxílio de um rotoevaporador.

Obteve-se um óleo que foi cristalizado após a adição de etanol e posterior resfriamento. Obtiveram-se 5,72 g (28,1 mmol; η =70%) de cristais brancos de PF: 36 – 37 °C.

RMN de ^1H (δ em ppm, CDCl_3/TMS): 2,46
(3 H_a , s); 7,10-7,13 (1 H_b e 1 $\text{H}_{b'}$, m); 7,38-7,40
(1 H_c e 1 $\text{H}_{c'}$, m)

RMN de ^{13}C (δ em ppm, CDCl_3/TMS): 16,2
(1 C_1); 118,9 (1 C_2); 128,4 (2 C_3); 132,0 (2 C_4); 138,0
(1 C_5)

4.3.2. Preparação do 4-bromo(metilssulfinil)benzeno (composto 6), utilizando água oxigenada

Em um balão de 100 mL equipado com agitação magnética, funil de adição equalizado e um tubo secante com cloreto de cálcio, introduziram-se 3,50 g (17,2 mmol) de 4-bromotioanisol (composto 5) e 35 mL de ácido acético. Em seguida, 1,91 g de uma solução de peróxido de hidrogênio 32 % (18,1 mmol) diluído em 9,0 mL de ácido acético foram introduzidos no meio reacional, o qual permaneceu sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente.

Após o término da reação, verteu-se o meio reacional em água, separaram-se as fases e extraiu-se a aquosa com diclorometano. Lavou-se, várias vezes, a fase orgânica com água a fim de retirar a maior quantidade de ácido acético. Após secagem do extrato orgânico com sulfato de magnésio, o solvente foi removido a pressão reduzida.

O óleo obtido foi cristalizado após a adição de uma mistura de acetato de etila e hexano e posterior resfriamento. Obtiveram-se 2,33 g

(10,6 mmol; η =62 %) de um sólido branco, recristalizado de uma mistura de acetato de etila e hexano, de PF 74-75 °C.

IV(KBr/cm⁻¹): 2989 (νC-H_{alif.} assim.); 2910 (νC-H_{alif.} sim.); 1570 (νC=C_{assim.}); 1471 (δCH₃ assim.); 1385 (δCH₃ sim.); 1043 (νS=O); 1006 (δC-H_{arom.} ip.); 816 (δC-H_{arom.} oop.)

RMN de ¹H (δ em ppm, CDCl₃/TMS): 2,72 (3 H_a, s); 7,51-7,55 (1 H_b e 1 H_{b'}, m); 7,65-7,70 (1 H_c e 1 H_{c'}, m)

RMN de ¹³C (δ em ppm, CDCl₃/TMS): 44,2 (1 C₁); 125,4 (2 C₂); 129,2 (1 C₃); 132,8 (2 C₄); 145,1 (1 C₅)

4.3.3. Preparação de 4-bromo(metilssulfinil)benzeno (composto 6), utilizando nitrato de amônio e cério

Nitrato de amônio e cério (5,39 g, 9,84 mmol) foi introduzido em um balão de 10 mL equipado com agitação magnética e tubo secante, contendo uma solução de 500 mg (2,46 mmol) de 4-bromotioanisol (composto 5) e 8,0 mL de uma solução aquosa 75 % de acetonitrila. O meio reacional permaneceu a temperatura ambiente por 5 minutos sob agitação.

Em seguida, verteu-se o meio reacional em água, extraiu-se a fase aquosa com diclorometano e lavou-se o extrato orgânico com água. Após secagem do extrato orgânico com sulfato de magnésio, o solvente foi removido a pressão reduzida.

Obtiveram-se 413 mg (1,88 mmol, $\eta=75\%$) de cristais brancos de PF: 74-75 °C, recristalizados de uma mistura de acetato de etila e hexano.

A caracterização por IV, RMN de ^1H e ^{13}C forneceu os mesmos resultados do item anterior.

4.3.4. Preparação do 4-(metilssulfinil)difenilamina (composto 7)

Em um balão de 25 mL equipado com condensador de refluxo, tubo secante com cloreto de cálcio, agitação magnética e um banho de óleo de silicone, introduziram-se 4,37 mg (20,0 mmol) de 4-bromo(metilssulfinil)benzeno (composto 6), 2,25 g (16,6 mmol) de N-acetanilida (composto 8), 2,30 g (16,6 mmol) de carbonato de potássio anidro e 316 mg (1,66 mmol) de iodeto de cobre (I). Todos os reagentes foram pulverizados juntos antes de serem colocados no balão. Aqueceu-se o meio reacional a 160 °C por 24 horas.

Obteve-se um material viscoso preto, ao qual foram adicionadas várias alíquotas de diclorometano a quente. As frações solúveis em diclorometano foram agrupadas e a insolúvel foi descartada.

Removeu-se o solvente da fração solúvel em diclorometano. O óleo obtido foi refluxado por uma hora com uma solução contendo 34 mL de etanol e 1,1 g de KOH.

Após o término do refluxo, verteu-se o meio reacional em água, separaram-se as fases e extraiu-se a aquosa com diclorometano. Após secagem do extrato orgânico com sulfato de magnésio, o solvente foi removido sob pressão reduzida e o óleo obtido submetido a uma coluna

cromatográfica de sílica (60-230 mesh), utilizando uma solução 1:1 de diclorometano:acetato de etila.

Obtiveram-se 2,29 g (9,91 mmol; $\eta=60\%$) de um sólido levemente amarelado de PF: 127-128 °C.

IV(KBr/cm⁻¹): 3276 (ν N-H); 3122 (ν C-H_{arom.}); 1586 (ν C=C_{assim.});
 1534 (δ C-N-H); 1332(ν C-N); 1028 (ν S=O);
 1006 (δ C-H_{arom.} ip.); 804 (δ C-H_{arom.oop.1,4-dissubst.}); 752 e
 697(δ C-H_{arom.oop.monosubst.})

RMN de ¹H (δ em ppm, CDCl₃/TMS):

2,71 (3 H_a, s); 6,21 (1 H_b, s_{amplo}); 7,0-7,2
 (2 H_c, 1 H_d, 2 H_e, m); 7,29-7,36 (2 H_f, m);
 7,49-7,53 (2 H_g, m)

RMN de ¹³C (δ em ppm, CDCl₃/TMS):

43,9 (1 C₁); 116,4 (2 C₂); 120,2 (2 C₃); 123,1
 (1 C₄); 125,8 (2 C₅); 129,8 (2 C₆); 135,0 (1 C₇);
 141,5 (1 C₈); 147,2 (1 C₉)

4.3.5. Preparação do poli[metil(4-(fenilamino)fenil)sulfônio] metanossulfonato (composto 9)

Em um balão de 10 mL equipado com agitação magnética, tubo secante com cloreto de cálcio e um banho de gelo, introduziram-se 7,2 mL (10,0 g, 110 mmol) de ácido metanossulfônico. Em seguida, 850 mg (3,68 mmol) de 4-(metilssulfinil)difenilamina (composto 7) foram adicionados

ao balão. Após o término da adição, a solução foi gradualmente aquecida até temperatura ambiente, permanecendo sob agitação constante por 24 horas. O meio reacional viscoso foi vertido em água e gelo, permanecendo sob agitação por 24 horas. Em seguida, o sólido foi filtrado e lavado inúmeras vezes com água, etanol e acetona gelada. O sólido permaneceu em um dessecador sob pressão reduzida com pentóxido de fósforo por 24 horas antes de ser utilizado na próxima etapa.

Obtiveram-se 1,10 g (3,55 mmol; $\eta=96\%$) de um sólido branco. O sólido não apresentou ponto de fusão. O material obtido é completamente insolúvel em clorofórmio, diclorometano e hexano, apresentando baixa solubilidade em etanol e acetona e boa solubilidade em dimetilssulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) e tetrahidrofurano (THF).

IV(KBr/cm⁻¹): 3301 (ν N-H); 3094 (ν C-H_{arom.}); 2932 (ν C-H_{alif.}); 1578 (ν C=C_{assim.} e δ C-N-H); 1341 (ν C-N); 821 (δ C-H_{arom.oop.1,4-dissubst.})

RMN de ¹H (δ em ppm, DMSO-d₆):

2,36 (3 H_a, s); 3,71 (3 H_b, s); 7,41 (4 H_c, d, J_{cd}=9,0 Hz); 7,96 (4 H_d, d, J_{cd}=9,0 Hz); 9,69 (1 H_e, s_{amplo})

RMN de ¹³C (δ em ppm, DMSO-d₆):

19,2 (1 C₁); 117,8 (2 C₂); 119,1 (4 C₃); 132,2 (4 C₄); 147,0 (2 C₅)

4.3.6. Preparação do poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina) (composto 3)

Em um balão de 25 mL equipado com agitação magnética, condensador de refluxo com tubo secante com cloreto de cálcio, introduziram-se 1,10 g (3,55 mmol) de poli[metil(4-(fenilamino)fenil)sulfônio] metanossulfonato (composto 9) e 37 mL de piridina. O meio reacional permaneceu em refluxo por 6 horas sob agitação. Após o término do refluxo, verteu-se o meio reacional em água, deixando sob agitação por 24 horas.

O sólido obtido foi filtrado e em seguida lavado várias vezes com água, etanol e acetona gelada.

Obtiveram-se 450 mg (2,26 mmol; $\eta=65\%$) de um sólido branco que não apresentou ponto de fusão.

O sólido apresentou boa solubilidade em tetrahidrofurano (THF), dimetilssulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) e ciclo-hexanona.

IV(KBr/cm⁻¹): 3395 (ν N-H); 3020 (ν C-H_{arom.}); 1584 (ν C=C_{assim.} e δ C-N-H); 1413 (δ C-H_{arom.}); 1306 (ν C-N); 1008 (δ C-H_{arom.ip.}); 811 (δ C-H_{arom.oop.1,4-dissubst})

Raman (filme/cm⁻¹): 3006 e 3056 (ν C-H_{arom.}); 1598 (ν C=C_{assim.}); 1230 (ν C-N); 1181 (δ C-H_{arom ip.}); 1088 (ν C-S)

RMN de ¹H (δ em ppm, DMSO-d₆):

7,04 (4 H_a, d, J_{ab}=8,1 Hz); 7,20 (4 H_b, d, J_{ab}=8,1 Hz); 8,46 (1 H_c, s_{amplo})

RMN de ^{13}C (δ em ppm, DMSO- d_6):

118,3 (4 C_1); 126,0 (2 C_2); 133,0 (4 C_3);

143,0 (2 C_4)

Termogravimetria-TG:

Condições empregadas: Atmosfera: Nitrogênio; Temp. inicial: 30 °C; Temp. final: 790

°C; Rampa de aquecimento: 20 °C/min; Massa de material: 3,56 mg

Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Evento associado
378	9,0 %	Perda de oligômeros
506	47 %	Decomposição

Calorimetria exploratória diferencial - DSC:

Condições empregadas: Atmosfera: Nitrogênio; Massa de material: 3,00 mg

1ª Corrida: Temp. inicial: 30 °C; Temp. final: 200 °C; Rampa de aquecimento: 10 °C/min

2ª Corrida: Temp. inicial: 30 °C; Temp. final: 300 °C; Rampa de aquecimento: 10 °C/min

Temperatura (°C)	Processo	Evento associado
145	Endotérmico	Transição vítrea

5. Considerações finais

O poli(sulfeto de fenileno fenilenamina) (PPSA) foi sintetizado com excelente rendimento global.

Os dados de RMN de ^1H e ^{13}C e IV indicaram a presença exclusiva de ligações do tipo 1,4 entre as unidades fenilênicas do PPSA.

O PPSA apresentou excelente estabilidade térmica até 380 °C, e uma temperatura de transição vítrea de 145 °C.

Nos ensaios de voltametria cíclica realizados em solução aquosa, uma única onda anódica totalmente irreversível foi observada. Esse comportamento foi atribuído à degradação do polímero com a água.

Vários experimentos de voltametria cíclica em meio orgânico utilizando-se diferentes solventes e eletrólitos suportes foram realizados. Uma avaliação sistemática da influência destas variáveis (solventes, eletrólitos suportes) sobre o comportamento eletroquímico de PPSA foi feita. Nestes voltamogramas cíclicos notou-se que a primeira varredura era menos reversível que as demais.

Os experimentos de UV-VIS e Raman “in situ” realizados em meio orgânico forneceram informações complementares, mostrando que na primeira varredura o nitrogênio do PPSA é o primeiro sítio a ser oxidado, originando pólarons, e que bipólarons só são formados após a oxidação do enxofre. A oxidação do sítio de enxofre é o processo responsável pela reversibilidade apenas parcial da oxidação eletroquímica do PPSA.

Em meio aquoso, os experimentos de UV-VIS e Raman “in situ” indicaram que apenas pólarons originados pela oxidação do sítio de nitrogênio são formados. A degradação do polímero ocorre após a oxidação do enxofre, possivelmente pela reação das estruturas quinóides geradas com água.

Nos experimentos MECQ foi observado que a oxidação do PPSA é sempre acompanhada da inserção irreversível de espécies, principalmente na primeira varredura. Diferentes tratamentos dos dados obtidos permitiram avaliar que, em soluções de acetonitrila, o fluxo de solvente ocorre no sentido inverso do movimento dos ânions, e que eles são as principais espécies iônicas a participar do transporte de cargas, especialmente quando o tamanho do cátion do eletrólito suporte aumenta. Em soluções de carbonato de propileno, a movimentação do solvente segue a do ânion, que é a única espécie iônica a se movimentar pela matriz polimérica.

Através da medida da resistência “in situ” do filme de PPSA durante a oxidação atribuiu-se aos bipólarons a diminuição da resistência do filme.

6. Referências Bibliográficas

ARMES,S.P., MILLER,J.F. *Synth. Met.*, v.22, p.385, 1988.

ARSOV,L.D., PLIETH,W., KOSSMEHL,G. *J. Solid State Electrochem.*, v.2, p.355, 1998.

ASANUMA,T., TAKEDA,J. Jnp. Kokai Tokkyo Koho JP. C. A. 61.283.656, 1987.

AURBACH,D. *Nonaqueous Electrochemistry*. New York: Marcel Dekker, 1999.

BALASUBR,K., JANZ,G.J. *J. Am. Chem. Soc.*, v.92, p.4189, 1970.

BARKER,P.S., MONKMAN,A.P., PETTY,M.C., PRIDE,R. *Circuits, Devices and Systems*, v.144, p.111, 1997a.

BARKER,P.S., MONKMAN,A.P., PETTY,M.C., PRIDE,R. *Synth. Met.*, v.85, p.1365, 1997b.

BASSLER,H., TAK,Y.H., LEUNINGER,J., MULLEN,K. *J. Phys. Chem. B*, v.102, p.4887, 1998.

BATTISTI,D., NAZRI,G.A., KLASSEN,B., AROCA,R. *J. Phys. Chem.*, v.97, p.5826, 1993.

BERGGREN,M., INGANAS,O., GUSTAFSSON,G., RASMUSSEN,J., ANDERSSON,M., HJERTBERG,T., WENNERSTROM,O. *Nature*, v.372, p.444, 1994.

BIGG,D.M. *Adv. Polym. Tech.*, v.4, p.255, 1984.

BOURKANE,S., GABRIELLI,C., KEDDAM,M. *Electrochim. Acta*, v.34, p.1081, 1989.

- BRADY,G.G. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.36, p.231, 1981.
- BREDAS,J.L., CHANCE,R.R., SILBEY,R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v.77, p.319, 1981.
- BREDAS,J.L., SCOTT,J.C., YAKUSHI,K., STREET,G.B. *Phys. Rev. B:Condens. Matter*, v.30, p.1023, 1984.
- BREDAS,J.L., STREET,G.B. *Acc. Chem. Res.*, v.18, p.309, 1985.
- BRUCKENSTEIN,S., SHAY,M. *Electrochim. Acta*, v.30, p.1295, 1985.
- BULL,R.A., FAN,F.R., BARD,A.J. *J. Electrochem. Soc.*, v.130, p.1636, 1983.
- CHIANG,J.C., MACDIARMID,A.G. *Synth. Met.*, v.13, p.193, 1986.
- COCHET,M., LOUARN,G., QUILLARD,S., BUISSON,J.P., LEFRANT,S. *J. Raman Spectrosc.*, v.31, p.1041, 2000.
- COLVIN,V.L., SCHLAMP,M.C., ALIVISATOS,A.P. *Nature*, v.370, p.354, 1994.
- CONWAY,B.E. *J. Electrochem. Soc.*, v.138, p.1539, 1991.
- CSAHOK,E., VIEIL,E., INZELT,G. *J. Electroanal. Chem.*, v.482, p.168, 2000.
- DAIFUKU,H., KAWAGOE,T., YAMAMOTO,N., OHSAKA,T., OYAMA,N. *J. Electroanal. Chem.*, v.290, p.269, 1990.
- DALY,D.J., O'SULLIVAN,C.K., GUILBAULT,G.G. *Talanta*, v.49, p.667, 1999.
- DE PAOLI,M.A., MENESCAL,R.K. *Quim. Nova*, v.9, p.133, 1986.
- FREUND,L., HEITZ,W. *Makromol. Chem.*, v.191, p.815, 1990.
- FURUKAWA,Y., UEDA,F., HYODO,Y., HARADA,I., NAKAJIMA,T., KAWAGOE,T. *Macromolecules*, v.21, p.1297, 1988.
- GARDENER,J.W., BARLETT,P.N. *Synth. Met.*, v.57, p.3665, 1993.

- GAZOTTI,W.A., CASALBORE-MICELI,G., GERI,A., DE PAOLI,M.A. *Adv. Mater.*, v.10, p.60, 1998.
- GENIES,E.M. *New J. Chem.*, v.15, p.373, 1991.
- GENIES,E.M., LAPKOWSKI,M. *J. Electroanal. Chem.*, v.220, p.67, 1987b.
- GENIES,E.M., LAPKOWSKI,M. *Synth. Met.*, v.21, p.117, 1987a.
- GENIES,E.M., LAPKOWSKI,M. *J. Electroanal. Chem.*, v.284, p.127, 1990.
- GENIES,E.M., LAPKOWSKI,M., SANTIER,C., VIEIL,E. *Synth. Met.*, v.18, p.631, 1987.
- GILL,W.D., BLUDAU,W., GEISS,R.H., GRANT,P.M., GREENE,R.L., MAYERLE,J.J., STREET,G.B. *Phys. Rev. Lett.*, v.38, p.1305, 1977.
- GREENHAM,N.C., MORATTI,S.C., BRADLEY,D.C., FRIEND,R.H., HOLMES,A.B. *Nature*, v.365, p.628, 1993.
- GREM,G., LEDITZKY,G., ULRICH,B., LEISING,G. *Adv. Mater.*, v.4, p.36, 1992.
- GRITZNER,G., KUTA,J. *Electrochim. Acta*, v.29, p.869, 1984.
- HABLE,C.T., WRIGHTON,M.S. *Langmuir*, v.9, p.3284, 1993.
- HE,G.S., WUNG,C.J., XU,G.C., PRASAD,P.N. *Appl. Opt.*, v.30, p.3810, 1991.
- HEYWANG,G., JONAS,F. *Adv. Mater.*, v.4, p.116, 1992.
- HIEMENZ,P.C., RAJAGOPALAN,R. *Principles of colloid and surface chemistry*. 3.ed. New York: Marcel Dekker, 1997.
- HSUEH,C., BRAJTER-TOTH,A. *Anal. Chem.*, v.66, p.2458, 1994.
- HUANG,F., WANG,H.L., FELDSTEIN,M., MACDIARMID,A.G., HSIEH,B.R., EPSTEIN,A.J. *Synth. Met.*, v.85, p.1283, 1997.

- HUANG,W.S., HUMPHREY,B.D., MACDIARMID,A.G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v.82, p.2385, 1986.
- HUANG,W.S., MACDIARMID,A.G. *Polymer*, v.34, p.1833, 1993.
- HUGOTLEGOFF,A., BERNARD,M.C. *Synth. Met.*, v.60, p.115, 1993.
- IKEHATA,S., KAUFER,J., WOERNER,T., PRON,A., DRUY,M.A., SIVAK,A., HEEGER,A.J., MACDIARMID,A.G. *Phys. Rev. Lett.*, v.45, p.423, 1980.
- JELLE,B.P., HAGEN,G. *J. Appl. Electrochem.*, v.28, p.1061, 1998.
- JELLE,B.P., HAGEN,G., BIRKETVEIT,O. *J. Appl. Electrochem.*, v.28, p.483, 1998.
- KOBAYASHI,T., YONEYAMA,H., TAMURA,H. *J. Electroanal. Chem.*, v.161, p.419, 1984.
- KULYS,J. *Biosensors*, v.2, p.3, 1986.
- KUWABATA,S., MARTIN,C.R. *Anal. Chem.*, v.66, p.2757, 1994.
- KUZMANY,H., SARICIFTCI,N.S. *Synth. Met.*, v.18, p.353, 1987.
- LAPKOWSKI,M., BERRADA,K., QUILLARD,S., LOUARN,G., LEFRANT,S., PRON,A. *Macromolecules*, v.28, p.1233, 1995.
- LEE,H., YANG,H., KIM,Y.T., KWAK,J. *J. Electrochem. Soc.*, v.147, p.3801, 2000.
- LEE,H., YANG,H., KWAK,J. *J. Electroanal. Chem.*, v.468, p.104, 1999.
- LETHEBY,H. *J. Chem. Soc.*, v.15, p.161, 1862.
- LEUNINGER,J., WANG,C., GUTH,T.S., ENKELMANN,V., PAKULA,T., MÜLEN,K. *Macromolecules*, v.31, p.1720, 1998.
- LI,F.B., ALBERY,W.J. *J. Electroanal. Chem.*, v.302, p.279, 1991.

- LI,G.F., JOSOWICZ,M., JANATA,J., MÜLEN,K. *J. Phys. Chem. B*, v.105, p.2191, 2001.
- LIDE,D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 73^a.ed. Boca Raton: CRC Press, 1992.
- LIXIANG,W., XIABIN,J., FOSONG,W. *Synth. Met.* , v.41-43, p.683, 1991.
- LOUARN,G., LAPKOWSKI,M., QUILLARD,S., PRON,A., BUISSON,J.P., LEFRANT,S. *J. Phys. Chem.*, v.100, p.6998, 1996.
- MAGNO,F., BONTEMPELLI,G., PILLON,G. *J. Electroanal. Chem.*, v.30, p.375, 1971.
- MAIA,G., TORRESI,R.M., TICIANELLI,E.A., NART,F.C. *J. Phys. Chem.*, v.100, p.15910, 1996.
- MELROY,O., KANAZAWA,K.K., GORDON,J.G., BUTTRY,D.A. *Langmuir*, v.2, p.697, 1986.
- MISRA,S.C. *Fuel and Energy Abstracts*, v.38, p.56, 1997.
- MORITA,M. *J. Polym. Sci. ,Part B: Polym. Phys.*, v.32, p.231, 1994.
- ORATA,D., BUTTRY,D.A. *J. Am. Chem. Soc.*, v.109, p.3574, 1987.
- PEKMEZ,N., PEKMEZ,K., YILDIZ,A. *J. Electroanal. Chem.*, v.370, p.223, 1994.
- PEO,M., ROTH,S., DRANSFELD,K., TIEKE,B., HOCKER,J., GROSS,H., GRUPP,A., SIXL,H. *Solid State Commun.*, v.35, p.119, 1980.
- PERRIN,D.D., ARMAREGO,W.L.F. *Purification of Laboratory Chemicals*. 3.ed. Oxford: Pergamon Press, 1988.
- PIAGGIO,P., MUSSO,G.F., DELLEPIANE,G. *J. Phys. Chem.*, v.99, p.4187, 1995.

- QUILLARD,S. Tese de Doutorado. 1992. Université de Nantes, Nantes, França.
- QUILLARD,S., BERRADA,K., LOUARN,G., LEFRANT,S. *New J. Chem.*, v.19, p.365, 1995.
- QUILLARD,S., BOYER,M.I., COCHET,M., BUISSON,J.P., LOUARN,G., LEFRANT,S. *Synth. Met.*, v.101, p.768, 1999.
- QUILLARD,S., LOUARN,G., BUISSON,J.P., LEFRANT,S., MASTERS,J., MACDIARMID,A.G. *Synth. Met.*, v.49-50, p.525, 1992.
- RACICOT,R., BROWN,R., YANG,S.C. *Synth. Met.*, v.85, p.1263, 1997.
- RAISTRYCK,I.D. *Electrochemistry of semiconductors and electronics - Processes and Devices*. New Jersey: J. Machardy, F. Ludwigs Ed., 1992.
- ROMAN,L.S., ANDERSSON,M., YOHANNES,T., INGANAS,O. *Adv. Mater.*, v.9, p.1167, 1997.
- ROSE,T.L., D'ANTONIO,S., JILLSON,M.H., KON,A.B., SURESH,R., WANG,F. *Synth. Met.*, v.85, p.1429, 1997.
- SANSINENA,J.M., OLAZABAL,V., OTERO,T.F., FONSECA,C.N.P., DE PAOLI,M.A. *Chem. Commun.*, v., p.2217, 1997.
- SAPP,S.A., SOTZING,G.A., REDDIGER,J.L., REYNOLDS,J.R. *Adv. Mater.*, v.8, p.808, 1996.
- SARICIFTCI,N.S., KUZMANY,H. *Synth. Met.*, v.21, p.157, 1987.
- SATHYANARAYANA,D.N., RAJA,K.V.S. *Spectrochim. Acta A*, v.41 A, p.809, 1985.
- SAUERBREY,G. *Z. Phys.*, v.155, p.206, 1959.

- SCHAUER,T., JOOS,A., DULOG,L., EISENBACH,C.D. *Prog. Org. Coat.*, v.33, p.20, 1998.
- SCOTT,J.C., BREDAS,J.L., PFLUGER,P., YAKUSHI,K., STREET,G.B. *Synth. Met.*, v.9, p.165, 1984.
- SHIRAKAWA,H., LOUIS,E.J., MACDIARMID,A.G., CHIANG,C.K., HEEGER,J.A. *J. Chem. Soc. ,Chem. Commun.*, v., p.578, 1977.
- SILVA,J.E.P., FARIA,D.L.A., TORRESI,S.I.C., TEMPERINI,M.L.A. *Macromolecules*, v.33, p.3077, 2000.
- SILVA,J.E.P., TEMPERINI,M.L.A., TORRESI,S.I.C. *Electrochim. Acta*, v.44, p.1887, 1999.
- SNAUWAERT,P., LAZZARONI,R., RIGA,J., VERBIST,J.J. *Synth. Met.*, v.16, p.245, 1986.
- STILWELL,D.E., PARK,S.M. *J. Electrochem. Soc.*, v.136, p.427, 1989.
- STRUKEIJ,M., PAPADIMITRAKOPOULOS,F., MILLER,T.M., ROTHBERG,L.J. *Science*, v.267, p.1969, 1995.
- SU,W.P., SCHRIEFFER,J.R., HEEGER,A.J. *Phys. Rev. Lett.*, v.42, p.1698, 1979.
- TABOR,B.J., MAYRE,E.P., BOON,J. *Eur. Polym. J.*, v.7, p.1127, 1971.
- TAKESHITA,K., WERNET,W., OYAMA,N. *J. Electrochem. Soc.*, v.141, p.2004, 1994.
- TAMAMURA,T., NIWA,O. Jpn.Kokai Tokkyo Koho JP. C.A. 60.228.544, 1985.
- TORRESI,S.I.C., GABRIELLI,C., KEDDAM,M., TAKENOUTI,H., TORRESI,R.M. *J. Electroanal. Chem.*, v.290, p.269, 1990.
- TSUTSUMI,H., YAMASHITA,S., OISHI,T. *Synth. Met.*, v.85, p.1361, 1997.

- VARELA,H., MALTA,M., TORRESI,R.M. *Quim. Nova* , v.23, p.664, 2000.
- VARELA,H., TORRESI,R.M. *J. Electrochem. Soc.* , v.147, p.665, 2000.
- WALATKA,V.V., LABES,M.M., PERLSTEIN,J.H. *Phys. Rev. Lett.*, v.31, p.1139, 1973.
- WALTON,D.J., LORIMER,J.P. *Polymers*. Oxford: Oxford University Press, 2000.
- WANG,L.X., GUTH,T.S., HAVINGA,E., MÜLEN,K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.35, p.1495, 1996.
- WANG,L.X., JING,X.B., WANG,F.S., ZHANG,J.P., WANG,R.S., GUTH,T.S., MÜLEN,K. *Synth. Met.*, v.101, p.320, 1999.
- WINOKUR,M.J. Structural Studies of Conducting Polymers. In: SKOTHEIN,T.A., ELSENBÄUMER,R.L., REYNOLDS,J.R., eds. *Handbook of Conducting Polymers*. 2^a.ed. New York: Marcel Dekker, 1997. cap.25, p.708.
- WUNG,C.J., PANG,Y., PRASAD,P.N., KARASZ,F.E. *Polymer*, v.32, p.605, 1991.
- WUNG,C.J., WIJEKOON,W.M.K.P., PRASAD,P.N. *Polymer*, v.34, p.1174, 1993.
- YAMAMOTO,K., SHOUJI,E., NISHIDE,H., TSUCHIDA,E. *J. Am. Chem. Soc.*, v.115, p.5819, 1993.
- YANG,M., THOMPSON,M. *Anal. Chem.*, v.65, p.1158, 1993.
- YANG,S.C., CUSHMAN,R.J., ZHANG,D. *Synth. Met.*, v.29, p.E401, 1989.
- YU,G., CAO,Y., ANDERSSON,M., GAO,J., HEEGER,A.J. *Adv. Mater.*, v.10, p.385, 1998.