UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

JADIELSON LUCAS DA SILVA ANTONIO

Síntese e caracterização de hidro-esponjas de polímeros condutores

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

15/06/2016

JADIELSON LUCAS DA SILVA ANTONIO

Síntese e caracterização de hidro-esponjas de polímeros condutores

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química

Orientador (a): Prof (a). Dr (a). Susana Ines Cordoba de Torresi

São Paulo

2016

Dedicatória

À Kellyda Cinnara por toda paciência, dedicação, amor e apoio incondicional à minha luta.

À minha família, Maria Dalva, Maria de Lourdes, Joaquim, Quinca e Alexandra, por terem me ensinado a lutar, ser honesto e ajudado a fazer deste sonho, realidade.

AGRADECIMENTO

A Deus, pela vida e pela força que nunca me fez desistir.

À Professora Susana, por ter me recebido como “filho científico” e ser a principal fonte de minha formação acadêmica neste trabalho.

A Luiz Marcos Lira pela grande contribuição intelectual na idealização deste trabalho e grande referência, principalmente nos primeiros passos da minha formação no doutorado.

Ao professor Roberto Torresi que teve grande participação na minha formação e no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Vinicius Gonçales por toda força, por todos os ensinamentos e por ter sido uma referência para todos no laboratório.

Ao Professor Tom Lindfors e a todos do Laboratório de Química Analítica da Universidade Abo Akademi, Turku-Finlândia, por terem me recebido muito bem e pela grande contribuição científica a mim e a este trabalho.

À Layane Souza pelo profissionalismo e grande contribuição para este trabalho.

A Adriana Campos, José Ricardo, Thiago Selva, Cláudia Sá e demais amigos por todo o esforço para me ajudar a estar aqui terminando este trabalho;

Ao Nedher Ramirez e a todos do Centro da Vila Mariana pelos aprendizados e pela força.

A toda instituição USP, em especial ao Instituto de Química, pelo qual agradeço a todos os professores e funcionários;

Ao Laboratório de Materiais Eletroativos, em especial à Aline Souza pelo profissionalismo e dedicação ao trabalho;

A todos os colegas e amigos do Laboratório de Materiais Eletroativos e do IQ-USP por terem deixado minha estadia aqui bem agradável e familiar. Cito ainda, o pessoal do futebol: “Areião” e do IQ-USP.

Às agências financiadoras FAPESP (nos processos 2010/17511-0 e 2013/08370-1) e Capes pelas bolsas concedidas.

Aos meus pais, meus irmãos, minha avó e toda minha família.

E por fim, um agradecimento especial à Kellyda Cinnara, por quem lutei todos os dias nesta caminhada, em nome de nosso amor e por tudo que ela representa para mim.

Resumo

Antonio, J. L. S. **Síntese e caracterização de hidro-esponjas de polímeros condutores**. 2016. 183p. Tese – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta tese está voltada ao estudo da síntese e caracterização de hidro-esponjas de polímeros condutores estruturados sob a ação do agente molde de alaranjado de metila. A síntese destas hidro-esponjas foi realizada tanto quimicamente quanto eletroquimicamente. Na síntese química, destacam-se as hidro-esponjas de polipirrol, onde os estudos de eletrointumescimento realizados em meio aquoso, tanto a nível macroscópico (via variação de volume) quanto a nível molecular (via FTIR-ATR), mostraram que o material se comporta como um hidrogel apresentando alta capacidade de sofrer uma expansão de volume (um aumento de até 40%) e absorver grandes quantidades de água. No que se refere à síntese eletroquímica, destacam-se os filmes finos de hidro-esponja de polipirrol e de polianilina na forma tubular. Diferenças morfológicas foram analisadas de acordo com a mudança de parâmetros de síntese. Para os filmes de polipirrol, foi realizado um estudo sobre o crescimento da estrutura tridimensional de hidro-esponja via imagens AFM, onde foi observado um aumento significativo nas propriedades eletroquímicas com o aumento da estrutura esponjosa do polipirrol, mostrando grande atividade para aplicação em um sistema supercapacitivo (1200 $F.g^{-1}$). Para os filmes de polianilina, foi realizado um estudo morfológico, eletroquímico e espectroscópico identificando as mudanças de propriedades provocadas pela nanoestruturação do material. Foi observado que a forma tubular da polianilina provoca uma mudança conformacional na cadeia polimérica refletindo nas propriedades eletroquímicas, principalmente devido ao aumento na população de transportadores de cargas.

Palavras chave: hidro-esponjas, polímeros condutores, polipirrol, polianilina, agente molde, alaranjado de metila.

Abstract

(Antonio, J. L. S.) **Synhesis and caracterization of conducting polymers hydro-sponges**. 2016. 183p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The present work is focused on the study of the synthesis and characterization of conducting polymeric hydro-sponges structured by using methyl orange template. The syntheses of the hydro-sponges were performed by both chemical and electrochemical methods. Electro-swelling studies performed were with Polypyrrole hydro-sponges chemically synthezised, at macroscopic level (by volume change) and molecular level (by FTIR-ATR analysis) showing that the material behaves as a hydrogel presenting high ability to undergo large volume changes (until 40%) and to absorb high amounts of water. Regarding the electrochemical synthesis, the hydro-sponges thin films of polypyrrole and polyaniline of nanotubular shape were prepared. Morphological differences were analyzed according to the change in the synthesis parameters. For the polypyrrole films, a study of the growth of the three-dimensional structure was performed by using AFM analysis. A significant increase in the electrochemical properties with the increase of the spongy structure of polypyrrole was observed, leading to high electroactivity opening the possibility to be applied in supercapacitors (1220 F g^{-1}). For the polyaniline films, a morphological, electrochemical and spectroscopic study was performed identifying the change of properties caused by the nanostructuring of the material. It was noted that the tubular shape of the polyaniline causes a conformational change in the polymer chain which reflects in the electrochemical properties, mainly due to the increase in the population of the charge carriers.

Keywords: hydro-sponges, conducting polymers, polypyrrole, polyaniline, template, methyl orange.

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de energia para as bandas dos orbitais π conjugados nos PCs em analogia aos semicondutores inorgânicos. 22
Figura 2. Ilustração das estruturas de bandas para uma cadeia polimérica no caso de um (a) polaron, que sofre ionização para formar (b) dois polarons ou (c) um bipolaron. Observa-se que tanto o polaran quanto o bipolaron são originados por níveis energéticos que são formados no *band gap* de energia. 24
Figura 3. Oxidações do (a) polipirrol e a criação dos estados de (b) polaron e (c) bipolaron [14]. 25
Figura 4. Ilustração do funcionamento de musculo artificial de um PC considerando que o ânion dopante apresente alta mobilidade através da matriz polimérica. Observa-se que assim, há uma expansão de volume do polímero quando ocorre a oxidação e há uma contração quando ocorre a redução. 31
Figura 5. Funcionamento de músculo artificial apresentado por um sistema de duas camadas: Ppi-DBS/fita isolante/Ppi-DBS em solução aquosa 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$. (A) (a) sistema é movimentado no sentido horário. Isso acontece durante o processo de oxidação da camada de Ppi-DBS do lado esquerdo (havendo uma contração de volume) e o processo de redução no filme Ppi-DBS no lado direito (havendo uma expansão de volume). (b) Há um equilíbrio eletrodinâmico entre as camadas. (c) Processo inverso ao que acontece no sistema em (a). (B) Ilustração dos fenômenos que ocorrem em (a), (b) e (c). 32
Figura 6. Esquema ilustrativo do funcionamento de um molde rígido na síntese de estruturas nanométricas. 38
Figura 7. Esquema ilustrando o processo de nanoestruturação de um polímero utilizando o auxílio de um molde macio (micelas de surfactante, no caso) durante a síntese. 40
Figura 8. Representação esquemática da interconversão das diferentes formas de polianilina e do mecanismo da dopagem protônica [132]. 44
Figura 9. A) HE-Ppi recém-sintetizada. B) HE-Ppis no processo de diálise. 52
Figura 10. A) processo de compactação das HE-Ppis. B) Ilustração do intumescimento das HE-Ppis, onde h_i, h_f, d_i e d_f são, respectivamente: a altura inicial, altura final, diâmetro inicial e diâmetro final das HE-Ppis. 53
Figura 11. Eletrodo de trabalho para as HE-Ppis. 55
Figura 12. Configuração experimental para compactação das HE-Ppis. 59
Figura 13. Montagem experimental para determinação de absorção de água em membranas de íons seletivos. 59
Figura 14. Esquema ilustrativo para o experimento de um sistema simétrico de filmes de HE-Ppi. Um multipotenciostato da AUTOLAB foi utilizado. Observa-se que o controle da célula eletroquímica entre os dois eletrodos de HE-Ppi é realizada pelo potenciostato 1, onde a conexão eletrodo de trabalho acoplado ao referência 2 do potenciostato está ligada ao eletrodo HE-Ppi positivo (HE-Ppi 1) e a conexão referência 1 acoplado ao contra-eletrodo está ligada ao HE-Ppi negativo (HE-Ppi 2). O potenciostato 2 mede a diferença de potencial entre o filme HE-Ppi 1 (conectado ao referência 2 do potenciostato) e o eletrodo de referência da célula

(conectado ao referência 1 do potenciostato). O mesmo acontece para o potenciostato 3 ao qual o HE-Ppi negativo está conectado. 63
Figura 15. Estrutura do alaranjado de metila apresentando duas cargas opostas. 67
Figura 16. Imagens MEV do molde de alaranjado de metila. Os moldes foram formados em solução aquosa de alaranjado de metila 5 mmol.L^{-1} ao ajustar o valor de pH para 2 adicionando HCl concentrado. 67
Figura 17. Imagem da HE-Ppi recém-sintetizada. (a) HE-Ppi quando colocada em água; (b) HE-Ppi moldada na forma de um cubo [153]. 68
Figura 18. Caracterização morfológica via imagens MEV das HE-Ppis: (a) HE-Ppi I; (b) HE-Ppi II; (c) HE-Ppi III; (d) controle [157]. 70
Figura 19. Imagens MEV da HE-Ppi em alta amplificação. Observa-se que as estruturas morfológicas da HE-Ppi são constituídas por nanotubos que apresentam estrutura superficial granular [157]. 71
Figura 20. Esquema mostrando o modelo de síntese de polipirrol microtubular utilizando precipitados de alaranjado de metila como molde e íons Fe^{3+} como agente oxidante. Nota-se que o Fe^{3+} complexa na superfície do precipitado de alaranjado de metila levando quase que exclusivamente à oxidação do pirrol na superfície do molde (HE-Ppis I e II). Para a formação da HE-Ppi III a polimerização pode ocorrer tanto na superfície do molde, devido à interação entre o monômero pirrol e os grupos sulfônicos, quanto em solução formando grânulos [157]. 72
Figura 21. Medidas reológicas para as HE-Ppis I (preto), II (vermelho), III (azul) e o controle (verde). Gráficos do tipo log-log de (A) módulo de elástico (G', -□-) e módulo de perda (G", -Δ-) em função da frequência angular e (B) tangente de perda (tan δ, -O-) em função da frequência angular [155]. 75
Figura 22. Gráfico de intumescimento das hidro-esponjas em água deionizada (vermelho) e em solução de KCl 0,1 mol.L^{-1} (azul) [157]. 76
Figura 23. Curvas da ΔV em função do tempo das HE-Ppis e do controle em água deionizada [157]. 78
Figura 24. Perfil voltamétrico para as HE-Ppi: I (preto); II (vermelho); III (azul); e o controle (verde) [157]. 80
Figura 25. Curvas de intumescimento em função do tempo das hidro-esponjas em água deionizada (preto), solução aquosa de KCl 0,1 mol.L^{-1} (vermelho) em potencial controlado de +0,8 V (azul) [157]. 82
Figura 26. Hidro-esponja II completamente intumescida: A) KCl 0,1 mol.L^{-1} em circuito aberto e B) potencial controlado de 0,8 V [157]. 83
Figura 27. Resutados FTIR-ATR da absorção de água nas HE-Ppis. A) FTIR-ATR espectros de absorção de água em função do tempo para a HE-Ppi I; B) FTIR-ATR espectros de absorção de água em função do tempo para a HE-Ppi III; C) Gráfico da simulação matemática dos dados experimentais para a HE-Ppi I; D) Gráfico da simulação matemática dos dados experimentais para a HE-Ppi III. 88
Figura 28. Espectros FTIR-ATR da absorção de água pela HE-Ppi III em solução aquosa de KCl 0,1 mol.L^{-1} em condições de circuito aberto [172]. 91
Figura 29. Gráficos de FTIR da absorção água em função do tempo para as análises realizadas em solução aquosa KCl 0,1 mol L^{-1} sob condições de potencial eletroquímico controlado. As análises foram realizadas com a HE-Ppi III 92
Figura 30. Eletrointumescimento das HE-Ppis utilizando diferentes metodologias: (a) QCM-D; (b) FTIR-ATR; e (c) variação de volume [172]. 96

Figura 31. Perfil voltamétrico da síntese eletroquímica da HE-Ppi na forma de filme fino. A síntese foi realizada utilizando um velocidade de varredura de 1 $mV.s^{-1}$ utilizando uma janela de potencial de -0,6 a 0,75 V em uma solução aquosa de alaranjado de metila contendo pirrol na concentração de 50 $mmol.L^{-1}$. Dois ciclos voltamétricos foram utilizados para a síntese deste filme. 99
Figura 32. Caracterização morfológica do filme de HE-Ppi. Imagens MEV em diferentes magnificações (A-E) para Ppi-ES sintetizadas por voltametria cíclica (dois ciclos a 1 $mV.s^{-1}$). 100
Figura 33. Caracterização morfológica filme de HE-Ppi ilustrando que as microfibras de Ppi crescem sobre um tapete granular formada inicialmente. 100
Figura 34. Detalhe morfológico das microfibras de HE-Ppi: (A) sintetizada quimicamente e (B) sintetizada eletroquimicamente. 101
Figura 35. Perfil voltamétrico da síntese eletroquímica da HE-Ppi na forma de filme fino utilizando 5 ciclos voltamétricos a uma velocidade de varredura de 1 $mV.s^{-1}$. Foi utilizada uma janela de potencial de -0,6 a 0,75 V em uma solução aquosa de alaranjado de metila contendo pirrol na concentração de 50 $mmol.L^{-1}$. 102
Figura 36. HE-Ppi sintetizada por voltametria cíclica. Quanto maior a carga de polimerização, maior é a estrutura tridimensional do material. 102
Figura 37. Dados da QCM-D registrados durante a síntese voltamétrica dos filmes de HE-Ppi: (A) gráficos de Δf e ΔD em função do tempo para o filme sintetizado utilizando dois ciclos voltamétricos; e (B) gráficos de Δf e ΔD em função do tempo para o filme sintetizado utilizando cinco ciclos voltamétricos. 105
Figura 38. Gráfico da relação entre ΔD e Δf para o filme de HE-Ppi sintetizado voltametricamente. Observa-se que a relação vai aumentando exponencialmente em função do crescimento da hidro-esponja. 105
Figura 39. Caracterização morfológica por imagens MEV da HE-Ppi sintetizada por cronoamperometria (0,5 V vs. Ag/AgCl/NaCl 3 $mol.L^{-1}$). Observa-se que é formado um material esponjoso com morfologia tipicamente nanofibrilar. 106
Figura 40. Caracterização morfológica por imagens MEV da HE-Ppi: (A) sintetizada por voltametria cíclica; e (B) sintetizada por cronoamperometria. Observa-se que a espessura das fibras da HE-Ppi sintetizada por voltametria cíclica a 1 $mV.s^{-1}$ é muito maior que a espessura das fibras da HE-Ppi sintetizada por cronoamperometria a 0,6 V. 107
Figura 41. Caracterização morfológica de um filme convencional de Ppi sintetizado cronoamperometricamente a 0,6 V. Observa-se a existência unicamente da morfologia granular do tipo couve-flôr característica do Ppi. 109
Figura 42. Cronoamperogramas de síntese: HE-Ppi (vermelho) e Ppi convencional (preto). Observa-se que os perfis de corrente em função do tempo são bem diferentes para os materiais. Enquanto para a HE-Ppi o sinal de corrente cresce continuadamente de cada vez mais intenso, para o Ppi convencional o sinal de corrente não muda muito. 109
Figura 43. Caracterização morfológica por AFM para diferentes filmes de HE-Ppi sintetizados utilizando diferentes tempos de síntese. Buscou-se analisar o crescimento morfológico da HE-Ppi. O estudo comprava que há a formação de um "tapete granular" de Ppi e em seguida nanofibras vão sendo formadas até se obter a estrutura esponjosa. Os filmes foram sintetizado sob potencial constante de 0,5 V. 112
Figura 44. Cronoamperograma de síntese da HE-Ppi e o Rms para diferentes tempos de polimerização. Observa-se que os perfis de corrente e de Rms em função do tempo são

idênticos, mostrando que o crescimento da corrente está relacionado com o crescimento da área do filme. 113
Figura 45. Detalhes morfológicos de nanofibra de Ppi sobre o "tapete" granular de Ppi. Os círculos em vermelho destaca a morfologia granular característica de Ppi presente também na superfície da nanofibra. 113
Figura 46. Esquema ilustrativo da formação eletroquímica da HE-Ppi sobre uma superfície de ouro. Inicialmente, uma fina camada granular de Ppi é formada sobre a superfície do ouro. Uma vez que esta camada está completa, a formação do Ppi começa a acontecer ao redor das fibras de alaranjado de metila, dando origem às estruturas nanofibrilares de Ppi. A formação de mais e mais microfibras de Ppi resulta em um material poroso característico de uma hidro-esponja. A lavagem adequada do filme formado pode levar à remoção do molde de alaranjado de metila, resultando em nanotubos de Ppi. 115
Figura 47. Caracterização morfológica por imagens MEV de quatro filmes de HE-Ppi sintetizados cronoamperometricamente a 0,6 V utilizando diferentes cargas de polimerização: (A) 30 $mC.cm^{-2}$; (B) 90 $mC.cm^{-2}$; (C) 200 $mC.cm^{-2}$; e (D) 400 $mC.cm^{-2}$. 116
Figura 48. Dados da QCM-D da formação dos filmes de HE-Ppi sintetizados cronoamperometricamente a 0,6 V utilizando diferentes cargas de polimerização: (A) 30 $mC.cm^{-2}$; (B) 90 $mC.cm^{-2}$; (C) 200 $mC.cm^{-2}$; e (D) 400 $mC.cm^{-2}$. 117
Figura 49. Caracterização eletroquímica dos filmes de HE-Ppi. (A) Perfil de corrente específica versus potencial para os diferentes filmes; (B) perfil de capacitância específica versus potencial para os diferentes filmes. Os voltamogramas foram realizados a uma velocidade de varredura de 10 $mV.s^{-1}$ em KCl 0,1 $mol.L^{-1}$. 119
Figura 50. Caracterização eletroquímica por curvas de carga e descarga. (A) Curvas de carga e descarga para o filme de 400 $mC.cm^{-2}$ para diferentes correntes específicas aplicadas; e (B) curvas de carga e descarga para diferentes filmes aplicando uma corrente específica constante de 20 $A.g^{-1}$. 119
Figura 51. Gráfico da capacitância específica versus a velocidade de varredura para a HE-Ppi sintetizada com uma densidade de carga de polimerização de 400 $mC.cm^{-2}$. O filme granular foi sintetizado para uma massa igual ao do HE-Ppi. 121
Figura 52. Gráfico da potência específica em função da densidade de energia para a HE-Ppi sintetizada utilizando uma densidade de carga de 400 $mC.cm^{-2}$ (em preto) e para a um material de referência que é o Ppi granular (vermelho). Os materiais apresentam massas iguais. 123
Figura 53. Voltamograma do filme de HE-Ppi dividido em duas partes: (A) parte que apresenta um comportamento mais indicado para um processo faradaico e (B) parte que apresenta um comportamento indicativo de um sistema capacitivo. 125
Figura 54. Voltamogramas para dois filmes de HE-Ppi iguais. Os voltamogramas são bastante parecidos entre si indicando que a síntese é bastante reprodutível. 127
Figura 55. Gráfico de carga e descarga para um sistema simétrico de filmes de HE-Ppi. Em preto, E_{cell}; em verde, E_p; em vermelho, E_n; e o gráfico em esferas ocas, o Ecalculado através da equação 11. Observa-se que o E_{cell} medido experimental é igual ao $E_{calculado}$ através da combinação do E_p e E_n. 129
Figura 56. Gráfico da capacitância específica do sistema simétrico de filmes de HE-Ppi para diferentes densidades de corrente. 130
Figura 57. Perfil voltamétrico obtido durante a síntese de filmes finos de PANI de morfologia tubular. A síntese foi realizada a uma velocidade de varredura de 1 $mV.s^{-1}$ utilizando uma janela de potencial de -0,2 a 1,2 V em solução aquosa de alaranjado de metila 5 $mmol.L^{-1}$ contendo anilina em uma concentração de 50 $mmol.L^{-1}$. (A-1) Filme de PANI sintetizado utilizando 5

varreduras; (B-1) Filme de PANI sintetizado utilizando 20 varreduras (apenas os 10 últimos ciclos são apresentados). A caracterização morfológica de cada filme é apresentada em quatros imagens MEV em diferentes magnificações: (A-II) e (A-III) para o filme de 5 varreduras e (B-II) e (B-III) para os filmes de 20 varreduras [198]. 132
Figura 58. Perfil voltamétrico obtido durante a síntese do filme fino de PANI tubular utilizando a janela de potencial de -0,2 a 0,8 V, exceto o primeiro ciclo cujo potencial positivo vai até 1,2 V. A síntese foi realizada a uma velocidade de varredura de 1 $mV.s^{-1}$ em solução aquosa 5 $mmol.L^{-1}$ contendo anilina em uma concentração de 50 $mmol.L^{-1}$ [198]. 133
Figura 59. Detalhes da estrutura morfológica do filme fino de PANI nanotubular através de imagens MEV em diferentes magnificações. É possível observar que os nanotubos de PANI crescem sobre uma estrutura granular da PANI e que os nanotubos apresentam espessura na ordem de 200 nm [198]. 135
Figura 60. Perfil das curvas de carga em função do tempo obtido durante a polimerização do filme de PANI. E = 0,75 V. Inserção: correspondentes cronoamperogramas obtidos a E = 0,75 V. Imagens MEV dos filmes de PANI crescido até (B-I) e (B-II) 150 $mC.cm^{-2}$ e (B-III) e (B-IV) crescido até 180 $mC.cm^{-2}$ em diferentes magnificações [198]. 137
Figura 61. Imagens de AFM dos filmes de PANI: (A) tubular e (B) não-tubular. Estes materiais apresentaram rugosidades semelhantes [198]. 138
Figura 62. Imagens MEV para os filmes de PANI nanotubular: (A) sintetizado por voltametria cíclica e (B) sintetizado por amperometria. Em ambos os casos, há a presença da estrutura base nanofibrilar da PANI na superfície dos nanotubos [198]. 139
Figura 63. Dados da QCM-D obtidos durante a síntese eletroquímica dos filmes de PANI (A) tubular e (B) não tubular. A $\Delta f_5/5$ (triângulo preto invertido), $\Delta D_5/5$ (triângulo branco invertido), $\Delta f_7/7$ (triângulo preto), $\Delta D_7/7$ (triângulo branco), $\Delta f_9/9$ (círculo preto), $\Delta D_9/9$ (círculo branco), $\Delta f_{11}/11$ (quadrado preto) e $\Delta D_{11}/11$ (quadrado branco) são apresentados em função do tempo. E = 0,75 V e a carga final de polimerização foi de 180 $mC.cm^{-2}$ [198]. 141
Figura 64. Espectros Raman (633 nm) para o filme de PANI não tubular (A) e tubular (B). Inserções: deconvolução das bandas Raman na região 1510–1480 cm^{-1} do espectro. Imagens MEV para o filme não tubular (C) e tubular (D). [198]. 144
Figura 65. Perfis voltamétricos para os filmes de PANI tubular (círculo branco) e não tubular (círculo preto). Os voltamogramas foram obtidos a 50 $mV.s^{-1}$ em uma solução eletrolítica de H_2SO_4 1 $mol.L^{-1}$ [198]. 145
Figura 66. Dados da análise por espectroscopia eletroquímica de impedância para os filmes tubular (preto) e não tubular (vermelho) em diferentes potenciais eletroquímicos: (A) 0,0 V; (B) 0,2 V; (C) 0,35 V e (D) 0,6 V [198]. 147
Figura 67. Gráfico da resistência de transferência de carga versus o potencial eletroquímico para os filmes tubular (preto) e não tubular (vermelho) [198]. 147
Figura 68. Comparação entre os voltamogramas da HE-Ppi sintetizada com o limite de densidade de carga de 400 $mC.cm^{-2}$ (em preto) e 1600 $mC.cm^{-2}$ (em vermelho). Os voltamogramas foram realizados em solução aquosa de KCl 0,1 mol L^{-1} a 10 mV s^{-1}. 149
Figura 69. Comparação dos voltamogramas da HE-Ppi realizados em KCl 0,1 mol L^{-1} (em preto) e em KCl 0,5 mol L^{-1} em tampão H_3PO_4 (pH = 2) (em vermelho). A HE-Ppi foi sintetizada com uma densidade de carga de 1600 mC cm^{-2}. 150
Figura 70. (A) Amperogramas de síntese para a HE-PANI em pH 2 (em preto) e HE-PANI em pH 1 (em vermelho). (B) Imagem MEV para a HE-PANI sintetizada em pH 2 e (C) imagem MEV para a HE-PANI sintetizada em pH 1. 151

Figura 71. Voltamogama de síntese do copolímero PANI + poli(2-etilanilina). O crescimento de sinal na região entre 0,3 e 0,75 V indica a formação do copolímero. 152
Figura 72. Caracterização morfológica do copolímero de PANI + poli(2-etilanilina) sintetizado sobre a HE-PANI. 152
Figura 73. Perfil voltamétrico do copolímero PANI + poli(2-etilanilina) em solução de aquosa de HCl (pH = 0). O material apesenta grande comportamento supercapacitivo. 153
Figura 74. Voltamogramas da HE-Ppi e do copolímero PANI + poli(2-etilanilina) em solução aquosa de KCl 0,5 mol.L^{-1} tamponada com H_3PO_4 (pH = 2). Os filmes foram sintetizados para que apresentem respostas eletroquímicas comparáveis em temos de carga. O Filme de HE-Ppi foi sintetizada a uma densidade de carga de 1600 mC.cm^{-2}. 154
Figura 75. Gráfico de carga e descarga para um sistema assimétrico de filmes de HE-Ppi e copolímero PANI + poli(2-etilanilina) em solução aquosa de KCl 0,5 mol.L^{-1} tamponada com H_3PO_4 (pH = 2). Foi utilizada uma corrente específica de 3 A g^{-1} considerando a massa HE-Ppi. Em preto, E_{cel}.; em verde, E_p (eletrodo do copolímero); em vermelho, E_n (eletrodo de HE-Ppi); e o gráfico em cinza, o $E_{calculado}$ através da equação 11. Observa-se que o E_{cel} medido experimental é igual ao $E_{calculado}$ através da combinação do E_p e E_n. 155
Figura 76. Em preto, E_{cel}.; em verde, E_p (eletrodo do copolímero); em vermelho, E_n (eletodo de HE-Ppi); e o gráfico em cinza, o $E_{calculado}$ através da equação 11. Observa-se que o E_{cell} medido experimental é igual ao $Ec_{alculado}$ através da combinação do E_p e E_n. 156
Figura 77. Imagens MEV das hidro-esponjas de polianilina. A) Proporção anilina/molde = 5. B) Proporção anilina/molde = 10. C) Proporção anilina/molde = 15. D) Proporção anilina/molde = 20. 160
Figura 78. Estrutura morfológica do molde de alaranjado de metila em pH 2 e 0. 161
Figura 79. Imagens MEV das HE-PANI. A) Proporção anilina/molde = 10. B) Proporção anilina/molde = 15. C) Proporção anilina/molde = 20. Todas estas sínteses foram realizadas com agitação do sistema durante 1 hora. 162
Figura 80. Imagens MEV das HE-PANI. A) Proporção anilina/molde = 10. B) Proporção anilina/molde = 20. Ambas foram realizadas sob agitação de 1 minuto e pH 2. Imagens MEV das HE-PANI. A) Proporção anilina/molde = 10. B) Proporção anilina/molde = 20. Ambas foram realizadas sob agitação de 1 minuto e pH 2. 163
Figura 81. Imagens MEV das hidro-esponjas de polianilina. A) Proporção anilina/molde = 10, em pH = 2, agitação por 1 minuto. B) Proporção anilina/molde = 10, em pH = 2, agitação por 1 hora. C) Proporção anilina/molde = 10, em pH = 0, agitação por 1 minuto. Todas as sínteses foram realizadas utilizando $FeCl_36H_2O$ como agente oxidante (proporção anilina/agente oxidante de 1:1). 164
Figura 82. Detalhe da superfície do filme formado sobre as estruturas microtubulares de PANI quando esta é sintetizada utilizando o $FeCl_3$ como agente oxidante. 165
Figura 83. Caracterização morfológica por imagens MEV para o compósito HE-Ppi + GO 25 mg L^{-1} sintetizado quimicamente. É possível observar que as folhas de GO estão bem dispersas por toda a matriz 3D da HE-Ppi. 168
Figura 84. Caracterização morfológica por imagens MEV para o compósito HE-Ppi + GO 25 mg L^{-1} sintetizado eletroquimicamente. É possível observar as folhas de GO sobre as nanofibras da HE-Ppi. 169

Lista de Tabelas

Tabela 1. Estruturas moleculares dos principais polímeros intrinsecamente condutores [1]. 21
Tabela 2. Medidas de condutividades elétricas das HE-Ppi utilizando o método de quatro pontas [157]. 80
Tabela 3. Resultados de intumescimento comparados com resultados de ΔV [157]. 84
Tabela 4. Comparação entre a capacitância do filme HE-Ppi 400 mC cm^{-2} e outros sistemas de Ppi encontrados na literatura. 120

Lista de abreviações

AFM – Microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopic*)

DBS – Dodecilbezeno sulfônico (*Dodecylbenzenesulphonic*)

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

FTIR-ATR – Espectroscopia por Transformada de Fourier no Infravermelho com Refletância Total Atenuada (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attentuated Total reflectance*)

Glu^- – ânion glutamato

GO – Óxido de grafeno (G*raphene Oxide*)

HE-PANI – Hidro-esponja de polianilina

HE-Ppi – Hidro-esponja de polipirrol

HOMO – Orbital molecular ocupado de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

LUMO – Orbital molecular desocupado de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

LEM – Laboratório de Espectroscopia Molecular

LME – Laboratório de Materiais Eletroativos

MEV – Microscopia de Varredura Eletrônica

NMF – Nmetilfenotiozina

PANI – Polianilina

PANI-Cl – Polianilina dopado com íon cloreto

PANI-Cl-GO - Polianilina dopado com íon cloreto e óxido de grafeno

PANI-ES – Polianilina na forma do sal esmeraldina

PC – Polímero condutor

PEDOT – Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (*Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*)

Ppi – Polipirrol

PSS^- – ânion poliestirenossulfato

Q – Intumescimento

QCM-D – Microbalança de cristal de quartzo com módulo de dissipação (*Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring*)

Solv – Solvente

β-CDS – Beta-ciclodextrina

β-$CDSO_3^-$ - heptassulfonato beta-ciclodextrina

Δm – Variação de massa

ΔV – Variação de volume

Sumário

Lista de Figuras 8
Lista de Tabelas 14
Lista de abreviações 15
1. Introdução 19
1.1 PCs 20
1.1.1 Mecanismo de condução elétrica nos PCs 21
1.1.2 Síntese dos PCs 28
1.1.3 Aplicações dos PCs 29
1.1.4 PCs micro e nanoestruturados 36
1.1.5 Ppi e PANI 40
1.2 Hidro esponjas 46
2. Objetivos 49
2.1 Objetivos gerais 49
2.2 Objetivos específicos 49
3. Parte experimental 51
3.1 HE-Ppi sintetizadas quimicamente 51
3.1.1 Síntese 51
3.1.2 Análises de variação de volume (ΔV) e deformação 52
3.1.3 Análise do grau de intumescimento (Q) 54
3.1.4 Análise eletroquímica e medidas de condutividade 54
3.1.5 Análise morfológica 56
3.1.6 Análise mecânica 56
3.1.7 Medidas da cinética de absorção de água nas HE-Ppis por FTIR-ATR 57
3.2 Filmes finos de PCs estruturados com molde de alaranjado de metila 60
3.2.1 Filmes de HE-Ppi 60
3.2.2 Filmes de HE-PANI 63
4. Resultados e discussões 66
4.1 HE-Ppi sintetizadas quimicamente 66
4.1.1 Síntese 66
4.1.2 Caracterização morfológica 68
4.1.3 Caracterização mecânica 74
4.1.4 Intumescimento e eletrointumescimento 76
4.1.5 Estudo da absorção de água nas HE-Ppis via FTIR-ATR 85

4.2 Hidro-esponjas de PCs sintetizadas eletroquimicamente 97
4.2.1 HE-Ppi 97
4.2.2 HE-PANI 130
4.2.3 Supercapacitor assimétrico de HE-Ppi e HE-PANI 148
5. Conclusões 157
Anexo I: HE-PANI sintetizadas quimicamente 159
Anexo II: Perspectivas 167
Referências bibliográficas 170
Súmula curricular 187

1. Introdução

A ciência dos materiais desde sempre fez parte da história da humanidade de forma revolucionária. Podem-se citar várias revoluções que identificam esta afirmação: idade da pedra, idade dos metais, revolução da microeletrônica, os nanomateriais etc. Observa-se que ao longo do tempo novos materiais foram descobertos e novas tecnologias foram desenvolvidas a partir dos mesmos. Hoje, a ciência dos materiais está voltada para a síntese, modulação, caracterização e manuseio dos materiais para fins tecnológicos.

No cotidiano é possível encontrar diferentes tipos de materiais. Podem-se citar: os materiais orgânicos utilizados nas indústrias farmacêuticas, petroquímicas, cosméticos etc.; os óxidos metálicos, como o óxido de vanádio (V_2O_5) e óxido de titânio (TiO_2), que apresentam propriedades catalíticas para importantes reações do ponto de vista tecnológico; os materiais eletroativos, nos quais se enquadram os polímeros condutores, líquidos iônicos, etc. Esta tese está fundamentada na área de materiais eletroativos com foco em materiais de polímeros condutores estruturados com agentes moldes. Buscou-se sintetizar materiais na forma de gel e na forma de filmes finos com estruturas tridimensionais.

Os polímeros condutores (PCs) se destacam por apresentar alta condutividade elétrica, comparável à condutividade dos semicondutores e até mesmo à dos metais, sendo por isso, muitas vezes chamados de metais sintéticos. Além disso, os PCs apresentam uma série de outras propriedades de grande interesse científico, como estabilidade química, biocompatibilidade, versatilidade química etc. Todas estas características os fazem alvos de vários estudos, não apenas no campo intelectual pela curiosidade de se entender cada vez mais suas propriedades físicas e químicas, mas

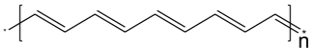
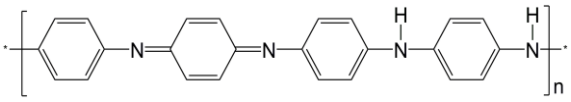
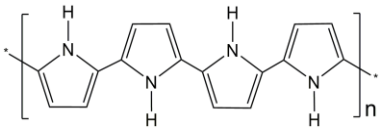
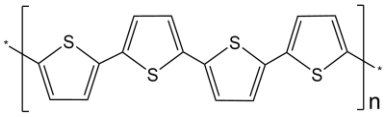
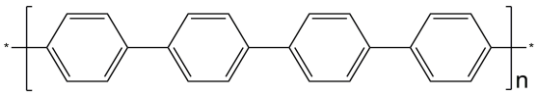
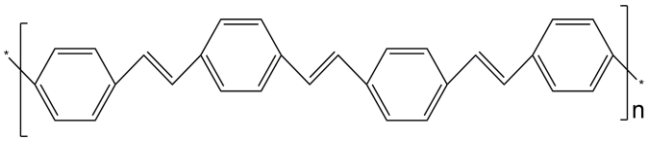
também por suas potencialidades para aplicações tecnológicas, às quais são bastante amplas [1-8]. A seguir será feita uma breve introdução sobre a definição química dos PCs, seu mecanismo de condução (transportadores de cargas), síntese, controle morfológico, aplicações e principais polímeros.

1.1 PCs

Os PCs têm revolucionado a química dos materiais nos últimos anos. Sua descoberta teve início em 1976 no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno (um pó preto), um estudante de Shirakawa acabou por produzir um lustroso filme prateado parecido com uma folha de alumínio. Ao verificar o método, o estudante percebeu que havia adicionado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que o necessário. Foi observado que o filme prateado poderia ter a condutividade consideravelmente aumentada dopando-o com quantidades controladas de halogêneos iodo, cloro e bromo. A descoberta da condutividade no poliacetileno e os estudos posteriores levaram à síntese de novos PCs. Todo este trabalho teve grande reconhecimento científico levando-o ao tema do prêmio Nobel da Química em 2000 [1,9-10].

Mais de 30 anos após sua descoberta, a química dos PCs ainda não está completamente entendida e seu campo de aplicações só aumenta. Porém, basicamente, os PCs são caracterizados por uma rede de elétrons π conjugados ao longo de toda a cadeia polimérica [1,11]. Isto pode ser visto na Tabela 1, onde se encontra a estrutura molecular de alguns polímeros e suas respectivas faixas de condutividades. São os elétrons π conjugados ao longo da cadeia polimérica que permitem a estes polímeros conduzir corrente elétrica, como será discutido adiante.

Tabela 1. Estruturas moleculares dos principais polímeros intrinsecamente condutores [1].

PC	Condutividade / S cm^{-1}
 Poliacetileno	10^3 a 10^6
 Polianilina	10 a 10^3
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Poli(*p*-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

1.1.1 Mecanismo de condução elétrica nos PCs

A base teórica utilizada atualmente para explicar a condutividade nos PCs a nível molecular segue o Teorema de Peierls [12,13]. No entanto, a condutividade elétrica nos PCs foi inicialmente explicada utilizando o "modelo de bandas", em analogia aos semicondutores inorgânicos. A ligação dupla entre dois carbonos na cadeia do PC é formada por quatro orbitais, sendo dois orbitais ligantes, σ e π, e dois orbitais antiligantes, σ^* e π^*. Os elétrons dos orbitais π encontram-se estendidos por toda estrutura polimérica. Em uma cadeia polimérica de tamanho "infinito", as interações

entre os orbitais π de diferentes unidades monoméricas levam à formação de bandas eletrônicas de modo que as interações dos orbitais ligantes π se assemelhem à banda de valência (HOMO, do inglês, *highest occupied molecular orbital*) e as interações dos orbitais antiligantes π^* se assemelhem à banda de condução (LUMO, do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital*) dos semicondutores inorgânicos. A Figura 2 ilustra a configuração do modelo de bandas dos orbitais π e π^* em analogia aos dos semicondutores inorgânicos. De acordo com esta teoria, a diferença de energia E_g (conhecida como *band gap*) entre a banda de valência e a banda condutora define as propriedades condutoras intrínsecas do material, sendo quase todos os polímeros conjugados considerados semicondutores com E_g entre 1,5 e 3,0 eV [13, 14-16].

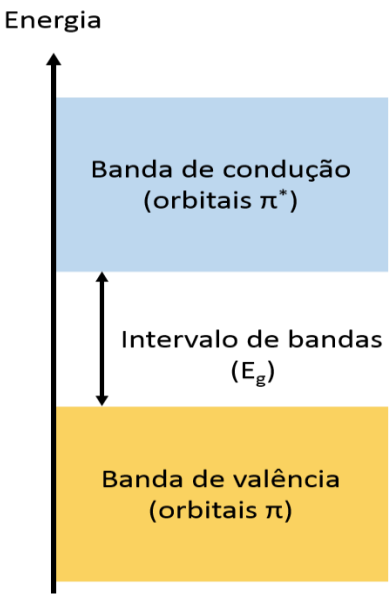


Figura 1. Diagrama de energia para as bandas dos orbitais π conjugados nos PCs em analogia aos semicondutores inorgânicos.

O modelo de bandas aplicado aos semicondutores não era, porém, adequado para explicar a condutividade nos PCs. Por exemplo, o modelo de bandas não explica o fato de que a condutividade em alguns polímeros, como o poliacetileno e o polipirrol (Ppi),

não está associada aos elétrons desemparelhados, e sim, a portadores de cargas de spin zero [16-18]. Outro modelo deveria, então, ser desenvolvido para explicar a condutividade elétrica nos polímeros.

Os elétrons π dos PCs podem ser facilmente removidos ou adicionados ao longo da cadeia polimérica através dos processos de oxidação e redução, respectivamente, de forma reversível. No caso de uma ionização da cadeia polimérica, o resultado é a formação de uma lacuna no topo da banda de valência. Assim, esperava-se que nenhum processo de relaxação geométrica ocorresse na cadeia polimérica, que a carga positiva gerada estivesse distribuída por toda a cadeia polimérica e que a lacuna formada no topo da banda de valência conferisse um caráter metálico ao polímero. Contudo, em sólidos unidimensionais, dos quais os PCs fazem parte, o teorema de Peierls é conveniente ser utilizado. De acordo com este teorema, é termodinamicamente preferível que as cargas geradas na cadeia polimérica estejam localizadas (criando defeitos conformacionais) e ter ao redor destas cargas uma distorção local do retículo (relaxação). O resultado desses defeitos conformacionais é o surgimento de estados eletrônicos localizados no interior do *band-gap* [12-14,16]. Adiante, serão discutidos dois tipos de defeitos conformacionais bem comuns nos PCs: o polaron e o bipolaron.

Nos PCs, o polaron é formado quando o primeiro elétron é removido da cadeia polimérica. Dois orbitais aparecem na região do *band-gap*: um está semipreenchido e o outro vazio. Quando o segundo elétron é removido, podem acontecer duas situações: ou o elétron é removido da cadeia polimérica, gerando a formação de mais um estado polaron; ou o elétron será removido do estado polaron já existente, levando à formação do defeito conformacional bipólaron. A Figura 3 ilustra graficamente os estados eletrônicos poláron e bipólaron [16].

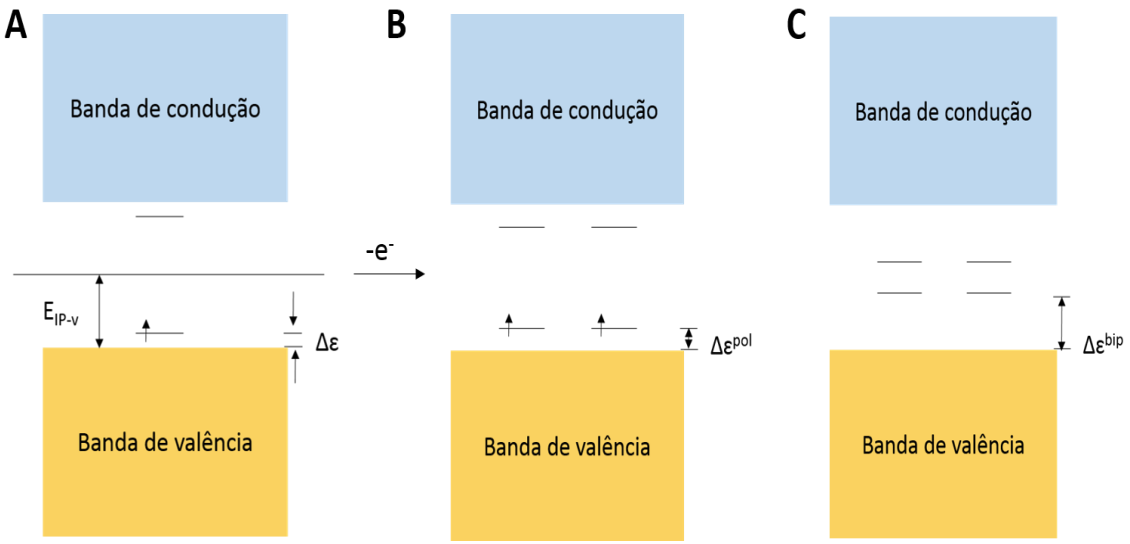


Figura 2. Ilustração das estruturas de bandas para uma cadeia polimérica no caso de um (a) polaron, que sofre ionização para formar (b) dois polarons ou (c) um bipolaron. Observa-se que tanto o polaran quanto o bipolaron são originados por níveis energéticos que são formados no *band gap* de energia.

Quimicamente, o polaron é um íon radical que carrega um elétron desemparelhado de spin ½ e uma carga positiva sem spin. Já o bipolaron é definido como um par de cargas iguais (dicátion com spin = 0, associado a uma forte distorção do retículo) [1, 16]. Considerando a estrutura do Ppi, as estruturas químicas do polaron e do bipolaron são vistas na Figura 3b e 3c, respectivamente.

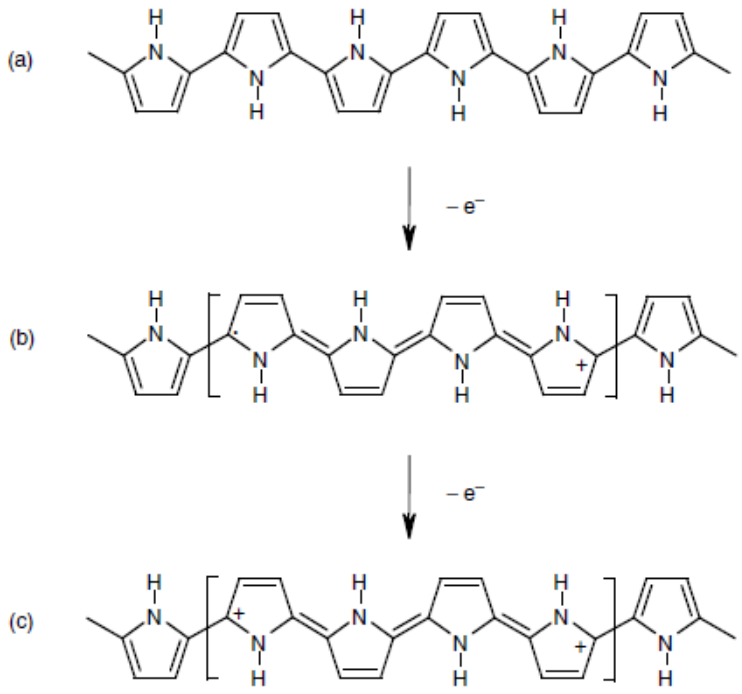


Figura 3. Oxidações do (a) polipirrol e a criação dos estados de (b) polaron e (c) bipolaron [14].

Ao se falar na formação de polaron e bipolaron, deve-se ressaltar que ambos são frutos de um processo conhecido como dopagem, em analogia aos semicondutores inorgânicos, sendo de fundamental importância para a condutividade nos PCs. No entanto, é preciso deixar clara a diferença entre a dopagem nos semicondutores inorgânicos e a dopagem nos PCs. Nos semicondutores inorgânicos os portadores de cargas são elétrons (dopagem tipo *n*) ou buracos (dopagem tipo *p*) adquiridos através do processo de inserção de impurezas diretamente no interior do material [19]. Nos PCs mais comuns, o processo de dopagem ocorre através da oxidação da cadeia polimérica fazendo com que o dopante esteja localizado na vizinhança do polímero, produzindo assim, deformações estruturais e defeitos de cargas localizados que, como já dito antes, são os polarons e bipolarons [16,20]. Assim como nos semicondutores inorgânicos, também é verdade que a dopagem aumenta significativamente a condutividade de um

PC. No entanto, no caso do PC, a dopagem é bem mais versátil e bem mais atraente quimicamente, como é discutido abaixo.

A dopagem nos PCs pode ser do tipo *p* e também do tipo *n*, seguindo a mesma nomenclatura adotada para os semicondutores. A dopagem do tipo *p* é ilustrada pela equação 1, mostrada abaixo.

$$(Pol^0)_s + n(A^-)_{aq} + m(Solv) \leftrightharpoons [(Pol^{n+})_s(A^-)_n(Solv)_m]_{gel} + n(e^-)_{metal} \quad \text{Eq. 1}$$

onde Pol^0 é a cadeia polimérica neutra, A^+ é o contra íon de carga negativa presente na solução eletrolítica, e *Solv* representa moléculas do solvente. Como indicado pela equação (1), a dopagem do tipo *p* nos PCs ocorre através da oxidação da cadeia polimérica onde n elétrons são retirados da mesma. Uma vez que a cadeia vai sendo carregada positivamente, contra íons devem "aderir" na cadeia polimérica para o balanceamento de cargas. No entanto, moléculas de águas que naturalmente estão "aderidas" ao contra íon por solvatação também acabam sendo atraídas para a região interna da matriz polimérica, como mostra a equação 1. Há assim, tanto um balanço eletrostático quanto osmótico na matriz polimérica [7].

A dopagem do tipo *p* apresentada na equação 1 representa o que acontece quando o polímero é oxidado em um sistema eletrolítico no qual ânions de tamanhos relativamente pequenos estão presentes, ou seja, íons que possam entrar e sair da matriz polimérica sem grandes dificuldades. Quando ânions de grandes volumes estão presentes na solução eletrolítica, a dopagem do tipo *p* é melhor representada pela equação 2. Neste caso, o ânion é mantido dentro da matriz do polímero independente de seu estado de oxidação. Assim, o balanceamento de carga ocorre através da saída e entrada de cátions no processo de oxidação e redução do polímero, respectivamente [7].

$$[(Pol^0)(MA^-)_n(C^+)_n(Solv)_m]_{gel} \leftrightharpoons [(Pol^{n+})_s(MA^-)_n]_{gel} + n(C^+)_{aq} + m(Solv) + n(e^-)_{metal} \quad \text{Eq. 2}$$

onde MA^- é um ânion de grande volume. C^+ é um cátion presente em solução aquosa requerido para balancear a carga elétrica do MA^- aprisionado na matriz do polímero.

A dopagem do tipo *n* também pode ocorrer nos PCs e está representada na equação 3. O mecanismo de ação é idêntico ao processo de dopagem do tipo *p*, no entanto, agora a cadeia polimérica sofre um processo de redução e íons de cargas positivas juntamente com água de hidratação são "aderidos" à cadeia polimérica reduzida. Destaca-se que este processo de dopagem só ocorre em alguns polímeros que apresentam relativamente alta afinidade eletrônica, suficiente para permitir uma transição do estado neutro para o estado reduzido, como é o caso do PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), politiofeno etc.

$$(Pol^0)_s + n(C^+)_{aq} + m(Solv) + n(e^-)_{metal} \leftrightharpoons [(Pol^{n-})_s(C^+)_n(Solv)_m]_{gel} \quad \text{Eq. 3}$$

Como pode ser visto a partir das equações 1 e 2, o processo de dopagem nos PCs é reversível, sendo o nível de dopagem dependente da quantidade de dopante utilizada. Isso garante uma ampla faixa de condutividade aos PCs. Outro ponto que é bem interessante neste processo de dopagem nos PCs é que a mudança do contra íon pode levar a significativas alterações no comportamento eletroquímico do polímero uma vez que o mesmo está associado à mobilidade do contra íon no meio [21].

1.1.2 Síntese dos PCs

Em geral, a síntese de um PC ocorre via oxidação do respectivo monômero em solução aquosa. A oxidação pode ser química, utilizando um agente oxidante forte, como o persulfato de amônio, cloreto de ferro etc., ou eletroquimicamente, onde se obtém o PC na forma de filmes na superfície do eletrodo. Ressalta-se, porém, que nem todos os PCs podem ser sintetizados eletroquimicamente. Tanto a síntese química quanto a síntese eletroquímica apresentam vantagens e desvantagens [12,22]. O método de síntese será escolhido em combinação com o "design" final do material e sua respectiva aplicação.

A síntese química é recomendada para obter o PC em grandes quantidades. O polímero é obtido no estado oxidado, dopado de contra íons presentes na solução de síntese e apresentando alta condutividade. Ressalta-se que após a síntese é possível mudar o estado de oxidação do polímero através de ciclagem eletroquímica, ou mesmo utilizando um agente redutor químico, saindo do estado oxidado para o estado neutro de baixa condutividade. A escolha do agente oxidante precisa se adequar ao polímero que está sendo sintetizado. Por exemplo, para a polianilina (PANI), tem-se estudado os agentes oxidantes $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ e H_2O_2 [1, 23-26] em meio ácido. Para o Ppi, tem-se usado Br_2, I_2, $CuCl_2$, $AgNO_3$ e $Cu(ClO_4)_2$ [1, 27-31]. Já os agentes oxidantes $FeCl_3$ e $(NH_4)_2S_2O_8$ são comuns para ambos os polímeros [1, 32-36]. O politiofeno pode ser obtido utilizando o $FeCl_3$ ou $Cu(ClO_4)_2$ [1, 37-38].

A síntese eletroquímica pode ser realizada por voltametria cíclica, potenciometria ou por amperometria, e é indicada para obter PCs na forma de filmes finos [22, 39-44]. A solução de síntese contém o monômero dissolvido em um solvente apropriado além do eletrólito que funcionará como dopante da matriz polimérica a ser formada. Uma corrente eletroquímica passa através da solução levando a oxidação do

monômero na superfície do eletrodo polarizado positivamente. Este processo leva à formação de um cátion radical. Os cátions radicais que vão sendo formados reagem com outros monômeros, ou com outros cátions radicais, dando origem às cadeias poliméricas insolúveis que ficam adsorvidas à superfície do eletrodo.

Apesar da síntese dos PCs ser bastante simples, as condições utilizadas são de extrema importância para as propriedades finais do material. Controle de temperatura, solvente, eletrólitos e concentrações de materiais são parâmetros a serem analisados. Caso a polimerização seja realizada eletroquimicamente, o tipo de eletrodo e carga de polimerização são outros importantes parâmetros. Cada um destes parâmetros desempenha importantes efeitos na morfologia e nas propriedades condutoras e mecânicas do PC. Por exemplo, um solvente não-prótico e não nucleofílico, em geral, resulta em polímeros mecanicamente mais fortes e mais condutores comparados a um solvente prótico, que gera reações laterais na cadeia do polímero limitando seu crescimento [2, 22, 45-50].

1.1.3 Aplicações dos PCs

Os PCs têm sido estudados em diversas aplicações tecnológicas: músculos artificiais [51-54], sistemas inteligentes de liberação controlada [7,55-59], engenharia de tecido [60-64], biosensores [65-67], neurônios artificiais [68-72], supercapacitores [73-78] etc. Toda esta gama de aplicações atribuída aos PCs se deve às suas excelentes propriedades químicas e físicas: boa estabilidade química, excelentes propriedades condutoras, biocompatibilidade e versatilidade de síntese. Neste trabalho, será dada ênfase à aplicação de PCs na área de músculo artificial, liberação controlada de fármacos e supercapacitores.

1.1.3.1 Músculos artificiais

Para aplicação em músculos artificiais, os PCs oferecem um excelente mecanismo que mimetiza o que ocorre na densa matriz intracelular de células vivas. O funcionamento de um músculo natural envolve: um meio aquoso, um estímulo elétrico enviado pelo cérebro através do sistema nervoso, liberação de íons cálcio dentro do sarcômero, reações químicas (hidrólises), alteração conformacional ao longo de cadeias poliméricas naturais (actina e miosina) com alteração de volume no sacômero e intercâmbio de água. Os PCs podem simular este mecanismo de funcionamento dos músculos naturais, pelo menos no que se refere a estímulo elétrico, deformação da cadeia polimérica, solução aquosa, variação de volume, tensão e estresse [7]. Isso acontece durante o processo de oxidação e redução do polímero em um sistema eletrolítico. Quando o PC é oxidado ou reduzido, íons entram e saem da matriz juntamente com as respectivas águas de hidratação, em acordo com a equação química 1. Observa-se que no processo de oxidação, íons juntamente com água entram nas estruturas do polímero. Isso provoca um intumescimento no material, ou seja, uma expansão de volume. Na redução, processo inverso, íons e moléculas de água são removidos da matriz polimérica resultando em uma contração de volume do material. A Figura 4 ilustra hipoteticamente este processo. Ressalta-se que esta descrição é válida se o contra íon for relativamente pequeno, de modo a entrar e a sair da matriz polimérica sem grandes dificuldades uma vez que apresentam um impedimento histérico menor em relação ao um íon de grande volume. Além disso, em geral, os íons de menores volumes apresentam uma maior mobilidade no meio. Caso o contra íon seja um ânion de grande volume, o processo oposto ocorre: expansão de volume durante o processo de redução e contração de volume no processo de oxidação. A expansão e contração do PC dependente de seu estado de oxidação e isso lhe confere a capacidade de funcionar

como músculo artificial. Em termos práticos, os PCs têm sido estudados como músculos artificiais em um sistema de duas camadas de filmes finos separadas por uma fita isolante. Uma das camadas é utilizada como eletrodo de trabalho e a outra camada como contra eletrodo. Assim, enquanto uma camada é oxidada de um lado da fita isolante, a outra camada é reduzida, resultando em uma expansão de volume de um lado da fita e uma contração de volume no outro lado. Esta combinação leva o conjunto a se movimentar de um lado para o outro simulando o movimento de um músculo, como mostra a Figura 5 [7].

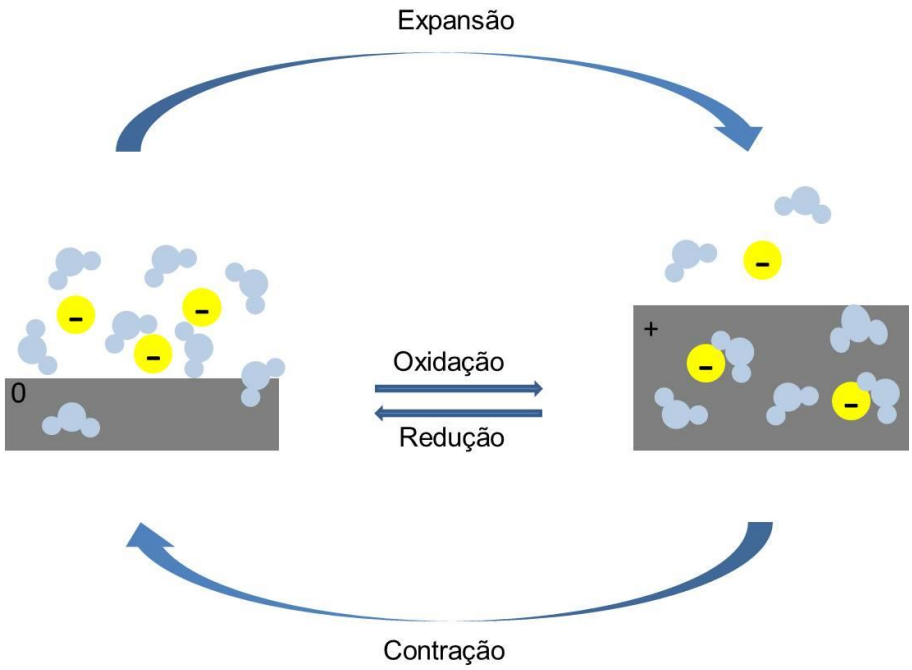


Figura 4. Ilustração do funcionamento de musculo artificial de um PC considerando que o ânion dopante apresente alta mobilidade através da matriz polimérica. Observa-se que assim, há uma expansão de volume do polímero quando ocorre a oxidação e há uma contração quando ocorre a redução.
Adaptado da referência 5.

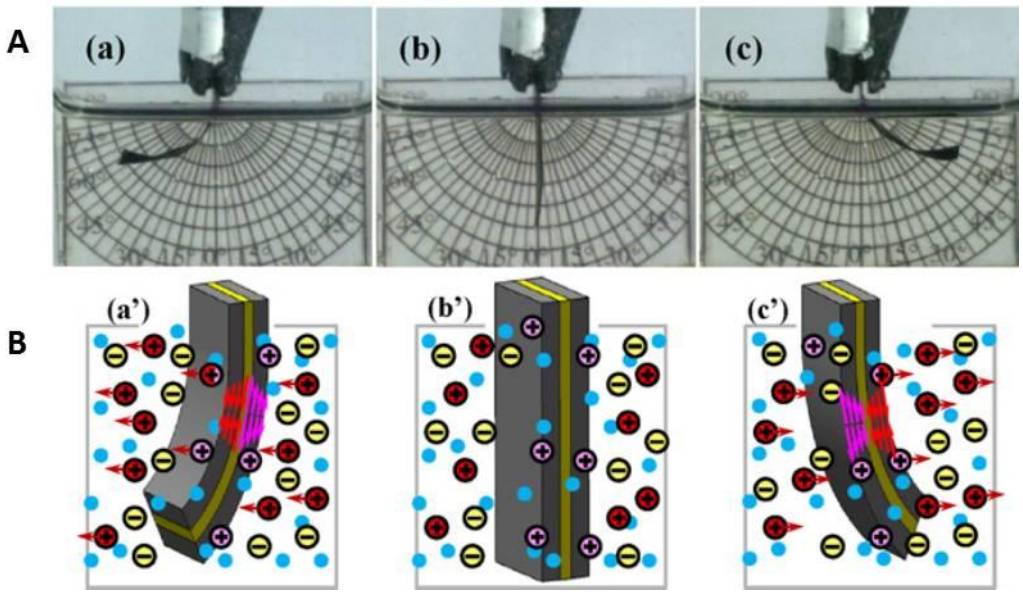


Figura 5. Funcionamento de músculo artificial apresentado por um sistema de duas camadas: Ppi-DBS/fita isolante/Ppi-DBS em solução aquosa 0,1 mol.L^{-1} de $LiClO_4$. (A) (a) sistema é movimentado no sentido horário. Isso acontece durante o processo de oxidação da camada de Ppi-DBS do lado esquerdo (havendo uma contração de volume) e o processo de redução no filme Ppi-DBS no lado direito (havendo uma expansão de volume). (b) Há um equilíbrio eletrodinâmico entre as camadas. (c) Processo inverso ao que acontece no sistema em (a). (B) Ilustração dos fenômenos que ocorrem em (a), (b) e (c).
Adaptado da referência 5.

1.1.3.2 Liberação controlada

A mesma filosofia aplicada no desenvolvimento de músculos artificiais através dos PCs pode ser empregada em sistemas de libração controlada. Através de estímulos elétricos, um PC pode liberar controladamente uma droga de interesse que esteja aprisionada em sua matriz através do processo de expansão da cadeia polimérica.

As reações reversíveis apresentadas nas equações 1, 2, e 3 indicam que os PCs podem armazenar e liberar ânions e cátions de sua matriz polimérica. Estes cátions e ânions podem ser uma droga farmacêutica de interesse de modo que sua liberação da matriz polimérica ocorra controladamente por meio de estímulos elétricos. Uma restrição é que estas espécies não apresentem eletroatividade nos potenciais aplicados

durante o processo de síntese (uma vez que podem ser inseridas dentro da matriz polimérica já durante a síntese) e durante a liberação controlada [5].

A equação 1 se aplicada para sistemas de liberada controlada de espécies aniônicas de pequenos tamanhos. Zinger e Miller reportaram, pela primeira vez, o uso deste esquema para controlar a liberação da droga aniônica glutamato imobilizada na matriz de Ppi [79]. Neste trabalho, o Ppi foi inicialmente sintetizado na superfície de um eletrodo de carbono vítreo em uma solução aquosa contendo perclorato de sódio como eletrólito, resultando na composição Ppi^{+}/ClO^{-}. O ânion glutamato (Glu^{-}) é inserido na matriz do Ppi substituindo o contra íon ClO^{-} eletroquimicamente em uma solução aquosa de glutamato de sódio. Primeiro, reduz-se o Ppi expulsando o ClO^{-}, e, em seguida, oxida-se o Ppi fazendo com ânion glutamato seja o contra íon. Este procedimento resultou no sistema de liberação controlada Ppi^{+}/Glu^{-}. O controle da liberação do Glu^{-} foi realizado eletroquimicamente, sob potencial de redução do Ppi oxidado. Semelhantemente, Konturri e colaboradores criaram sistemas de liberação controlada para os ânions salicilato, naproxeno e *nicoside* [80].

Os sistemas de liberação controlada de espécies catiônicas estão baseados na equação 2. Para este caso, o polímero é dopado durante a síntese com um ânion de baixa mobilidade, geralmente um ânion de grande volume que dificilmente será movido da matriz polimérica. Logo após, são aplicados potenciais de redução neutralizando o polímero e fazendo com que um composto catiônico de interesse, que em geral apresenta uma maior mobilidade no meio de dispersão em relação ao dopante, se mova para o interior da matriz polimérica, e, assim, neutralizar a carga negativa proveniente do ânion dopante. Seguindo este fundamento, o cátion de interesse ficará retido no interior da matriz juntamente com o ânion dopante. Este cátion de interesse pode ser liberado controladamente através do processo de oxidação, como é ilustrado na equação

2. Zhou e colaboradores utilizaram este sistema para liberação controlada da dopamina protonada. O polímero utilizado foi o Ppi e o poliestirenosulfato (PSS^-) foi utilizado como ânion dopante [81].

Pode-se também criar um sistema de liberação controlada para uma espécie neutra utilizando o processo de dopagem dos PCs. Neste caso, compostos neutros podem ser encapsulados na matriz polimérica ligados ao dopante negativo por interações do tipo hóspede-hospedeiro. Este tipo de sistema é representado através da equação 4. Observa-se que a liberação controlada ocorre com o processo de redução do polímero fazendo com que ânion dopante seja liberado juntamente com a espécie de interesse. BIDAN e colaboradores utilizaram este tipo de sistema para liberação controlada da droga *N*-metilfenotiazina (*N*MF). Esta droga foi ligada ao ânion dopante heptassulfonato β-ciclodextrina (β-$CDSO_3^-$) [82].

1.1.3.3 Supercapacitores

Os capacitores são definidos como dispositivos que armazenam energia elétrica. Os capacitores convencionais, que são bastante utilizados nos circuitos eletrônicos em muitos dispositivos do nosso dia a dia (celulares, câmara digital, computadores), são constituídos por duas placas metálicas paralelas separadas e isoladas por um fino filme de plástico. Este tipo de capacitor tem sua origem puramente eletrostática, ocorrendo apenas uma separação de cargas entre as placas metálicas: uma placa é carregada com uma carga negativa e a outra com uma carga positiva. Este tipo de capacitor é bem eficiente na sua função de armazenar energia elétrica e fornecê-la de forma rápida quando necessário. Destaca-se ainda, que estes capacitores apresentam durabilidade quase infinita, não perdendo eficiência ao longo do tempo. Outra classe de capacitores são os pseudocapacitores, também chamados de supercapacitores. Este tipo de capacitor

tem um funcionamento diferente dos capacitores de placas paralelas. Os supercapacitores têm seu funcionamento baseado em um processo redox e, portanto, o armazenamento de energia se dá por uma rápida e reversível reação eletroquímica em um eletrodo constituído por um material eletroativo. A grande vantagem dos supercapacitores em relação aos capacitores de placas paralelas é o fato de apresentarem uma maior capacidade de armazenamento de energia. Por outro lado, apresentam um tempo de vida útil limitado uma vez que dependem de um processo redox, um processo que não é 100% reversível. Assim, o material vai se desgastando a cada de ciclo de carga e descarga de energia [83-84].

Os PCs têm apresentado excelentes características para aplicação na área de supercapacitores. Uma das principais características se deve ao fato de apresentarem excelente condutividade iônica fazendo com que tenham alta velocidade de carga/descarga, o que é fundamental no funcionamento de um capacitor [85-87]. Além disso, destacam-se ainda o baixo custo de produção e a alta densidade energética. Esta alta densidade energética vem do fato de que toda a massa do polímero está envolvida diretamente no processo de carga/descarga. A versatilidade de síntese e controle morfológico aumentam ainda mais o interesse dos pesquisadores pela aplicação dos PCs em sistemas supercapacitivos [2, 88].

A capacitância específica dos PCs está na ordem de 200 $F.g^{-1}$. Este valor é bastante significativo para aplicação em supercapacitores. No entanto, as propriedades dos PCs podem ser melhoradas significativamente no sentido de aumentar suas potencialidades capacitivas. A nanoestruturação, por exemplo, pode aumentar consideravelmente a capacitância específica do material. Além disso, pode-se melhorar a estabilidade dos PCs no processo carga/descarga combinando-os com materiais a base de carbono, como grafeno, óxido de grafeno, nanotubos de carbono etc. Estes

compósitos são caracterizados por apresentar um efeito sinérgico entre a alta capacitância do PC com a excelente condutividade e estabilidade eletroquímica dos materiais a base de carbono. Lindfors e Latonen, por exemplo, mostraram uma melhora significativa no comportamento de carga/descarga de um filme nanoestruturado de PANI-Cl quando o mesmo é combinado com o óxido de grafeno para formar o compósito PANI-Cl-GO (GO vem do inglês, *Graphene Oxide*) [73]. A eletroatividade e a capacitância redox do material foram aumentadas em torno de 30% e 15%, respectivamente, quando o GO foi reduzido eletroquimicamente para formar o PANI-Cl-rGO. Este resultado é explicado uma vez que o rGO facilita o processo de carga/descarga no PC. O compósito PANI-Cl-GO apresentou a melhor estabilidade cíclica, mostrando que mesmo após 10000 ciclos de carga/descarga, não houve diminuição na carga anôdica calculada, pelo contrário, houve até um aumento em torno de 19% em comparação com a carga anódica inicial. Este aumento deve está associado a um rearranjo gradual das cadeias poliméricas da PANI nos primeiros 600 ciclos de carga/descarga [73].

1.1.4 PCs micro e nanoestruturados

As propriedades físicas e químicas intrínsecas dos materiais são os principais aspectos para suas respectivas aplicações tecnológicas. No entanto, atualmente, tem-se evoluído bastante no sentido de que as propriedades dos materiais podem ser melhoradas e até novas propriedades podem ser obtidas a partir do processo de micro e nanoestruturação. Com os PCs, isso tem sido muito estudado com grande sucesso. Vários trabalhos na literatura têm apontado para a importância da micro e nanoestruturações nas propriedades finais dos PCs. Martin, por exemplo, descreveu o aumento da condutividade eletroquímica do Ppi quando nanoestruturado na forma de

nanofibras [89]. Martin mostrou ainda que quanto menor o diâmetro das nanofibras, maior era a condutividade do Ppi. Já Wan e colaboradores discutiram sobre nanofibras de PCs para aplicação em biosensores [90]. Foi pontuado que os PCs nanoestruturados oferecem grande área superficial e, portanto, uma maior sensibilidade analítica, além de um menor tempo de resposta em relação aos PCs não estruturados, uma vez que uma nanoestrutura porosa apresenta uma maior eficiência no processo de difusão. Para aplicação na área de armazenamento de energia, Shi e colaboradores destacam a alta condutividade, larga área superficial, curtos caminhos para transportes de íons e alta atividade eletroquímica das nanoestruturas dos PCs [91].

Micro e nanoestruturas de PCs podem ser obtidas através de diferentes métodos. A escolha do método vai depender de vários critérios, como a aplicação, a estrutura morfológica de interesse, viabilidade de síntese, entre outros. Historicamente, os primeiros métodos para obter nanoestruturas de PCs foram baseados no uso de agentes moldes. Estes agentes se encontram no meio de síntese do PC servindo de guia para o processo de polimerização. Eles são classificados em dois tipos: agente molde rígido (alumina, silício poroso, policarbonatos etc.) e agente molde macio (micelas de surfactantes, cristais líquidos etc) [44, 48, 92-98].

O método no qual se aplica o molde rígido é caracterizado pelo uso de uma membrana porosa como agente molde. A polimerização ocorrerá dentro dos poros da membrana fazendo com que a morfologia e micro/nanoestruturação do polímero formado sejam obtidas de forma controlada. Nanoestruturas puras do polímero são obtidas após a remoção do molde. O tamanho e forma das nanoestruturas finais do PC são controlados pelo tamanho dos poros da membrana molde. Este método é muito aplicado para obter PCs na forma de nanotubos, como ilustra o esquema na Figura 6. Martin e outros autores exploraram muito bem o uso de moldes rígidos para sintetizar

nanotubos e nanofios de PCs [89, 99-104]. Entre as vantagens do molde rígido, destaca-se a simplicidade para controlar a morfologia do material sintetizado, a versatilidade para ser aplicado na síntese de diferentes materiais, a possibilidade de aplicação tanto na síntese química quanto na síntese eletroquímica e a facilidade com que o molde pode ser removido do sistema. Como desvantagens, cita-se a possibilidade de destruir as nanoestruturas formadas durante a remoção do molde e o fato de que o tamanho e a morfologia dos moldes rígidos ainda são limitados [48, 93]. Levando-se em consideração as vantagens e desvantagens do molde rígido, ele é muito utilizado por se tratar de um método robusto que funciona bem.

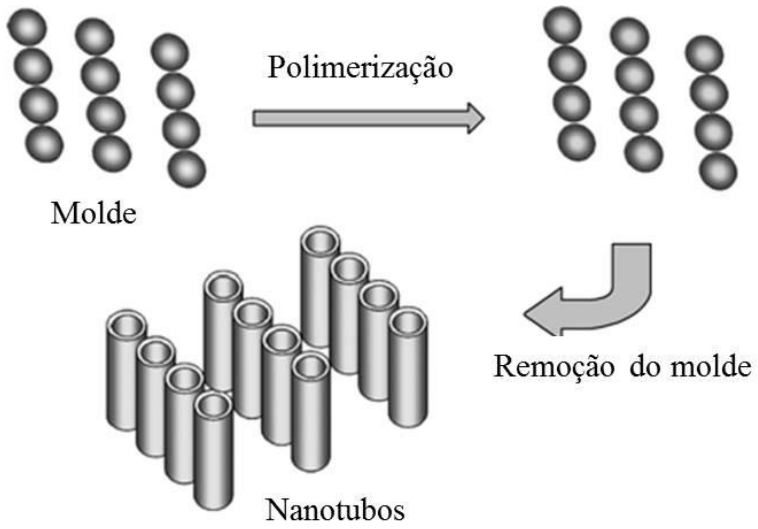


Figura 6. Esquema ilustrativo do funcionamento de um molde rígido na síntese de estruturas nanométricas.
Adaptada da referência 48.

No método do molde macio, supermoléculas auto-organizadas via ligações de hidrogênio, interações π-π, forças de Van der Walls e interações eletrostáticas são utilizadas como sistema guia para micro/nanoestruturação [48]. O uso do molde macio é considerado um sistema mais simples comparado ao sistema de molde rígido, uma vez

que evita o uso de uma membrana porosa além do processo de tratamento para removê-la. Por outro lado, o uso do molde macio é um método considerado pobre para o controle morfológico dos materiais uma vez que sua forma e dimensões podem variar durante o processo de nanoestruturação [93]. As micelas formadas por surfactantes são os agentes molde macios mais aplicados [105-110]. Utilizando esta estrutura, pode-se obter PCs na forma de esferas utilizando microemulsões como mostra o esquema da Figura 7. Neste procedimento, micelas estão dispersas em um sistema aquoso. Estas micelas estabilizam o monômero quando o mesmo é adicionado no meio. A polimerização ocorrerá dentro da micela dando origem a micro/nanopartículas do polímero. O tamanho da partícula do PC pode ser controlado de acordo com as estruturas e concentrações do surfactante e do monômero. Jang e colaboradores sintetizaram nanopartículas de Ppi no tamanho de 5 nm utilizando uma microemulssão do surfactante catiônico brometo de alquil-trimetil amônio. Para esta síntese, foi encontrado que o surfactante mais adequado para formação da microelmulsão deveria apresentar o comprimento do grupo alquila entre 6 e 16 carbonos [111]. Nanotubos de PC também podem ser obtidos através da microemulsão reversa. Jang e colaboradores sintetizaram quimicamente nanotubos de Ppi utilizando uma microemulsão reversa do surfactante bis (2-etilhexil) sulfosuccinato em um solvente apolar. Este surfactante em meio apolar forma micelas cilíndricas quando solução aquosa de $FeCl_3$ é adicionada ao sistema. Esta auto-organização ocorre devido à interação entre o surfactante e o $FeCl_3$ aquoso. Quando o monômero pirrol é adicionado ao meio, o $FeCl_3$ direciona a polimerização ao redor da micela cilíndrica. No final, o surfactante é removido resultando em Ppi na forma de nanotubos [112].

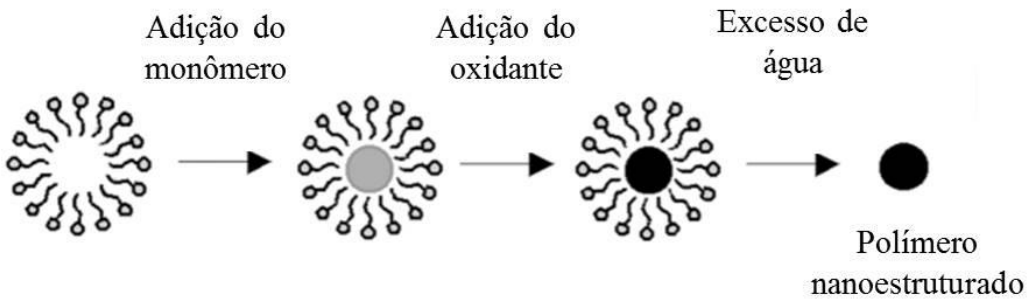


Figura 7. Esquema ilustrando o processo de nanoestruturação de um polímero utilizando o auxílio de um molde macio (micelas de surfactante, no caso) durante a síntese.
Adaptado da referência 91.

Apesar de agentes moldes serem bastante utilizados para controlar a morfologia dos PCs, ressalta-se que outros métodos também estão sendo aplicados. Entre estes métodos, citam-se: "*electro-spinnig*" [113], polimerização de interface [114-115] e técnicas microscópicas, como a microscopia eletroquímica de varredura [116-117]. Porém, como estes métodos não fazem parte do escopo deste trabalho, não serão discutidos aqui.

1.1.5 Ppi e PANI

Apesar de já ser conhecida uma grande quantidade de diferentes PCs, dois deles têm sido bastante investigados pela comunidade científica como materiais de grande potencial tecnológico: o Ppi e a PANI. Todo o desenvolvimento deste trabalho está baseado em materiais formados por estes dois PCs.

O Ppi se destaca entre os PCs pela excelente condutividade, excelentes propriedades de oxi-redução e por apresentar alta estabilidade química em condições ambientes [2]. É considerado como um polímero chave para muitas aplicações

tecnológicas. Isso é claramente visto através dos inúmeros trabalhos encontrados na literatura explorando o Ppi para sistemas inteligentes de liberação controlada [118], músculo artificial [119], supercacitores [120], engenharia de tecido [121], neurônios artificiais [122], sensores [123] etc.

A estrutura molecular do Ppi é heteroaromática com o característico conjunto de elétrons π conjugados por toda a cadeia polimérica (rever Figura 3). Esta estrutura garante ao Ppi estabilidade química e excelentes propriedades eletroquímicas. Porém, sua estrutura neutra não apresenta condutividade apreciável. A condutividade é aumentada significativamente, saindo do estado isolante quando o Ppi está neutro, até adquirir comportamento metálico através do processo de dopagem. Ressalta-se que a dopagem no Ppi pode ser via química ou eletroquímica sem grandes dificuldades [2].

A estrutura neutra do Ppi é apresentada na Figura 3a. Quimicamente, tem-se uma cadeia polimérica cuja unidade monomérica é constituída por um anel aromático de 4 carbonos e um nitrogênio. A *band gap* de energia entre a banda de condução e a banda de valência para esta estrutura química do Ppi tem sido reportando no valor de 3,16 eV, o que caracteriza o Ppi neutro como um composto isolante a temperatura ambiente. A cadeia de Ppi, no entanto, já vai sofrendo dopagem simultaneamente durante a síntese. Contra-íons presentes no meio de polimerização são incorporados à cadeia do Ppi em crescimento para neutralizá-la eletricamente, uma vez que o polímero vai sendo obtido na forma oxidada. A dopagem no Ppi ocorre a partir da remoção de cargas negativas de sua cadeia polimérica. Com a remoção de uma carga negativa no segmento neutro da cadeia do Ppi, uma deformação local na estrutura quinoide é formada (ver Figura 3b), o que é energeticamente favorável. Em combinação com a estrutura quinoide, a carga positiva e o elétron desemparelhado levam à formação de um polaron, o que induz novos estados energéticos na banda de valência, como discutidos na seção 1.1.1. A

contínua oxidação do Ppi leva a formação do bipolaron, que foi apresentada na Figura 3c. Como visto na figura, o bipolaron se estende sobre quatro anéis de pirrol. Bandas de bipolarons são formadas na medida em que se aumentam o estado de oxidação do Ppi. O estado de dopagem que o Ppi se encontra, tipicamente, entre 20 e 40 mol%. Neste estado de dopagem, os bipolarons são as estruturas predominantes no Ppi com a presença de poucos polarons. Portanto, são os bipolarons os portadores de cargas no Ppi. Sua condutividade vai depender, então, do número de bipolarons formados em sua estrutura e também da mobilidade de cargas. Um maior número de bipolarons formados representa uma condutividade maior do Ppi [2, 124-125].

A síntese do Ppi pode ser facilmente realizada tanto quimicamente quanto eletroquimicamente devido à fácil oxidação do seu monômero precursor, o pirrol, além de o mesmo ser facilmente solúvel em água. Uma grande vantagem, é que a síntese pode ser realizada em condições neutras ou em condições ácidas [45]. Na síntese química, um dos agentes oxidantes mais utilizados é o cloreto de ferro (III), $FeCl_3$. Este agente oxidante é escolhido por apresentar potencial redox (0,771 V) o suficiente para oxidar o pirrol sem promover a superoxidação da cadeia polimérica do Ppi, o que reduziria drasticamente a condutividade elétrica do polímero. Agentes oxidantes mais fortes, como o persulfato de amônio (potencial redox de 2,01 V) e peróxido de hidrogênio (potencial redox de 1,776 V), produzem Ppi com condutividade mais baixa [126]. Na polimerização eletroquímica, também se deve evitar a superoxidação da cadeia do Ppi. Potenciais de oxidação acima de 0,8 V vs. Ag/AgCl pode comprometer a condutividade do Ppi.

A síntese convencional do Ppi gera uma morfologia granular característica conhecida como estrutura couve-flor [2, 127]. No entanto, a estrutura morfológica do Ppi pode ser modulada para qualquer estrutura desejada seguindo os métodos de micro e

nanoestruração de PCs citados na seção anterior. A síntese química geralmente forma o Ppi na forma de pó, enquanto a síntese eletroquímica forma o Ppi na forma de filme fino.

Assim como o Ppi, a PANI tem recebido grande atenção da comunidade científica, especialmente por sua alta estabilidade química, baixo custo do monômero, processo de dopagem simples, excelente reatividade, diferentes estados de oxidação com excelentes propriedades eletroquímicas e ópticas e grande versatilidade química [2, 128-131]. Diferentemente de outros polímeros, a PANI e seus derivados podem ser dopados através de reações ácidos-bases, processo conhecido como dopagem protônica [1, 130]. Neste tipo de dopagem, não há alteração no número de elétrons na cadeia polimérica.

A PANI pode ser encontrada basicamente em três estruturas moleculares base dependendo de seu estado de oxidação. Em sua forma totalmente reduzida, a PANI é formada por anéis aromáticos benzenóides. Esta estrutura da PANI é conhecida como leucoesmeraldina. Já em sua forma totalmente oxidada, conhecida como base de pernigranilina, a PANI é constituída por segmentos formados por um anel benzenoide e um quinoide. A terceira estrutura da PANI é uma combinação de segmentos oxidados e reduzidos conhecida como base de esmeraldina. Estas estruturas são apresentadas na Figura 8, onde se observa que as mesmas podem ser convertidas entre si através de reações redox.

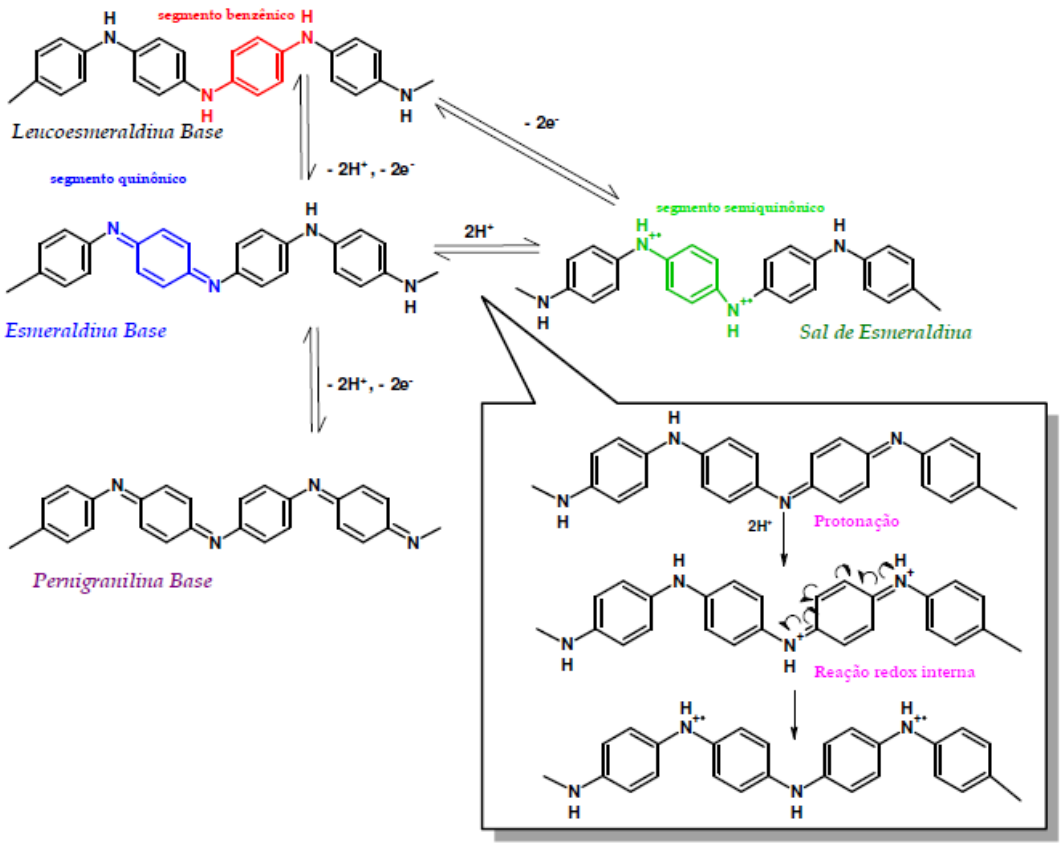


Figura 8. Representação esquemática da interconversão das diferentes formas de polianilina e do mecanismo da dopagem protônica [132].

Entre as três estruturas base da PANI, a base de esmeraldina é a que desperta maior interesse científico. Ela não é inerentemente condutora. No entanto, se devidamente dopada, ela se transforma no sal de esmeraldina, que é a forma mais condutora da PANI, como é representado no esquema da Figura 8. Esta dopagem é feita quimicamente tratando a base esmeraldina com uma solução de um ácido forte. Este tipo de dopagem leva à formação de um sal no grupo imina (-N=), diferenciando da dopagem em outros PCs que leva à formação de um íon carbônio [23]. É visto ainda na Figura 8, que a dopagem ácida da base esmeraldina leva inicialmente à formação de bipolarons. Em seguida, um processo redox interno ocorre levando a formação de polarons, que estão eletrostaticamente separados levando à formação de uma rede

polarônica de condução. Assim, observa-se que os transportadores de cargas na PANI na forma de sal esmeraldina são os polarons [133]. Ressalta-se que a condutividade final vai depender do grau de dopagem do material.

A síntese da PANI pode ser realizada quimicamente ou eletroquimicamente através da oxidação de sua unidade monomérica anilina em meio aquoso e/ou em vários solventes orgânicos [25, 132, 134-137]. A metodologia e as condições a serem empregadas dependerão da aplicação final do material. A rota sintética mais utilizada é a oxidação da anilina com persulfato de amônio em solução aquosa ácida de HCl [132, 138]. Nestas condições, obtém-se a PANI na forma do sal esmeraldina, que é, como citado no parágrafo anterior, a sua forma mais condutora.

A estrutura morfológica da PANI é bastante sensível às condições de síntese, dopagem e processamento. Em termos gerais, a síntese química convencional da PANI na forma de pó apresenta estrutura granular irregular tanto na forma dopada quanto na forma não dopada [23, 129, 139-141]. No entanto, o tamanho do grão é maior no polímero dopado. Já a síntese eletroquímica pode-se obter tanto PANI na forma granular como na forma fibrilar, dependendo das condições do meio de síntese e dos parâmetros eletrodinâmicos. Kitani e colaboradores observaram, por exemplo, uma morfologia fibrilar quando a eletro-síntese, a potencial constante (0,65 *vs.* ECS (eletrodo de calomelano saturado)), foi realizada nos meios contendo ácidos perclóricos ou tetrafluorobórico, e granular nos meios contendo ácidos clorídrico, sulfúrico e nítrico [23, 141]. O tamanho das estruturas formadas depende da velocidade em que a polimerização é realizada, de modo que baixas velocidades favorecem à estruturas morfológicas maiores. Por fim, utilizando diferentes métodos, como sistema molde, a morfologia do material final pode ser modulada facilmente.

1.2 Hidro-esponjas

As hidro esponjas são materiais na forma de gel que apresentam uma estrutura tridimensional porosa com alta capacidade de absorção de água. Materiais que se comportam como esponjas são bastante interessantes para aplicações tecnológicas, principalmente em sistemas de liberação controlada. É o caso dos hidrogéis que apresenta uma estrutura 3D porosa que se expande (intumesce) fortemente em meio aquoso. Assim, uma substância de interesse, um fármaco, por exemplo, pode ser incorporada na matriz do hidrogel e ser liberada de acordo com a cinética de intumescimento do mesmo em meio aquoso. Alguns trabalhos na literatura têm demonstrado esta aplicabilidade dos hidrogéis em sistemas de liberação controlada [142-146].

Uma evolução importante no que refere à aplicação de materiais hidro-esponjosos em sistemas inteligentes de liberação controlada foi com as redes semi-interpenetrantes de PCs e hidrogéis. Estes materiais têm a capacidade de unir as propriedades de intumescimento dos hidrogéis com a capacidade de funcionar como músculo artificial dos PCs. Assim, se tornaram bastante interessantes no que se refere à confecção de sistemas inteligentes de liberação controlada, uma vez que possuem alto grau de hidratação, difusividade de pequenas e grandes moléculas, alto grau de intumescimento e elasticidade devido à presença do hidrogel, e ao mesmo tempo poderá funcionar como um sistema LIGA/DESLIGA eletroquímico devido à presença do PC [147-150]. O Laboratório de Materiais Eletroativos (LME) tem contribuído significativamente neste campo. LIRA e colaboradores estudaram a formação de um hidrogel condutor polimerizando eletroquimicamente a PANI no interior dos poros da matriz de poliacrilamida (hidrogel) para liberação controlada do antibiótico tetraciclina. Os estudos comprovaram o comportamento dual de intumescimento e músculo artificial

[6]. Em outro trabalho, Barthus e colaboradores mostraram a polimerização eletroquímica de pirrol na matriz do mesmo hidrogel poliacrilamida. Este compósito também mostrou potencialidade para sistema eletroquímico de liberação controlada. Foram realizados testes de liberação controlada utilizando a Safranina como substância modelo [151]. Cita-se ainda, o trabalho realizado por Takahashi e colaboradores, onde foi realizada a síntese do Ppi dentro da matriz do hidrogel poli(ácido acrílico) [152]. É interessante destacar que este material se apresentou como um sistema inteligente de liberação controlada que além de sofrer intumescimento e responder ao estímulo eletroquímico, também é sensível ao pH e força iônica do meio. Assim, a liberação controlada de uma espécie de interesse pode ocorrer não apenas por estímulo eletroquímico, mas também por variação de pH e/ou força iônica do meio. Foi visto que as curvas de liberação controlada da substância modelo Safranina utilizando a rede semi-interpenetrante de Ppi e poli (ácido acrílico) apresentaram diferentes perfis frente aos diferentes estímulos de potencial eletroquímico, força iônica e pH.

As redes semi-interprenetantes apresentaram vantagens significativas nos estudos de materiais hidro-esponjosos. No entanto, uma recente síntese mostra que sempre há a possibilidade de inovar e avançar no campo dos materiais. Esta síntese trata de um hidrogel de PC obtido em uma única etapa de síntese. Este material apresenta todas as propriedades intrínsecas dos PCs, uma vez que é um PC puro, e apresenta ao mesmo tempo a incrível propriedade de intumescer em meio aquoso como um hidrogel convencional. A síntese deste material se fundamenta na obtenção de nanotubos de Ppi utilizando agregados de alaranjado de metila como sistema molde [153].

Materiais esponjosos também despertam o interesse científico para aplicações em supercapacitores. A estrutura 3D porosa aponta para uma grande área superficial, maior eficiência no processo de difusão e baixa densidade. Estas características são

promissores na tecnologia dos materiais capacitivos uma vez que a capacitância específica do material (F g^{-1}) é melhorada significativamente. Wu e colaboradores mostraram a síntese e caracterização das propriedades supercapacitivas de um hidrogel baseado na carbonização hidrotérmica de pedaços de melancia. A este material foi incorporado nanopartículas de óxido de ferro III (Fe_3O_4) formando o compósito Fe_3O_4/C. Este sistema favoreceu ao transporte sustentável e estável de íons do eletrólito e elétrons da superfície do eletrodo, levando a um excelente desempenho eletroquímico. O Fe_3O_4/C apresentou um capacitância específica de 333,1 F.g^{-1} a uma densidade de corrente de 1A .g^{-1} dentro de uma faixa de potencial de -1 a 0 V em uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 6 mol.L^{-1} [154]. Em outro trabalho, Xu e colaboradores mostraram o desenvolvimento de um supercapacitor flexível de estado sólido baseado em um hidrogel de grafeno na forma de filme. Este hidrogel apresentou a incrível capacitância específica, normalizada pela área, de 372 mF/cm^2 para um filme de espessura de 4 µm. Destacam-se ainda a excelente estabilidade eletroquímica e flexibilidade mecânica do material [155].

Neste trabalho serão exploradas as sínteses de hidro-esponjas de PCs na forma volumétrica e na forma de filmes finos visando suas aplicações tecnológicas na área de sistemas de liberação controlada e supercapacitores.

2. Objetivos

2.1 Objetivos gerais

Sintetizar, caracterizar e explorar as propriedades tecnológicas de hidro-esponjas de PCs. Como um material 3D que se comporta como um hidrogel e ao mesmo tempo é intrinsicamente condutor, busca-se estudar a capacidade destes materiais para aplicação em diferentes dispositivos eletroquímicos. Associando a grande área superficial ao fato de os PCs apresentarem propriedades supercapacitivas, busca-se ainda explorar as hidro-esponjas de PCs na confecção de supercapacitores.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar quimicamente hidro-esponjas de Ppi e PANI (HE-Ppi e HE-PANI) utilizando o alaranjado de metila em meio ácido como sistema molde;

- Realizar a caracterização morfológica das hidro-esponjas sintetizadas utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV);

- Realizar a caracterização eletroquímica e condutora das hidro-esponjas utilizando voltametria cíclica e o método de quatro pontas;

- Estudar as propriedades de eletrointumescimento das hidro-esponjas sintetizadas por medida macroscópica de variação de volume;

- Estudar o funcionamento do eletrointumescimento das hidro-esponjas a nível molecular utilizando a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada em Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR do inglês: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attentuated Total reflectance*);

- Realizar a síntese das HE-Ppi e HE-PANI eletroquimicamente na superfície de um eletrodo metálico.

- Realizar a caracterização morfológica das hidro-esponjas na forma de filmes utilizando a técnica MEV e microscopia de força atômica (AFM, do inglês: *atomic force microscopy*).

- Estudar as propriedades mecânicas dos filmes de hidro-esponjas utilizando a técnica QCM-D (do inglês: *quartz crystal microbalance with dissipation monitoring*).

- Explorar as propriedades capacitivas dos filmes de hidro-esponjas.

3. Parte experimental

3.1 HE-Ppi sintetizadas quimicamente

3.1.1 Síntese

O monômero pirrol (Sigma-Aldrich) foi destilado antes de ser utilizado. Alaranjado de metila, HCl, cloreto de ferro III hexahidratado ($FeCl_3.H_2O$), e cloreto de potássio (KCl) foram comprados da Synth. Persulfato de amônio e β-ciclodextrina (β-CDS) foram comprados da Sigma-Aldrich. Exceto o monômero pirrol, todos os materiais foram utilizados com as mesmas condições em que foram recebidos.

Três diferentes HE-Ppis numeradas de I a III foram sintetizadas. Para o material I, foram dissolvidos 0,2703 g (1 mmol) de cloreto de ferro III hexahidratado ($FeCl_3.6H_2O$) em 20 mL de uma solução aquosa de alaranjado de metila 5 $mmol.L^{-1}$. Um precipitado floculento é formado imediatamente. Então, adicionaram-se 70 µL (1 mmol) de monômero pirrol e a mistura foi agitada durante 1 minuto e deixada em repouso durante 24 h. Para o material II, o processo de síntese foi o mesmo utilizado para o material I exceto pelo fato de que 0,194 g de β-CDS foram adicionados antes da adição de pirrol. A HE-Ppi III foi sintetizada ajustando para 2 o pH de 20 mL de solução aquosa de alaranjado de metila 5 $mmol.L^{-1}$ utilizando HCl 0,1 $mol.L^{-1}$. Um precipitado floculento é formado imediatamente. Então, 70 µL de pirrol e 0,228 g de persulfato de amônio foram adicionados em série. A mistura foi agitada por um minuto e deixada em repouso por 24 horas. Uma síntese controle, sem a presença do alaranjado de metila, foi realizada apenas adicionando 252 µL de pirrol em 20 ml de uma solução aquosa de pirrol 0,18 $mmol.L^{-1}$. Ao término de cada síntese, o produto final passou por um processo de diálise em água deionizada durante uma semana para remoção de

impurezas, sendo a água de diálise trocada diariamente (ver Figura 9). Após este processo, as amostras estavam prontas para as respectivas caracterizações.

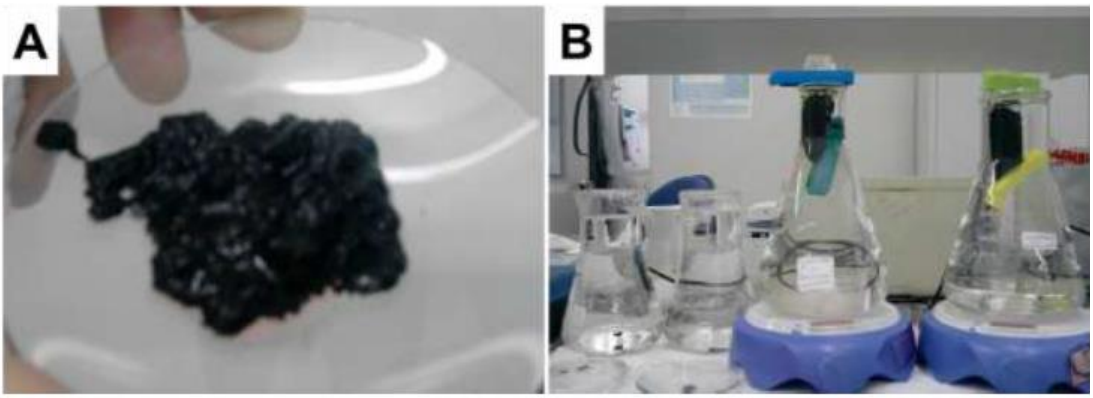


Figura 9. A) HE-Ppi recém-sintetizada. B) HE-Ppis no processo de diálise.

3.1.2 Análises de variação de volume (ΔV) e deformação

Após a lavagem em diálise, as HE-Ppis foram previamente filtradas por sucção a vácuo de 0,01 Mpa durante 5 s para remover o excesso de água. Então, aproximadamente 30 mg da amostra foram compactados na forma cilíndrica com auxílio de uma seringa de 1 mL como mostra a Figura 8a. Um papel com alta capacidade de absorção de água foi utilizado para remover o máximo de umidade possível. Após este processo de compactação, a amostra foi deixada em repouso nas condições ambiente durante 1 hora, para em seguida ser realizada a análise de intumescimento. As análises foram realizadas em água deionizada, em solução aquosa de KCl 0,1 mol.L^{-1} e a potencial controlado de 0,8 V utilizando a solução aquosa de KCl 0,1 mol.L^{-1} como eletrólito suporte. A amostra era então mergulhada no meio de análise e uma câmara (NIKON AF MICRO 6 mm) capturava as imagens da amostra de

forma automática em função do tempo. A câmara estava interfaceada ao computador e controlada através do software *PIXELINK CAPTURE OEM*. O intumescimento foi medido em função da variação de volume da amostra com o passar do tempo, assim como ilustra a Figura 10b. A equação 4 foi utilizada para contabilizar as variações de volume. As imagens foram processadas utilizando o software *ImageJ*, através do qual foram medidos o raio r e a altura h da forma cilíndrica da HE-Ppi. Ressalta-se que o software *ImageJ* é capaz de calcular dimensões em uma imagem digital calibrando-o através de um comprimento conhecido.

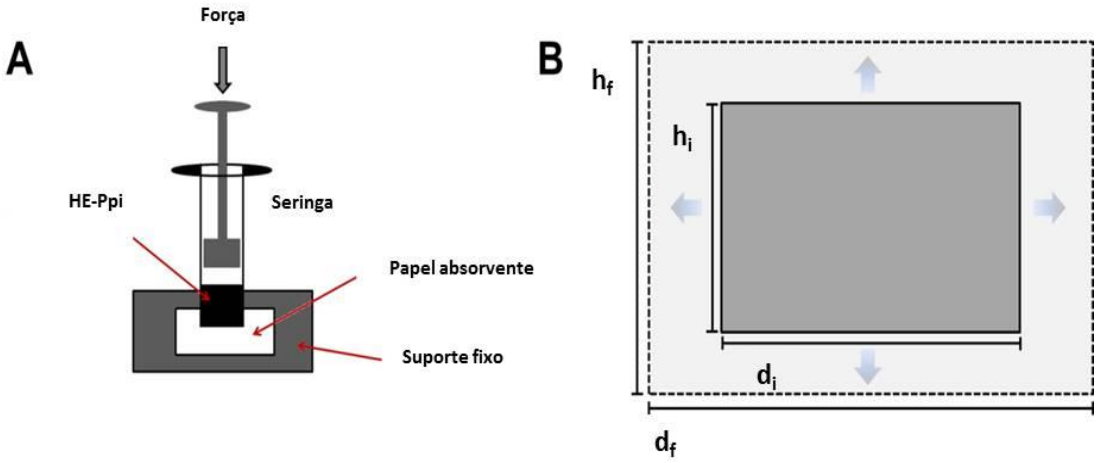


Figura 10. A) processo de compactação das HE-Ppis. B) Ilustração do intumescimento das HE-Ppis, onde h_i, h_f, d_i e d_f são, respectivamente: a altura inicial, altura final, diâmetro inicial e diâmetro final das HE-Ppis.

$$\Delta \boldsymbol{V} = \left(\left(\frac{V_f - V_i}{V_i}\right) * 100\right) = \left(\frac{\left(\pi\left(\frac{d_f}{2}\right)^2 h_f - \pi\left(\frac{d_i}{2}\right)^2 h_i\right)}{\pi\left(\frac{d_i}{2}\right)^2 h_i}\right) * 100 \qquad \text{Eq.(4)}$$

onde V_f é o volume final da hidro-esponja, Vi é o volume inicial, d_f é o diâmetro final da hidro-esponja, d_i é o diâmetro inicial, h_f é a altura final e h_i é a altura inicial.

3.1.3 Análise do grau de intumescimento (Q)

O procedimento de preparação das amostras foi o mesmo utilizado para as análises de deformação, descrita na seção anterior. Os materiais eram então mergulhados no meio de análise sendo suas respectivas massas medidas antes e após a realização das análises. O tempo de análise foi o mesmo utilizado para as medidas de variação de volume, ou seja, 1 hora e meia. A quantidade de água absorvida pelo material foi calculada em percentagem de acordo com equação 5. Isto permitiu comparar a capacidade de absorção de água das HE-Ppis com outros materiais discutidos na literatura.

$$Q = \left(\frac{M_f - M_i}{M_i}\right) x100 \qquad \text{Eq. (5)}$$

onde Q é o intumescimento m/m, M_f é a massa da HE-Ppi logo após o processo de intumescimento e Mi é a massa da HE-Ppi antes do intumescimento.

As análises de intumescimento das HE-Ppis foram realizadas em água deionizada e em solução aquosa de KCl 0,1 $mol.L^{-1}$.

3.1.4 Análise eletroquímica e medidas de condutividade

Estudos eletroquímicos foram realizados utilizando a técnica de voltametria cíclica. Para estes estudos, eletrodos de trabalho foram confeccionados utilizando as hidro-esponjas sintetizadas. Assim, as hidro-esponjas eram previamente filtradas a vácuo de 0,01 Mpa durante 5 s para remover o excesso de água. Então, 10 mg da amostra foram compactados em uma ponta de pipeta de 100 µL, como está ilustrado na Figura 11, e um fio de platina é espetado na hidro-esponja pra finalizar o processo de

confecção do eletrodo. Foram utilizados um eletrodo de Ag/AgCl(s) em NaCl 3 mol.L^{-1} e uma placa de platina como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente. Os voltamogramas foram realizados em solução aquosa de KCl 0,1 mol.L^{-1}. Após a análise voltamétrica, o eletrodo de HE-Ppi foi colocado em um dessecador durante 1 dia para retirar sua umidade. A massa da hidro-esponja utilizada no eletrodo era então pesada e tomada como parâmetro de normalização da corrente eletroquímica.

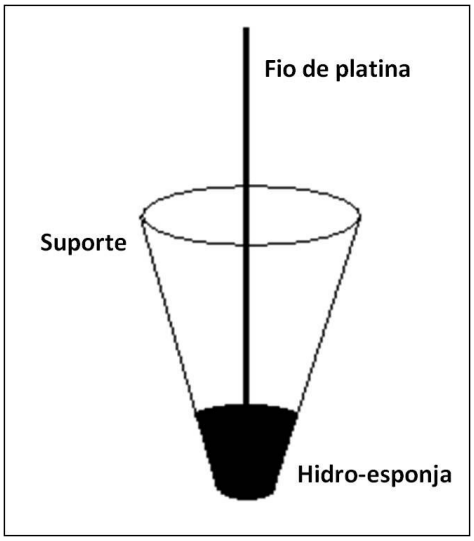


Figura 11. Eletrodo de trabalho para as HE-Ppis.

As medidas de condutividade foram realizadas através da técnica de quatro-pontas a temperatura ambiente. As amostras foram preparadas da mesma forma que foi descrita para análises de intumescimento (seção 3.1.2).

A caracterização voltamétrica foi realizada utilizando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT30 interfaceado a um micro pelo software GPS 4.9.005. Já as medidas de condutividade por quatro pontas foram realizadas utilizando o equipamento UNIVERSAL PROBE JANDEL.

3.1.5 Análise morfológica

As amostras preparadas com o mesmo procedimento descrito na seção 3.1.2 foram deixadas no dessecador durante um período de 24 h e estavam prontas para caracterização morfológica realizada por microscopia eletrônica de varredura. Para obter imagens em alta magnificação, foi necessário metalizar o material com uma camada de 5 nm de ouro utilizando uma sputter Cressington 208H do LME.

As imagens MEV foram obtidas utilizando um microscópio de varredura eletrônica por emissão em campo JEOL FESEM, JSM-7401F da Central Analítica do Instituto de Química da USP.

3.1.6 Análise mecânica

Foram estudadas as propriedades viscoelásticas das quatro HE-Ppis. Assim, o módulo de armazenamento (G’) e o módulo de perda (G”) foram determinados por medidas reológicas. Para este experimento, as HE-Ppis recém lavadas foram expostas a um vácuo de 0,01 Mpa por 30 s para remover o excesso de água. Após este procedimento, as amostras estavam prontas para a análise reológica. As propriedades reológicas foram estudadas no módulo oscilatório de deformação por cisalhamento utilizando a geometria do tipo placas paralelas. Foi realizada uma varredura na frequência de cisalhamento de 300 a 1 Hz a uma amplitude de deformação constante de 2%, a 25 ºC e a uma distância entre as placas de 2 mm. O equipamento utilizado para a realização das análises foi o reômetro Paar Physica Rheometer modelo MCR300 de placas paralelas do Grupo de Reologia em Sistemas Organizados – Greso, do Instituto de Química da USP.

3.1.7 Medidas da cinética de absorção de água nas HE-Ppis por FTIR-ATR

3.1.7.1 Processo de lavagem

Como a técnica FTIR-ATR apresenta alta sensibilidade analítica, foi preciso aprimorar o processo de lavagem das HE-Ppis para remoção do molde de alaranjado de metila buscando evitar interferências na obtenção de sinal IR. Assim, as HE-Ppis foram lavadas com etanol (volume de 150 mL) sob agitação constante a 50 ºC durante 1 semana. O etanol de lavagem foi renovado a cada 12 horas. Após este procedimento, as amostras foram preparadas paras as análises de absorção de água via FTIR-ATR.

3.1.7.2 Medidas de FTIR-ATR

Inicialmente, a amostra foi preparada compactando-a a pressão constante (200 bar) utilizando uma prensa mecânica. A Figura 12 ilustra este procedimento. Uma vez compactada, a HE-Ppi era deixada 24 horas em uma estufa a temperatura constante de 60 ºC para secagem do material. Em seguida, a amostra é montada em uma célula do FTIR-ATR para realização das medidas. A Figura 13 apresenta uma visão esquemática da montagem da célula [156]. A hidro-esponja e um cristal de seleneto de zinco (ZnSe) são montados com um anel de borracha contra uma célula vazia de Teflon (0,3 mL). Este conjunto é organizado em um suporte de alumínio que é inserido no espectrômetro. Um feixe de radiação eletromagnética proveniente de um lazer é inserido em uma das extremidades do cristal de ZnSe e uma onda estacionária evanescente é formada na região superficial da HE-Ppi quando o faixe IR é refletido na interface HE-Ppi/ZnSe. Esta onda estacionária acaba sentido mudanças na composição química da HE-Ppi, que no caso em questão, será proveniente da entrada de água no material. O sinal IR da água absorvida pela HE-Ppi é monitorada na região entre 3000 – 3700 cm^{-1}.

Antes de iniciar as medidas, o espectro de referência (o branco) era obtido com a célula seca. Em seguida, o primeiro espectro era obtido e a célula era rapidamente enchida com a solução de instumescimento da hidro-esponja (água deionizada ou solução aquosa de KCl 0,1 mol.L^{-1}) com o auxílio de uma seringa conectada na saída da célula. Os espectros FTIR foram obtidos durante 2 horas utilizando um intervalo de 4 s entre cada espectro.

As medidas de intumescimento sob potencial controlado foram realizadas acoplando dois eletrodos à célula de teflon: um fio de platina, que funcionou como eletrodo auxiliar, e um fio de Ag/AgCl que funcionou com eletrodo de referência [156]. O eletrodo de trabalho era a própria HE-Ppi. Potenciais de oxidação e de redução eram aplicados durante as análises de intumescimento.

O instrumento utilizado para capturar os espectros foi um espectrômetro Bruker IFS 66/S com um detector DTGS (do inglês, *deuterated triglycine sulfate*). O controle do potencial eletroquímico foi realizado utilizando o instrumento AUTOLAB PGSTAT20 interfaceado a um micro pelo software GPS 4.9.005. Ambos os equipamentos pertencem ao Laboratório de Química Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Abo Akademi – Turku – Finlândia.

3.1.7.3 Tratamento matemático dos dados

O tratamento matemático dos dados da análise de absorção de água nas HE-Ppis por FTIR permite fazer a caracterização cinética do processo. Os dados cinéticos de intumescimento das HE-Ppis foram obtidos tratando matematicamente os espectros FTIR da região de absorção do OH capturados em função do tempo. Os coeficientes de difusão da água nas HE-Ppis foram calculados utilizando a segunda Lei de Fick aplicando-se o método diferencial finito na curva da integral da banda IR da água em

função do tempo. Neste método, a HE-Ppi é dividia virtualmente em *N* segmentos de 1 µm de espessura. Cada segmento apresenta uma individual e uniforme concentração de água. A diferença de concentração entre segmentos adjacentes é utilizada para calcular o perfil de difusão da água no meio. Foi, ainda, analisado o comportamento dos diferentes tipos de água através da deconvolução da banda de absorção IR do grupo OH [156].

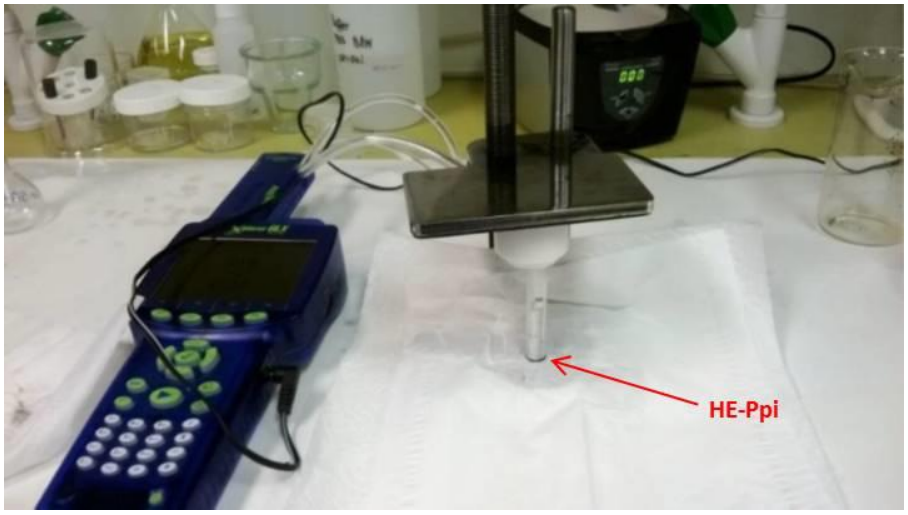


Figura 12. Configuração experimental para compactação das HE-Ppis.

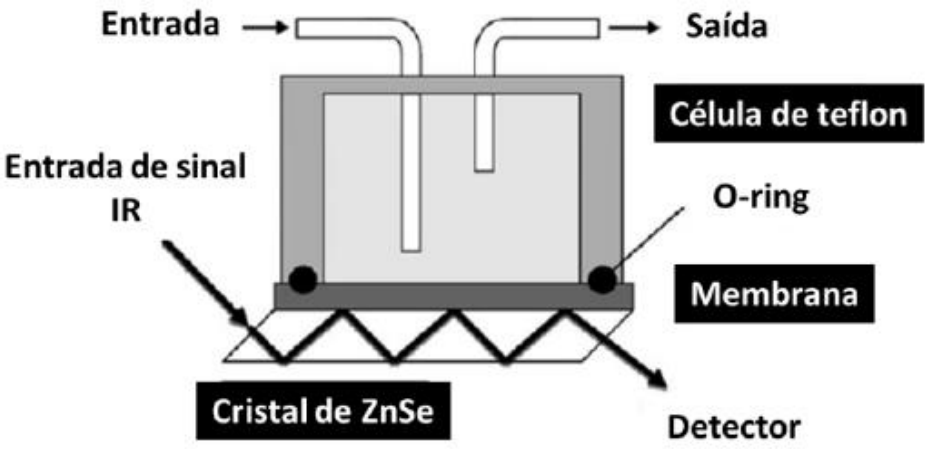


Figura 13. Montagem experimental para determinação de absorção de água em membranas de íons seletivos.
Adaptado da referência 156.

3.2 Filmes finos de PCs estruturados com molde de alaranjado de metila

3.2.1 Filmes de HE-Ppi

3.2.1.1 Síntese

A síntese de filmes de HE-Ppi foi realizada eletroquimicamente sobre a superfície de ouro. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram a voltametria cíclica e a amperometria. Para ambas as técnicas, foi utilizado um sistema de três eletrodos. Uma placa de platina e o sistema Ag/AgCl/NaCl 3 $mol.L^{-1}$ foram utilizados como eletrodos auxiliar e referência, respectivamente. Um eletrodo de cristal de quartzo coberto com ouro foi utilizado como eletrodo de trabalho. Este eletrodo foi inicialmente lavado em acetona sob agitação ultrassônica por 10 minutos e, em seguida, lavado com água deionizada, também sob agitação ultrassônica por 10 minutos.

A polimerização por voltametria cíclica ocorreu à velocidade de varredura de 1 mV/s na janela de potencial de -0,6 a 0,75 V. A varredura foi realizada saindo do potencial inicial de 0 V em direção ao sentido anódico. Variações da síntese foram feitas utilizando diferentes números de ciclos voltamétricos. A síntese foi acompanhada pela QCM-D onde pode-se medir a variação de frequência e dissipação para diferentes harmônicos n = 1, 3, 5, 7, 9, 11 e 13. Para isso, foi utilizada uma célula eletroquímica da Q-SENSE, a QEM 401, que permite simultaneamente realizar medidas da QCM-D e medidas eletroquímicas. O sistema de três eletrodos foi montado, então, na célula QEM 401.

A síntese amperomérica foi realizada a potencial constante de no máximo 0,6 V. Diferentes filmes foram sintetizados utilizando diferentes densidades de carga. Após a síntese, os filmes foram lavados em água deionizada e em seguida gás nitrogênio foi utilizado para secá-los. A síntese foi acompanhada pela QCM-D para permitir o cálculo da massa do filme. Assim, foi medida a frequência de ressonância para o eletrodo de

ouro oscilando ao ar livre antes da síntese e após a síntese onde se tem o conjunto eletrodo de ouro mais o filme seco também oscilando ao ar livre. A diferença de frequência foi utilizada para calcular a massa do filme.

O controle eletroquímico de síntese foi realizado utilizando o potenciostato AUTOLAB PGSTAT30 interfaceado a um micro pelo software NOVA 1.11.

3.2.1.2 Caracterização morfológica

Os filmes sintetizados foram lavados em água deionizada para remoção de impurezas. Em seguida, os mesmos foram deixados 24 h no dessecador e então estavam prontos para a caracterização morfológica por MEV e AFM. As imagnes MEV foram obtidas utilizando o instrumento JEOL FESEM, JSM-7401F. Já as imagens por AFM foram obtidas utilizando o instrumento PicoSPM-LE Molecular Imaging System, operando o sistema cantilever no modo contato intermitente oscilando com uma frequência um pouco inferior a sua frequência de ressonância ao ar livre (294 KHz). Através das imagens de AFM foi possível medir a rugosidade dos filmes.

3.2.1.3 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica e curvas de cargas e descargas cronopotenciométricas. Para ambos os métodos, um sistema de três eletrodos foi utilizado de forma idêntica ao sistema utilizado para a síntese, mudando-se o fato de que o eletrodo de trabalho agora é a própria HE-Ppi. O sistema eletrolítico utilizado foi uma solução de KCl 0,1 $mol.L^{-1}$. Para a caracterização por voltametria cíclica foram utilizadas diferentes velocidades de varredura mantendo uma janela de potencial de -1 V a 0,4 V tendo 0,4 V como ponto de partida. As curvas de carga e descarga foram obtidas para diferentes valores de correntes específicas, ou seja,

correntes normalizadas pela respectiva massa do filme. As correntes específicas utilizadas foram 3, 6, 9, 12 e 20 A g^{-1}. Os potenciais de corte para a corrente catódica foi de -0,85 V e para a corrente anódica foi de 0,6 V.

A caracterização eletroquímica também foi realizada para um sistema simétrico de três eletrodos. Neste caso, foi utilizado o eletrodo de referência Ag/AgCl/NaCl 3 mol.L^{-1} e dois eletrodos idênticos de HE-Ppi. As curvas de carga e descarga foram realizadas utilizando um dos eletrodos de HE-Ppi como o eletrodo positivo e o outro eletrodo como negativo, assim como ocorre nas baterias. O eletrodo de referência foi utilizado apenas para verificar o potencial individual em cada eletrodo de HE-Ppi durante o experimento. Para realizar este procedimento foi necessário utilizar um multipotenciostato. A Figura 14 ilustra a montagem utilizada para a realização deste experimento. Assim, um potenciostato foi utilizado para realizar a curva de carga e descarga aplicando diferentes densidades de correntes. Os outros dois potenciostatos funcionaram em circuito aberto, sendo que um registrava a diferença de potencial entre o filme de HE-Ppi positivo e o eletrodo de referência Ag/AgCl/NaCl 3 mol.L^{-1} e o outro registrava a diferença de potencial entre o filme de HE-Ppi negativo e o eletrodo referência Ag/AgCl/NaCl 3 mol.L^{-1}. O sistema eletrolítico foi um solução de KCl 0,1 mol.L^{-1}.

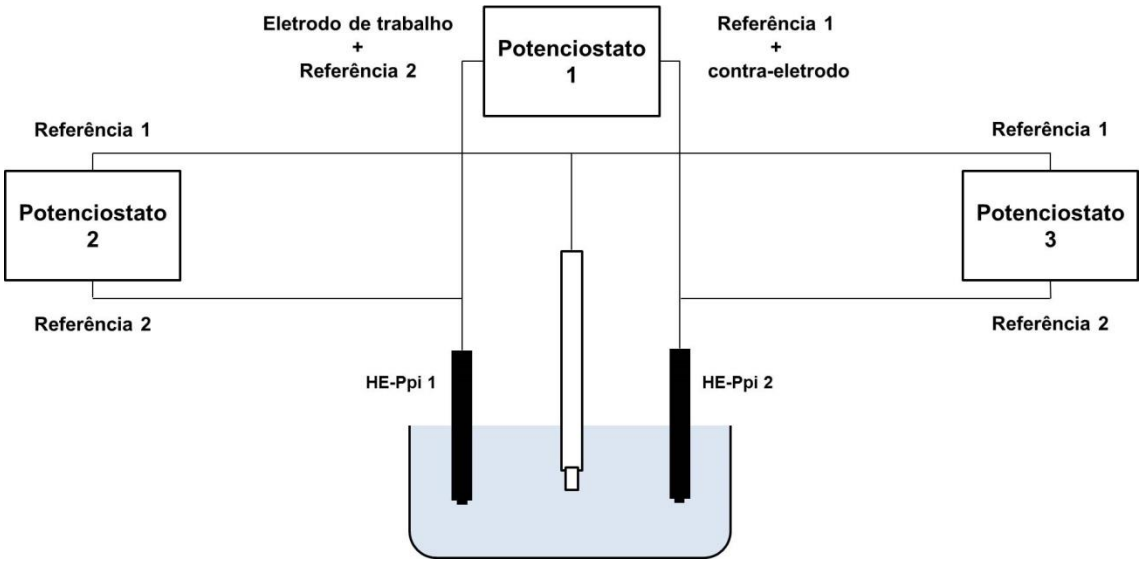


Figura 14. Esquema ilustrativo para o experimento de um sistema simétrico de filmes de HE-Ppi. Um multipotenciostato da AUTOLAB foi utilizado. Observa-se que o controle da célula eletroquímica entre os dois eletrodos de HE-Ppi é realizada pelo potenciostato 1, onde a conexão eletrodo de trabalho acoplado ao referência 2 do potenciostato está ligada ao eletrodo HE-Ppi positivo (HE-Ppi 1) e a conexão referência 1 acoplado ao contra-eletrodo está ligada ao HE-Ppi negativo (HE-Ppi 2). O potenciostato 2 mede a diferença de potencial entre o filme HE-Ppi 1 (conectado ao referência 2 do potenciostato) e o eletrodo de referência da célula (conectado ao referência 1 do potenciostato). O mesmo acontece para o potenciostato 3 ao qual o HE-Ppi negativo está conectado.

3.2.2 Filmes de HE-PANI

3.2.2.1 Sínteses

A anilina e o 2-etilanilina foram comprados da Sigma-Aldrich. Ambos foram destilados antes do uso.

A síntese de filmes finos de PANI estruturada com molde de alaranjado de metila foi bastante semelhante à síntese de filmes finos de HE-Ppi. Em uma solução aquosa de alaranjado de metila 5 mmol.L^{-1} o monômero anilina foi dissolvido para uma solução de 5 mmol.L^{-1}. O valor de pH foi ajustado para 2 utilizando o ácido sulfúrico 1 mol.L^{-1}. Este sistema foi utilizado como meio de síntese que foi realizada tanto por voltametria cíclica como por cronoamperometria (sempre a 0,75 V). Um sistema de três

eletrodos foi montado sendo o eletrodo Ag/AgCl/NaCl 3 mol.L^{-1} utilizado como eletrodo de referência e uma placa metálica de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar. A síntese foi seguida através da QCM-D recolhendo os dados de variação de frequência e dissipação. Modificação da síntese consistiu na formação do copolímero de PANI e poli(2-etilnilina). Para isso, a síntese da HE-PANI foi realizada amperometricamente em pH 1 (ajustado com H_2SO_4) na solução aquosa de alaranjado de metila 5 mmol.L^{-1} e anilina 5 mmol.L^{-1}. O copolímero foi sintetizado sobre a HE-PANI. Assim, a HE-PANI funcionou como eletrodo de trabalho e a síntese do copolímero foi realizada voltametricamente em solução aquosa de HCl (pH = 0) contendo 32 µL de anilina e 18,4 µL de 2-etilanilina. Diferentes cargas de polimerização podem ser empregadas.

3.2.2.2 Caracterizações

Foram realizadas caracterizações morfológicas, eletroquímica, mecânica e espectroscópica.

A caracterização morfológica foi realizada por MEV e AFM. Para isso, as amostras sintetizadas eram lavadas e deixadas no dessecador por 24 horas antes de serem levadas para caracterização.

A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica utilizando o sistema de três eletrodos como citado antes, sendo o filme de PANI o eletrodo de trabalho. O material foi submetido a uma janela de potencial de -0,2 a 0,8 V em uma solução de ácido sulfúrico, H_2SO_4 1 mol.L^{-1}. Também utilizando este mesmo sistema, foi realizada a caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica. O espectro de impedância foi obtido em diferentes potenciais eletroquímicos, aplicando-se

sobre estes uma variação alternada de 10 mV com frequências na faixa de 10000 a 0,1 Hz.

Para a caracterização espectroscópica, as amostras foram tratadas utilizando sempre as seguintes condições: realizou-se a lavagem com água deionizada por uma semana com trocas diárias da água para remoção de impurezas e reagentes, e, um dia antes da análise o filme foi submetido a 24h de lavagem com HCl (3,5 $mol.L^{-1}$) para garantir que o polímero estivesse na sua forma condutora.

4. Resultados e discussões

4.1 HE-Ppi sintetizadas quimicamente

4.1.1 Síntese

A síntese convencional dos PCs, como já citado antes, em geral resulta em um material na forma de pó quebradiço, não apresentando assim, uma estrutura tridimensional reticulada para se comportar como um hidrogel. No entanto, o controle da morfologia de um material possibilita explorar novas propriedades e alcançar novos desafios. Foi demonstrado ser possível obter um hidrogel de PC controlando morfologia do mesmo durante o processo de síntese. Sínteses químicas de Ppi assistidas por um sistema molde de alaranjado de metila em condições estáticas resultaram em hidrogéis [153]. A síntese deste material, que ficou conhecido como hidro-esponja de polipirrol (HE-Ppi), foi explorada neste trabalho de tese, assim como toda sua caracterização voltada a sua aplicação em sistemas inteligentes de liberação controlada [157].

O sistema molde de alaranjado de metila é formado em meio aquoso em condições ácidas. Quando o pH da solução é menor que 4,3, o alaranjado de metila exibe uma estrutura molecular com duas cargas opostas (ver Figura 15). Estas cargas opostas favorecem uma interação intermolecular entre as moléculas de alaranjado de metila conduzindo-as a formarem agregados que se precipitam em solução. Estes agregados de alaranjado de metila exibem uma estrutura hidrofóbica planar com grupos hidrofílicos ($-SO_3^-$) nas bordas. Esta organização tem uma forma fibrilar com diâmetro entre 100-350 nm e comprimento de poucos micrômetros. Ressalta-se que a formação da estrutura fibrilar de alaranjado de metila é reversível dependendo do pH. Em condições neutras, os agregados de alaranjado de metila são desfeitos e dissolvidos em solução [157].

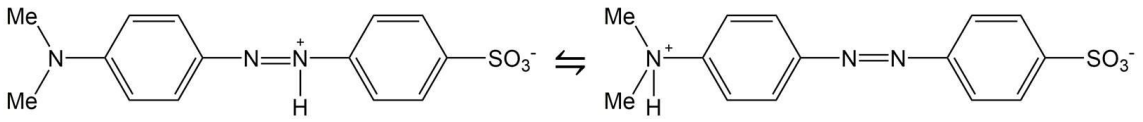


Figura 15. Estrutura do alaranjado de metila apresentando duas cargas opostas.

As HE-Ppis foram sintetizadas em solução aquosa de alaranjado de metila 5 mmol.L^{-1} em condição ácida com o valor de pH ajustado para 2. Um estudo sobre a formação do molde de alaranjado de metila mostrou que, nesta condição, o mesmo é perfeitamente formado, como mostra a imagem MEV na Figura 16. Assim, a solução de alaranjado de metila 5 mmol.L^{-1} com valor de pH 2 pode ser utilizada perfeitamente como sistema molde. A Figura 16 soma-se como mais uma forte evidência da ação do molde de alaranjado de metila na formação das HE-Ppis.

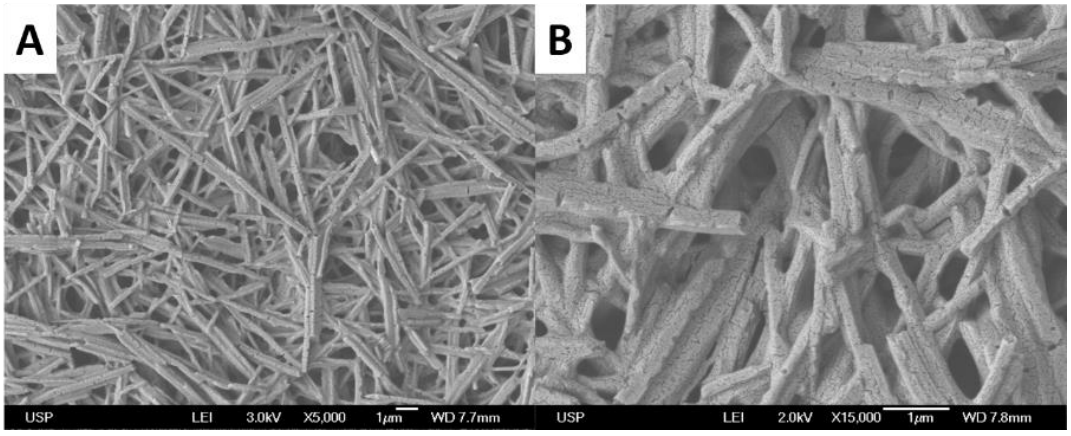


Figura 16. Imagens MEV do molde de alaranjado de metila. Os moldes foram formados em solução aquosa de alaranjado de metila 5 mmol.L^{-1} ao ajustar o valor de pH para 2 adicionando HCl concentrado.

As HE-Ppis sintetizadas apresentam macroscopicamente uma consistência mecânica de gel e podem ser facilmente manuseadas e moduladas em qualquer forma como mostra a Figura 17. Esta aparência de gel é bem diferente para o Ppi convencional, que apresenta uma consistência de pó.

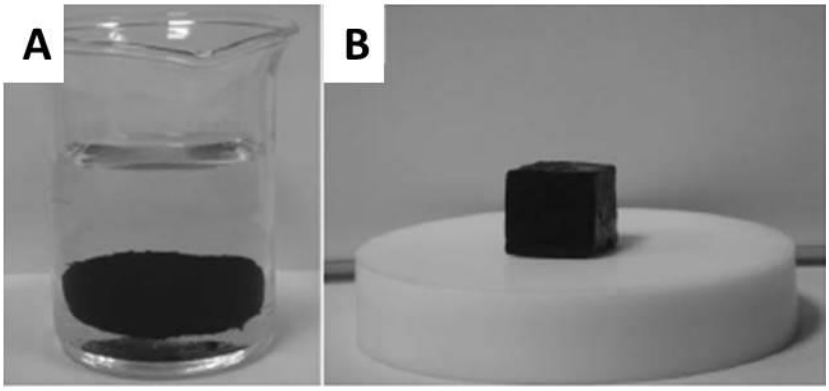


Figura 17. Imagem da HE-Ppi recém-sintetizada. (a) HE-Ppi quando colocada em água; (b) HE-Ppi moldada na forma de um cubo [153].

4.1.2 Caracterização morfológica

A Figura 18 apresenta a caracterização morfológica por imagens MEV para as três HE-Ppis e uma amostra de referência sintetizada sem a presença do molde de alaranjado de metila. Todos os materiais passaram pelos mesmos tratamentos de lavagem, secagem e compactação como mostrado na seção experimental 3.1. Observa-se que os materiais sintetizados sob a influência do molde de alaranjado de metila apresentam morfologia fibrilar, como esperado. Porém, é possível observar que há diferenças significativas entre elas. As HE-Ppis I e II apresentam unicamente estruturas fibrilares dispostas entre si de forma bastante compacta. No entanto, este grau de compactação é um pouco maior para a HE-Ppi II. Já a HE-Ppi III apresenta uma morfologia fibrilar, porém, com considerável concentração de estruturas granulares de

Ppi entre as nanofibras. Isso permitiu que a HE-Ppi III apresentasse uma estrutura morfológica mais esponjosa, mais aberta, mesmo compactada macroscopicamente de forma idêntica aos materiais I e II. O material de referência, o controle, apresenta apenas estrutura granular típica do Ppi. Este material morfologicamente apresenta uma estrutura 3D, mas mecanicamente não apresenta consistência de uma esponja, se transformando facilmente em pó. Esta caracterização prova que o alaranjado de metila é o responsável pela formação da estrutura fibrilar das HE-Ppis. Esta morfologia fibrilar associada com a condição de não agitar o sistema durante a síntese permite uma boa interação entre as nanofibrilas, garantindo assim, a propriedade mecânica de hidrogel para as HE-Ppis. No entanto, é importante que o sistema de síntese seja agitado no primeiro momento para que os agregados de alaranjado de metila e demais reagentes estejam bem dispersos. Porém, após este primeiro momento de agitação, a síntese deverá prosseguir em repouso para que a característica de hidro-esponja seja obtida. Caso a síntese ocorra sobre agitação constante, o material final também apresentará uma característica de pó idêntica ao material de controle.

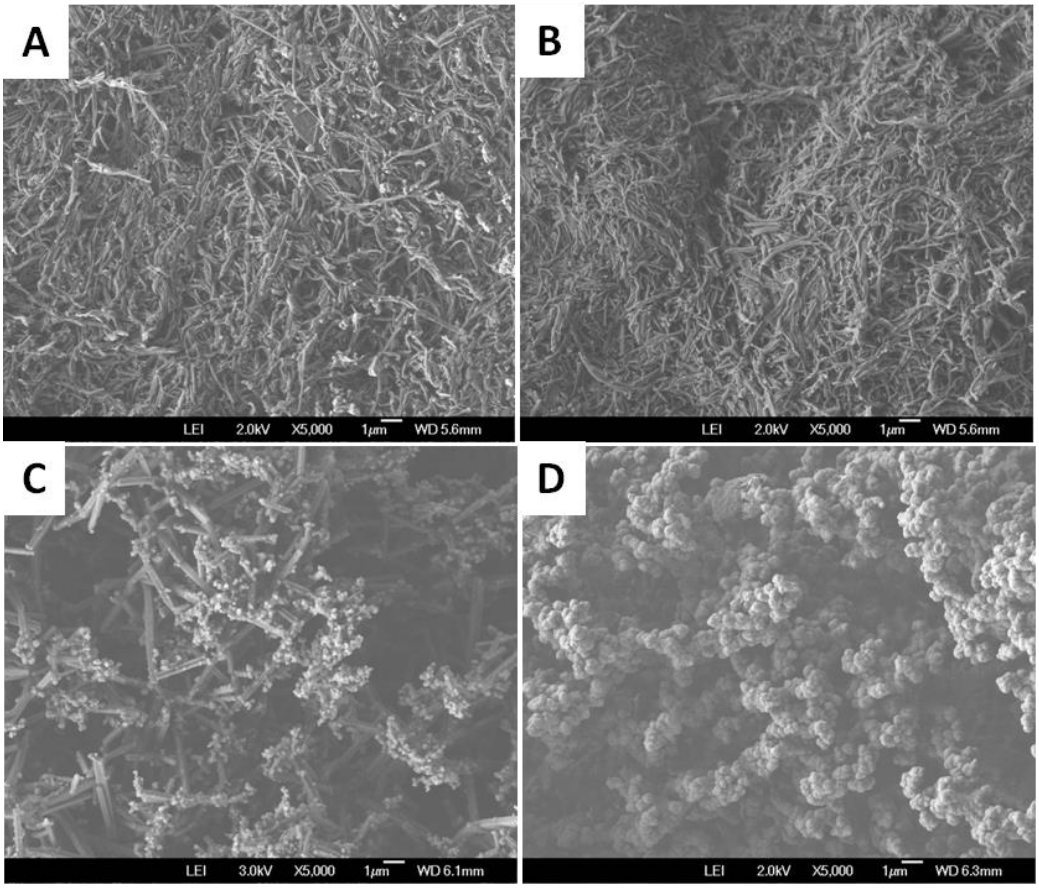


Figura 18. Caracterização morfológica via imagens MEV das HE-Ppis: (a) HE-Ppi I; (b) HE-Ppi II; (c) HE-Ppi III; (d) controle [157].

A Figura 19 apresenta a caracterização morfológica paras as fibras de Ppi nas hidro-esponjas em maiores detalhes. Como pode ser observado, a HE-Ppi apresenta as fibras na forma de tubos, ou seja, com a parte interior oca. Isso ocorre uma vez que o molde alaranjado de metila é removido assim que o material passa pelo processo de lavagem com água deionizada. Como já foi discutido antes, em condições aparentemente neutras, o molde alaranjado de metila é facilmente dissolvido em água. É possível observar que o diâmetro interno do tubo está na ordem de 300 nm, em concordância com as dimensões do molde. É interessante observar ainda, que a superfície das fibras apresenta um aspecto granular do tipo couve-flor característico do Ppi. Observa-se que o molde de alaranjado de metila funcionou na síntese como um

molde físico, ou seja, um molde rígido. Porém, sua remoção realizada com um simples processo de lavagem em água, não danificou a morfologia nanotubular do material.

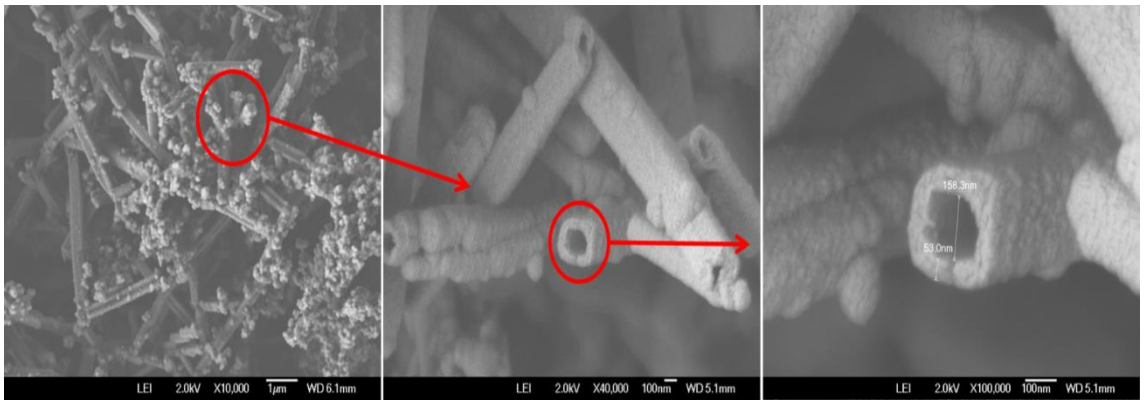


Figura 19. Imagens MEV da HE-Ppi em alta amplificação. Observa-se que as estruturas morfológicas da HE-Ppi são constituídas por nanotubos que apresentam estrutura superficial granular [157].

As caracterizações morfológicas em adição com o que se conhece a respeito do molde de alaranjado de metila oferecem um desenho completo do processo de nanoestrutação do Ppi na síntese das hidro-esponjas. Este desenho é apresentado no esquema da Figura 20. Observa-se que, estando os agregados de alaranjado de metila dispersos no sistema de síntese do Ppi, a polimerização começa a ocorrer na superfície dos mesmos. Na medida em que a síntese vai sendo realizada, o Ppi formado vai cobrindo o molde de alaranjado de metila até que no final o polímero esteja distribuído com a mesma geometria fibrilar do molde. Quando o molde é removido do sistema, resultam apenas tubos vazios de Ppi que interagem entre si para formar o hidrogel. Uma coisa importante a se notar é que devido aos grupos ($-SO_3^-$) presentes na superfície do molde de alaranjado de metila, o mesmo pode servir como agente dopante para o Ppi.

Estas cargas negativas acabam auxiliando a função molde do alaranjado de metila na síntese oxidativa do Ppi [157].

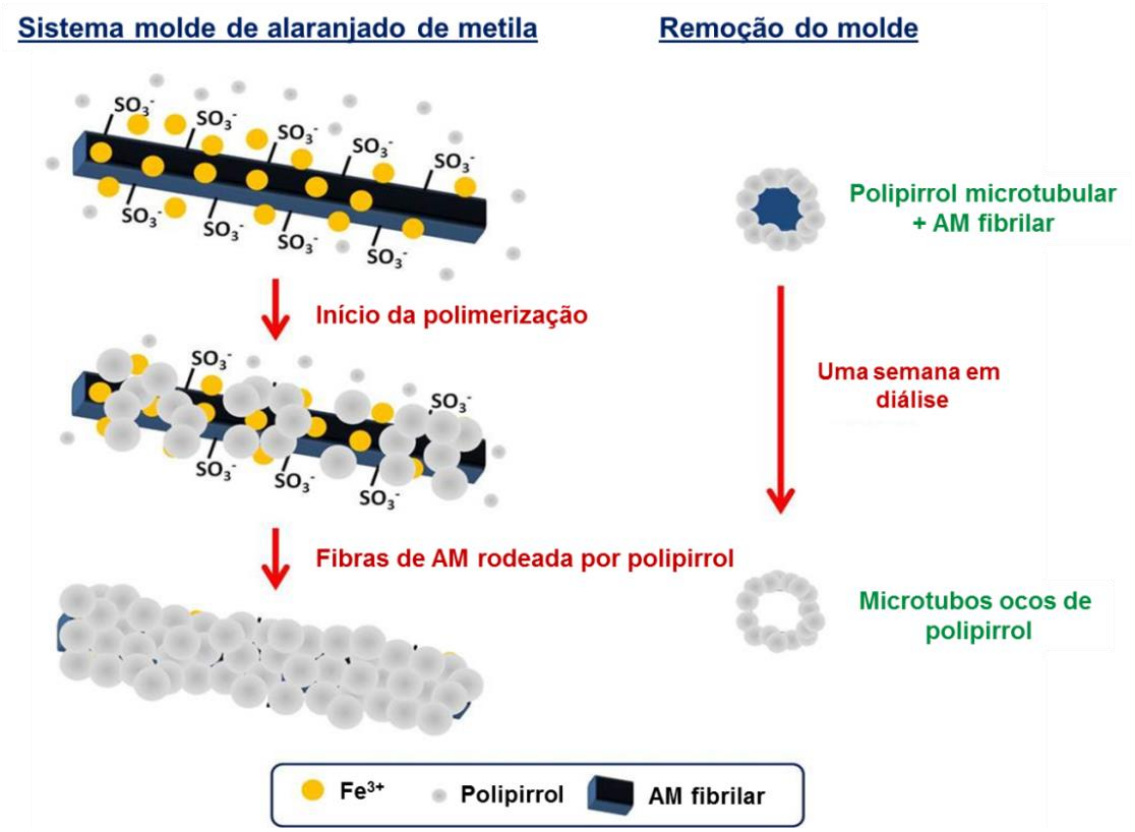


Figura 20. Esquema mostrando o modelo de síntese de polipirrol microtubular utilizando precipitados de alaranjado de metila como molde e íons Fe^{3+} como agente oxidante. Nota-se que o Fe^{3+} complexa na superfície do precipitado de alaranjado de metila levando quase que exclusivamente à oxidação do pirrol na superfície do molde (HE-Ppis I e II). Para a formação da HE-Ppi III a polimerização pode ocorrer tanto na superfície do molde, devido à interação entre o monômero pirrol e os grupos sulfônicos, quanto em solução formando grânulos [157].

Conhecendo o mecanismo de formação das HE-Ppis, é importante discutir as diferenças morfológicas entre os três materiais, já que todas tiveram o mesmo guia de nanoestruturação. Para isso, deve-se olhar mais atentamente para o procedimento de síntese de cada material e ter sempre em mente que os PCs apresentam alta sensibilidade às condições de síntese. As HE-Ppis I e II foram sintetizadas utilizando o

mesmo agente oxidante $FeCl_3$. A única diferença é a presença do surfactante β-ciclodextrina. Este componente foi colocado para ajudar na coesão entre os nanotubos de Ppi. Isso explica o fato de a HE-Ppi II ser levemente mais compacta em relação à HE-Ppi I. Para entender por que apenas estruturas fibrilares são apresentadas por ambos os materiais é preciso destacar a química do $FeCl_3$ no sistema. Primeiro que, uma vez dissolvido na solução aquosa de alaranjado de metila, o Fe^{3+} é capaz de abaixar o valor de pH do sistema fazendo com que o molde de alaranjado de metila seja imediatamente formado sem precisar a adição de um composto ácido. Segundo que, o Fe^{3+} interage fortemente com o alaranjado de metila [158]. Assim, quando a síntese é iniciada o agente oxidante se encontra especificamente na superfície do molde, levando a polimerização a ocorrer quase que exclusivamente neste local. Isso explica por que apenas estruturas fibrilares de Ppi são encontradas nas HE-Ppis I e II. Já no caso da HE-Ppi III, o agente oxidante utilizado, o persulfato de amônio, não interage tão fortemente com o molde, ficando homogeneamente disperso por todo o sistema. A polimerização, portanto, pode ocorrer tanto na superfície do molde quanto dispersa no seio da solução levando à formação de estruturas granulares de Ppi que ficam dispersas entre as fibras do material final. Foi justamente esta combinação entre estruturas granulares dispersas entre as estruturas nanotubulares que garantiu um aspecto mais esponjoso à HE-Ppi III em comparação às outras HE-Ppis, como já foi discutido anteriormente. O material de controle apresentou estrutura unicamente granular como já era esperado uma vez que sua síntese é realizada na ausência do molde de alaranjado de metila.

4.1.3 Caracterização mecânica

A estrutura de gel das hidro-esponjas sintetizadas foi comprovada por reologia. A reologia é uma ciência voltada para estudar as propriedades mecânicas de um material através da resposta do mesmo frente à aplicação de uma determinada força. Recentemente, a reologia tem sido bastante aplicada para estudar o comportamento viscoelástico das estruturas poliméricas [159-162]. Este estudo é baseado na medida do módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G") como uma função da frequência angular de deformação. O G' é proporcional ao grau de elasticidade do sistema. O G" é proporcional à dissipação ou a energia perdida em um ciclo de deformação, refletindo o grau de viscosidade do sistema. Quando G' é igual a zero, pode-se dizer que o material comporta-se como um líquido perfeito, puramente viscoso. Por outro lado, quando G" é igual a zero, o material comporta-se como um sólido perfeito, puramente elástico. A grande maioria dos materiais apresenta ambos os comportamentos simultaneamente resultando no que se chama de materiais viscoelásticos. As hidro-esponjas são exemplos de materiais viscoelásticos.

A determinação do G' e G" fornece importantes informações sobre as propriedades mecânicas de um hidrogel. Estas informações são importantes, sobretudo, para adequar o material à várias aplicações. Teoricamente, em um experimento típico onde G' e G" são medidas como função da variação da frequência angular de deformação, se G' > G", o comportamento elástico é mais acentuado em relação ao comportamento viscoso do material e o mesmo se comportará mais como sólido na faixa de frequência angular estudada. No caso contrário, se G" > G', o material apresenta maior potencial para fluir. A relação entre G" e G' é dada pela tangente de perda (tg δ).

A Figura 21 apresenta os resultados dos estudos reológicos para as HE-Ppis e o controle. Todos os materiais apresentaram comportamento viscoelástico semelhantes (ver Figura 21A), sendo o módulo elástico mais pronunciado em relação ao módulo de perda (como pode ser visto baixos valores de tg δ na Figura 21B) indicando uma estrutura mecânica tridimensional típica para os hidrogéis [159]. Isto mostra que as hidro-esponjas apresentam rigidez suficiente para serem aplicadas na confecção de sistemas de liberação controlada em meio aquoso. Os dados reológicos estão de acordo com o esperado para uma estrutura tridimensional de uma hidro-esponja.

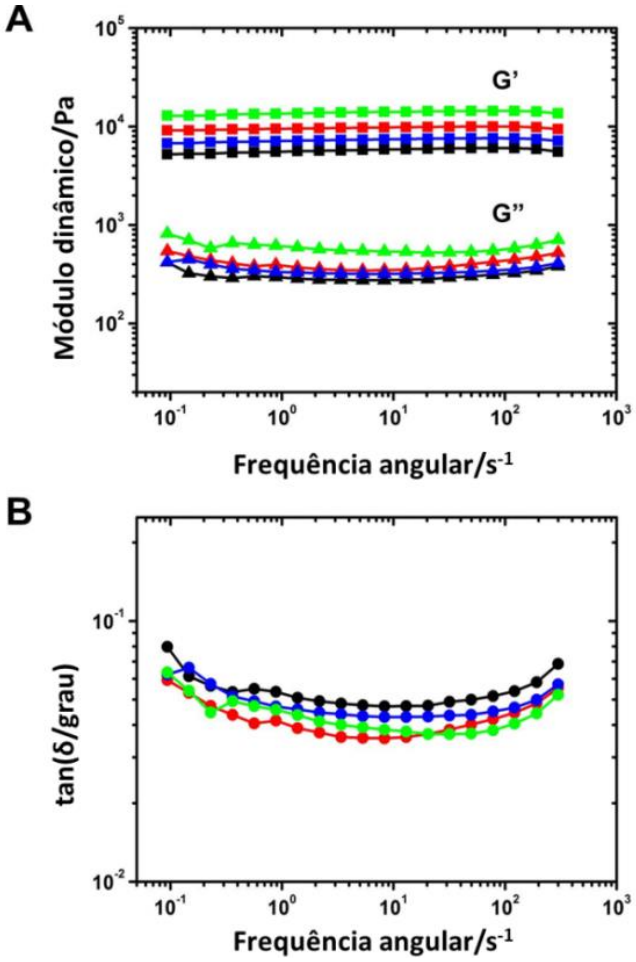


Figura 21. Medidas reológicas para as HE-Ppis I (preto), II (vermelho), III (azul) e o controle (verde). Gráficos do tipo log-log de (A) módulo de elástico (G', -□-) e módulo de perda (G", -Δ-) em função da frequência angular e (B) tangente de perda (tan δ, -O-) em função da frequência angular [155].

4.1.4 Intumescimento e eletrointumescimento

O comportamento de intumescimento por variação de volume das HE-Ppis foi estudado em água deionizada e em solução de KCl 0,1 mol.L^{-1} para analisar a influência da forca iônica. Como esperado, os dados da Figura 22 mostram que as hidro-esponjas apresentaram comportamento de um hidrogel intumescendo em meio aquoso. Cada barra representa a média de três medidas (n=3) e corresponde à alteração de volume alcançado por cada hidro-esponja quando o equilíbrio de intumescimento é atingido. É notado que em solução aquosa de KCl 0,1 mol.L^{-1} há uma tendência para maior variação de volume em relação à água deionizada. Este resultado sugere que a força iônica é um fator interferente no intumescimento das hidro-esponjas.

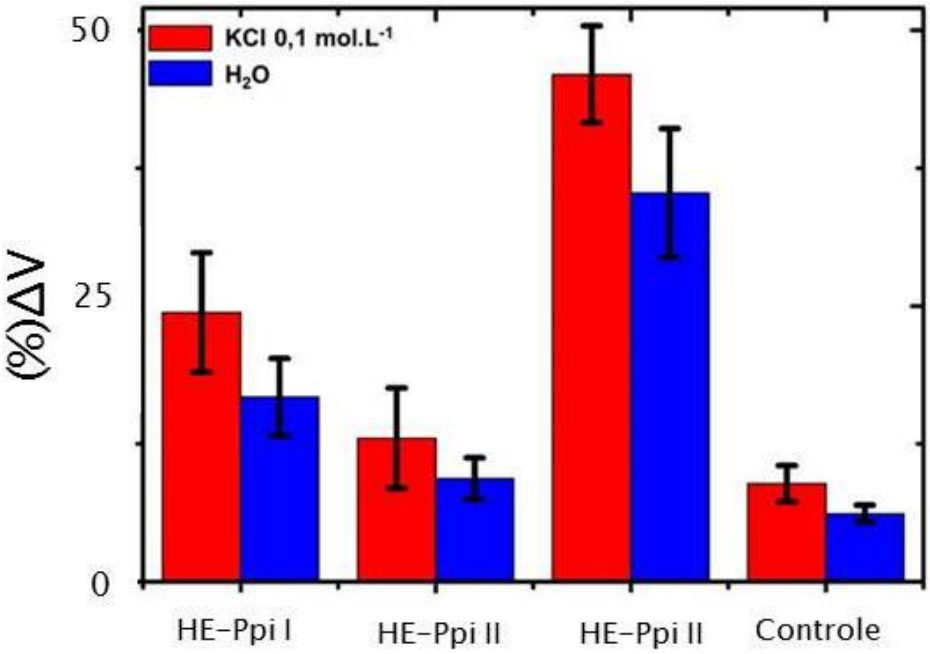


Figura 22. Gráfico de intumescimento das hidro-esponjas em água deionizada (vermelho) e em solução de KCl 0,1 mol.L^{-1} (azul) [157].

A HE-Ppi 3 apresentou a maior capacidade de deformação, sendo bem superior à capacidade dos demais materiais. Este resultado é atribuído ao seu menor grau de compactação morfológico, apresentando uma estrutura 3D bem mais aberta como mostrado na caracterização por imagens MEV. Esta hipótese se torna mais evidente ao analisar os resultados para as HE-Ppis I e II. A HE-Ppi II, que apresentou o menor ΔV entre todos os materiais microtubulares, apresentou o mais alto grau de estrutura compactação. A análise MEV mostrou também que a HE-Ppi I apresenta um grau de compactação um pouco menor em relação à HE-Ppi II, e, portanto, um valor de ΔV final um pouco maior. Em conclusão, quanto maior é o grau de compactação entre as fibras da hidro-esponja, menor é sua capacidade em se deformar. No caso do material de controle, a baixa capacidade de deformação é atribuída à sua microestrutura granular, que não é característica de uma hidro-esponja.

A Figura 23 apresenta o gráfico de ΔV em função do tempo para as HE-Ppis e para a amostra controle. O gráfico mostra o perfil típico de intumescimento para um material que se comporta como um hidrogel. A cinética de intumescimento é bem maior no início do processo e vai decaindo em função do tempo até chegar ao estado de equilíbrio. Isso está de acordo com o esperado uma vez que a diferença de potencial químico entre a solução e a parte interna da hidro-esponja é bem maior no início do processo e vai diminuindo em função do tempo até atingir o equilíbrio.

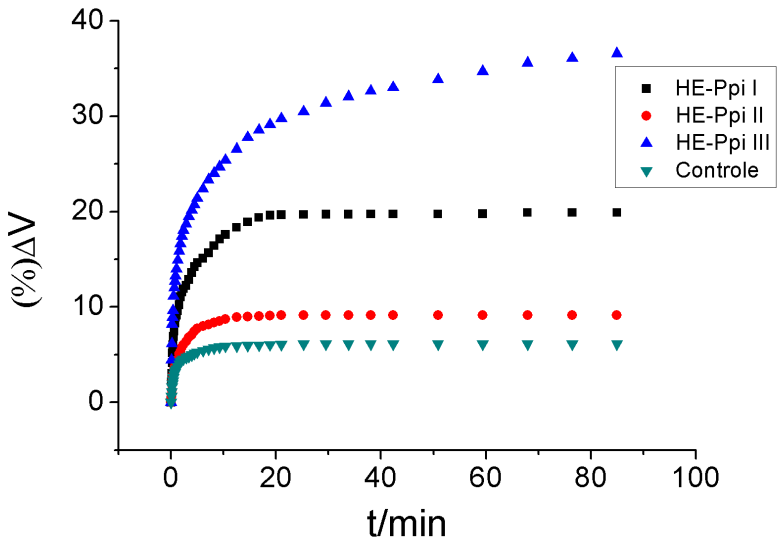


Figura 23. Curvas da ΔV em função do tempo das HE-Ppis e do controle em água deionizada [157].

Os resultados apresentados até agora comprovaram a capacidade das HE-Ppis de se comportarem como um hidrogel. Não apenas isso, também foi quantificado este comportamento de hidrogel através das curvas de intumescimento em função do tempo apresentadas na Figura 23. A outra questão a se analisar, e talvez o aspecto mais importante para este estudo, é a resposta do perfil de intumescimento destes materiais sob condições de potencial controlado. Como já citado antes com bastante ênfase, as HE-Ppis são completamente condutoras. Por isso, espera-se que além do comportamento de hidrogel, seja possível utilizar a capacidade de músculo artificial característico de um PC para potencializar a aplicação tecnológica das HE-Ppis no campo de sistemas inteligentes de liberação controlada. Antes, porém, foi preciso avaliar o comportamento eletroquímico destes materiais.

A caracterização eletroquímica está apresentada na Figura 24 e na Tabela 3. A Figura 24 mostra os voltamogramas para as HE-Ppis e o controle. O sinal de corrente de cada voltamograma está normalizado respectivamente pela massa do material

eletroativo utilizado na confecção do eletrodo de trabalho. Todas as hidro-esponjas apresentaram excelentes eletroatividades, com pelos menos dois pares de picos de oxidação-redução, com algumas diferenças atribuídas aos diferentes métodos de síntese. As HE-Ppis I e II, que apresentaram micro-estruturas bastante similares, também apresentaram perfis voltamétricos semelhantes. Porém, como a HE-Ppi II apresenta uma microestrutura um pouco mais compactada em relação à microestrutura da HE-Ppi I, ela apresenta uma eletroatividade também um pouco maior. A presença da β-CDS a princípio não parece alterar o perfil eletroquímico da rede de polipirrol. Já o material III apresentou eletroatividade bem inferior comparado aos demais. Este comportamento pode ser explicado através de sua estrutura morfológica bem mais aberta, fazendo com que as estruturas de Ppi não estejam bem conectadas entre si. Outro fator a ser considerado é o agente oxidante utilizado em sua síntese. O persulfato de amônio é uma oxidante mais forte que o $FeCl_3$, podendo levar à superoxidação do Ppi e, consequentemente, diminuir a eletroatividade do material. O material de controle, que também é sintetizado utilizando o agente oxidante $FeCl_3$, também apresentou significativo sinal de corrente comparado à HE-Ppi III e até maior que os materiais I e II, além de apresentar um perfil voltamétrico diferente. Isso pode está associado em grande parte à estrutura morfológica granular que interfere na conformação em que as cadeias poliméricas estão conectadas entre si.

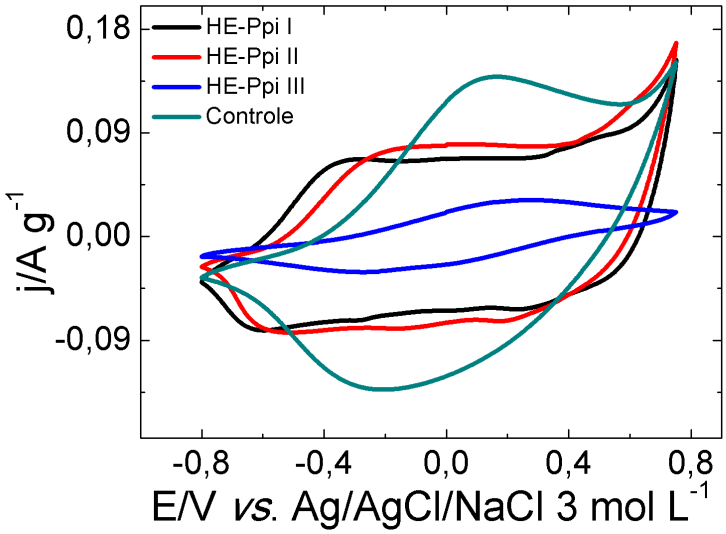


Figura 24. Perfil voltamétrico para as HE-Ppi: I (preto); II (vermelho); III (azul); e o controle (verde) [157].

A análise da condutividade elétrica mostrou-se de acordo com as medidas de voltametria cíclica, como pode ser visto nos resultados apresentados na tabela 2. Como esperado a partir da análise de voltametria cíclica, o material III mostrou muito baixa condutividade elétrica em comparação com outros materiais. Porém, como esperado, todos apresentaram boa condutividade.

Tabela 2. Medidas de condutividades elétricas das HE-Ppi utilizando o método de quatro pontas [157].

Hidro-esponja	Condutividade Elétrica / S cm^{-1}
I	0,636 ± 0,006
II	0,460 ± 0,060
III	3,896 x 10^{-4} ± 0,5E-5
Controle	0,835 ± 0,014

Através da caracterização eletroquímica é possível inferir que os materiais HE-Ppis I e II apresentam maior potencialidade para responder às condições de eletro-intumescimento devido às suas maiores eletroatividades. Esta previsão foi comprovada com os resultados de eletrointumescimento apresentados na Figura 25. As curvas de intumescimento em potencial de circuito aberto em água deionizada e em solução aquosa KCl 0,1 mol.L^{-1} também são mostradas para efeito de comparação. Como pode ser observado, o ΔV no potencial de oxidação para a HE-Ppi I foi cerca de cerca ½ maior do que as medições em solução aquosa de KCl 0,1 mol.L^{-1}. O mais impressionante foi o resultado de ΔV para a HE-Ppi II sob oxidação, sendo três vezes maior em comparação à deformação em solução aquosa de KCl 0,1 mol.L^{-1}. Apesar de serem bastante parecidas, o fato de a estrutura morfológica para o material II conseguir ser um pouco mais compacta resultou em uma maior repulsão entre as cargas positivas nas cadeias poliméricas e, consequentemente, um maior efeito de eletrointumescimento. Para os materiais III e o controle a aplicação de potencial positivo não resultou em mudanças significativas na deformação. No caso HE-Ppi III, sua microestrutura com um alto grau de espaço vazio já permite uma alta capacidade intumescimento mesmo sem a aplicação de potencial. Este fato associado com sua baixa condutividade pode explicar porque seu intumescimento não responde tão bem à aplicação de potencial de oxidação. No caso do controle, apesar de apresentar alta condutividade, seu comportamento de não responder ao estímulo elétrico nas condições trabalhadas se deve ao fato de não ter um comportamento estrutural de hidrogel.

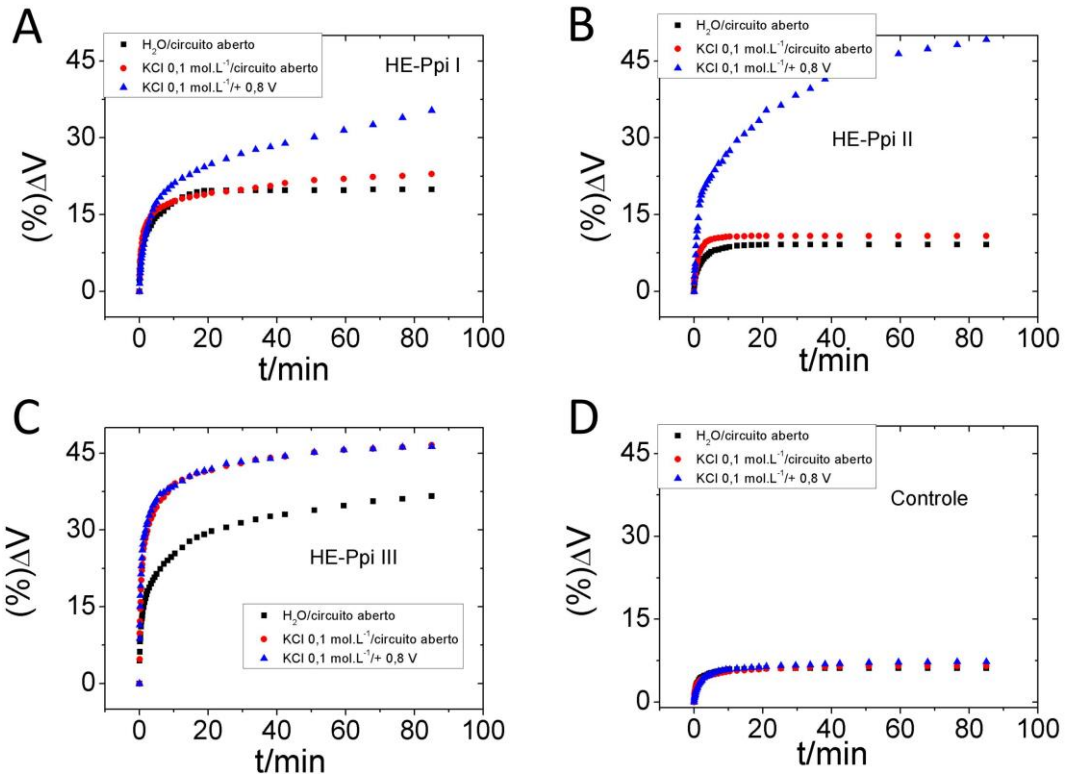


Figura 25. Curvas de intumescimento em função do tempo das hidro-esponjas em água deionizada (preto), solução aquosa de KCl 0,1 mol.L^{-1} (vermelho) em potencial controlado de +0,8 V (azul) [157].

Os resultados de eletrointumescimento mostram que as HE-Ppis I e II apresentam grande potencialidade para aplicação em um sistema inteligente de liberação controlada por responder ao estímulo elétrico.

A Figura 26 fornece uma visualização mais clara do aumento de deformação para a HE-Ppi II sob potencial de oxidação. A figura compara as fotos da hidro-esponja completamente intumescida em KCl 0,1 mol.L^{-1} sob condições de potencial de circuito aberto (em A) e sob condições de potencial de oxidação (em B). Visualmente, fica claro o aumento significativo de volume provocado pelo processo de oxidação do Ppi na HE-Ppi II.

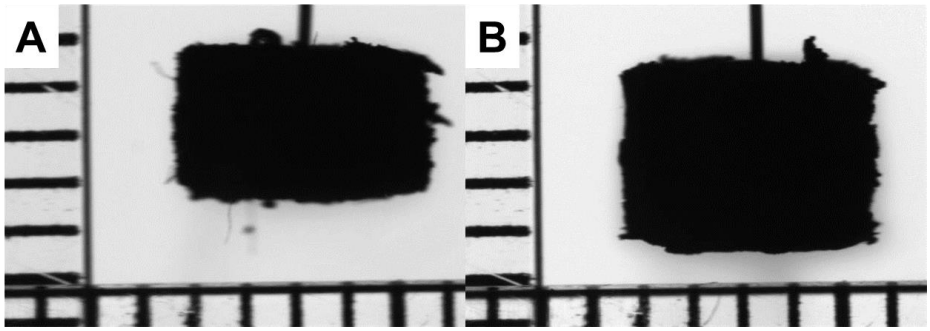


Figura 26. Hidro-esponja II completamente intumescida: A) KCl 0,1 mol.L^{-1} em circuito aberto e B) potencial controlado de 0,8 V [157].

As análises de intumescimento apresentadas tomaram como parâmetro de medida a variação de volume ΔV. No entanto, em geral, é comum apresentar as medidas de intumescimento tomando como parâmetro a variação de massa Δm. Este tipo de medida também foi realizada para as HE-Ppis, sendo os resultados comparados com as medidas de ΔV. Esta comparação é capaz de fornecer a relação de o quanto a quantidade de água absorvida resulta na deformação do material. As razões ΔV/Q são mostradas tabela 3. É observado que os valores de ΔV/Q são de 0,07 para as HE-Ppis II e III, sendo esta relação tanto para as análises em água deionizada quanto para as análises em KCl 0,1 mol.L^{-1}. Então, para estes dois materiais, uma mesma quantidade de água e/ou solução eletrolítica absorvida provoca uma mesma alteração de volume. Para a hidro-esponja I, a relação ΔV/Q é o dobro (0,014). Isto significa que uma mesma quantidade de água e/ou solução eletrolítica absorvida leva a uma maior alteração de volume para a HE-Ppi I em comparação com os materiais II e III. A expectativa era encontrar uma menor relação ΔV/Q para a HE-Ppi III associando a sua estrutura mais aberta ao uma maior absorção de água, Q grande, por uma variacão de volume. O fato de a HE-Ppi II apresentar uma menor relação ΔV/Q que a HE-Ppi I pode ser entendido devido à presença da β-ciclodextrina na hidro-esponja, que deve ajudar a diminuir a

tensão superficial do sistema, melhorando a habilidade de a água acessar regiões internas dos microtubos de polipirrol. Assim, a HE-Ppi II pode absorver uma maior quantidade de água sofrendo uma menor variação de volume comparada com a HE-Ppi I.

Tabela 3. Resultados de intumescimento comparados com resultados de ΔV [157].

	H_2O			KCl 0,1 mol.L^{-1}		
HE-Ppi	**%Q**	**%ΔV**	**ΔV/Q**	**%Q**	**%ΔV**	**ΔV/Q**
I	122,30 ± 5,70	16,60 ± 2,95	0,136	175,46 ± 8,07	24,6 ± 4,35	0,140
II	137,49 ± 2,30	9,97 ± 1,73	0,073	160,68 ± 4,88	12,9 ± 4,05	0,080
III	443,10 ± 17,3	34,09 ± 4,95	0,077	598,96 ± 42,79	44,7 ± 3,95	0,075

Foi visto de acordo com os dados da Figura 25, que as HE-Ppis sofrem mudança de volume com a aplicação do potencial de oxidação. No entanto, é de grande interesse científico e tecnológico verificar se a mudança de volume provocada pelo processo de oxidação do Ppi é reversível, ou seja, ao se aplicar potenciais de redução, a HE-Ppi sofreria uma redução de volume. O processo de redução da HE-Ppi foi realizado logo após o processo de oxidação e foi verificado que não acontecia mudança de volume durante a redução do Ppi. A princípio, as HE-Ppis não funcionam como um músculo artificial, comportamento observado em filmes finos de PCs como já citado na introdução. Para entender e explicar estas observações macroscópicas é preciso analisar o que acontece em nível molecular. Por isso, buscou-se estudar o intumescimento das HE-Ppis utilizando a técnica FTIR-ATR. Toda a discussão sobre este estudo se encontra na seção a seguir.

4.1.5 Estudo da absorção de água nas HE-Ppis via FTIR-ATR

A FTIR-ATR é uma técnica bastante utilizada para análises de superfície de polímeros. O sistema ATR se fundamenta no uso de um cristal com alto índice de refração e superfícies bastante polidas. Como visto na Figura 13, um feixe de radiação IR (radiação no infrevermelho) é inserido no cristal em um ângulo de 45º, sendo totalmente refletido na interface cristal/amostra. Devido às suas propriedades da onda, a luz não é refletida diretamente no limite da interface cristal/amostra, mas por uma camada virtual dentro da amostra, que, em geral, é menos densa opticamente. Como já tem sido mostrado teoricamente e observado experimentalmente, durante o processo de reflexão o feixe de luz penetra em uma pequena distância no material de menor densidade antes da reflexão de fato ocorrer. A profundidade de penetração do feixe na amostra depende do comprimento de onda da radiação, dos índices de refração do cristal e da amostra e do ângulo de incidência do feixe da radiação na interface. Usualmente ocorre na ordem de poucos micrômetros (0,3 – 5 µm). A radiação que penetra na amostra é chamada de onda evanescente. Em comprimentos de onda onde o meio menos denso absorve a evanescente radiação, há uma atenuação do feixe, e por isso este processo recebe o nome de refletância total atenuada. Assim, a onda evanescente pode levar informações da composição química (ou mudanças da composição química) da amostra até o detector de um espectrômetro FTIR. A grande vantagem de utilizar a técnica FTIR-ATR é a possibilidade de obter espectros IR para uma grande variedade de amostras sem precisar tratá-las previamente [163].

A FTIR-ATR tem sido utilizada com sucesso nos estudos cinéticos de absorção de água em membranas poliméricas [156, 164-167]. Esta técnica apresenta a grande vantagem de distinguir diferentes tipos de água (monomérica, dimérica, agrupadas e volumétricas – diferenciados pela força das ligações de hidrogênio, sendo que na água

monomérica não há a existência de ligação de hidrogênio por se tratar de unidades de água livres). Assim, a técnica FTIR-ATR torna possível analisar a cinética de absorção individual para cada tipo de água nos materiais, o que é importante no entendimento do mecanismo de absorção de água por polímeros. Isso faz da FTIR-ATR uma poderosa ferramenta para estudar a absorção de água em membranas poliméricas em nível molecular. Esta metodologia, apesar de ainda não está muito difundida, já é bastante dominada pelo grupo do professor Tom Linfors, membro do grupo de pesquisa do Laboratório de Química Analítica da Abo Akademi University, na cidade de Turku, Filândia. O Professor Tom Linfors e colaboradores têm o interesse de estudar a capacidade de absorção de água, em nível molecular, das membranas poliméricas de íons seletivos que são utilizadas em análises de íons em níveis de traços, uma vez que a água absorvida pela membrana é um interferente nas medidas.

O emprego da técnica FTIR-ATR na análise de absorção de água nas HE-Ppis é justificado pela riqueza de informações que esta técnica pode oferecer para a caracterização de eletrointumescimento das hidro-esponjas. Os resultados da absorção de água utilizando FTIR-ATR permitem visualizar e interpretar o que acontece em nível molecular quando as hidro-esponjas sofrem um eletrointumescimento, ajudando a compreender melhor a dinâmica envolvida neste processo. Além disso, vale destacar que este estudo é pioneiro em utilizar a técnica FTIR-ATR para detectar a cinética de absorção de água em materiais tridimensionais com alta capacidade de absorção de água. Até o momento, a FTIR-ATR tem sida empregada apenas em sistemas com baixa cinética e baixa capacidade de absorção de água.

Existem várias técnicas para estudar a absorção em materiais poliméricos. Citam-se a espectroscopia de impedância eletroquímica [168], métodos vibracionais [169], QCM-D [170-171] etc. No entanto, é preciso que fique claro que a técnica FTIR-

ATR monitora de forma direta e precisa, só e somento só, o balanço da água entre o interior da hidro-esponja e o meio durante o processo de eletrointumescimento. A maioria das técnicas determina a quantidade de água absorvida de forma indireta.

A Figura 27 apresenta os resultados da FTIR-ATR para o processo de intumescimento das HE-Ppis I e III em água deionizada. Como já apontado antes, o sinal intenso na região entre 3000 – 3700 cm^{-1} corresponde ao grupo vibracional OH da água. Na Figura 27A, é observado que a condição de equilíbrio do intumescimento da HE-Ppi I é alcançado após 900 s, onde não há mais mudança significantiva no sinal de absorção do espectro IR da água. Já para a HE-Ppi III (Figura 27B), a condição de equilíbrio é alcançada bem antes, apenas 90 s, indicando que a cinética a absorção de água é bem maior para este material do que para a HE-Ppi I, como observado nas análises de variação de volume realizada macroscopicamente. Além disso, destaca-se a intensidade do sinal IR da água na condição de equilíbrio ser bem maior para a HE-Ppi III, o que reflete uma maior quantidade de água absorvida em relação à HE-Ppi. Vale lembrar que a intensidade do sinal IR de uma espécie é diretamente proporcional à concentração da mesma no meio, segundo a Lei de Lambert Beer. Este resultado está de acordo com o esperado da análise de intusmescimento por variação de massa e de volume. Era esperado que o material que apresentasse maior intumescimento por variação de volume e variação de massa fosse realmente o material que apresentasse o maior sinal de absorção de água [172].

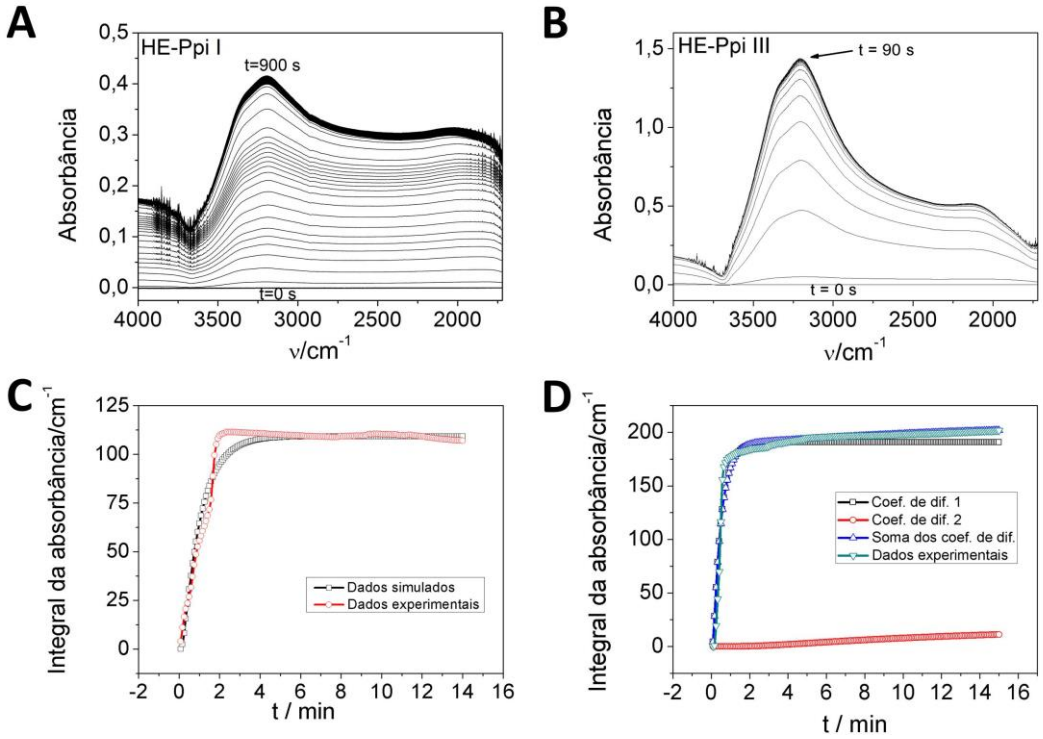


Figura 27. Resutados FTIR-ATR da absorção de água nas HE-Ppis. A) FTIR-ATR espectros de absorção de água em função do tempo para a HE-Ppi I; B) FTIR-ATR espectros de absorção de água em função do tempo para a HE-Ppi III; C) Gráfico da simulação matemática dos dados experimentais para a HE-Ppi I; D) Gráfico da simulação matemática dos dados experimentais para a HE-Ppi III.
Adaptado da referência 172.

Um grande desafio nesta parte do trabalho era utilizar a técnica FTIR-ATR para estudar a cinética de absorção de água em um material 3D que se comporta como um hidrogel, ou seja, um material que apresenta alta cinética de absorção de água e ao mesmo tempo alta capacidade de absorver grandes quantidades de água. Os resultados mostram que, realmente, as HE-Ppis apresentam alta cinética de absorção de água comparados com os demais materiais (que não apresentam comportamente de hidrogel) estudados utilizando a técnica FTIR-ATR [156, 164-167]. Isso pode ser visto, de uma forma simplória, através do tempo que as HE-Ppis levam para alcançar o estado de equilíbrio de absorção de água. Enquanto a condição de equilíbrio leva horas para ser

alcançada em outros materiais já analisados, as HE-Ppis atingem o equilíbrio em apenas poucos minutos. Além disso, destaca-se também que o sinal IR da água para as HE-Ppis é maior que para os materiais que não são hidro-esponjas. Isso mostra que a princípio, a técnica FTIR-ATR pode ser utilizada para estudar a cinética de absorção de água por materiais que apresentem alta capacidade de intumescimento, como é o caso dos hidrogéis.

Uma análise mais profunda dos resultados passa pelo tratamento matemático dos mesmos. As Figuras 27C e 27D apresentam a simulação matemática, baseada na segunda lei de Fick, dos dados experimentais utilizando o método diferencial finito na curva da integral da banda IR em função do tempo. Isso permitiu calcular os coefecientes de difusão da água no intumescimento das HE-Ppis. Para a HE-Ppi I só foi possível simular o comportamento difusional da água aglomerada (denominada de "*fast water*"). O coeficiente de difusão calculado a partir dos dodos simulados foi de 1,36 x 10^{-4} cm^2 s^{-1}. Para a HE-Ppi III foi possível simular o comportamento difusional tanto para a água aglomerada quanto para a água volumétrica (denominada de "slow water"), cujos coefecientes de difusão calculados foram de $6{,}3\times10^{-4}$ cm^2 s^{-1} and 7,9 x 10^{-6} cm^2 s^{-1}, respectivamente. É importante citar que os valores destes coeficientes de difusão calculados para as HE-Ppis apresentam entre 4 a 5 ordens de grandeza superiores aos coeficientes de difusão calculados para outros polímeros. Isso é bem supreendente para o caso de um PC que, em geral, não apresenta alta hidrofilicidade. A morfologia é o principal responsável por este comportamento de hidrogel das HE-Ppis. Por fim, este estudo confirma a discussão iniciada no parágrafo anterior que indica a FTIR-ATR para estudar a cinética de absorção de água em materiais hidro-esponjosos. Esta é uma das grandes contribuições que este trabalho deixa para a literatura [172].

Uma vez que a cinética de absorção de água pelas HE-Ppis já foi bem caracterizada, o principal objetivo agora, e o mais importnte, é analisar o que acontece em nível molecular quando as HE-Ppis intumescem em condições de potencial eletroquímico controlado. Neste caso, cita-se que além do potencial, deve-se levar em consideração a força iônica do meio, uma vez que esta análise deve ser realizada em solução eletrolítica, que é uma solução aquosa de KCl 0,1 $mol.L^{-1}$. Portanto, inicialmente foi realizada uma análise em condições de circuito aberto em solução aquosa de KCl 0,1 $mol.L^{-1}$ para verificar a influência da força iônica no perfil de absorção de água nas HE-Ppis. O resultado para esta análise está apresentado na Figura 28, onde são apresentados os gráficos FTIR-ATR da água em função do tempo para a HE-Ppi III. Observa-se que na condição de equilíbrio o sinal IR é bem menor comparada à análise em água deionizada (rever Figura 27B). Isso indica que uma menor quantidade de água entra na estrutura da HE-Ppi em solução eletrolítica, embora a análise macroscópica aponte para uma maior variação de volume do material. Esta observação já é um indicativo que não há uma relação direta entre a variação de volume e a quantidade de água absorvida na hidro-esponja. Vale ressaltar aqui que no intumescimento das hidro-esponjas em solução eletrolítica não apenas a água é absorvida, mas também cátions e ânions entram na estrutura tridimensional do material contribuindo para a expansão volumétrica do mesmo. Ao se medir o ΔV na análise de intumescimento, é preciso ficar claro que está se medindo a contribuição de todas as espécies presentes no meio de análise. O que deve ser destacado sempre é que quando se usa a FTIR-ATR mede-se unicamente a contribuição da água [172].

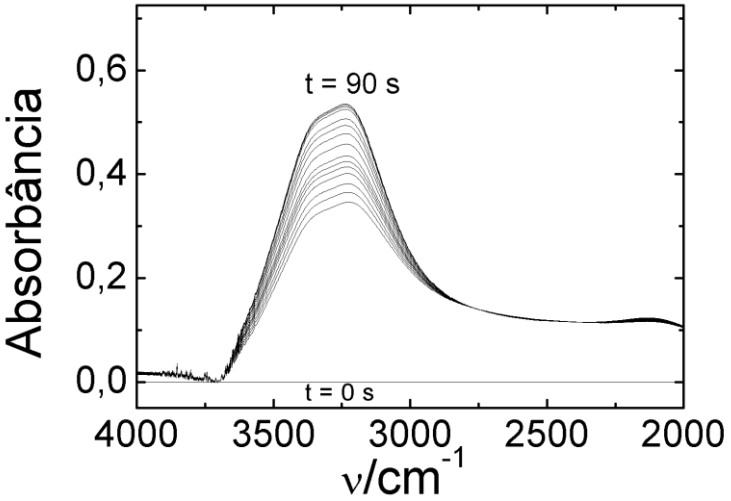


Figura 28. Espectros FTIR-ATR da absorção de água pela HE-Ppi III em solução aquosa de KCl 0,1 mol.L^{-1} em condições de circuito aberto [172].

Os resultados das análises de absorção de água via FTIR-ATR sob condições de potencial eletroquímico controlado são apresentados nas Figuras 29. As medidas foram divididas em 6 passos alternando entre potenciais de oxidação e redução e os resultados mostraram que a absorção de água pela hidro-esponja é sensível ao processo redox do Ppi. Como pode ser observado na Figura 29A, o potencial de oxidação resulta em um grande crescimento na absorção de água pela hidro-esponja. Porém, quando o potencial de redução é aplicado (Figura 29 B), nenhuma mudança no sinal FTIR-ATR é observada. Nos próximos dois ciclos de oxidação/redução, os resultados apontam para uma diminuição da quantidade de água absorvida no processo de oxidação e um pequeno aumento durante o processo de redução. Estes resultados parecem, inicialmente, não fazerem sentido com o que alguns autores descrevem na literatura sobre a absorção de água pelos PCs, especialmente no funcionamento de músculo artificial. Por exemplo, a equação 1 é muito utilizada para explicar o processo de dopagem nos PCs durante o processo de oxidação. Observa-se que a equação indica que água entra na matriz do PC durante o processo de oxidação. Ressalta-se, porém, que as

equações 1, 2 e 3 representam apenas uma visão genérica do processo de dopagem em um PC. Não representa de fato todos os fenômenos que envolvem o balanceamento de cargas e transporte de massa envolvidos no processo redox dos PCs. Muitos trabalhos realizados utilizando a QCM-D apresentam em maiores detalhes os fenômenos que acontecem no processo redox de um PC [171, 173-182]. É importante citar que a QCM-D apresenta alta sensibilidade analítica podendo ser uma excelente ferramenta para ajudar a entender melhor os resultados obtidos das análises de FTIR-ATR sobre a absorção de água nas HE-Ppis. Seguindo estes fundamentos, foram realizadas análises de intumescimento de um filme de HE-Ppi utilizando a QCM-D com o objetivo de adquirir maiores informações para discutir os dados obtidos pela técnica FTIR-ATR.

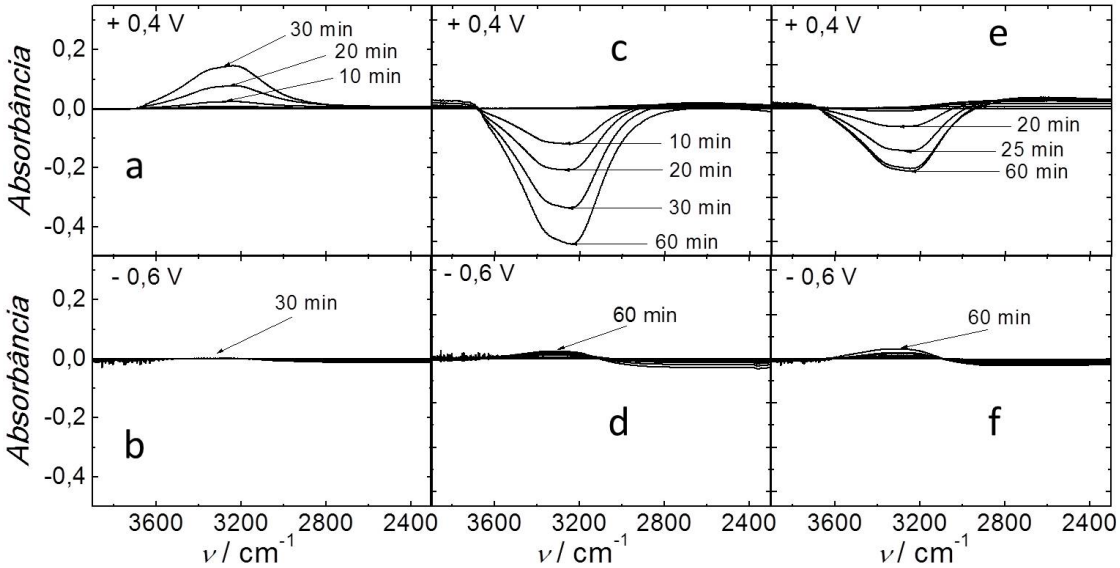


Figura 29. Gráficos de FTIR da absorção água em função do tempo para as análises realizadas em solução aquosa KCl 0,1 mol L^{-1} sob condições de potencial eletroquímico controlado. As análises foram realizadas com a HE-Ppi III

A Figura 30 reúne os dados de intumescimento da HE-Ppi medidos por ΔV, FTIR-ATR e QCM-D. Esta organização dos dados facilita uma análise comparativa de

forma mais clara de modo a permitir conclusões mais precisas. Os fundamentos básicos da técnica QCM-D serão apresentados na seção 4.2.1.1. Para discutir os resultados nesta parte basta ficar claro que uma diminuição no valor de Δf (variação de frequência) resulta em um ganho de massa e um aumento resulta em perda de massa. A variação de massa será diretamente proporcional ao Δf se os valores de ΔD (variação de dissipação) forem desprezíveis. Observa-se na Figura 30A que no primeiro ciclo de oxidação há um ganho considerável de massa. Este ganho de massa está associado ao aumento de volume registrado nesta etapa do procedimento (Figura 30 C). O aumento de volume significa que mais solução eletrolítica está entrando na estrutura do material. Se mais água está entrando no material o sinal FTIR-ATR da água também aumenta, como pode ser observado na Figura 30B. No próximo passo, a HE-Ppi é polarizada a -0,6 V e é observada uma grande perda de massa. Surpreendentemente, não é observada nenhuma mudança significativa no sinal FTIR-ATR, indicando que há um equilíbrio entre as quantidades de água que entram e que saem do material. Cita-se ainda que o material continua se expandindo, provavelmente porque o processo de instumescimento ainda não tenha ocorrido completamente. A grande diminuição de massa é explicada através da remoção do template de alaranjado de metila que ainda estava presente no material apesar do processo de lavagem. Observa-se que o template de alaranjado de metila apresenta carga negativa na sua superfície (rever Figura 20) e, assim, ao se aplicar um potencial negativo ele é removido do material por repulsão eletrostática. A saída do alaranjado de metila é comprovada pelas imagens da análise de ΔV onde pode ser visto um fluxo de um material alaranjado saindo da HE-Ppi instante após a aplicação do potencial negativo (Figura 30C). Nos subsequentes ciclos de oxidação/redução, observa-se um aumento de massa durante a oxidação e uma diminuição durante a redução. Por outro lado, há uma diminuição do sinal FTIR-ATR na oxidação e um

aumento na redução da HE-Ppi, ou seja, o balanço entre a entrada e saída de água na HE-Ppi é negativo durante o processo de oxidação e positivo na redução. Já o gráfico de ΔV (Figura 29C) indica que o material não sofre mais nenhuma expansão de volume após o primeiro ciclo de oxidação/redução. Para explicar estes dados, deve-se recorrer a estudos que mostram o fluxo de espécies em um PC durante seu processo de oxidação redução. Estes estudos mostram que há um fluxo de cátions, ânions e solvente sempre buscando a eletroneutralização do sistema. Assim, no processo de oxidação, há uma indicação de que ânions Cl^- entrem na estrutura da HE-Ppi enquanto cátions K^+ saem. O fato de o sinal FTIR-ATR diminuir durante o processo de oxidação é um indicativo experimental de que a água tem preferência de seguir o cátion durante o processo redox do PC. Isso é bastante razoável ao analisar que o K^+ apresenta uma densidade de carga maior que o Cl^- e, portanto, deve apresentar uma camada de solvatação maior. Seguindo este raciocínio, espera-se que haja aumento do sinal IR durante a redução. Isto de fato é observado, porém, sem a mesma intensidade com que o sinal IR diminui durante a oxidação, o que também é observado nos dados da QCM-D a partir do segundo ciclo de oxidação/redução.

Apesar de ficar provado que há um fluxo contínuo de espécies durante as etapas de oxidação/redução, este fluxo não é o suficiente para refletir em uma expansão ou contração de volume da HE-Ppi em um nível que fosse perceptível às condições macroscópicas de medida utilizada. Destaca-se que as HE-Ppis estudadas são um material 3D, e, como um hidrogel, sua expansão de volume é bastante elevada. Uma vez que o intumescimento está completo e a HE-Ppi se expandiu ao máximo, sua estrutura está bastante aberta e o processo de oxidação/redução não consegue mais alterar seu volume. Isso é diferente para um PC 2D que se encontra na forma de um filme fino, onde a mudança do estado redox, e o consequente fluxo de espécies catiônicas,

aniônicas e moléculas de solvente, refletem na forma de um músculo artificial. Apesar destes fenômenos também ocorrerem nas HE-Ppis, eles não são o suficiente para levar a estrutura 3D de um hidrogel a se comportar como um músculo artificial em um nível macroscópico. A nível molecular, porém, os dados da QCM-D e FTIR-ATR mostram que não há diferença ao que acontece com um PC 2D, que funciona como um músculo artificial [172].

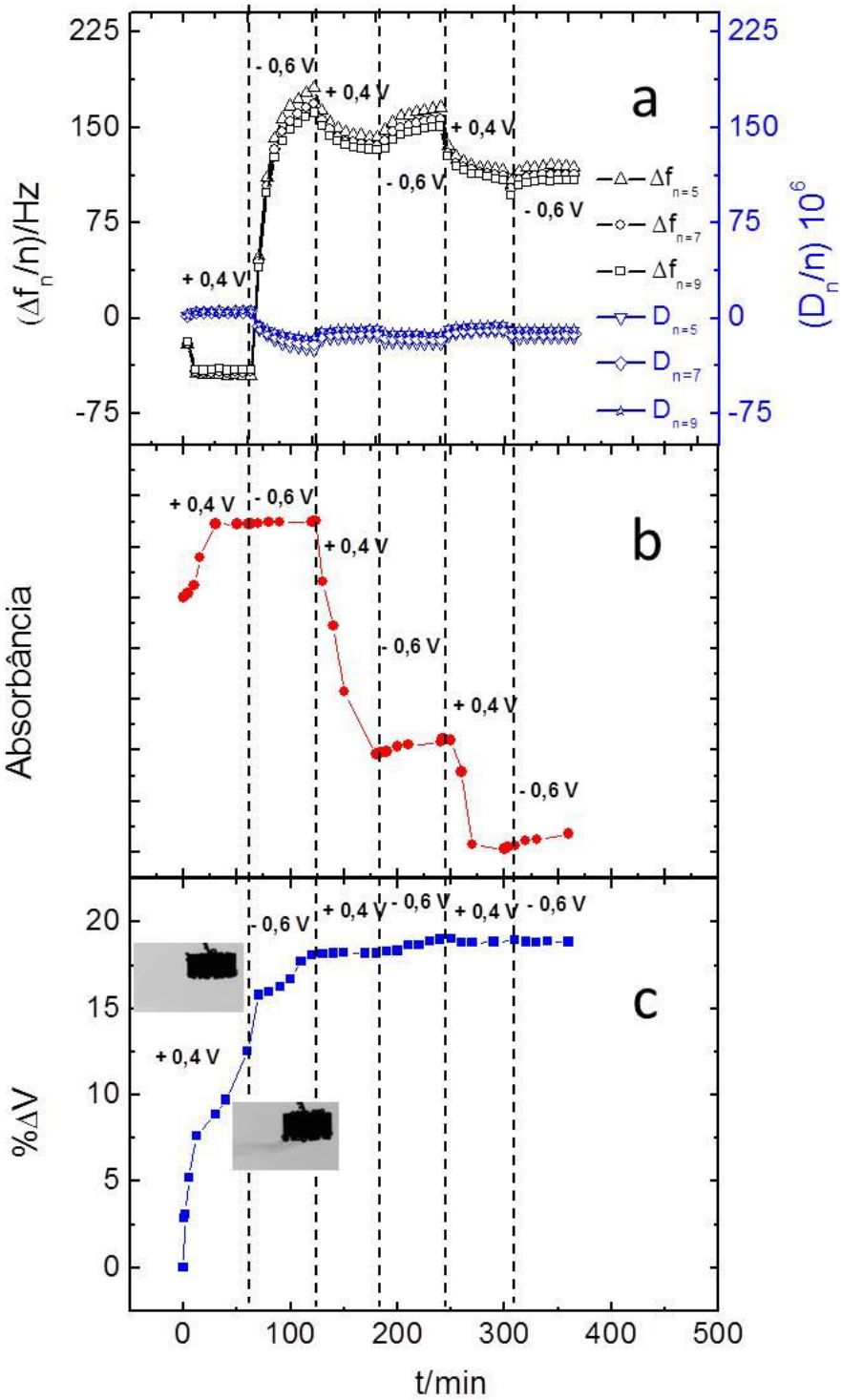


Figura 30. Eletrointumescimento das HE-Ppis utilizando diferentes metodologias: (a) QCM-D; (b) FTIR-ATR; e (c) variação de volume [172].

O próximo tema deste trabalho é sobre a síntese eletroquímica de hidro-esponjas de PCs. Antes, porém, é importante destacar que além da síntese química de HE-Pis, este trabalho também concentrou grandes esforços na busca pela síntese química de HE-PANI. No entanto, no caso da PANI, o comportamento de hidrogel não foi obtido (ver Anexo I).

4.2 Hidro-esponjas de PCs sintetizadas eletroquimicamente

4.2.1 HE-Ppi

As hidro-esponjas sintetizadas quimicamente apresentaram excelentes propriedades eletroquímicas com grande potencialidade para aplicacão tecnológica. No entanto, é bem interessante em termos de viabilidade tecnológica obter tais materiais também na forma de filmes finos. As hidro-esponjas na forma de filmes finos oferecem um maior controle das propriedades eletroquímicas do material além de serem facilmente manuseadas. Destaca-se ainda, que muitas aplicações dos PCs necessitam que os mesmos estejam na forma de filmes finos.

Para obter a HE-Ppi na forma de filme fino, as mesmas condições de síntese utilizadas na síntese química devem ser aplicadas, exceto o fato da necessidade de se trocar a presença de um agente oxidante por uma célula eletroquímica de três eletrodos.

Apesar de haver grandes diferenças entre a síntese química e a síntese eletroquímica no que se refere ao mecanismo de síntese e às propriedades finais de um PC, a formacão da hidro-esponja na forma de filme fino foi esperada através da nanoestruturacão do Ppi utilizando o alaranjado de metila, assim como aconteceu para a síntese química. A síntese eletroquímica tem a vantagem de contar com diferentes técnicas eletroquímicas utilizando diversos parâmetros para se obtiver este fim. Os

métodos potenciostático (potencial constante) e galvanostático (corrente constante) são os mais utilizados para a síntese dos PCs. Estas técnicas permitem um maior controle quantitativo da síntese polimérica. Porém, técnica potenciodinâmica, como a voltametria cíclica, também pode ser utilizada. Neste caso, informações mais qualitativas sobre o estágio inicial do processo de polimerizacão podem são obtidas. Ressalta-se que a escolha da técnica eletroquímica é um parâmetro importante de síntese a ser levado em consideração uma vez que a mesma interfere nas propriedades finais dos materias. Neste trabalho, foram escolhidas a voltametria cíclica e a amperometria para estudar a síntese da hidro-esponja na forma de filme fino.

4.2.1.1 Síntese, caracterização morfológica e mecânica

A Figura 31 mostra o voltamograma de síntese para uma HE-Ppi na forma de filme fino utilizando o ouro como substrato. A síntese foi realizada utilizando dois ciclos voltamétricos a 1 $mV.s^{-1}$. O voltamograma apresentou um perfil típico para a polimerizacão do Ppi em solucão aquosa, onde o primeiro ciclo é caracterizado por um pico anódico na região em 0,6 V proveniente da oxidacão do monômero pirrol, e o segundo ciclo já é possível observar um segundo sinal anódico na região de 0,4 V proveniente do Ppi já formado na superfície do eletrodo.

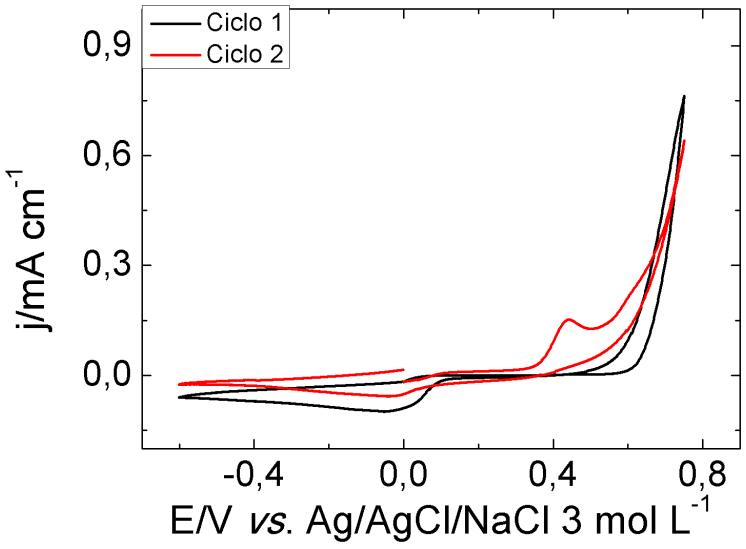


Figura 31. Perfil voltamétrico da síntese eletroquímica da HE-Ppi na forma de filme fino. A síntese foi realizada utilizando um velocidade de varredura de 1 $mV.s^{-1}$ utilizando uma janela de potencial de -0,6 a 0,75 V em uma solução aquosa de alaranjado de metila contendo pirrol na concentração de 50 $mmol.L^{-1}$. Dois ciclos voltamétricos foram utilizados para a síntese deste filme.

A caracterizacão morfológica para o material citado acima é apresentado nos conjuntos de imagens da Figura 32. Observa-se nas imagens que foi possível obter Ppi estruturado com o agente molde de alaranjado de metila, assim como ocorreu na síntese química, na forma de filme fino. No entanto, alguns detalhes devem ser discutidos. O primeiro detalhe a ser observado é que o filme não é unicamente microtubular. Inicialmente, um fino filme de Ppi granular é sintetizado e sobre este as estruturas microfibrilares de Ppi começam a ser formadas. A estrutura granular típica do Ppi também é observada na superfície dos microtúbulos, indicando realmente que os mesmos são constiutído por Ppi. Estes dois detalhes são destacados nas imagens da Figura 33. Este resultado mostra que em condições eletroquímicas de síntese o alaranjado de metila continua a desempenhar o papel de molde na estruturação dos polímeros, levando à formação de hidro-esponjas na forma de filme fino.

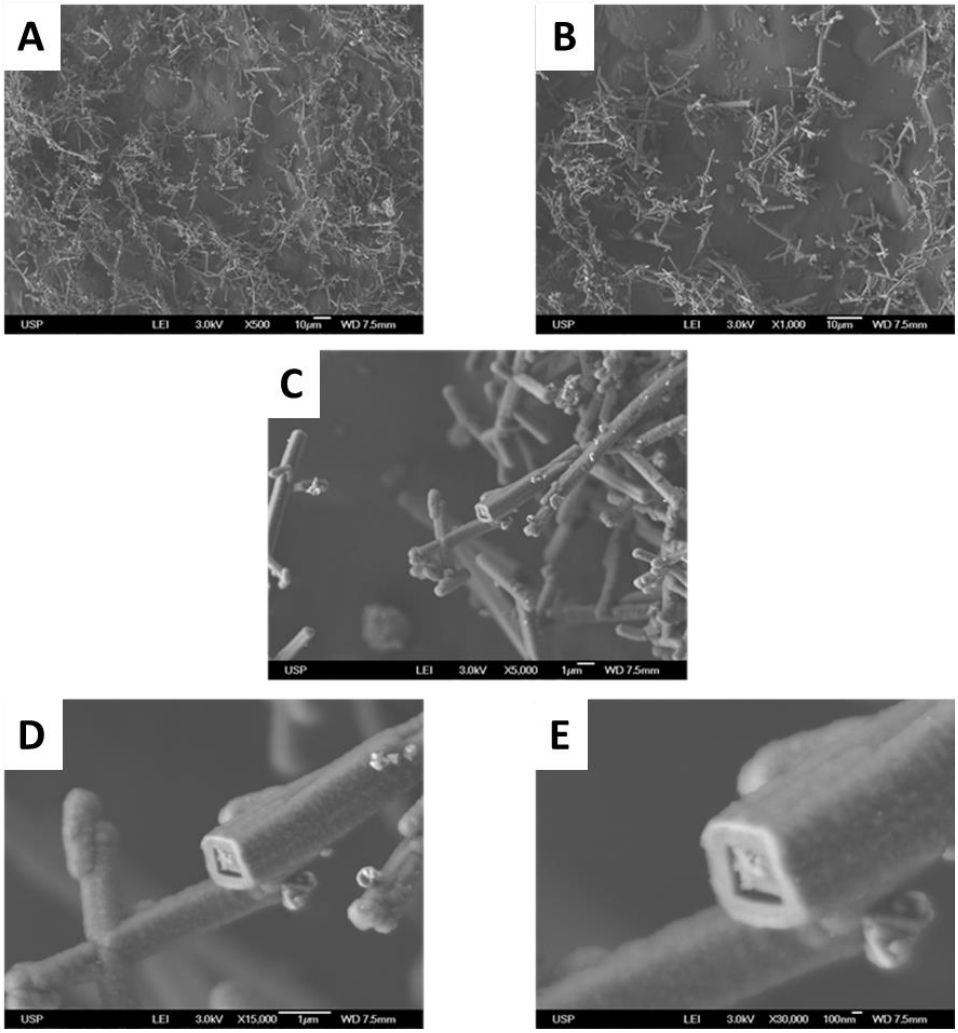


Figura 32. Caracterização morfológica do filme de HE-Ppi. Imagens MEV em diferentes magnificações (A-E) para Ppi-ES sintetizadas por voltametria cíclica (dois ciclos a 1 $mV.s^{-1}$).

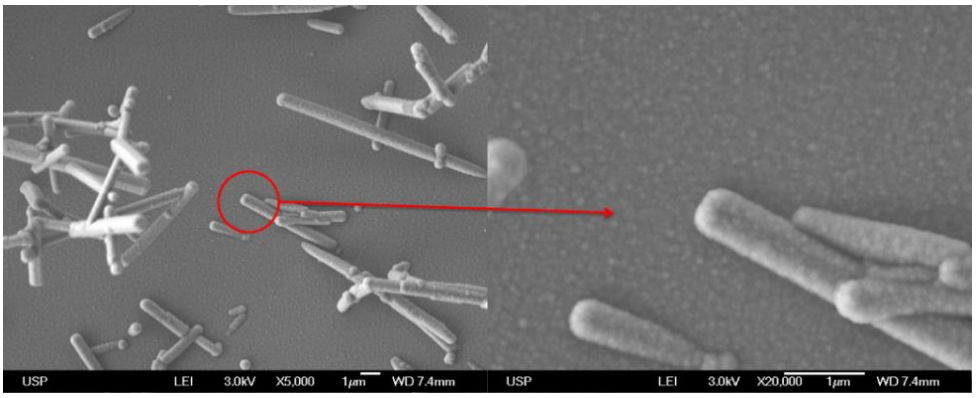


Figura 33. Caracterização morfológica filme de HE-Ppi ilustrando que as microfibras de Ppi crescem sobre um tapete granular formada inicialmente.

A presença de estrutura granular em ambos os materiais sintetizados quimicamente e eletroquimicamente mostram que o processo de nucleação do Ppi acontece de forma semelhante nos dois casos. Porém, há uma grande e importante diferença morfológica. Analisando as dimensões das microfibras formadas na síntese química e eletroquímica por voltametria cíclica, é possível notar que na primeira as microfibras formadas apresentam dimensão na ordem nanométrica e no segundo caso apresentam dimensão micrométrica (ver Figura 34).

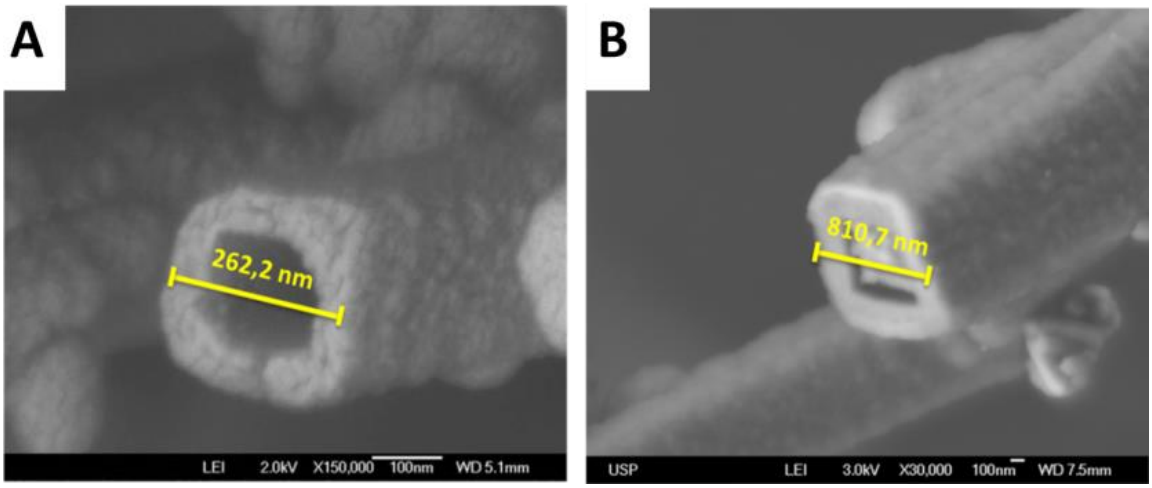


Figura 34. Detalhe morfológico das microfibras de HE-Ppi: (A) sintetizada quimicamente e (B) sintetizada eletroquimicamente.

Aumentando-se o número de ciclos de polimerizacão o resultado é o aumento na concentração de estruturas microfibrilares de Ppi, e, consequentemente, aumenta-se a estrututa porosa do mesmo. A Figura 35 apresenta o voltamograma de síntese para o um filme de HE-Ppi sintetizado nas mesmas condições que o filme discutido anteriormente, porém, utilizando cinco ciclos voltamétricos. As imagens MEV apresentadas na Figura 36 comprovam uma estrutura tridimensional mais imponente e uma maior densidade de

microfibras em comparacão com o filme sintetizado utilizando apenas dois ciclos voltamétricos. Isso indica que, uma vez formado o “tapete granular” de Ppi, a partir daí apenas estruturas fibrilares são formadas e a estrutura tridimensinal da hidro-esponja aumenta a cada ciclo de síntese.

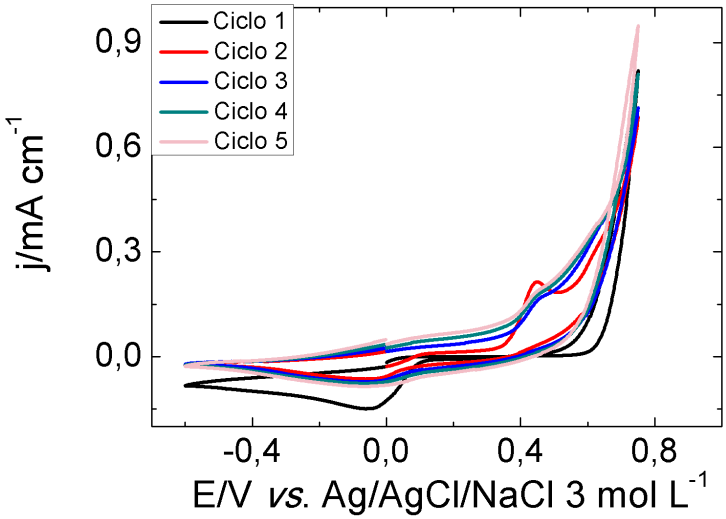


Figura 35. Perfil voltamétrico da síntese eletroquímica da HE-Ppi na forma de filme fino utilizando 5 ciclos voltamétricos a uma velocidade de varredura de 1 $mV.s^{-1}$. Foi utilizada uma janela de potencial de -0,6 a 0,75 V em uma solução aquosa de alaranjado de metila contendo pirrol na concentração de 50 $mmol.L^{-1}$.

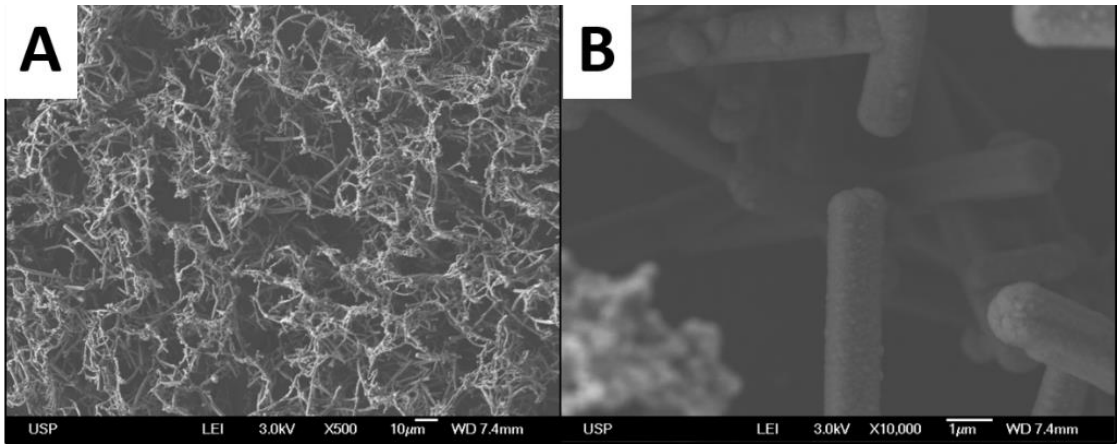


Figura 36. HE-Ppi sintetizada por voltametria cíclica. Quanto maior a carga de polimerização, maior é a estrutura tridimensional do material.

A realização da síntese eletroquímica acomponhando pela QCM-D permitiu analisar as propriedades mecâncias do material durante a formação da estrutura 3D. Analisando os dados da QCM-D, é possível inferir se o material formado na superfície do eletrodo trata-se de um material rígido ou viscoelástico. Basicamente, a QCM-D consiste em um sistema oscilante de um eletrodo de cristal de quartzo cuja frequência de ressonância é inversamente proporcional a sua massa. À medida que algum material vai sendo depositado na superfície deste eletrodo, a frequência de ressônacia medida para o sistema vai diminuindo em função da quantidade de material depositado. Se o material depositado na superfície do eletrodo de quartzo for um material rígido, a medida da massa do material é indicada diretamente através da variacão de frequência de acordo com a equacão de Sauerbrey [183-184]:

$$\Delta m = -\frac{C\Delta f}{n} \qquad \text{Eq. 6}$$

onde a variação da massa (Δm) é proporcional a variação de frequência (Δf). C é uma constante (0,177 $mg.cm^{-2}.Hz^{-1}$) e n é o valor numérico do harmônico (1, 3, 5, 7 ...). Um material é considerado rígido quando se encontra bem aderido à superfície do eletrodo não dissipando energia em cada ciclo de oscilação do cristal de quartzo. Em outras palavras, o material depositado não sofre deformação mecânica assim que o sistema de quartzo é colocado para oscilar acusticamente. No entanto, a maioria dos materiais, inclusive para os PCs, apresentam propriedades viscoelásticas, materiais que sofrem certa deformação, ou perda de energia, durante o processo de oscilação. Para estes materiais, a relação entre Δm e Δf de Sauerbrey é violada e modelos viscoelásticos devem, então, serem utilizados. Neste caso, é de fundamental importância não apenas

obter informação sobre Δf, mas também da variação de dissipação, ΔD, de energia no sistema. A dissipação é dada pela equação 7:

$$D = \frac{E_{dissipada}}{2\pi E_{armazenada}} \qquad \text{Eq. 7}$$

Quanto maior o valor a energia dissipada em relação à energia armazenada pelo material em cada ciclo de oscilação maior será o valor de dissipação. E quanto maior a dissipação de energia em relação à variação de frequência para um filme fino depositado na superfície de um eletrodo de cristal de quartzo, mais evidente é sua propriedade viscoelástica. Teoricamente, um filme depositado no eletrodo de quartzo da QCM-D é considerado viscoelástico se a relação $\Delta D(10^{-6})/\Delta f$ for superior a 5% [184].

Para os filmes de HE-Ppi é esperado que os mesmos apresentassem propriedades viscoelásticas, principalmente devido à sua estrutura tridimensional. Assim, espera-se que a dissipacão de energia seja cada vez maior com o crescimento da estrutura fibrilar da HE-Ppi. Ressalta-se que já foi visto para as HE-Ppis sintetizadas quimicamente que as mesmas apresentam comportamento viscoelásticos, estrutura tridimensional de gel (rever seção 4.1.3). A Figura 37 apresenta os dados da QCM-D da síntese dos dois filmes de HE-Ppi sintetizados por voltametria cíclica. Observa-se que a variação de dissipação é bastante significativa para ambos os filmes, se tornando ainda mais importante para o filme sintetizado utilizando 5 ciclos voltamétricos. Isso implica dizer que quanto maior a estrutura tridimensional, mais evidente é o comportamento viscoelástico do material. A Figura 38 ilustra melhor a relação entre ΔD e Δf na medida em que a estrutura tridimesional da hidro-esponja vai crescendo. É possível observar que esta relação cresce de forma exponencial com o crescimento do filme.

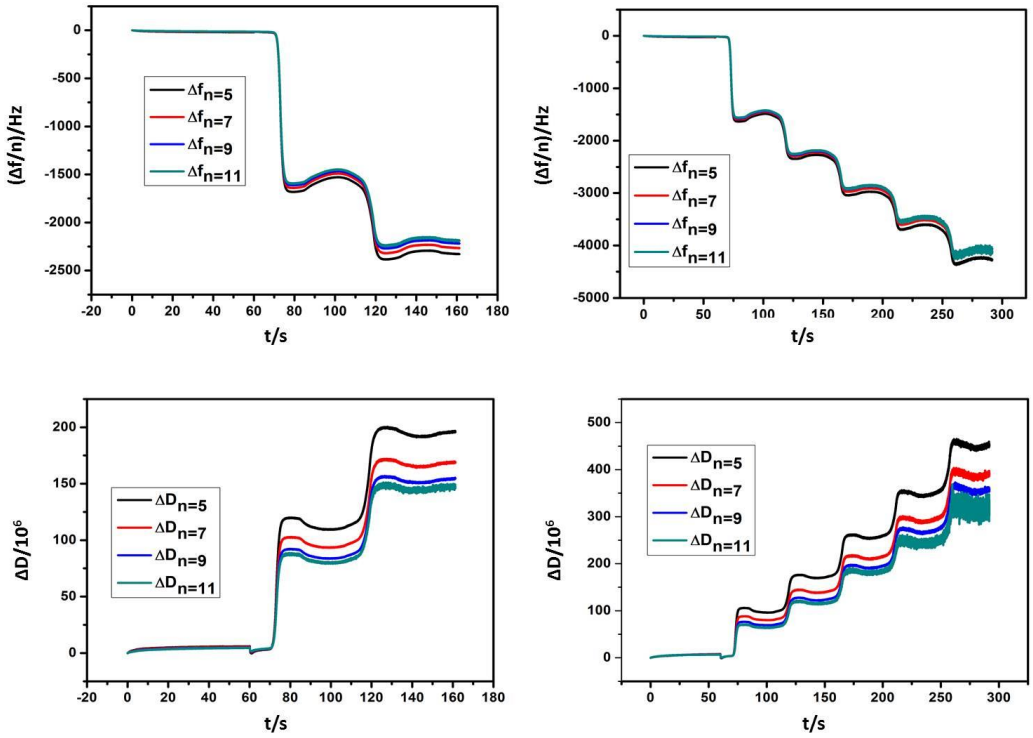


Figura 37. Dados da QCM-D registrados durante a síntese voltamétrica dos filmes de HE-Ppi: (A) gráficos de Δf e ΔD em função do tempo para o filme sintetizado utilizando dois ciclos voltamétricos; e (B) gráficos de Δf e ΔD em função do tempo para o filme sintetizado utilizando cinco ciclos voltamétricos.

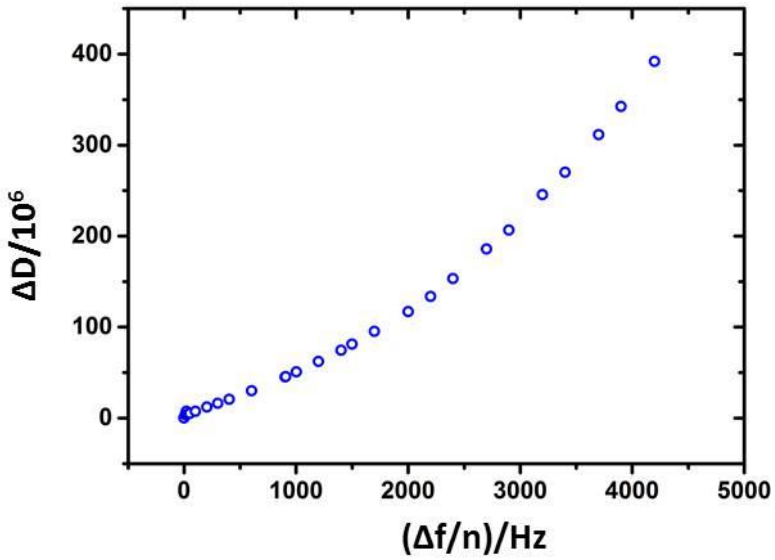


Figura 38. Gráfico da relação entre ΔD e Δf para o filme de HE-Ppi sintetizado voltametricamente. Observa-se que a relação vai aumentando exponencialmente em função do crescimento da hidro-esponja.

Um estudo mais completo e mais detalhado sobre o controle morfológico da HE-Ppi na forma de filme fino foi realizado utlizando a técnica amperometria para a síntese. Diferentemente da voltametria cíclica, a amperometria fornece um controle mais quantitativo da carga de polimeracão permitindo analisar a morfologia do material em qualquer etapa de formação do filme. Era esperado que a estrutura tridimensional da hidro-esponja fosse mais uma vez obtida, assim como nos casos anteriores. Porém, esperava-se também alguma mudança morfológica devido ao perfil de síntese ser diferente. A caracterizacão morfológica por MEV mostra que a estrutura tridimensional de uma HE-Ppi é também obtida por amperometria (ver Figura 39).

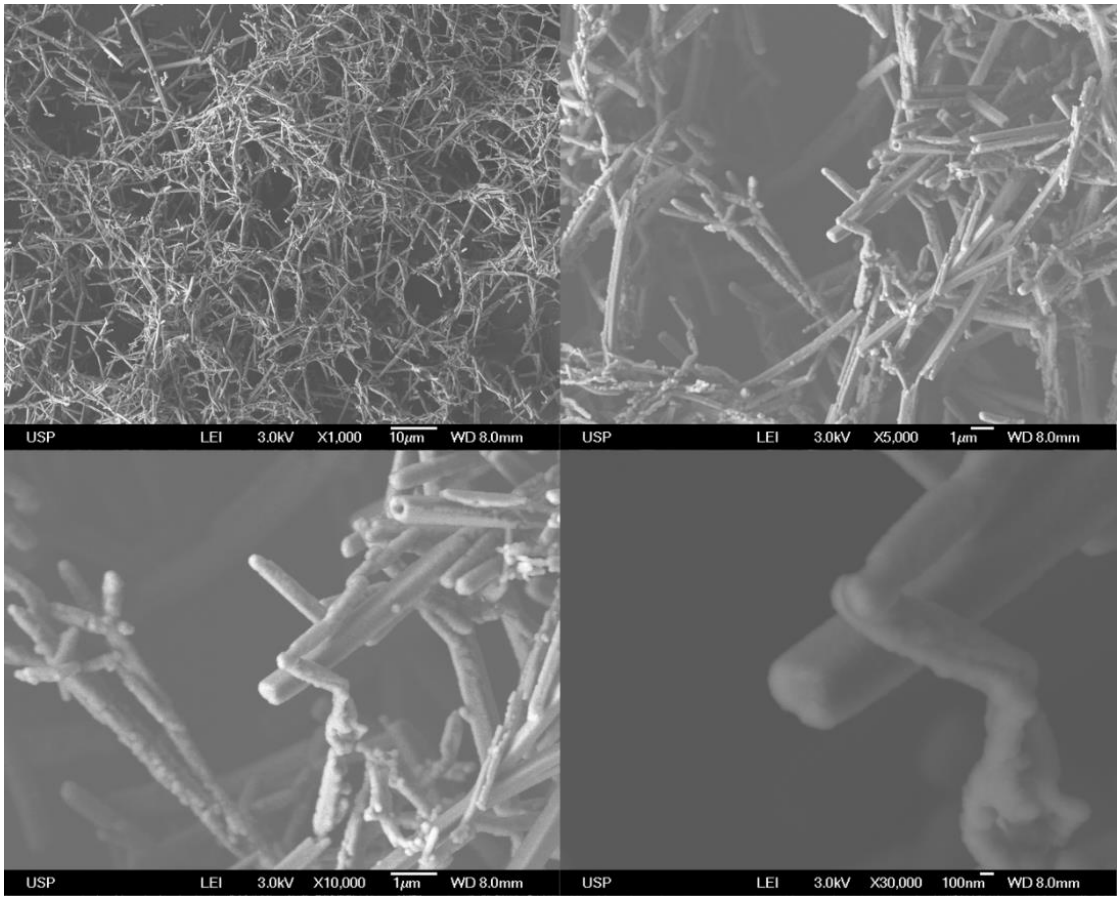


Figura 39. Caracterização morfológica por imagens MEV da HE-Ppi sintetizada por cronoamperometria (0,5 V *vs*. Ag/AgCl/NaCl 3 mol.L^{-1}). Observa-se que é formado um material esponjoso com morfologia tipicamente nanofibrilar.

Quando se compara a estrutura morfológica da HE-Ppi sintetizada por amperometria com a estrutura morfológica da HE-Ppi sintetizada por voltametria cíclica, observa-se uma importante diferença: para materiais sintetizados utilizando similares densidades de cargas, a HE-Ppi sintetizada por amperometria fornece fibras de espessura média (~300 nm) bem inferior à espessura média das fibras obtidas por voltametria cíclica (~ 1 µm) (ver Figura 40). Esta diferença é bastante importante para aplicação tecnológica uma vez que por amperometria o filme esponjoso de Ppi é obtido em dimensão de nanoestrutura. Estes resultados corroboram para a grande versatilidade da química dos PCs, mostrando que a mesma é bastante atraente por sua alta sensibilidade às condições do meio, especialmente durante o processo de síntese.

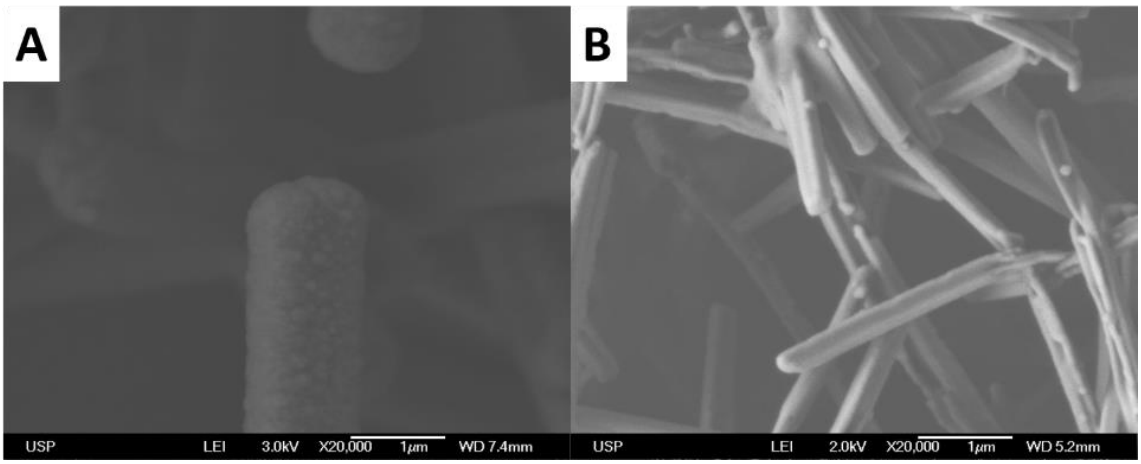


Figura 40. Caracterização morfológica por imagens MEV da HE-Ppi: (A) sintetizada por voltametria cíclica; e (B) sintetizada por cronoamperometria. Observa-se que a espessura das fibras da HE-Ppi sintetizada por voltametria cíclica a 1 $mV.s^{-1}$ é muito maior que a espessura das fibras da HE-Ppi sintetizada por cronoamperometria a 0,6 V.

O amperograma de síntese para a HE-Ppi apresenta um perfil peculiar a uma estrutura trididimensional. É observado que o perfil de corrente vai crescendo continuadamente na medida em que a síntese vai ocorrendo. Este comportamento é o

oposto observado para a síntese convencional de Ppi, onde o perfil amperométrico mostra que a corrente cresce no início da polimerização, encontra um máximo e decai. A explicação para este comportamento foi associada à questão morfológica do filme. Como pôde ser visto, a imagem MEV da HE-Ppi apresenta uma estrutura porosa tridimensional formada por um aglomerado de microfibras sobrepostas entre si, enquanto o filme não estruturado de Ppi apresenta uma estrutura granular não tridimensional (ver Figura 41). Assim, no caso da hidro-esponja, na medida em que as microfibras vão sendo formadas, aumenta-se a estrutura tridimensional do material e, por consequência, aumenta-se também a área superficial do mesmo. Como a intensidade de corrente está diretamente relacionada com a área superficial do material eletroativo, é esperado, então, que o sinal de corrente na síntese do material esponjoso apresente um perfil sempre crescente, como realmente é observado. O Ppi convencional tipicamente granular não apresenta uma estrutura tridimensional mantendo-se a área superficial praticamente constante em função do tempo. Por isso que o perfil de corrente em função tempo na sua síntese fica praticamente constante ao longo do tempo. No entanto, para comprovar este raciocínio, foi realizado um estudo detalhado sobre a formação da hidro-esponja de polipirrol por caracterização morfológica via AFM. Os amperogramas de síntese para a HE-Ppi e para um filme convencional de Ppi são apresentados na Figura 42. Ambos os materiais foram sintetizados aplicando um potencial de 0,6 V.

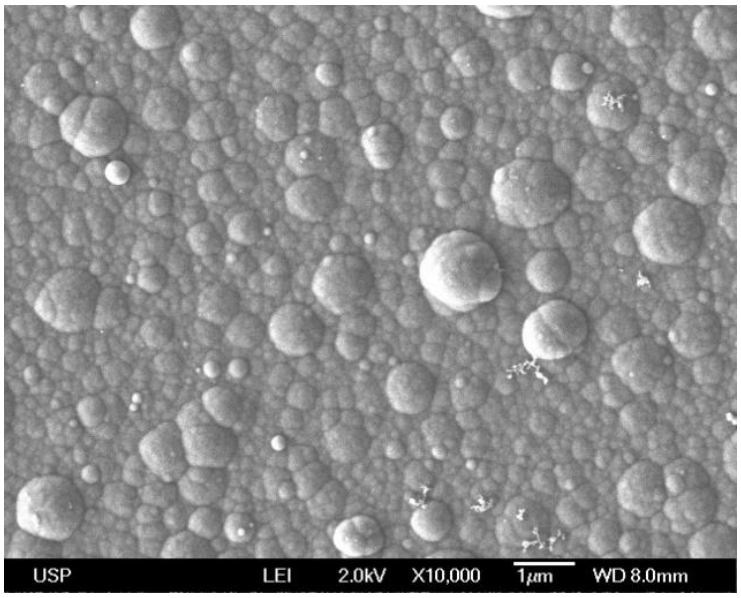


Figura 41. Caracterização morfológica de um filme convencional de Ppi sintetizado cronoamperometricamente a 0,6 V. Observa-se a existência unicamente da morfologia granular do tipo couve-flôr característica do Ppi.

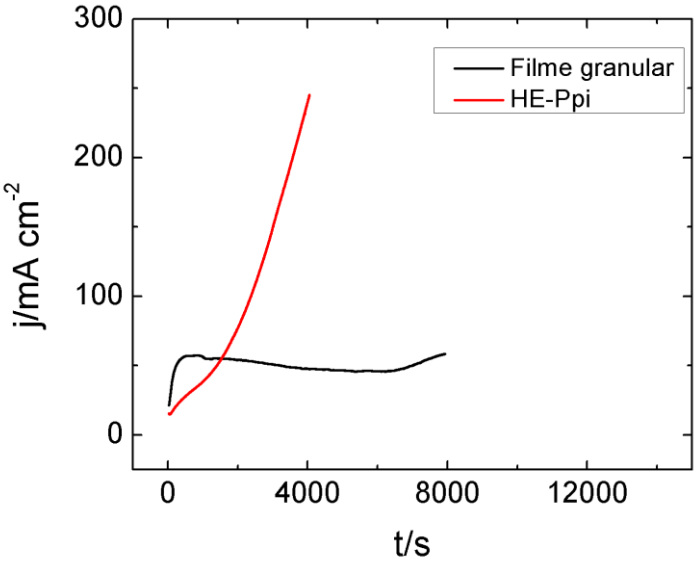


Figura 42. Cronoamperogramas de síntese: HE-Ppi (vermelho) e Ppi convencional (preto). Observa-se que os perfis de corrente em função do tempo são bem diferentes para os materiais. Enquanto para a HE-Ppi o sinal de corrente cresce continuadamente de cada vez mais intenso, para o Ppi convencional o sinal de corrente não muda muito.

As imagens de AFM são capazes de fornecer informações morfológicas do material de forma tridimensional. Com isso é possível calcular a rugosidade do material (rms) que está relacionado diretamente com a área real da superfície do mesmo. Com estes dados é possível analisar se há uma relação direta entre o aumento da rugosidade com o aumento da corrente de síntese na medida em que o filme vai sendo formado. Por isso, a síntese do filme foi dividida em várias etapas escolhendo diferentes tempos de síntese (ou diferente carga de polimerização) visando assim, acompanhar o início da polimerização, quando apenas um "tapete" granular de Ppi é formado, passando pelo início da formação de nanofibras de Ppi assistidas pelo molde de alaranjado de metila, até a formação final de uma estrutura tridimensional comum para uma hidro-esponja. Assim, tendo como um guia o filme sintetizado a 0,5 V, foram sintetizados 5 filmes diferentes utilizando os seguintes tempos de síntese: 50 s; 500 s; 1000 s; 10000 s e 20000 s. As imagens de AFM para estes filmes são apresentadas na Figura 43. Para o filme sintetizado utilizando apenas 50 s era esperado o início da formação do tapete granular, pois neste ponto o perfil de corrente em função do tempo não é indicativo de crescimento de área superficial. Isso fica provado com a imagem de AFM onde apenas pode-se observar a formação de um tapete granular típico do Ppi convencional. À medida que se aumenta o tempo de polimerização, agora para 500 s, neste caso, o perfil de corrente em função do tempo já indica, mesmo que discretamente, um aumento de área superficial. Neste filme de 500 s de síntese é observado exatamente o aparecimento de estruturas nanotubulares de Ppi de acordo com a imagem de AFM. Este aspecto vai ficando mais e mais evidente com o aumento do tempo utilizado na polimerização. Para um filme de 4000 s já há um perfil de corrente em função do tempo mais evidente de um material em que a área superficial está aumentando continuadamente, o que coincide para um aumento na densidade de microfibras formadas de acordo com a imagem AFM.

Para um filme de 10000 s já é visível a quase completa formação de um material esponjoso tridimensional devido à estrutura porosa formada pela sobreposição de inúmeras nanofibras em intensidade cada vez maior. A imagem do filme de 20000 s aponta para uma hidro-esponja completamente formada. É de se esperar que a área superficial do material aumente na medida em que a sua estrutura tridimensional cresça continuamente, e isso é o que acontece na formação da HE-Ppi na forma de filme fino. Assim sendo, o perfil de crescimento da corrente em função do tempo deverá refletir no aumento da área superficial do material em função do tempo. A Figura 44 mostra a combinação do perfil de corrente e do aumento de rugosidade ambos em função do tempo para a formação da hidro-esponja de Ppi na forma de filme fino. De fato, o gráfico prova que o aumento de corrente na síntese da hidro-esponja está associado ao aumento da área superficial da mesma. Ambos apresentam o mesmo perfil de crescimento. Ressalta-se que o alto valor de desvio padrão para o rms se deve ao fato de a amostra não apresentar uma morfologia totalmente regular.

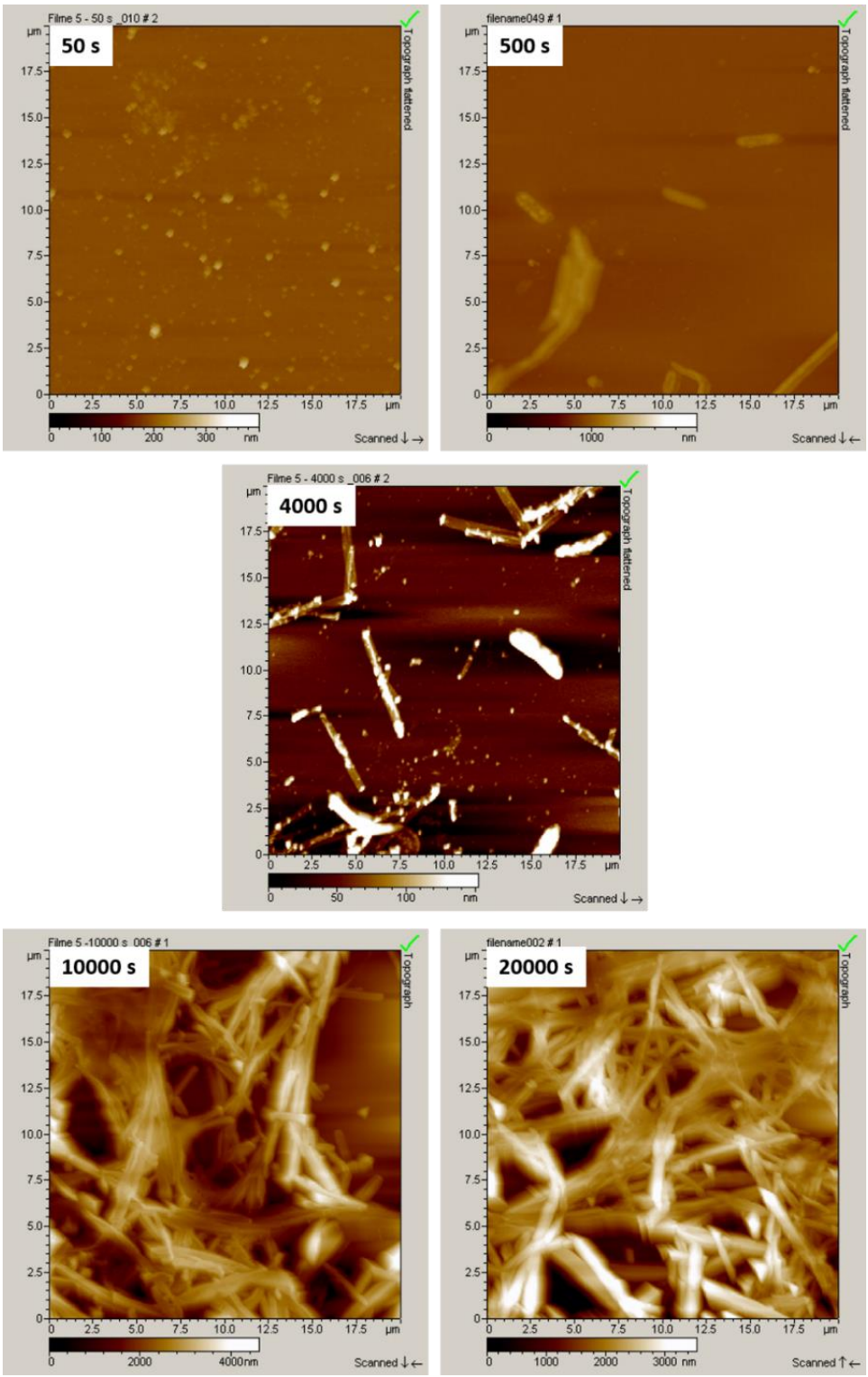


Figura 43. Caracterização morfológica por AFM para diferentes filmes de HE-Ppi sintetizados utilizando diferentes tempos de síntese. Buscou-se analisar o crescimento morfológico da HE-Ppi. O estudo comprava que há a formação de um "tapete granular" de Ppi e em seguida nanofibras vão sendo formadas até se obter a estrutura esponjosa. Os filmes foram sintetizado sob potencial constante de 0,5 V.

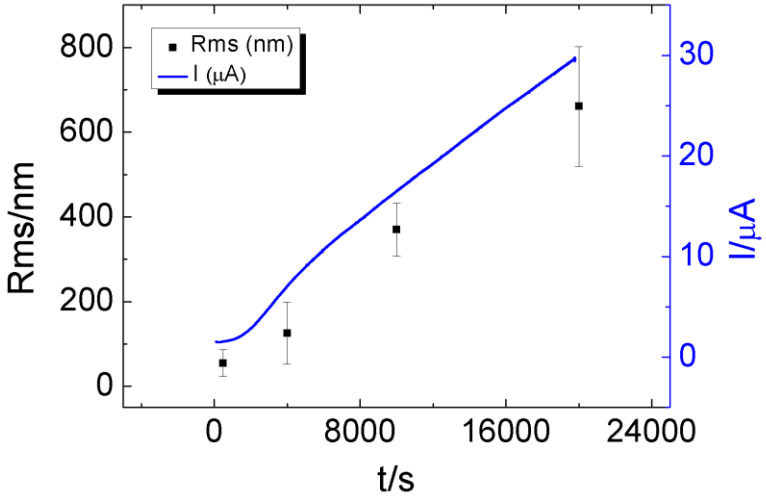


Figura 44. Cronoamperograma de síntese da HE-Ppi e o Rms para diferentes tempos de polimerização. Observa-se que os perfis de corrente e de Rms em função do tempo são idênticos, mostrando que o crescimento da corrente está relacionado com o crescimento da área do filme.

A Figura 45 apresenta a imagem de AFM em maiores detalhes da estrutura morfológica da formação das microfibras de Ppi sobre o "tapete" granular de Ppi. Observa-se que a superfície das microfibras também apresenta a estrutura granular típica do Ppi, como já observado nas caracterizações MEV anteriores.

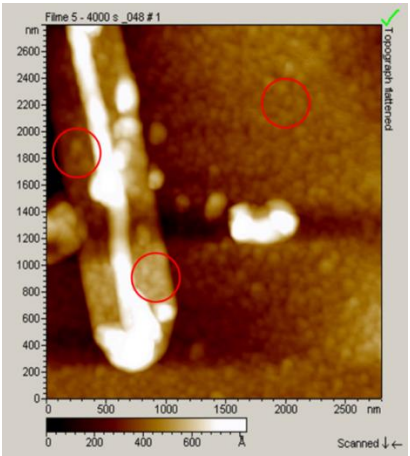


Figura 45. Detalhes morfológicos de nanofibra de Ppi sobre o "tapete" granular de Ppi. Os círculos em vermelho destaca a morfologia granular característica de Ppi presente também na superfície da nanofibra.

O esquema da Figura 46 ilustra a formação eletroquímica da HE-Ppi na superfície do eletrodo. Analisando as etapas da síntese, verificou-se que, uma vez formado o “tapete” granular de Ppi sobre a superfície do eletrodo, a partir de então apenas estruturas na forma nanofibrilar de Ppi são obtidas aumentando a estrutura tridimensional do material de acordo com o aumento da carga de polimerização. Isso já havia sido discutido na caracterização por imagens MEV dos filmes sintetizados voltametricamente e ficou comprovado com o estudo do crescimento do filme de HE-Ppi via AFM. O esquema ilustra o crescimentdo da HE-Ppi na superfície do eletrodo em várias etapas. O fato de o alaranjado de metila não participar da polimerização na fase inicial indica que o mesmo não apresenta uma boa interação com a superfície do ouro. No entanto, uma vez que a camada granular de Ppi é formada na superfície do eletrodo, os grupos SO_3^- das fibras de alaranjado de metila pode interagir com o Ppi e assim a continuação da polimerização poderá ocorrer ao redor do molde resultando nas esrtuturas nanofibrilares de Ppi. A formação de mais e mais estruturas fibrilares de Ppi é o principal responsável por gerar uma estrutura tridimensional porosa. Um processo de lavagem poderá remover o molde de alaranjado de metila gerando estruturas fibrilares ocas, assim como acontece para a HE-Ppi sintetizadas quimicamente.

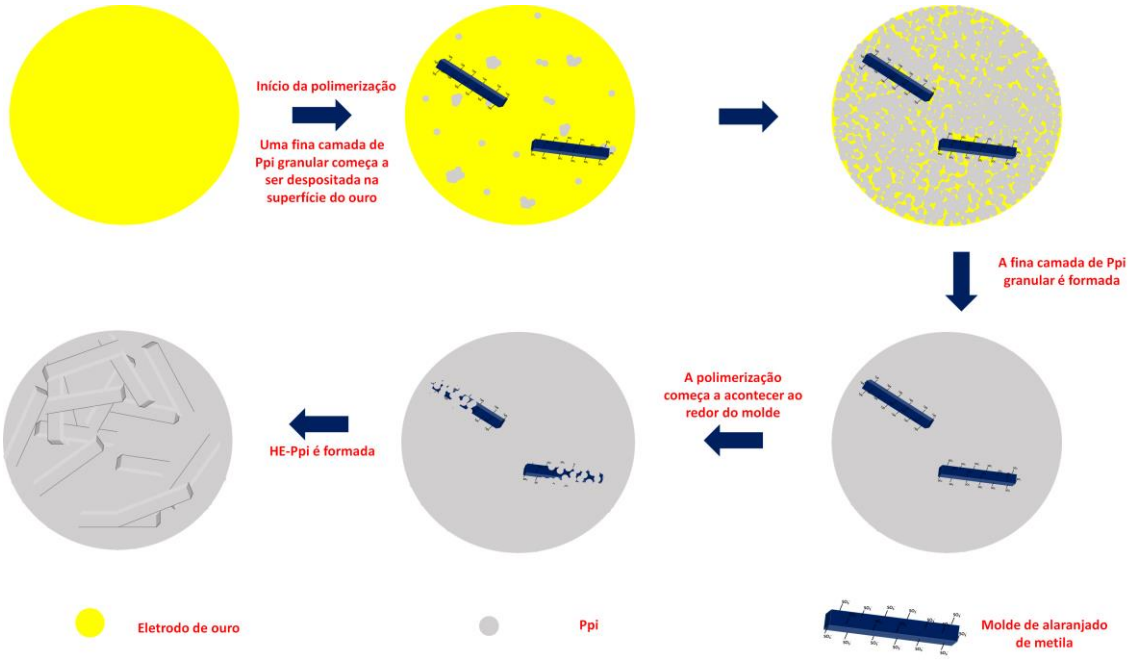


Figura 46. Esquema ilustrativo da formação eletroquímica da HE-Ppi sobre uma superfície de ouro. Inicialmente, uma fina camada granular de Ppi é formada sobre a superfície do ouro. Uma vez que esta camada está completa, a formação do Ppi começa a acontecer ao redor das fibras de alaranjado de metila, dando origem às estruturas nanofibrilares de Ppi. A formação de mais e mais microfibras de Ppi resulta em um material poroso característico de uma hidro-esponja. A lavagem adequada do filme formado pode levar à remoção do molde de alaranjado de metila, resultando em nanotubos de Ppi.

A discussão mostrada nesta seção apresentou o controle morfológico da síntese de HE-Ppi na forma de filmes finos. Quanto maior a densidade de carga aplicada na polimerização, maior a estrutura 3D do material e maior é o seu potencial para aplicações tecnológicas. Como já se sabe, os PCs em geral já apresentam excelentes propriedades para aplicações tecnológicas, como boas propriedades eletroativas, estabilidade química e mecânica, boa versatilidade etc. No entanto, estas propriedades devem ser significativamente aumentadas com o aumento da área superficial visto na HE-Ppi na forma de filme fino. Mais adiante, será apresentado um estudo que mostra a exploração do aumento da estrutura 3D do material em relação às suas propriedades eletroquímicas.

Buscando explorar tecnologicamente a estrutura 3D da HE-Ppi, novos filmes foram sintetizados por amperometria utilizando diferentes densidades de cargas. A Figura 47 apresenta a caracterização morfológica de quatro diferentes filmes sintetizados também por cronoamperometria utilizando as respectivas densidades de carga de 30, 90, 200 e 400 mC.cm^{-2}. Observa-se que o material vai se tornando mais esponjoso na medida em que se aumenta a densidade de carga de polimerização, sendo que com 200 mC.cm^{-2} o material já apresenta morfologia típica de hidro-esponja, sendo bastante semelhante com a morfologia apresentada pelo material a 400 mC.cm^{-2}. Ou seja, a síntese dos materiais ocorreu como esperado de forma reprodutível.

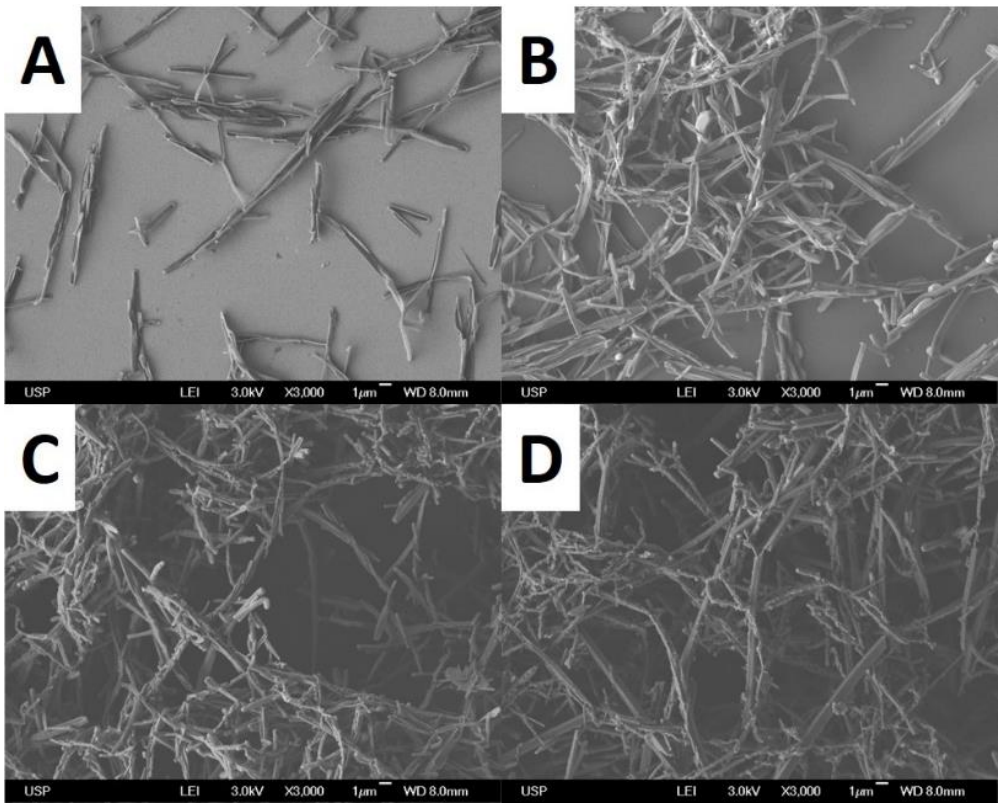


Figura 47. Caracterização morfológica por imagens MEV de quatro filmes de HE-Ppi sintetizados cronoamperometricamente a 0,6 V utilizando diferentes cargas de polimerização: (A) 30 mC.cm^{-2}; (B) 90 mC.cm^{-2}; (C) 200 mC.cm^{-2}; e (D) 400 mC.cm^{-2}.

Os quatro filmes citados acima foram explorados eletroquimicamente por voltametria cíclica e curvas de carga e descarga. Como se tratava de filmes relativamente finos e de baixa massa final, a QCM-D foi de fundamental importância para determinação da massa dos mesmos e tendo-se assim, um parâmetro preciso para normalizar as propriedades capacitivas entre os quatros filmes. A Figura 48 mostra os dados obtidos da QCM-D para os diferentes filmes medidos com os mesmos oscilando ao ar. Observa-se que a variação de frequência é cada vez maior à medida que aumentava-se a carga de polimerização, como esperado, sendo as Figuras 48A, 48B, 48C e 48D dos filmes de 30, 90, 200 e 400 mC.cm^{-2}, respectivamente. A variação de frequência do harmônico n = 7 foi utilizada para calcular a massa do filme de polipirrol depositado no eletrodo utilizando a equação de Sauerbrey (rever equação 6).

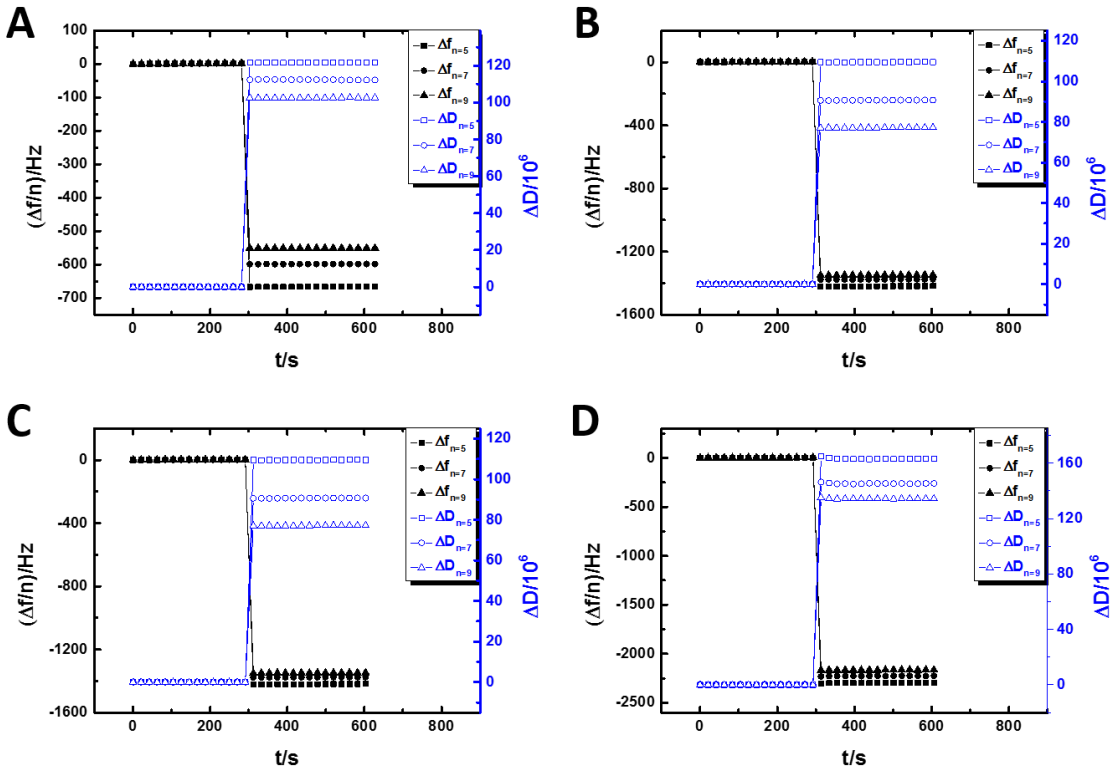


Figura 48. Dados da QCM-D da formação dos filmes de HE-Ppi sintetizados cronoamperometricamente a 0,6 V utilizando diferentes cargas de polimerização: (A) 30 mC.cm^{-2}; (B) 90 mC.cm^{-2}; (C) 200 mC.cm^{-2}; e (D) 400 mC.cm^{-2}.

As propriedades eletroquímicas dos filmes de HE-Ppi foram exploradas em dois tipos de sistemas diferentes: sistema assimétrico convencional de três eletrodos e sistema simétrico. Estes sistemas serão discutidos separadamente a partir da próxima seção.

4.2.1.2 Caracterização eletroquímica (sistema convencional de três eletrodos)

Os resultados dos experimentos eletroquímicos baseados em voltametria cíclica e em curvas de cargas e descargas estão apresentados nas Figuras 49 e 50, respectivamente. Analisando a Figura 49A, observa-se que o sinal de corrente é aumentado de acordo com o aumento da densidade de carga eletroquímica utilizada na síntese. Este aumento de sinal de corrente não se deve ao aumento da quantidade de material depositado na superfície do eletrodo uma vez que todos os voltamogramas estão normalizados pela massa. Este resultado torna ainda mais evidente a importância do aumento da área superficial apresentado por um material esponjoso. O aumento da corrente específica observado é exclusividade da estrutura morfológica do material, na medida em que mais e mais material vai sendo sintetizado e expandindo sua estrutura tridimensional de esponja.

A HE-Ppi na forma de filme fino apresentou excelentes propriedades capacitivas, comparáveis e até superiores a muitos sistemas de Ppi encontrados na literatura (ver tabela 4). Isso é atribuído à grande área esponjosa do material. Isso fica claro ao analisar que o filme de 400 $mC.cm^{-2}$ apresentou capacitância específica de 1200 F g^{-1} e o filme não tão esponjoso de 30 $mC.cm^{-2}$ apresentou uma capacitância específica bem inferior, sendo seu valor numérico de 311 $F.g^{-1}$, aproximadamente 4 vezes menor. Ressalta-se que as capacitâncias específicas foram calculadas utilizando as curvas de carga e descarga seguindo a equação 8:

$$C_{esp} = \frac{I\Delta t}{MV} \qquad \text{Eq. 8}$$

onde C_{esp} é a capacitância específica, I é a corrente aplicada, M é a massa total do polímero e V é o potencial de operação da célula.

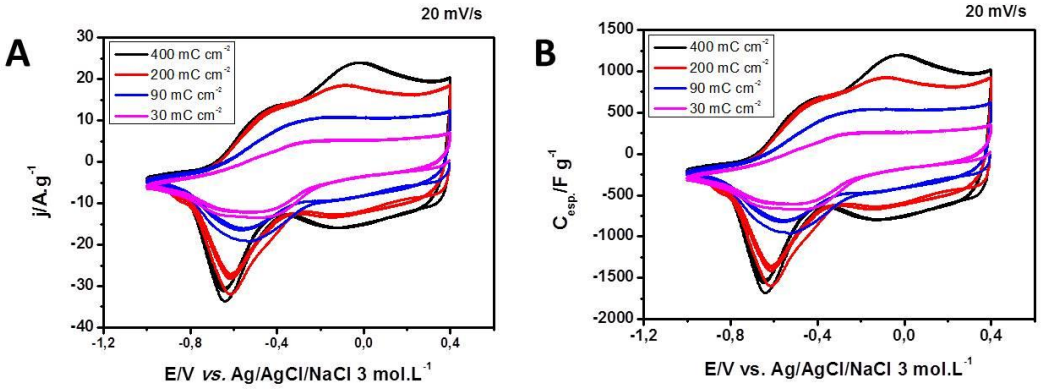


Figura 49. Caracterização eletroquímica dos filmes de HE-Ppi. (A) Perfil de corrente específica versus potencial para os diferentes filmes; (B) perfil de capacitância específica versus potencial para os diferentes filmes. Os voltamogramas foram realizados a uma velocidade de varredura de 10 $mV.s^{-1}$ em KCl 0,1 $mol.L^{-1}$.

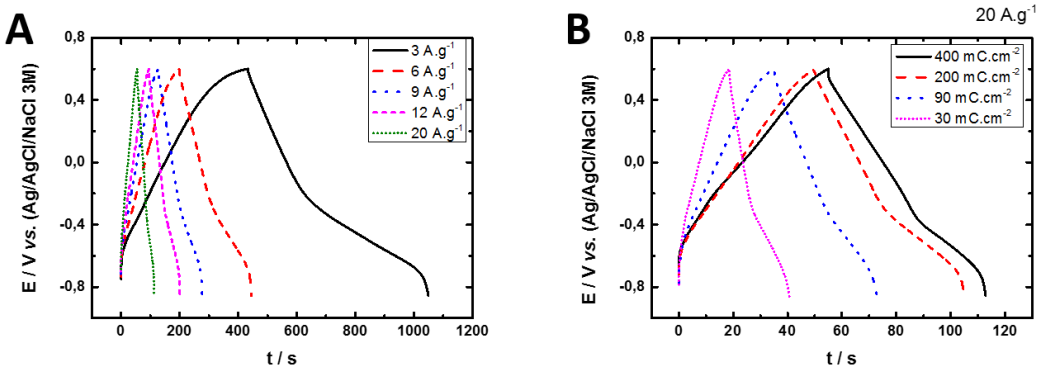


Figura 50. Caracterização eletroquímica por curvas de carga e descarga. (A) Curvas de carga e descarga para o filme de 400 $mC.cm^{-2}$ para diferentes correntes específicas aplicadas; e (B) curvas de carga e descarga para diferentes filmes aplicando uma corrente específica constante de 20 $A.g^{-1}$.

Tabela 4. Comparação entre a capacitância do filme HE-Ppi 400 mC cm^{-2} e outros sistemas de Ppi encontrados na literatura.

Materiais	Capacitância específica/F g^{-1}	Condições experimentais de medida
HE-Ppi 400 mC cm^{-2}	1200,0	Carga/descarga eletroquímica aplicando uma corrente específica de 3 A g^{-1} em solução aquosa de KCl 0,1 mol L^{-1}.
Ppi/carbono ativado	211,0	Carga/descarga eletroquímica aplicando uma densidade corrente de 1 mA cm^{-2} em solução aquosa de $NaNO_3$ 5 mol L^{-1} (pH = 7, tampão fosfato) [185].
Ppi revestido com multicamadas de nanotubos de carbono	129,3	Voltametria cíclica a 2 mV s^{-1} em solução aquosa de Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} [186].
Grafeno/Ppi/nanopartículas de prata	442,0	Carga/descarga eletroquímica aplicando uma corrente específica de 0,9 mA g^{-1} em solução aquosa de KCl 1 mol L^{-1}[187].
Ppi/H_3PO_4/poliacetato de vinila	170,0	Carga/descarga eletroquímica a 2 A g^{-1} [188].
Ppi/tartarato	794	Carga/descarga eletroquímica aplicando uma densidade corrente de 1 mA cm^{-2} em solução aquosa de H_2SO_4 [189].

Explorando as propriedades capacitivas do material sintetizado utilizando densidade de carga de 400 mC.cm^{-2}, seus dados foram comparados com os dados de um filme de Ppi não estruturado (estrutura granular). Para normalizar a comparação, o filme granular de Ppi foi sintetizado para uma massa final igual à massa do filme de HE-Ppi (também calculada utilizando a QCM-D). O gráfico da Figura 51 mostra os valores da capacitância de ambos os filmes calculados por voltametria cíclica para diferentes velocidades de varredura. Como esperado, a capacitância específica calculada depende da velocidade de varredura aplica: a capacitância é maior para velocidades de

varreduras baixas. Em velocidades de varreduras (ou densidades de correntes) mais baixas há uma maior eficiência em se explorar toda a massa do material no processo eletroquímico. Esta eficiência vai diminuindo na medida em que se aumenta a densidade de corrente. Os resultados mostraram que em todas as velocidades de varreduras utilizadas o filme de HE-Ppi apresentou uma capacitância bem superior (em torno de 3 vezes maior) em relação ao filme não estruturado, ressaltando a eficácia do processo de nanoestruturação do material.

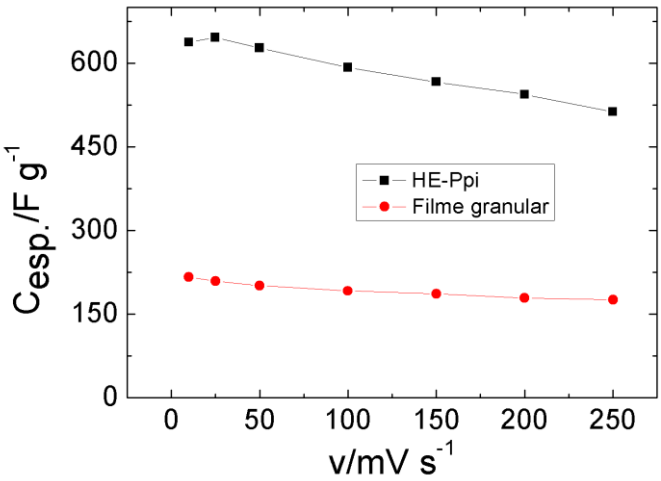


Figura 51. Gráfico da capacitância específica versus a velocidade de varredura para a HE-Ppi sintetizada com uma densidade de carga de polimerização de 400 $mC.cm^{-2}$. O filme granular foi sintetizado para uma massa igual ao do HE-Ppi.

A característica fundamental de um capacitor é armazenar energia para que esta seja utilizada quando necessitada. A energia fornecida por um capacitor é oriunda do potencial eletrostático de uma dupla camada elétrica. No pseudocapacitor, a energia fornecida é similar com o que acontece nas baterias eletroquímicas: a energia é fornecida através do potencial químico de uma reação redox. Nos pseudocapacitores, porém, a reação deve ocorrer de forma bastante rápida. Destaca-se que os capacitores e

as baterias fornecem energia por um meio bem mais eficiente do que as máquinas a combustão, cuja eficiência é limitada termodinamicamente pelo ciclo de Carnot. Nas baterias e nos supercapacitores a energia potencial química armazenada é fornecida convertendo-a diretamente na energia livre de Gibbs de acordo com a equação 9 [84]:

$$\Delta G = -nFE \qquad \text{Eq. 9}$$

onde ΔG é a energia livre de Gibbs, n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday e E é o potencial químico da reação redox. A energia livre de Gibbs em um capacitor se relaciona com a capacitância específica através da equação 10 [84]:

$$G = \frac{1}{2}CV^2 \qquad \text{Eq. 10}$$

onde C é a capacitância e V é o potencial elétrico. A quantificação da energia fornecida é então, um parâmetro importante na caracterização de um supercapacitor. Além disso, outro dado importante é a potência que o capacitor pode oferecer. Na verdade, um supercapacitor é mais caracterizado pela alta potência que pode oferecer, exibindo em geral, alta potência específica. A potência é dada através da relação entre energia e variação de tempo e indica o quanto de energia o supercapacitor é capaz de fornecer por unidade de tempo. Os dados de energia armazenada na HE-Ppi e no filme não estruturado foram calculados para diferentes densidades de correntes, assim como as respectivas potências. O gráfico da Figura 52 mostra a relação entre a densidade de energia e a densidade de potência para o filme de HE-Ppi e para o filme não estruturado. A densidade de energia é dada em $Wh.kg^{-1}$ e a densidade de potência em $W.kg^{-1}$. Observa-se que a densidade de energia varia entre 192 a 370 $Wh.kg^{-1}$ para a HE-Ppi e

entre 36 a 94 $Wh.kg^{-1}$ para o filme não estruturado. Isso mostra uma que o filme HE-Ppi apresenta uma capacidade de armazenar energia bem superior em relação ao filme não estruturado. Além disso, o resultado impressiona quando comparado com outros materiais citados como supercapacitores na literatura [190-194]. A HE-Ppi na forma de filme fino se mostra como um poderoso material para o armazenamento de energia. No que se refere à densidade de potência, os valores calculados para a HE-Ppi variou entre 2 a 36,4 $kW.kg^{-1}$ para a HE-Ppi e entre 2,25 e 32,76 $kW.kg^{-1}$ para o filme não estruturado. Observa-se que são resultados semelhantes de potências específicas, porém, em densidades de correntes mais elevadas, a HE-Ppi se destaca mais. Esta caracterização classifica a HE-Ppi com um excelente material para aplicação em supercapacitores. Vale ressaltar que a energia específica e a potência específica são calculadas utilizando apenas a massa do filme depositado na superfície do eletrodo de ouro e servem apenas para comparar a eficiência energética entre o material não estruturado e a HE-Ppi. Para aplicações tecnológicas, deve-se montar um dispositivo real e considerar toda a massa do dispositivo.

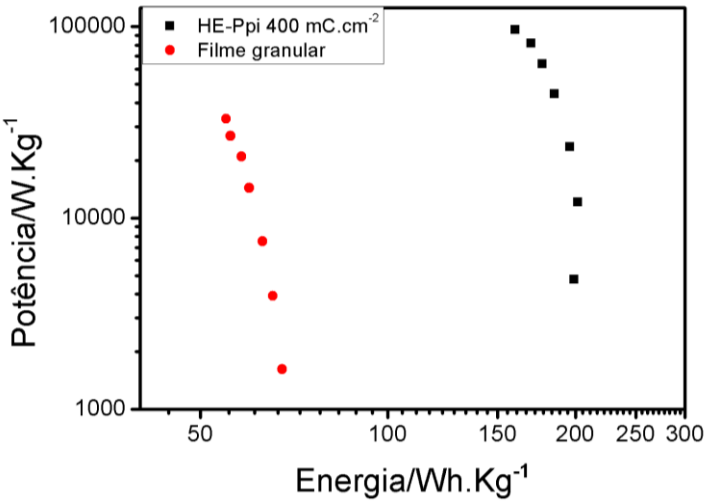


Figura 52. Gráfico da potência específica em função da densidade de energia para a HE-Ppi sintetizada utilizando uma densidade de carga de 400 $mC.cm^{-2}$ (em preto) e para a um material de referência que é o Ppi granular (vermelho). Os materiais apresentam massas iguais.

Apesar de os PCs serem considerados um capacitor do tipo redox, há uma discussão sobre a contribuição do processo puramente capacitivo na capacitância final dos PCs. Os voltamogramas dos filmes de Ppi mostrados na Figura 49, por exemplo, podem ser interpretados como um sistema eletroquímico no qual há tanto a contribuição do processo faradaico quanto a contribuição do processo puramente capacitivo [44]. Ressalta-se que o processo puramente capacitivo é originado do carregamento da dupla camada elétrica onde duas contribuições principais são citadas: uma vem do próprio filme do polímero e a outra vem da interface polímero/solução eletrolítica. Neste caso, o PC não é visto como uma macromolécula, mas como um material dielétrico que poderá armazenar carga como um capacitor convencional. Este tipo de capacitância é muito dependente do estado de oxidação do polímero por várias razões. Uma é que a transição entre o estado isolante do polímero e seu estado condutor aumenta significativamente a constante dielétrica do material. Em adição, este processo é acompanhado pelo fenômeno de intumescimento do filme causando um significativo aumento da área específica da interface polímero/solução eletrolítica e, por consequência, um aumento na capacitância. Assim, em nível elevado de dopagem, os PCs se comportam como um condutor com um contato ôhmico com o substrato e como um capacitor na interface polímero/solução eletrolítica [44, 195]. Com isso, pode-se analisar em detalhes o voltamograma do sistema Ppi dopado com íons cloreto. O processo faradaico é predominante na região entre - 0,4 e -1 V (ver Figura 53A). Nesta região há um processo redox reversível bem definido. Na região entre -0,4 e 0,4 V observa-se um perfil característico de uma forte contribuição capacitiva (ver Figura 53B). O perfil capacitivo ocorre justamente na região onde o Ppi se encontra no estado redox mais oxidado, ou seja, mais dopado. Isso já era esperado segundo alguns autores [44, 196].

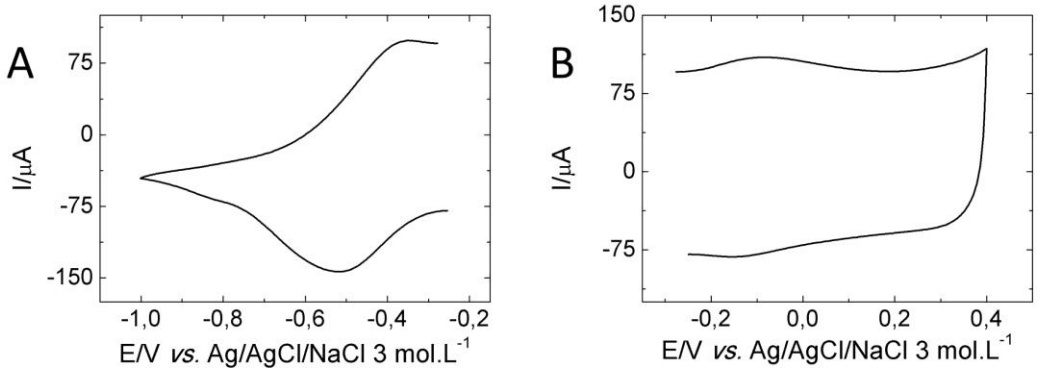


Figura 53. Voltamograma do filme de HE-Ppi dividido em duas partes: (A) parte que apresenta um comportamento mais indicado para um processo faradaico e (B) parte que apresenta um comportamento indicativo de um sistema capacitivo.

A discussão acima sobre o perfil eletroquímico da região mostrado na Figura 53B é ainda controversa. Alguns autores acreditam que não há contribuição capacitiva e que todo o processo eletroquímico no PC é faradaico. Heinze e colaboradores realizou uma série de experimentos eletroquímicos com oligômeros [197]. Ele mostrou que o mesmo perfil eletroquímico apresentado pelo Ppi é também observado nos processos faradaicos dos oligômeros. Ele explica o perfil considerando que há uma sobreposição de vários processos redox que ocorrem em diferentes potenciais padrões devido às varias cadeias de diferentes tamanhos dos oligômeros.

Apesar de a voltametria cíclica ser uma técnica importante para caracterização do material tendo como objetivo fornecer uma visão geral do comportamento eletroquímico do material, ela não é, porém, adequada para caracterizar o comportamento capacitivo de um material. Uma técnica eletroquímica mais adequada é a espectroscopia de impedância eletroquímica. Esta técnica pode descrever o comportamento eletroquímico do material para diferentes estados de oxidação.

4.2.1.3 Caracterização eletroquímica (sistema simétrico)

Os estudos discutidos acima exploraram as propriedades supercapacitivas da HE-Ppi na forma de filme fino utilizando um sistema de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho a própria HE-Ppi e o eletrodo auxiliar uma placa de platina. Esta montagem é utilizada para estudar sistemas capacitivos assimétricos, ou seja, sistemas nos quais os processos de oxidação e redução ocorrem em eletrodos não idênticos. É interessante estudar as propriedades supercapacitivas do material utilizando um sistema simétrico, uma vez que sistemas simétricos são os mais aplicados tecnologicamente. Neste caso, utilizam-se dois eletrodos idênticos. Enquanto um eletrodo funciona como o eletrodo positivo o outro eletrodo funciona como um eletrodo negativo.

Para realizar os experimentos utilizando um sistema simétrico de eletrodos de HE-Ppi, foi estritamente necessário utilizar a configuração apresentada na Figura 14. Basicamente, neste caso, temos dois eletrodos de trabalho, sendo um o eletrodo negativo e o outro o eletrodo positivo, e um eletrodo de referência. Portanto, é preciso medir o potencial da célula eletroquímica, porém, é muito necessário medir o potencial individual de cada eletrodo de trabalho. Isso permite saber se estes eletrodos estão trabalhando dentro da janela de potencial eletroquímico da HE-Ppi. A faixa de potencial adequada aos eletrodos de HE-Ppi está entre -1 e 0,4 V em relação ao eletrodo Ag/AgCl/NaCl 3 $mol.L^{-1}$, como visto na caracterização voltamétrica (Rever Figura 49). Acima de 0,6 V poderá ocorrer a sobreoxidação do Ppi e abaixo de -1,0 V ocorrerá uma redução excessiva. Em ambos os casos, ocorrerá uma perda de condutividade da HE-Ppi. Além disso, como a HE-Ppi está depositada sobre o ouro, busca-se evitar potenciais muitos extremos onde o ouro possa oxidar ou reduzir a água. Portanto, o monitoramento dos potenciais individuais em cada eletrodo em relação ao eletrodo de referência é a

única certeza os eletrodos estão funcionando dentro da normalidade durante o processo eletroquímico sem sofrer danos.

A Figura 54 apresenta os voltamogramas dos dois filmes de HE-Ppi sintetizados utilizando o mesmo método e os mesmos parâmetros. A caracterização voltamétrica em um sistema convencional de três eletrodos foi realizada apenas para conferir que os dois filmes são realmente iguais, como se espera para uma célula simétrica. Os voltamogramas da Figura 54 indicam que ambos os filmes são eletroquimicamente bem semelhantes, podendo assim, serem aplicados na caracterização de suas propriedades capacitivas em um sistema simétrico.

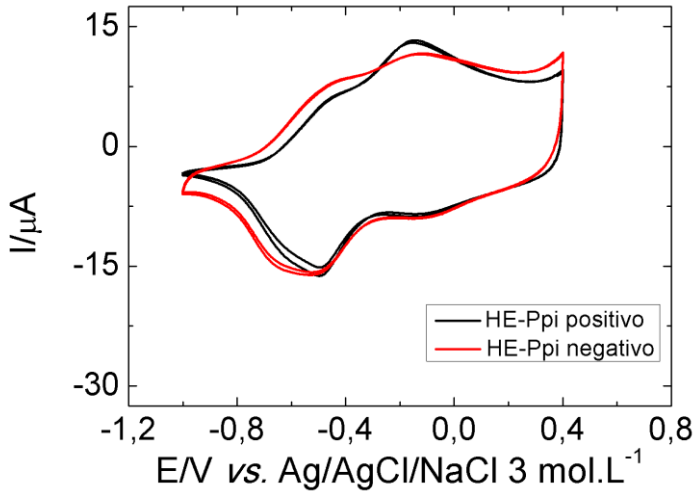


Figura 54. Voltamogramas para dois filmes de HE-Ppi iguais. Os voltamogramas são bastante parecidos entre si indicando que a síntese é bastante reprodutível.

A Figura 55 apresenta as curvas de carga e descarga para o sistema eletroquímico simétrico do eletrodo de HE-Ppi. O gráfico apresentado se refere às curvas de carga e descarga para a corrente específica de 3 $A.g^{-1}$. Observa-se que são

apresentados os potenciais em função do tempo da célula (E_{cell}), e de cada um dos eletrodos de HE-Ppi, sendo um destes eletrodos identificado como o eletrodo positivo (E_p) e o outro identificado como o eletrodo negativo (E_n). Sabe-se que o E_{cell} é resultado da combinação do potencial dos dois eletrodos da célula eletroquímica de acordo com a equação 11.

$$E_{cell} = E_p - E_n \qquad \text{Eq. 11}$$

Sendo assim, o E_{cell} medido experimentalmente deverá ser sempre igual ao E calculado através da equação 11. No gráfico da Figura 55, o E calculado através da equação 11 também está plotado (gráfico no formato de esferas ocas). Observa-se que o gráfico do E calculado se sobrepõe ao gráfico do E_{cell}, como esperado.

É importante destacar no gráfico da Figura 55 que os potenciais E_n e E_p dos eletrodos de HE-Ppi em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl/NaCl 3 mol.L^{-1} não ultrapassam o limite de -1 e 0,6 V. Isso indica que os eletrodos estão trabalhando dentro da faixa adequada de potencial, não levando a processos que resultem na rápida deteorização dos eletrodos, como a superoxidação do Ppi em potenciais acima 0,6 V assim como a sua excessiva redução em potenciais abaixo de -1 V.

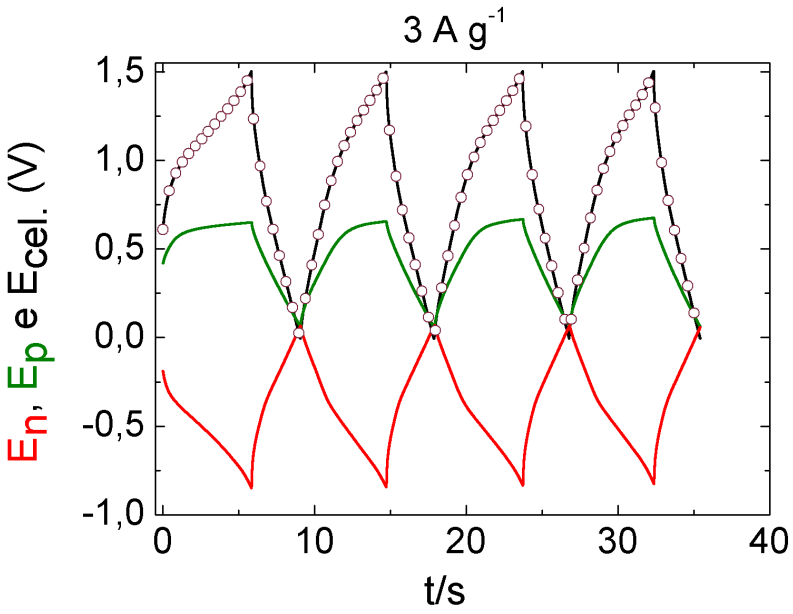


Figura 55. Gráfico de carga e descarga para um sistema simétrico de filmes de HE-Ppi. Em preto, E_{cell}; em verde, E_p; em vermelho, E_n; e o gráfico em esferas ocas, o Ecalculado através da equação 11. Observa-se que o E_{cell} medido experimental é igual ao $E_{calculado}$ através da combinação do E_p e E_n.

As curvas de carga e descarga foram feitas para diferentes densidades de corrente. A Figura 56 apresenta as capacitâncias calculadas para as diferentes densidades de corrente aplicadas. Cada ponto representa um ciclo de carga e as diferentes cores representam cada densidade de corrente utilizadas. Observa-se que a capacitância específica é de 700 $F.g^{-1}$ utilizando a densidade de corrente de 3 $A.g^{-1}$ e de 300 $F.g^{-1}$ utilizando a densidade de corrente de 30 $A.g^{-1}$. Estes valores são inferiores comparados com os valores de capacitância em um sistema assimétrico discutido anteriormente. Isso acontece porque não é possível explorar toda a janela eletroquímica individual em cada eletrodo. Porém, este valor continua sendo bastante significativo fazendo da HE-Ppi um excelente material para ser aplicado em um sistema capacitivo.

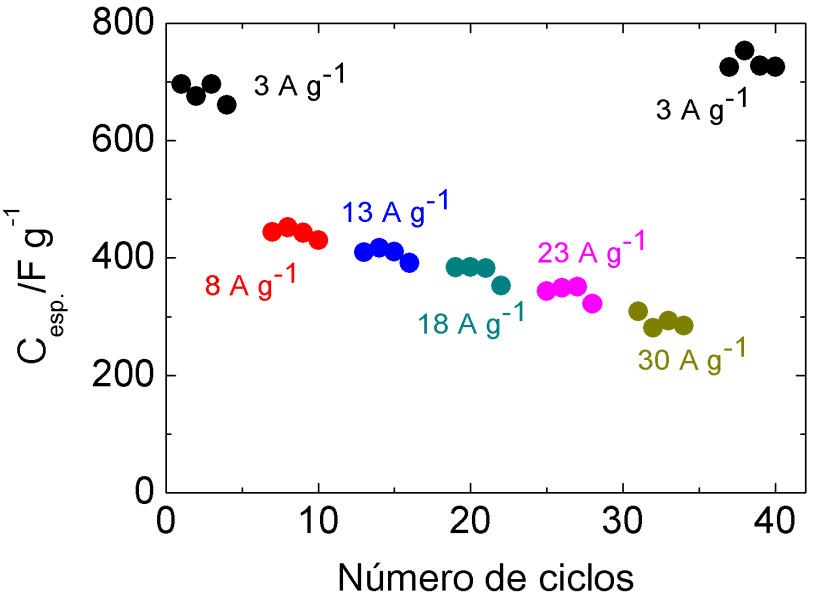


Figura 56. Gráfico da capacitância específica do sistema simétrico de filmes de HE-Ppi para diferentes densidades de corrente.

4.2.2 HE-PANI

Filmes finos de PANI estruturados com alaranjado de metila também foram formados seguindo basicamente o mesmo princípio utilizado para a HE-Ppi sintetizada eletroquimicamente, levando-se em consideração, porém, algumas variáveis de síntese. Foi visto que estruturas nanotubulares de PANI foram obtidas tanto utilizando a voltametria cíclica quanto a amperometria como técnica de síntese [198]. Novamente, diferenças morfológicas foram encontradas de acordo com a mudança da técnica eletroquímica de síntese. Isso será discutido mais adiante.

4.2.2.1 Síntese e caracterização morfológica

A Figura 57 mostra a caracterização morfológica por MEV para dois filmes de PANI sintetizados por voltametria cíclica utilizando diferentes números de ciclos. Assim como aconteceu para os filmes de Ppi, o aumento do número de ciclos

voltamétricos na síntese aumentou a densidade de microtúbulos de PANI formados. Porém, o aumento da densidade de carga de polimerização acaba por não favorecer exclusivamente a formação de estruturas microtubulares de PANI. Há a formação de estruturas granulares desordenadas entre os microtúbulos. Este fato foi atribuído à janela de potencial eletroquímico utilizada. A janela de potencial vai até 1,2 V no sentido positivo. Isso garante a geração do cátion radical iniciador da polimerização. Porém, a formação excessiva deste radical é capaz de aumentar a formação de oligômeros, estrutura molecular não polimérica, que resulta em microestruturas de forma desordenada que não seguem o molde alaranjado de metila.

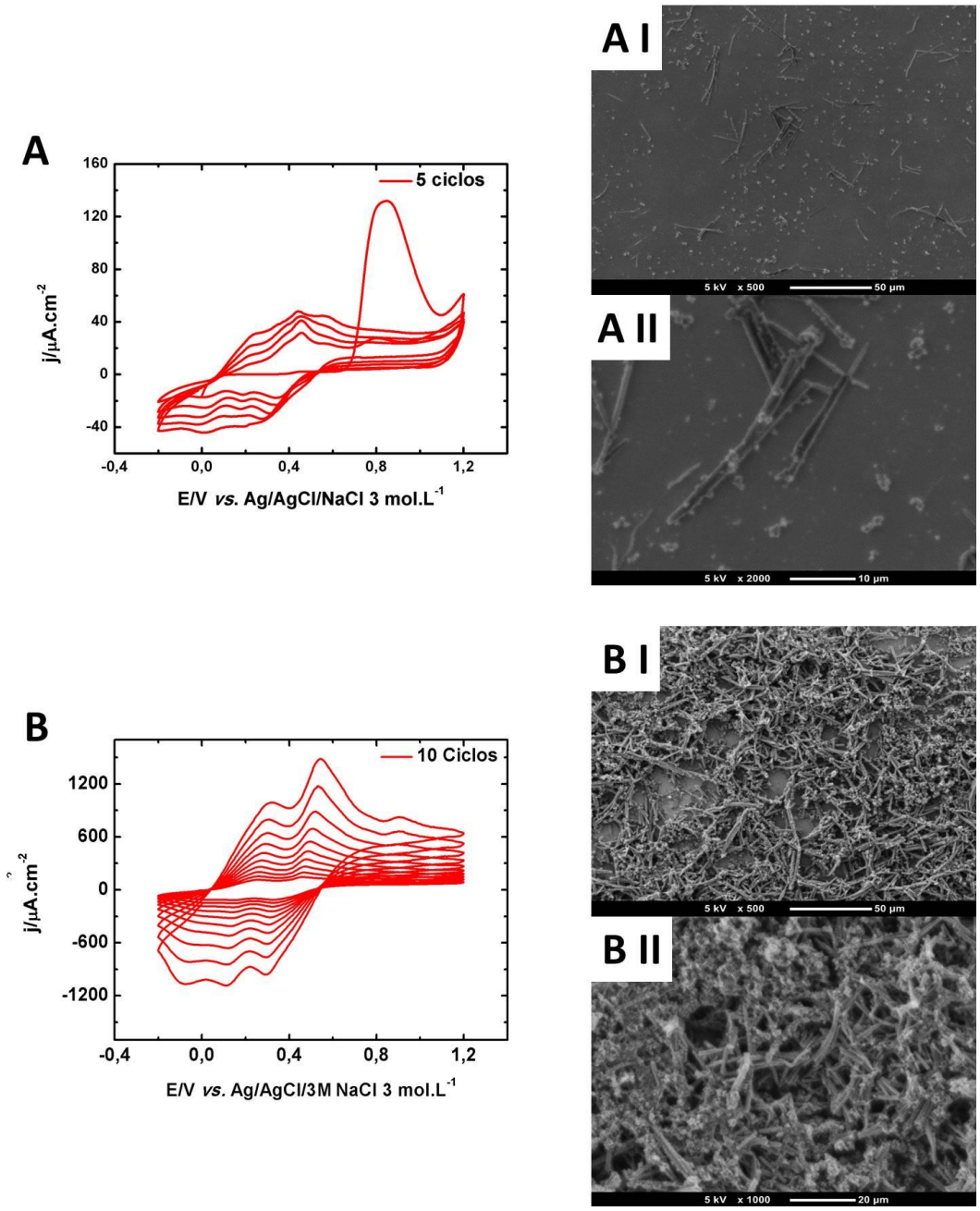


Figura 57. Perfil voltamétrico obtido durante a síntese de filmes finos de PANI de morfologia tubular. A síntese foi realizada a uma velocidade de varredura de 1 $mV.s^{-1}$ utilizando uma janela de potencial de -0,2 a 1,2 V em solução aquosa de alaranjado de metila 5 $mmol.L^{-1}$ contendo anilina em uma concentração de 50 $mmol.L^{-1}$. (A-1) Filme de PANI sintetizado utilizando 5 varreduras; (B-1) Filme de PANI sintetizado utilizando 20 varreduras (apenas os 10 últimos ciclos são apresentados). A caracterização morfológica de cada filme é apresentada em quatros imagens MEV em diferentes magnificações: (A-II) e (A-III) para o filme de 5 varreduras e (B-II) e (B-III) para os filmes de 20 varreduras [198].

Buscando melhorar a formação da estrutura microtubular dos filmes de PANI, a janela de potencial do sentido positivo foi estabelecida para ir até 1,2 V apenas no primeiro ciclo para garantir a suficiente formação do cátion radical iniciador da polimerização. A partir do segundo ciclo, utiliza-se a janela de potencial que vai até 0,8 V de modo a evitar o excesso de cátion radical e a não formação de oligômeros. Utilizando esta estratégia, o resultado obtido foi uma melhora significativa na morfologia microtubular do filme de PANI. Observa-se na Figura 58 que os nanotubos formados apresentam estrutura morfológica bem mais definida sem a presença de uma grande quantidade de estruturas granulares entre os mesmos.

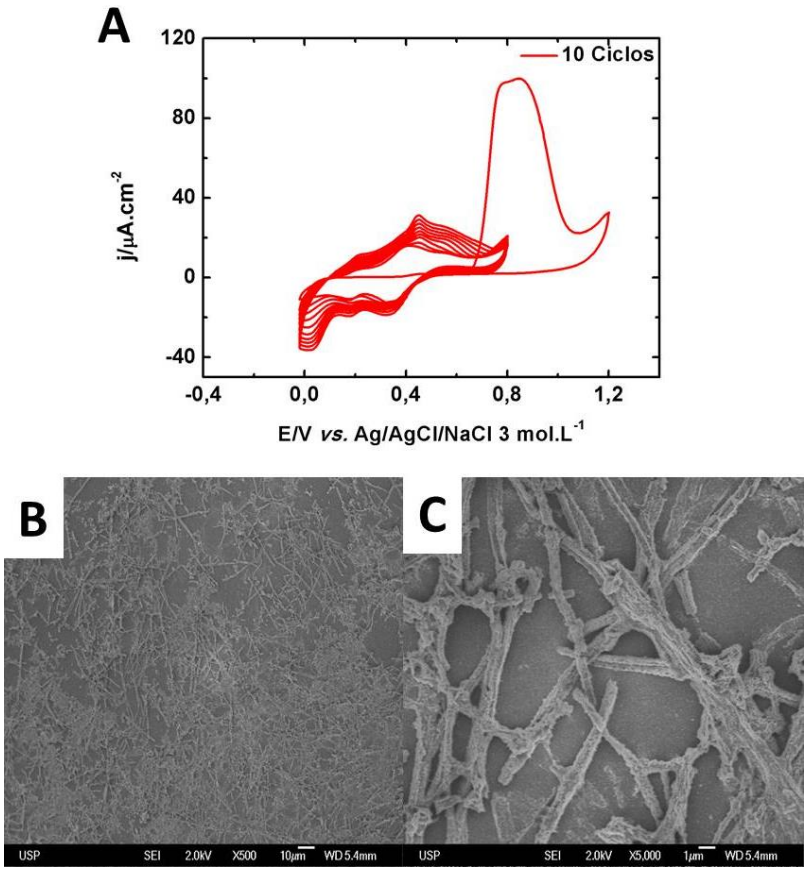


Figura 58. Perfil voltamétrico obtido durante a síntese do filme fino de PANI tubular utilizando a janela de potencial de -0,2 a 0,8 V, exceto o primeiro ciclo cujo potencial positivo vai até 1,2 V. A síntese foi realizada a uma velocidade de varredura de 1 $mV.s^{-1}$ em solução aquosa 5 $mmol.L^{-1}$ contendo anilina em uma concentração de 50 $mmol.L^{-1}$ [198].

Analisando os detalhes morfológicos dos filmes de PANI estruturados com molde de alaranjado de metila, percebe-se alguma semelhança com os filmes de Ppi. Uma grande semelhança é a formação de um “tapete” granular antes da formação das estruturas nanotubulares devido à ação do agente molde. Isto implica dizer que o mesmo esquema ilustrativo visto na Figura 46 pode ser utilizado para a síntese eletroquímica por voltametria cíclica do filme de PANI estruturado com molde de alaranjado de metila. Porém, uma diferença bastante importante a se destacar é o fato de que nos filmes de Ppi se tem estruturas somente em dimensões micrométricas, sendo as microfibras formadas todas fechadas. No caso dos filmes de PANI, as estruturas formadas apresentam espessuras de dimensões nanométricas (em torno de 200 nm), sendo as fibras formadas ocas. A Figura 59 apresenta detalhes morfológicos do filme de PANI nanotubular. Uma explicação para esta diferença nas dimensões se deve à cinética de polimerização. Experimentalmente, foi observado que a polimerização de Ppi ocorreu de forma bem mais intensa comparada à síntese de PANI. Ocorrente de forma moderada, a síntese da PANI não permitiu a formação em excesso de material ao redor do molde, resultando em estruturas não tão espessas como no caso da síntese voltamétrica de Ppi.

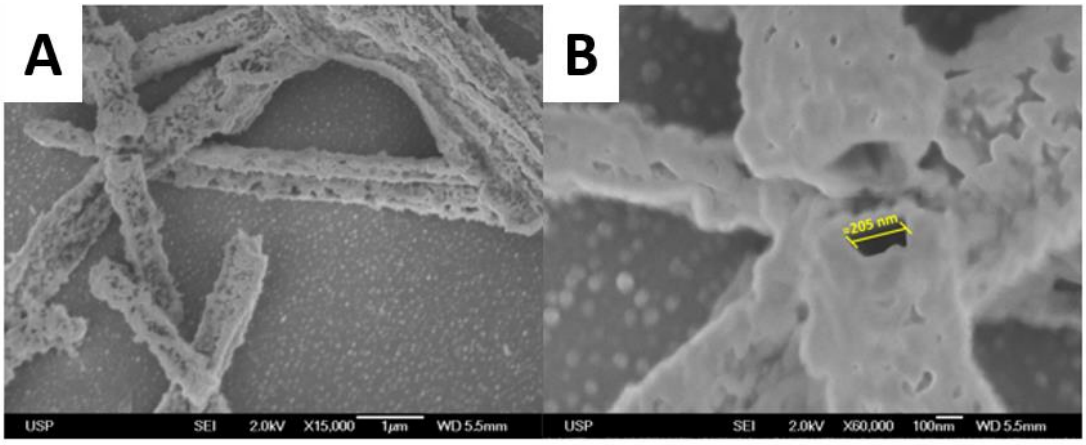


Figura 59. Detalhes da estrutura morfológica do filme fino de PANI nanotubular através de imagens MEV em diferentes magnificações. É possível observar que os nanotubos de PANI crescem sobre uma estrutura granular da PANI e que os nanotubos apresentam espessura na ordem de 200 nm [198].

Assim como para o Ppi, um fato interessante na química da PANI é sua alta sensibilidade aos parâmetros de síntese. Apenas trocando a técnica eletroquímica utilizada para a síntese, novos filmes com propriedades e morfologias diferentes podem ser produzidos. A síntese realizada por amperometria apresenta um aspecto morfológico bem diferente comparado à síntese realizada por voltametria cíclica. A Figura 60A apresenta os gráficos das curvas transientes de carga de polimerização, calculadas a partir do perfil das curvas de corrente versus do tempo, e as imagens MEV para dois diferentes filmes de PANI. Um dos filmes foi sintetizado com uma densidade de carga de 150 $mC.cm^{-2}$ (Figuras 60B-I e 60B-II) e o outro com 180 $mC.cm^{-2}$ (Figuras 60B-III e 60B-IV). Diferenças no perfil transiente de corrente entre os dois filmes pode ser explicadas pela dificuldade de assegurar exatamente a mesma organização do sistema molde para cada filme. Porém, fica claro que o crescimento do sinal de corrente está relacionado com o crescimento da área superficial dos filmes durante a polimerização. Um detalhe importante a ser analisado na Figura 60B-II é que apenas tubos são

formados. Isso deve ser bem destacado uma vez que difere do que acontece com a síntese realizada por voltametria cíclica, que, como citado anteriormente, uma camada granular é formada no início da polimerização. Entretanto, ao se aumentar a carga de polimerização (ver Figura 60B-IV), a estrutura granular de PANI começar a crescer entre os nanotubos que estão em contato direto com o substrato de ouro. Estes resultados apresentam o caráter da grande versatilidade da PANI fornecendo ao pesquisador a possibilidade de modular suas propriedades para fins tecnológicos.

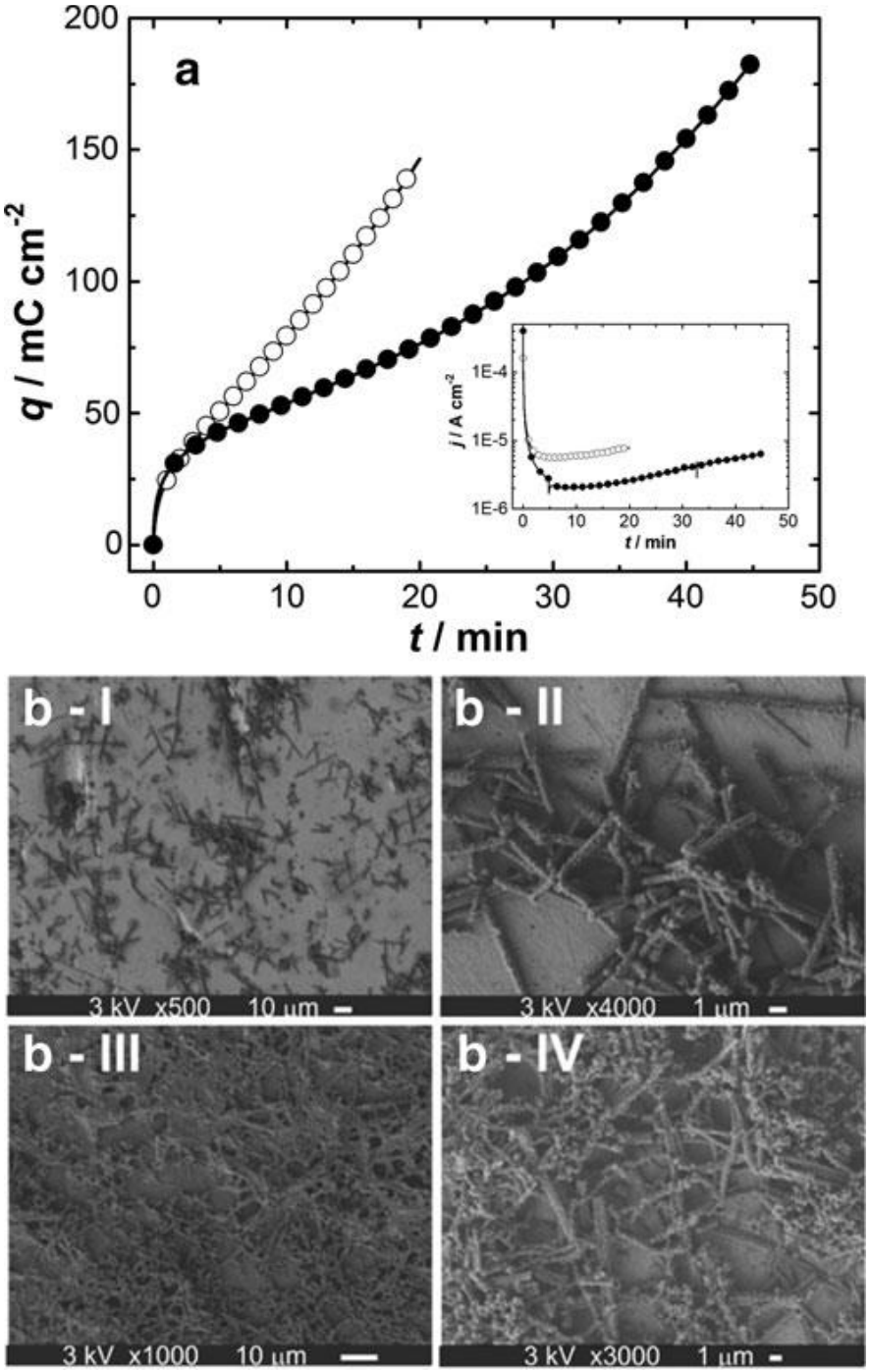


Figura 60. Perfil das curvas de carga em função do tempo obtido durante a polimerização do filme de PANI. E = 0,75 V. Inserção: correspondentes cronoamperogramas obtidos a E = 0,75 V. Imagens MEV dos filmes de PANI crescido até (B-I) e (B-II) 150 $mC.cm^{-2}$ e (B-III) e (B-IV) crescido até 180 $mC.cm^{-2}$ em diferentes magnificações [198].

A Figura 61 apresenta as imagens de AFM do filme fino de PANI tubular (Figura 61A) e do filme fino não tubular (Figura 61B). Este tipo de caracterização morfológica buscava comparar qualitativamente a área superficial do filme estruturado com a do filme não estruturado. A partir das imagens foi possível calcular a rugosidade dos materiais e inferir que o filme estruturado apresenta levemente uma maior área superficial (rms ≈ 250 nm) comparado ao filme não estruturado (rms ≈ 200 nm). No entanto, não apenas a área superficial é determinante para definir as propriedades físico-químicas dos PCs, mas também a micro e nano morfologia são importantes, assim como o agente dopante escolhido. Isso será melhor analisado em sessões mais adiante com as caracterizações por espectroscopia Raman e por espectroscopia de impedância eletroquímica.

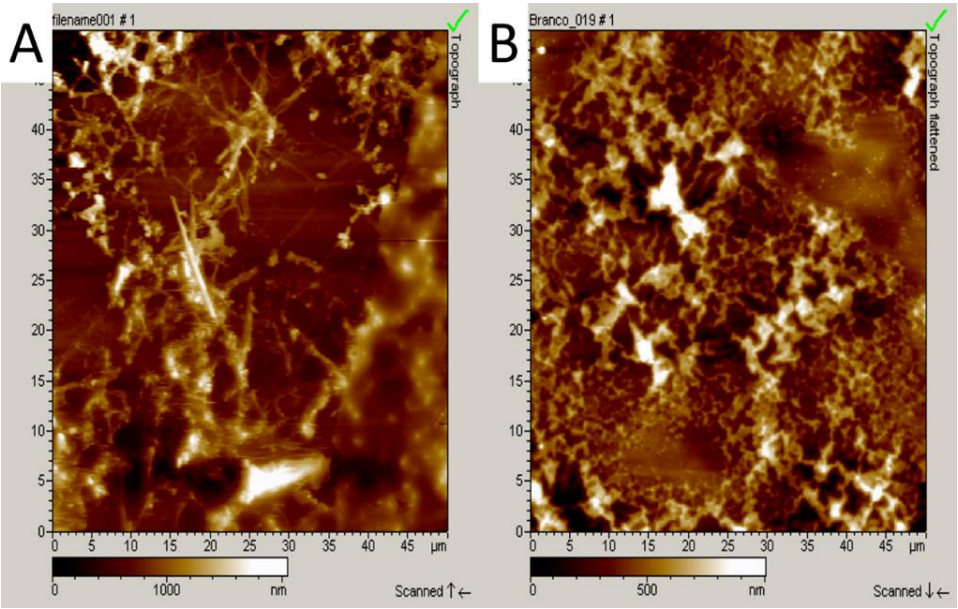


Figura 61. Imagens de AFM dos filmes de PANI: (A) tubular e (B) não-tubular. Estes materiais apresentaram rugosidades semelhantes [198].

Ressalta-se que a estruturada convencional da PANI é fruto de um crescimento desordenado das cadeias poliméricas, o que gera um empacotamento desordenado das mesmas resultando em uma morfologia irregular. Esta morfologia irregular se apresenta na forma de partículas granulares micrométricas como mostra a Figura 61. Porém, é importante deixar claro que, intrinsicamente, a PANI apresenta estrutura nanofribilar [129]. Assim, no início da polimerização da anilina, estruturas nanofribilar são formadas, e, devido à grande quantidade de reagentes, a reação prossegue para uma fase de aglomeração e então ocorre a formação desordenada do material. No entanto, o que é interessante neste trabalho é que mesmo havendo grandes quantidades de reagentes o molde de alaranjado de metila não permite o crescimento desordenado da PANI. Observa-se na Figura 62 que a estrutura nanofibrilar da matriz da PANI se encontra presente na superfície dos nanotubos moldados pelo alaranjado de metila, tanto no material sintetizado por voltamétrica cíclica (Figura 62A) quanto no material sintetizado por amperometria (Figura 62B).

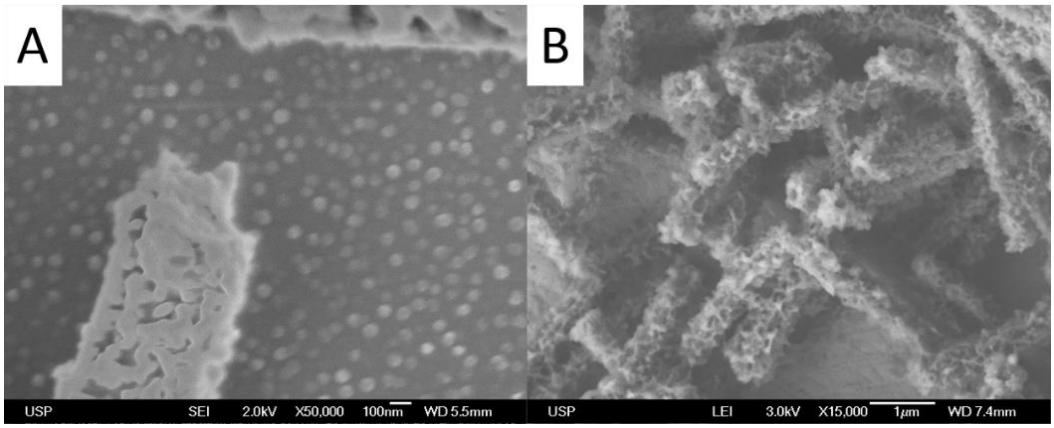


Figura 62. Imagens MEV para os filmes de PANI nanotubular: (A) sintetizado por voltametria cíclica e (B) sintetizado por amperometria. Em ambos os casos, há a presença da estrutura base nanofibrilar da PANI na superfície dos nanotubos [198].

4.2.2.2 Estudos mecânicos via QCM-D

Os dados da QCM-D foram obtidos tanto para a PANI nanotubular quanto para a PANI não estruturada durante as respectivas sínteses amperométrica. Os dados da QCM-D indicam que o filme de PANI estudado apresenta características mecânicas de um material rígido. Analisando os dados da Figura 63A, observa-se que a variação dos valores de dissipação, normalizados pelos respectivos valores numéricos dos harmônicos n, são praticamente iguais entre si e se mantêm praticamente constante durante a síntese. Além disso, a variação de dissipação é considerada desprezível em relação à variação de frequência, sendo $\Delta D/\Delta f < 5\%$. Isto implica dizer que quase nada de energia está sendo dissipada pelo filme, e, assim sendo, trata-se de um material rígido.

É interessante notar que o comportamento mecânico do filme estruturado difere um pouco do material granular da PANI, sintetizado sem a presença do agente molde, porém, utilizando os mesmos parâmetros de síntese. Este material trata-se de um filme fino não tão rígido observado pela considerável variação de dissipação em relação à variação de frequência, sendo esta idêntica à variação de frequência para o filme estruturado como mostra a Figura 63B.

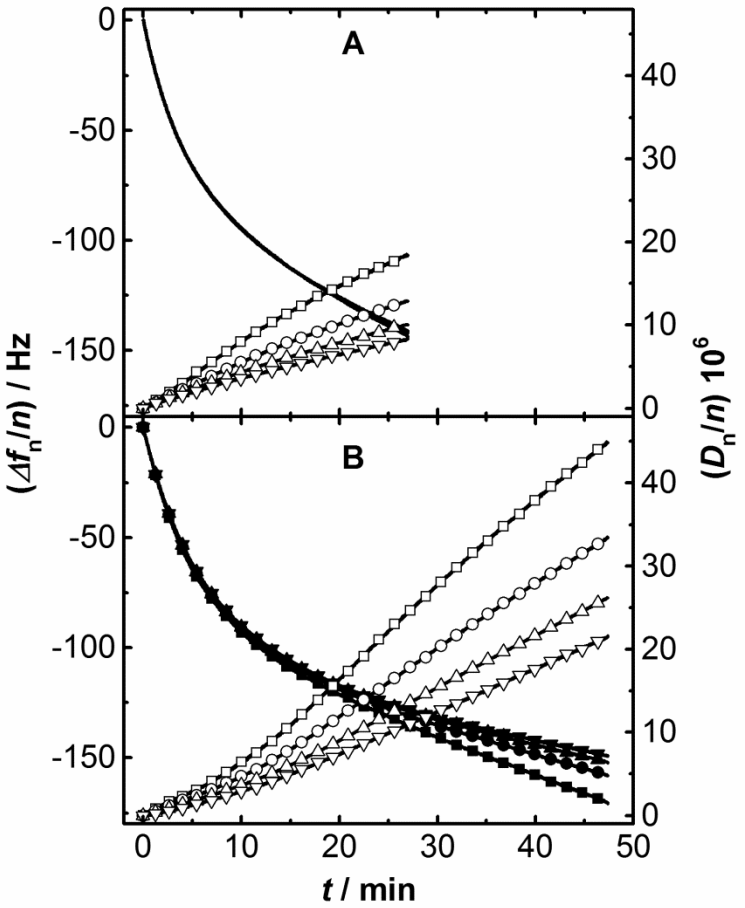


Figura 63. Dados da QCM-D obtidos durante a síntese eletroquímica dos filmes de PANI (A) tubular e (B) não tubular. A $\Delta f_5/5$ (triângulo preto invertido), $\Delta D_5/5$ (triângulo branco invertido), $\Delta f_7/7$ (triângulo preto), $\Delta D_7/7$ (triângulo branco), $\Delta f_9/9$ (círculo preto), $\Delta D_9/9$ (círculo branco), $\Delta f_{11}/11$ (quadrado preto) e $\Delta D_{11}/11$ (quadrado branco) são apresentados em função do tempo. E = 0,75 V e a carga final de polimerização foi de 180 mC.cm^{-2} [198].

4.2.2.3 Análise espectroscópica via Raman

A Figura 64 mostra os espectros Raman obtidos dos filmes de PANI tubular e não tubular. As amostras foram deixadas dois dias em ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} para garantir que ambos os materiais apresentassem o mesmo nível de dopagem. É observado que os filmes tubular e não tubular apresentam espectros Raman bem similares entre si com muitas sobreposições característica da PANI, como as bandas nas regiões 1600, 1510–1480, 1330–1340 e 1160–1180 cm^{-1}. Estas bandas estão associadas

às vibrações νC-C, βN-H^+, νC-C, νC-$N^{\bullet+}$ e βC-H, respectivamente, da forma dopada da PANI, o sal de esmeraldina [199-202].

Embora os espectros Raman de ambas as amostras apresentem características similares, pequenas diferenças podem indicar alguma mudança estrutural na cadeia polimérica da PANI, provavelmente induzida pela diferença morfológica. A banda localizada na região entre 1510-1480 cm^{-1} é muito importante na caracterização da estrutura polimérica da PANI, uma vez que esta região está associada aos dois tipos de portadores de carga da PANI, polarons e bipolarons, podendo indicar a população relativa entre os mesmos [200, 201, 203]. Uma análise detalhada desta importante região do espectro tem sido reportada para materiais híbridos de PANI/hexaniobato e tem mostrado que as populações relativas polarons/bipolarons são sensíveis à interação entre cadeia polimérica e a alta acidez da superfície do hexaniobato [204-205]. Estes resultados estão associados com as mudanças conformacionais (dopagem secundária) e a alta dopagem das cadeias poliméricas da PANI.

As inserções na Figura 64 mostram em detalhe a banda na região 1510–1480 cm^{-1} do espectro Raman e as respectivas curvas Gaussianas. Para o filme de PANI não tubular, a razão da área entre a banda polarônica (*ca*. 1510 cm^{-1}) e a banda bipolarônica (*ca*. 1490 cm^{-1}) é *ca*. 4,54. Por outro lado, para o filme de PANI tubular esta razão é observada para um valor apenas de *ca*. 0,96. Estes resultados claramente sugerem que a geometria tubular de PANI induz à formação de bipolarons em vez de segmentos semiquinóides (polarons).

A dopagem secundária da PANI é explicada pela mudança conformacional da cadeia polimérica saindo da estrutura do tipo espiral para uma estrutura estendida, levando assim, a um aumento de condutividade e cristalinidade quando dopada com ácidos orgânicos funcionalizados [206-207]. A espectroscopia de Raman ressonante foi

bem sucedida para caracterizar o processo de dopagem secundária visando entender as transformações em diferentes tipos de segmentos carregados [208-210]. Os resultados Raman forneceram dados complementares sobre o processo de dopagem secundária da PANI mostrando que, juntamente com a mudança conformacional das cadeias poliméricas, há também uma transformação de unidades de seguimentos quinoides em unidades de seguimentos semiquinoide. Este fenômeno também foi investigado por medidas de ressonância de spin eletrônico e foi evidenciado que há um aumento no número de spins nas amostras de PANI após o processo de dopagem secundária. Ambas as técnicas indicaram a transformação de diamagnéticos seguimentos quinoides em unidades de cátion radical semiquinônico [205, 211-213]. Portanto, os resultados aqui apresentados sugerem que a presença do molde de alaranjado de metila para a produção de nanotubos bem definidos de PANI não induz a linearização das cadeias poliméricas ou a uma conformação estendida. É interessante notar, no entanto, que o aumento da população bipolarônica na PANI tubular pode ser atribuído a dois fatores: interações entre cadeias poliméricas que conduzam à formação de estruturas bipolarônicas mais estáveis e/ou alto grau de dopagem. O molde de alaranjado de metila é um material poroso e é formado em pH 2 o que pode estabilizar a formação de bipolarons.

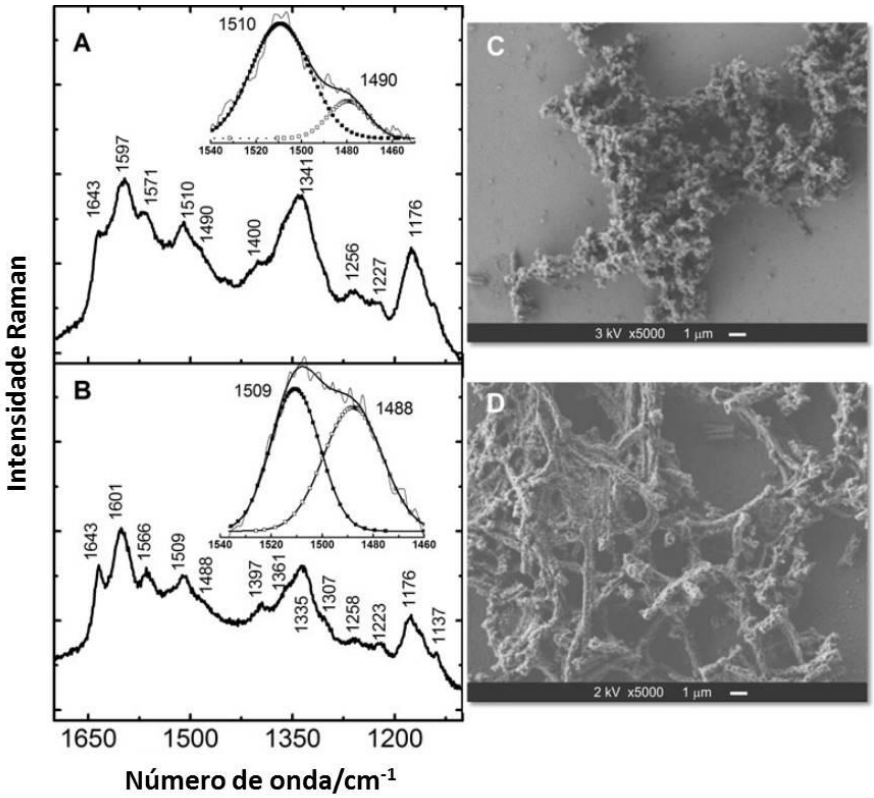


Figura 64. Espectros Raman (633 nm) para o filme de PANI não tubular (A) e tubular (B). Inserções: deconvolução das bandas Raman na região 1510–1480 cm^{-1} do espectro. Imagens MEV para o filme não tubular (C) e tubular (D). [198].

4.2.2.4 Caracterização eletroquímica por espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 65 apresenta o perfil voltamétrico para os materiais de PANI tubular e não tubular. Os sinais de corrente estão normalizados pelas respectivas massas dos materiais depositados em solução eletrolítica de H_2SO_4. A massa dos materiais foi determinada utilizando a QCM-D após o processo de síntese. Inicialmente, o sensor de quartzo contendo o filme depositado foi colocando em uma célula a fluxo e N_2 seco (usando P_2O_5) foi passado no sistema. Os valores de frequências para diferentes harmônicos aumentaram em função do tempo até ficarem estáveis em poucos minutos. A partir deste ponto, os materiais eram considerados secos e os valores de f e D foram comprados com os valores previamente obtidos com o sensor de quartzo sem o material

depositado. Como não houve mudança significativa de D após a deposição dos filmes, foi concluído que os mesmos eram suficientemente finos nas condições utilizadas e poderiam ser considerados sistemas rígidos. Assim, a lei de Sauerbrey (rever equação 6) foi utilizada para calcular as massas dos filmes depositados.

Analisando os voltamogramas da PANI, é observada a típica transição redox leucoesmeraldina/esmeraldina próximo ao 0,25 V, sendo que fica claro que os picos da PANI tubular apresenta um formato mais definido. Também é observado que a separação entre os picos redox é menor para o filme de PANI tubular (0,114 V) em relação ao filme de PANI não tubular (0,125 V). A princípio, estas observações indicam que PANI tubular apresenta menor resistência para transferência de carga. Os voltamogramas são bem similares entre si quando normalizados pelas respectivas massas indicando que a massa eletroativa em ambos os casos são similares. A espectroscopia por impedância eletroquímica é uma técnica mais apropriada para discutir as pequenas diferenças entre os dois tipos de filmes.

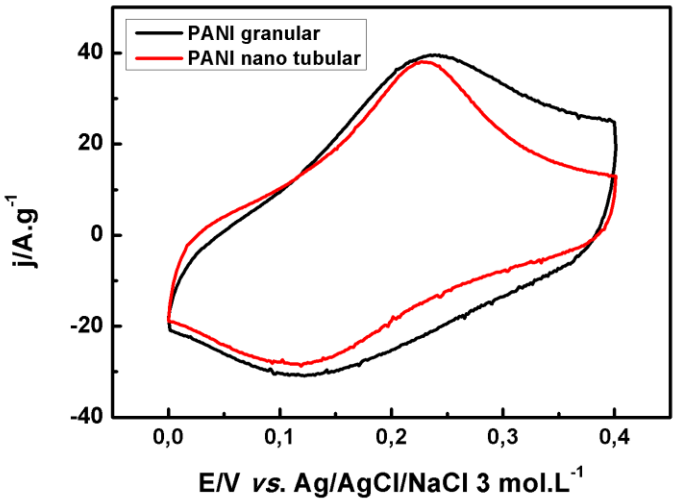


Figura 65. Perfis voltamétricos para os filmes de PANI tubular (círculo branco) e não tubular (círculo preto). Os voltamogramas foram obtidos a 50 $mV.s^{-1}$ em uma solução eletrolítica de H_2SO_4 1 $mol.L^{-1}$ [198].

A Figura 66 apresenta os espectros (na forma de diagrama de Nyquist) para os filmes de PANI em diferentes potenciais eletroquímicos. A caracterização eletroquímica por espectroscopia eletroquímica de impedância mostra como as propriedades da PANI são bastante sensíveis à respectiva morfologia. Com o estudo de impedância realizado é possível analisar qualitativamente a variação de condutividade dos filmes tubular e não tubular em diferentes potenciais eletroquímicos. Nota-se que quando o potencial de redução é aplicado (E = 0 V), ambos os materiais apresentam alta resistência de transferência de carga, sendo maior para o material nanoestruturado. Ressalta-se que esta resistência é calculada a partir do diâmetro do semicírculo capacitivo que é observado no diagrama de Nyquist. É necessário realizar uma modelagem dos dados experimentais utilizando o software NOVA para calcular os valores de resistência. A alta resistência de transferência de carga em potenciais de redução está de acordo com o esperado para um polímero condutor em um estado não dopado. Quando se aumenta o potencial para 0,2 V, inicia-se o processo de oxidação da PANI e a resistência de transferência de carga cai bruscamente, sendo esta queda mais intensa para o filme estruturado. Quando a 0,35 V, condição que a PANI se encontra oxidada, e aí em alto grau de dopagem, a resistência de transferência caiu bruscamente novamente atingindo um mínimo. E neste ponto mostra-se a grande vantagem da estrutura organizada microtubular da PANI. A resistência de transferência de carga é cerca de 12 vezes inferior comparado ao filme granular. Em outras palavras, o filme estruturado é 12 vezes mais condutor que o filme não estruturado. A resistência de transferência de carga cresce em potenciais maiores que 0,35 V devido ao processo de superoxidação da cadeia polimérica. Esta discussão está resumida no gráfico da Figura 67 onde a transferência de carga é plotada contra o potencial eletroquímico.

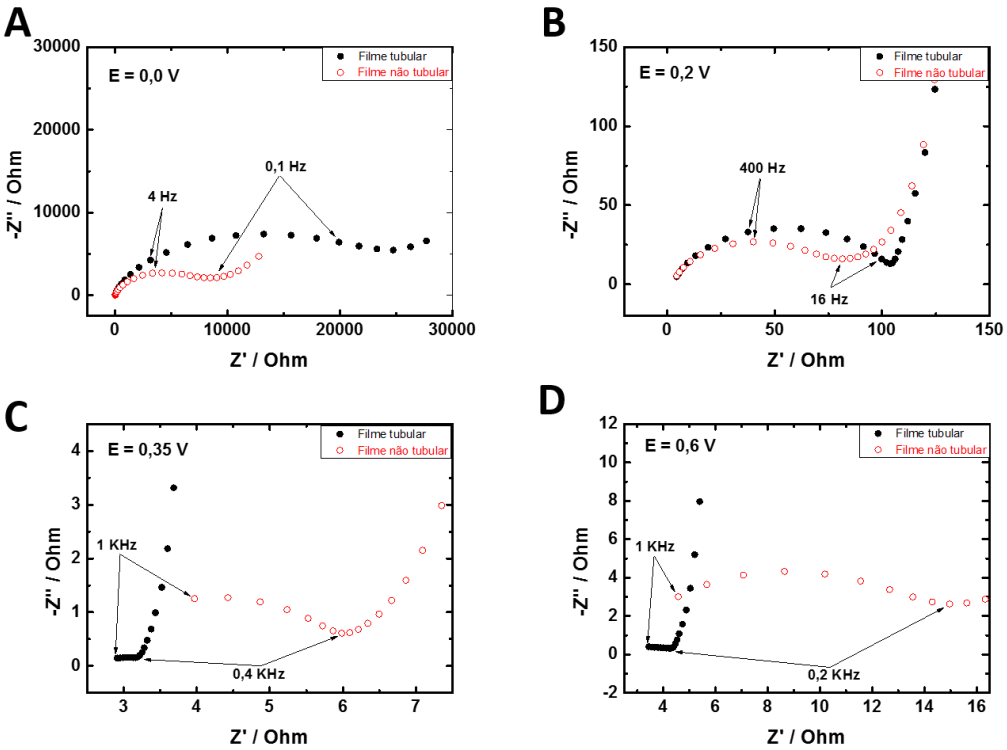


Figura 66. Dados da análise por espectroscopia eletroquímica de impedância para os filmes tubular (preto) e não tubular (vermelho) em diferentes potenciais eletroquímicos: (A) 0,0 V; (B) 0,2 V; (C) 0,35 V e (D) 0,6 V [198].

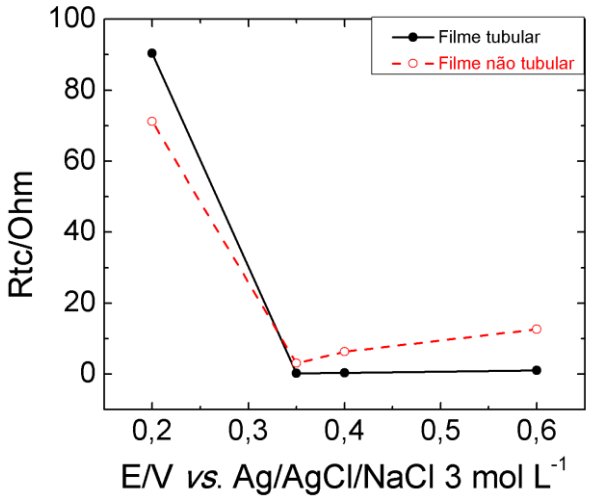


Figura 67. Gráfico da resistência de transferência de carga versus o potencial eletroquímico para os filmes tubular (preto) e não tubular (vermelho) [198].

4.2.3 Supercapacitor assimétrico de HE-Ppi e HE-PANI

As sessões 4.2.1 e 4.2.2 mostraram a síntese e caracterização de filmes esponjosos de HE-Ppi e HE-PANI. Ambos os materiais apresentam potencialidades para aplicação em supercapcitores. Esta seção focará na busca por aprimorar as propriedades supercapacitivas de ambos os materiais para a confecção final de um dispositivo supercapacitivo no estado sólido.

Foi observado que a estrutura tridimensional da HE-Ppi poderia ser aumentada bem mais do que foi apresentado na seção 4.2.1. A síntese da HE-Ppi foi realizada para um limite de densidade de carga de até 400 $mC.cm^{-2}$. No entanto, foi visto que a HE-Ppi pode ser sintetizada para uma densidade de carga de até 1600 mC cm^{-2}, quatro vezes maior que o discutido na seção 4.2.1. Eletroquimicamente, já pode ser observado que há um ganho significativo quando se compara o voltamograma da HE-Ppi sintetizada com uma densidade de carga de 1600 mC cm^{-2} com o voltamograma da HE-Ppi sintetizada com uma densidade de carga de 400 mC cm^{-2}. Ambos os voltamogramas foram realizados a 10 mV s^{-1} em solução aquosa de KCl 0,1 $mol.L^{-1}$ e estão apresentados na Figura 68 em termos da capacitância específica.

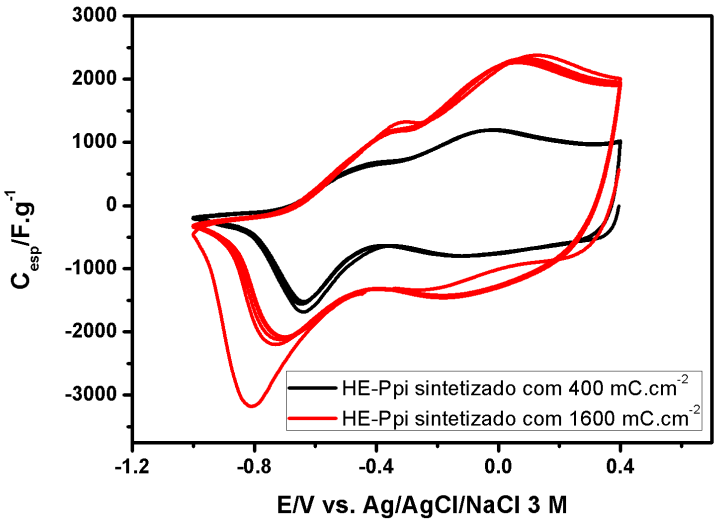


Figura 68. Comparação entre os voltamogramas da HE-Ppi sintetizada com o limite de densidade de carga de 400 mC.cm^{-2} (em preto) e 1600 mC.cm^{-2} (em vermelho). Os voltamogramas foram realizados em solução aquosa de KCl 0,1 mol L^{-1} a 10 mV s^{-1}.

Ainda sobre a HE-Ppi, foi observando que as propriedades capacitivas poderiam ainda ser melhoradas utilizando o sistema aquoso KCl 0,5 mol L^{-1} em tampão H_3PO_4 (pH = 2). A Figura 69 compara os voltamogramas da HE-Ppi realizados em KCl 0,1 mol L^{-1} e em KCl 0,5 mol L^{-1} em tampão H_3PO_4 (pH = 2). Novamente, os voltamogramas estão colocados em termos da capacitância específica. Destaca-se ainda o fato de haver um deslocamento da janela eletroquímica da HE-Ppi para potenciais mais positivos. Observa-se que, como citado na seção 1.1.1, as propriedades eletroquímicas dos PCs dependem do meio eletrolítico.

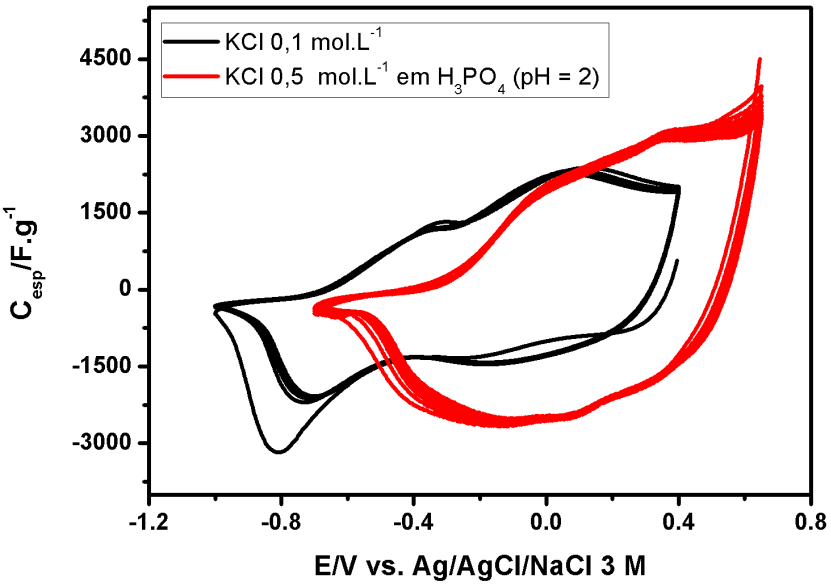


Figura 69. Comparação dos voltamogramas da HE-Ppi realizados em KCl 0,1 mol L^{-1} (em preto) e em KCl 0,5 mol L^{-1} em tampão H_3PO_4 (pH = 2) (em vermelho). A HE-Ppi foi sintetizada com uma densidade de carga de 1600 mC cm^{-2}.

A HE-PANI na forma de filme fino também teve sua síntese aprimorada em função de aumentar suas propriedades capacitivas. Isso foi feito utilizando dois caminhos: realizar a síntese em pH = 1, a fim de aumentar a cinética de síntese da PANI e aumentar a estrutura tridimensional de esponja do filme, e realizar a síntese de um copolímero de PANI e poli(2-etilanilina). Já era sabido a partir de estudos prévios realizado no LME que o copolímero de PANI e poli(2-etilanilina) provoca um deslocamento na janela de potencial do voltamograma da PANI para regiões mais positivas [214]. A intenção é de montar um dispositivo supercapacitivo onde se possa utilizar o eletrodo de HE-Ppi como eletrodo negativo e o eletrodo do copolímero como o eletrodo positivo.

A síntese do HE-PANI em pH = 1 se mostrou bem mais eficiente que a síntese em pH = 2, como pode ser visto na Figura 70A, sendo que a estrutura tridimensional

aumenta significativamente, como pode ser visto na caracterização morfológica nas Figuras 70B e 70C. Isso já era esperado de acordo com o que já foi discutido sobre a síntese da PANI na literatura.

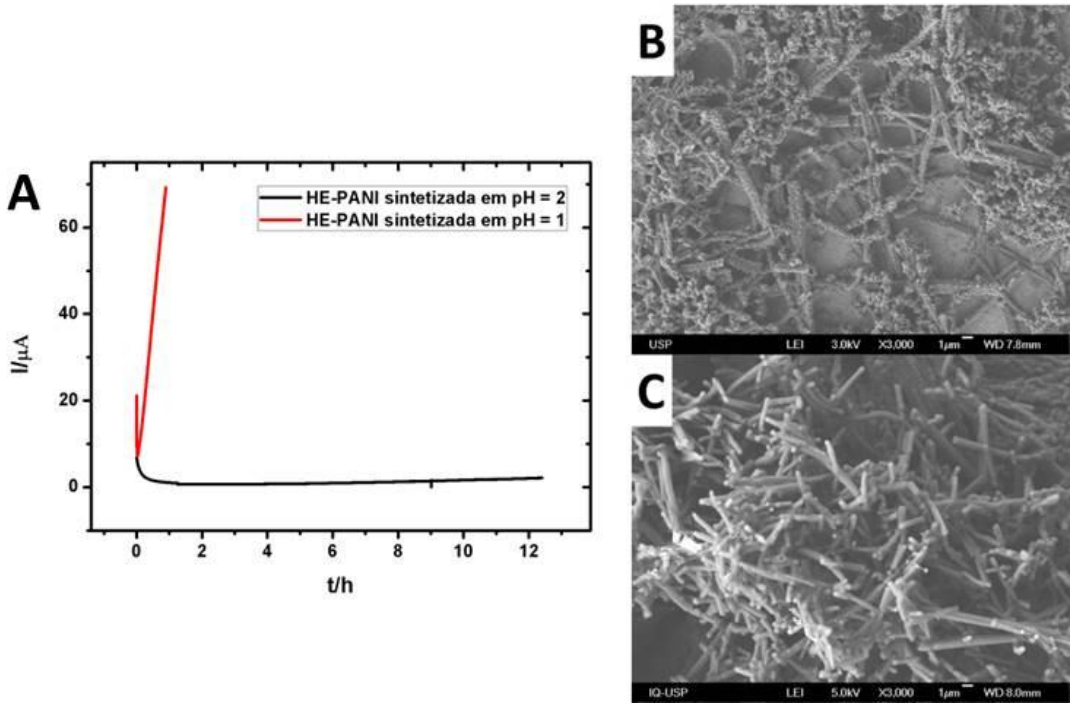


Figura 70. (A) Amperogramas de síntese para a HE-PANI em pH 2 (em preto) e HE-PANI em pH 1 (em vermelho). (B) Imagem MEV para a HE-PANI sintetizada em pH 2 e (C) imagem MEV para a HE-PANI sintetizada em pH 1.

A síntese do copolímero foi realizada sobre a morfologia nanotubular da PANI. O voltamograma de síntese para esta etapa é apresentada na Figura 71 e indica o crescimento do pico na região entre 0,3 e 0,75 V, confirmando o crescimento do copolímero. As imagens MEV do copolímero são apresentadas na Figura 72 e indicam que não há mudanças significativas entre a morfologia da HE-PANI e a morfologia do copolímero, ou seja, a síntese do copolímero sobre a HE-PANI melhora as propriedades eletroquímicas do material, porém, sem perder a estrutura tridimensional nanotubular de esponja, o que é excelente.

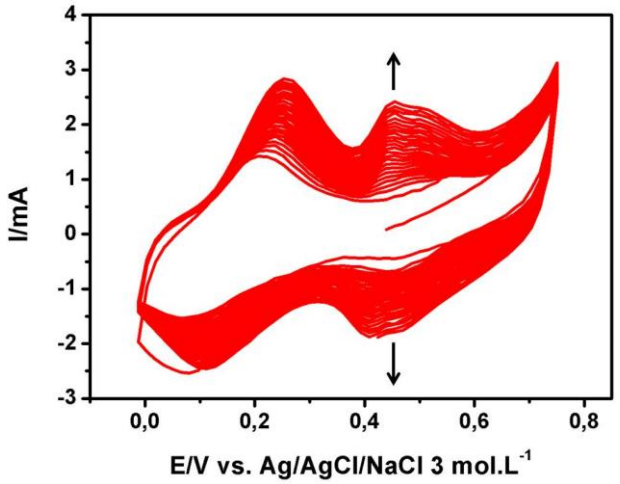


Figura 71. Voltamogama de síntese do copolímero PANI + poli(2-etilanilina). O crescimento de sinal na região entre 0,3 e 0,75 V indica a formação do copolímero.

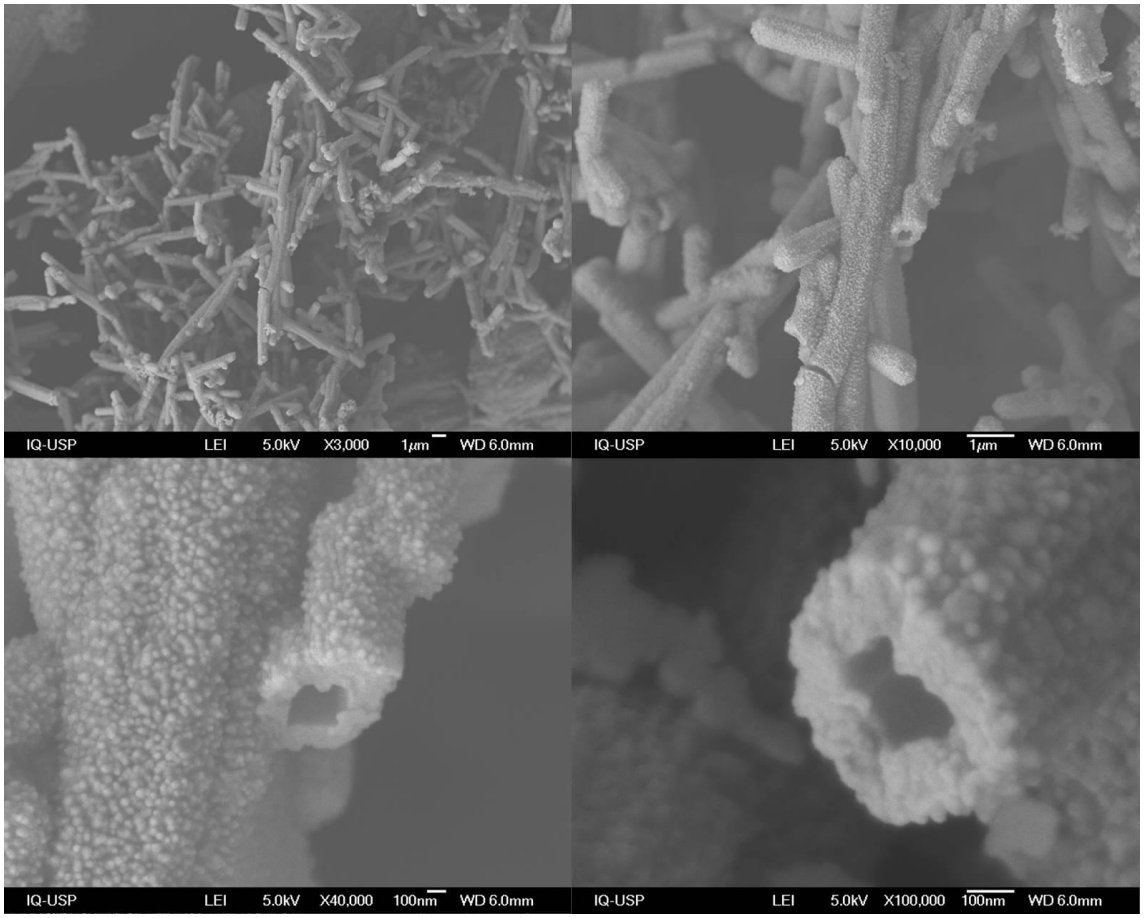


Figura 72. Caracterização morfológica do copolímero de PANI + poli(2-etilanilina) sintetizado sobre a HE-PANI.

A Figura 73 mostra o voltamograma do copolímero PANI + poli(2-etilanilina). Observa o material apresenta uma grande capacitância específica.

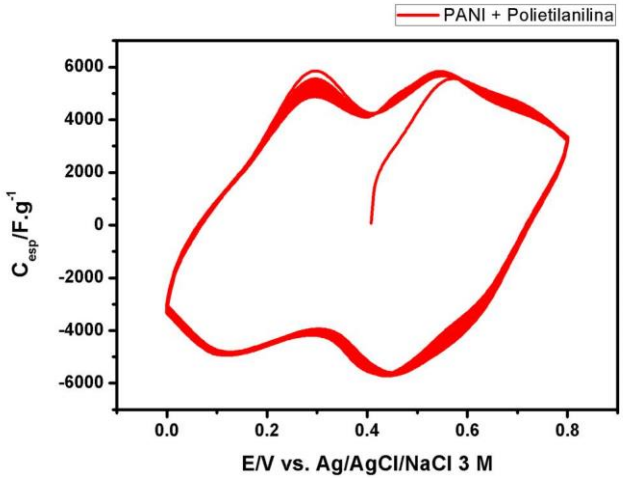


Figura 73. Perfil voltamétrico do copolímero PANI + poli(2-etilanilina) em solução de aquosa de HCl (pH = 0). O material apesenta grande comportamento supercapacitivo.

Uma vez que as propriedades supercapacitivas dos filmes de HE-Ppi e HE-PANI foram bastante aprimoradas, buscou-se montar o sistema eletroquímico de dois eletrodos utilizando a HE-Ppi como eletrodo negativo e a HE-PANI como eletrodo positivo. Os dois filmes foram preparados para apresentarem cargas eletroquímicas parecidas. Os voltamogramas em solução aquosa de KCl 0,5 mol L^{-1} tamponada com H_3PO_4 (pH=2) para ambos os materiais estão apresentados na Figura 74 . Observa-se que há uma grande sobreposição de atividade eletroquímica entre os materiais, o que é ruim uma vez que não se poderá explorar 100% a carga de ambos os materiais em um dispositivo supercapacitivo.

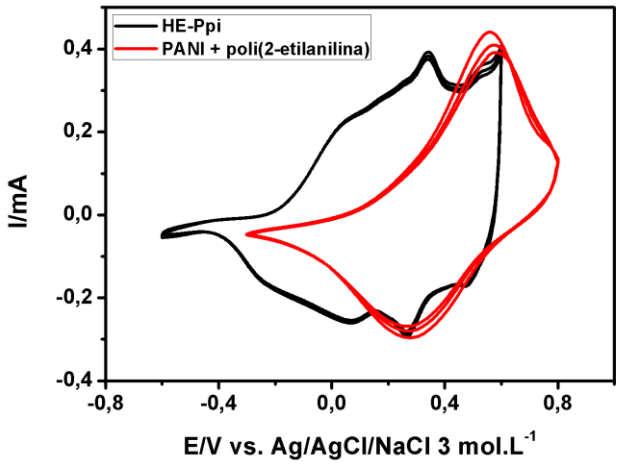


Figura 74. Voltamogramas da HE-Ppi e do copolímero PANI + poli(2-etilanilina) em solução aquosa de KCl 0,5 mol.L^{-1} tamponada com H_3PO_4 (pH = 2). Os filmes foram sintetizados para que apresentem respostas eletroquímicas comparáveis em temos de carga. O Filme de HE-Ppi foi sintetizada a uma densidade de carga de 1600 mC.cm^{-2}.

Utilizando o mesmo esquema da Figura 14, foi montada uma célula eletroquímica com o filme de HE-Ppi e HE-PANI para estudar as propriedades capacitivas. A Figura 75 apresenta a curva de carga e descarga para uma corrente específica constante de 3 A g^{-1}. Observa-se que as janelas de potenciais individuais de cada eletrodo não estão sendo totalmente exploradas (de -0,6 a 0,6 V para o eletrodo HE-Ppi e de -0,3 a 0,8 V para o eletrodo do copolímero, de acordo com os voltamogramas da Figura 74). Isso acontece devido à sobreposição de das atividades eletroquímicas dos materiais, como foi citado anteriormente. O que pode ser feito é aumentar a massa de um dos eletrodos de modo que seja possível explorar toda a janela eletroquímica de apenas um dos eletrodos.

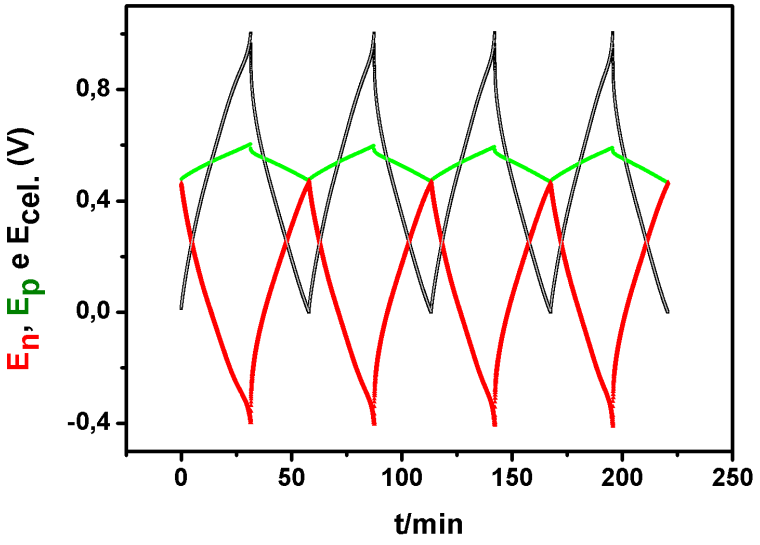


Figura 75. Gráfico de carga e descarga para um sistema assimétrico de filmes de HE-Ppi e copolímero PANI + poli(2-etilanilina) em solução aquosa de KCl 0,5 mol.L^{-1} tamponada com H_3PO_4 (pH = 2). Foi utilizada uma corrente específica de 3 A g^{-1} considerando a massa HE-Ppi. Em preto, $E_{cel.}$; em verde, E_p (eletrodo do copolímero); em vermelho, E_n (eletrodo de HE-Ppi); e o gráfico em cinza, o $E_{calculado}$ através da equação 11. Observa-se que o E_{cel} medido experimental é igual ao $E_{calculado}$ através da combinação do E_p e E_n.

A Figura 76 apresenta o gráfico da capacitância específica calculadas para o sistema assimétrico entre o filme de HE-Ppi e do copolímero PANI + poli(2-etilanilina) aplicando diferentes correntes específicas. Observa-se que os valores são bem maiores que o apresentado pelo sistema simétrico do HE-Ppi. A 3 A.g^{-1}, a capacitância específica calculada foi de 1750 F.g^{-1}. Um excelente resultado. Um ponto negativo a se observar é que a estabilidade do sistema não é muito boa, observando que quando se volta a aplicar a corrente de 3 A.g^{-1} após várias ciclagem em outras correntes, a capacitância eletroquímica calculada é 1450 F.g^{-1}, uma perda em torno de 20% de eletroatividade. Apenas para deixa claro, a capacitância foi calculada em relação à massa do eletrodo de HE-Ppi fornecida a partir da QCM-D durante a síntese.

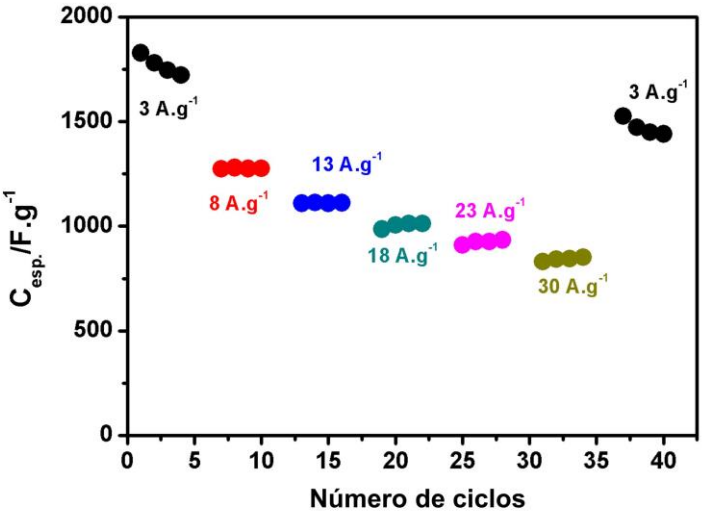


Figura 76. Em preto, $E_{cel.}$; em verde, E_p (eletrodo do copolímero); em vermelho, E_n (eletodo de HE-Ppi); e o gráfico em cinza, o $E_{calculado}$ através da equação 11. Observa-se que o E_{cell} medido experimental é igual ao $Ec_{alculado}$ através da combinação do E_p e E_n.

5. Conclusões

A síntese de HE-Ppi é facilmente realizada em uma única etapa, sendo as propriedades físico-químicas das mesmas dependentes da rota sintética. O controle destas propriedades é a chave para a confecção de dispositivos para aplicação tecnológica.

Três diferentes HE-Ppis foram sintetizadas quimicamente, sendo a presença do molde de alaranjado de metila e a síntese sem agitação os principais responsáveis pelo comportamento de hidrogel destes materiais. As diferenças morfológicas observadas se devem à escolha do agente oxidante, enquanto que o $FeCl_3$ levou a estruturas unicamente nanotubulares e mais compacta, o persulfato de amônio levou a uma estrutura formada por nanotubos separados entre si por estruturas granulares, resultando em uma estrutura menos compacta. As diferenças morfológicas resultaram em diferentes propriedades eletroquímicas, capacidade de intumescimento e eletrointumescimento. Porém, em termos gerais, todas as hidro-esponjas apresentaram excelentes propriedades eletroquímicas e potencialidade para aplicação em sistemas inteligentes de liberação controlada. Isso foi mais claramente observado com as inéditas análises de absorção de água via FTIR-ATR sob potencial eletroquímico controlado.

A HE-Ppi foi facilmente sintetizada na forma de filme fino na superfície de um eletrodo tanto por voltametria cíclica quanto por amperometria, sendo que a síntese voltamétrica levou à formação de estruturas microfibrilares e a síntese amperométrica levou à formação de estruturas nanofibrilares. O que se destacou foi o fato de que a estrutura de esponja dos filmes cresce sobre uma camada granular de Ppi que é formada no início da síntese. O estudo feito sobre o crescimento da HE-Ppi na forma de filme fino mostrou que a área superficial aumenta com a carga empregada na polimerização e isso faz com que as propriedades eletroquímicas sejam aumentadas consideravelmente.

Assim como para a HE-Ppi, filmes de PANI nanoestruturado com molde de alaranjado de metila também foram sintetizados. Os filmes de PANI são obtidos na forma de nanotubos, que vão se aglomerando entre si formando uma estrutura tridimensional que também aumenta com o aumento da carga de polimerização. Foi destacado que a forma tubular da PANI provoca uma mudança conformacional na cadeia polimérica que reflete nas propriedades eletroquímicas, e isso foi relacionado com o aumento na população de transportadores de cargas.

Ambos os filmes nanoestruturados de Ppi e de PANI apresentaram potencialidade para aplicação em sistemas de armazenamento de energia com potencialidade acima do observado na literatura.

Os resultados indicam a simplicidade, versatilidade e controle das propriedades físico-químicas dos materiais esponjosos de PCs realizando pequenas modificações de síntese. Há um indicativo de que utilizando a síntese eletroquímica, a estrutura esponjosa pode ser obtida para diferentes PCs e seus derivados.

Anexo I: HE-PANI sintetizadas quimicamente

Seguindo a mesma linha de síntese das HE-Ppis, buscou-se sintetizar quimicamente HE-PANI. No entanto, já era sabido que a química da PANI é bem diferente da química do Ppi (mecanismo de reação, cinética de reação, influência do pH, influência do agente oxidante etc). A síntese da PANI em pH 2, por exemplo, não é muito eficiente. Geralmente, a síntese da PANI é realizada em pH 0, e, por isso, o valor de pH do sistema de síntese da HE-PANI foi ajustado para 0. Outro fator a ser citado é que o agente oxidante persulfato de amônio é o mais utilizado para a síntese da PANI. Neste anexo serão mostrados os resultados obtidos da síntese química da HE-PANI na forma de imagens MEV. Os resultados são mostrados a seguir de acordo com os parâmetros que foram estudados.

A primeira tentativa de sintetizar a HE-PANI utilizando as mesmas condições de síntese da HE-Ppi não foi bem sucedida. Resumidamente, 0,228 g de persulfato de amônio foram adicionado a 20 mL de uma solução aquosa de alaranjado de metila 5 $mmol.L^{-1}$. Em seguida, foram adicionados 91 µL de anilina e a mistura foi agitada magneticamente até homogeneização. O pH do sistema foi ajustado para 0 adicionando-se HCl concentrado. O sistema foi agitado durante 1 minuto para homogeneização e a reação prosseguiu sem agitação por 24 horas mantendo-se a temperatura constante de 0ºC por meio de um recirculador. Após a síntese, o material obtido foi deixado em repouso em 1,0 L de água deionizada por uma semana, com trocas diárias da água para remoção de impurezas e reagentes. Variações da síntese consistiram em mudar a relação de concentração monômero/molde, porém, mantendo-se constante a proporção de concentração entre o monômero e o agente oxidante. Os materiais obtidos não apresentaram característica macroscópica de hidrogel, apresentou um aspecto de pó. A

Figura 77 apresenta as imagens MEV da PANI sintetizadas utilizando o persulfato de amônio como agente oxidante em pH 0 em diferentes proporções anilina/molde.

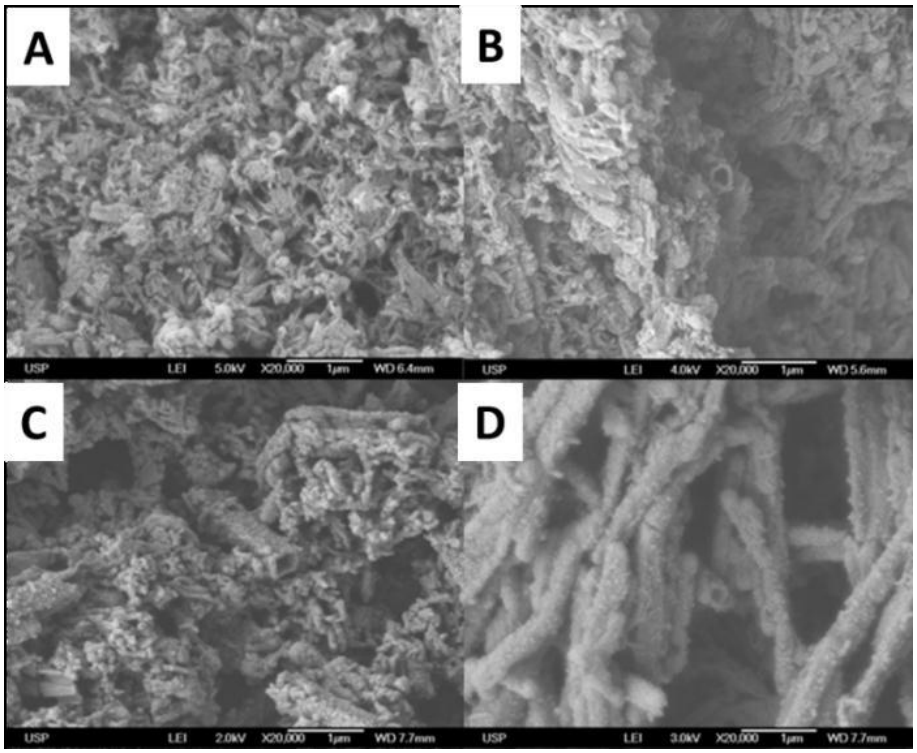


Figura 77. Imagens MEV das hidro-esponjas de polianilina. A) Proporção anilina/molde = 5. B) Proporção anilina/molde = 10. C) Proporção anilina/molde = 15. D) Proporção anilina/molde = 20.

Observa-se das imagens da Figura 77 que as estruturas de PANI formadas não seguiram o molde dando origem a estruturas aleatórias, exceto para o material sintetizado na proporção anilina/molde = 20, que apresenta uma estrutura nanotubular mais ordenada. A não formação da estrutura nanotubular pode explicar o não caráter de gel para os materiais formados. O resultado também indica que apenas em alta quantidade relativa de monômero, a polimerização ocorre ao redor do agente molde. Provavelmente, a interação entre a anilina e o molde seja favorecida em altas concentrações do monômero. Porém, mesmo formada a estrutura morfológica de

nanotubos de PANI, a interação entre os mesmos não foi tão eficaz como aconteceu com os nanotubos de Ppi, a fim de garantir o comportamento mecânico de um hidrogel. Além disso, e talvez, o mais importante, tem o fator cinético. É observado, experimentalmente, que em pH 0 a intensidade de formação de precipitados de alaranjado de metila é bem maior que em pH 2. É provável que a precipitação dos moldes de alaranjado de metila ocorra rapidamente fazendo com que a síntese aconteça sem a presença do agente molde no seio da solução e isso não leve a formação de estruturas nanotubulares. Isso fica mais evidente interpretando as imagens MEV do molde de alaranjado de metila em pH = 2 e pH = 0 (ver Figura 78). Observa-se que a pH = 0 os moldes de alaranjado de metila estão todos aglomerados entre si, enquanto a pH = 2 os moldes se encontram livres entre si. Assim, quando se usa uma quantidade maior de reagentes, a síntese ocorre de forma mais rápida e acontece quando o molde ainda está disperso em solução, levando a formação de estruturas nanotubulares de PANI.

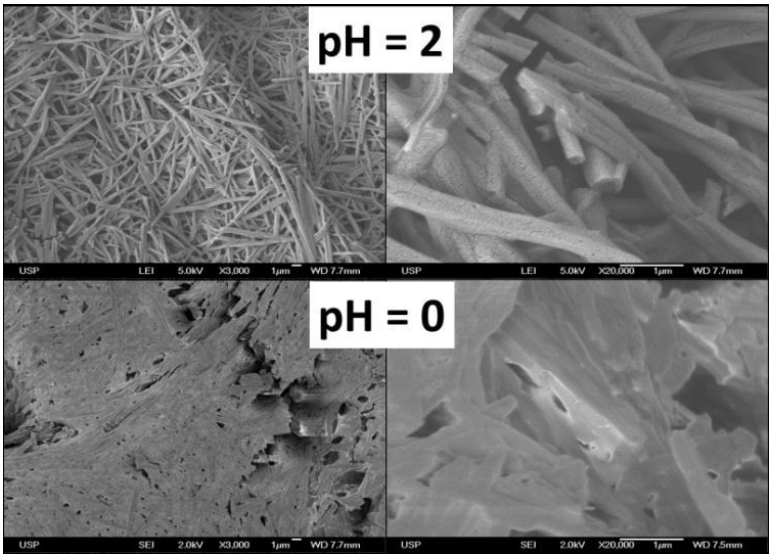


Figura 78. Estrutura morfológica do molde de alaranjado de metila em pH 2 e 0.

Visando garantir a formação de estrutura nanotubular em todas as proporções de reagentes e considerando que a discussão acima está correta, as sínteses foram repetidas, só que agitando o sistema durante a primeira hora de síntese, em vez de agitar apenas no primeiro minuto. A agitação prolongada era para permitir que o agente molde estivesse disperso em solução durante a polimerização. A Figura 79 mostra que este procedimento alcançou o objetivo pretendido: todos os materiais se encontraram na forma nanotubular. Porém, mais uma vez, os materiais obtidos apresentavam aspecto de pó.

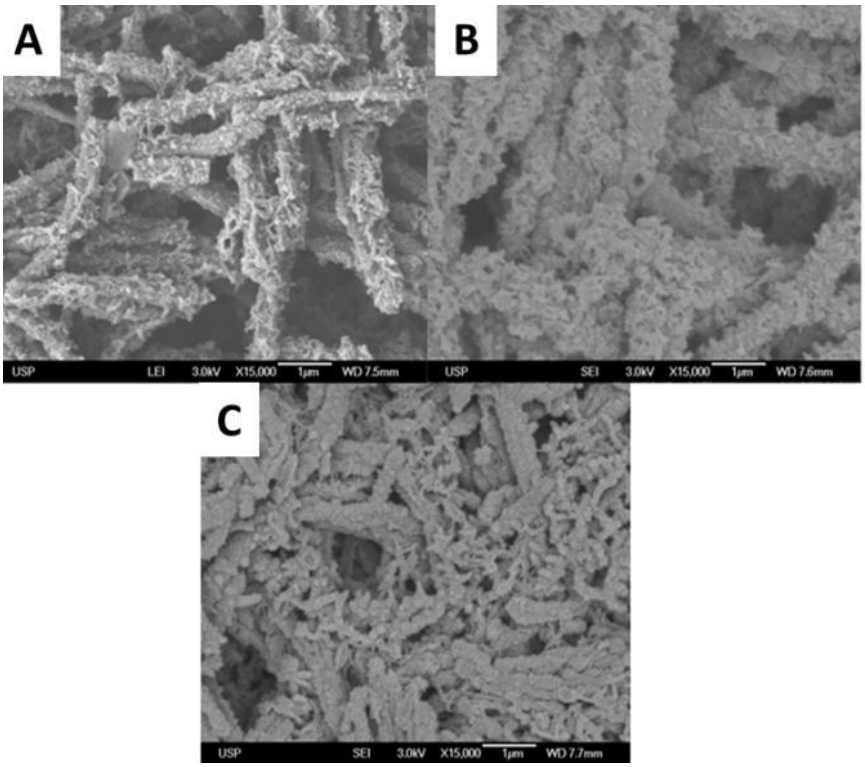


Figura 79. Imagens MEV das HE-PANI. A) Proporção anilina/molde = 10. B) Proporção anilina/molde = 15. C) Proporção anilina/molde = 20. Todas estas sínteses foram realizadas com agitação do sistema durante 1 hora.

Ainda utilizando o persulfato de amônio como agente oxidante, buscou-se realizar a síntese em pH = 2 a fim de obter o material nanotubular em condições estáticas e de forma que o molde esteja disperso no seio da solução. No entanto, a cinética da reação ocorreu de forma muito lenta não sendo possível obter a PANI na forma nanoestruturada, como mostra a Figura 80.

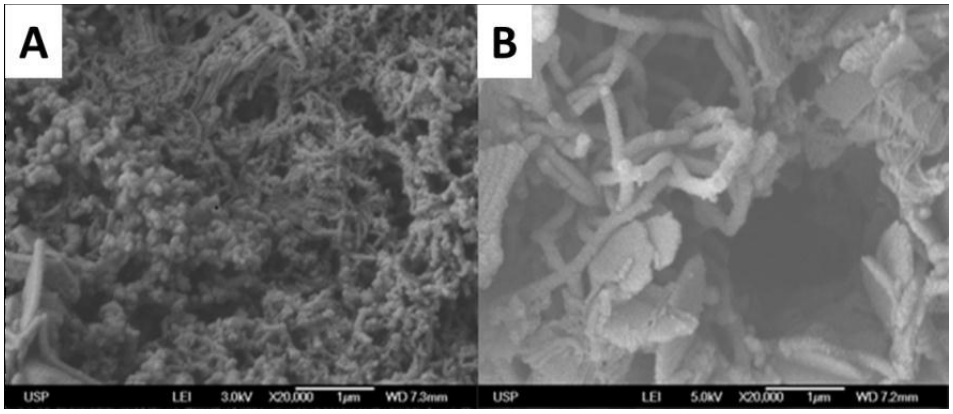


Figura 80. Imagens MEV das HE-PANI. A) Proporção anilina/molde = 10. B) Proporção anilina/molde = 20. Ambas foram realizadas sob agitação de 1 minuto e pH 2. Imagens MEV das HE-PANI. A) Proporção anilina/molde = 10. B) Proporção anilina/molde = 20. Ambas foram realizadas sob agitação de 1 minuto e pH 2.

Em uma última tentativa para obter a PANI na formar de um hidrogel, mudou-se o agente oxidante persulfato de amônio para o $FeCl_3$ a fim de se obter a estrutura unicamente de PANI em condições estáticas (sem agitação). Vale lembrar do esquema da Figura 46 que indica que o $FeCl_3$ interage fortemente com o de alaranjado de metila fazendo com que a polimerização essencialmente ao redor do molde. As Figuras 81 mostram a polimerização da PANI utilizando o $FeCl_3$ como agente oxidante em diferentes condições: pH 2 (com agitação por 1 minuto e 1 hora) e pH 0.

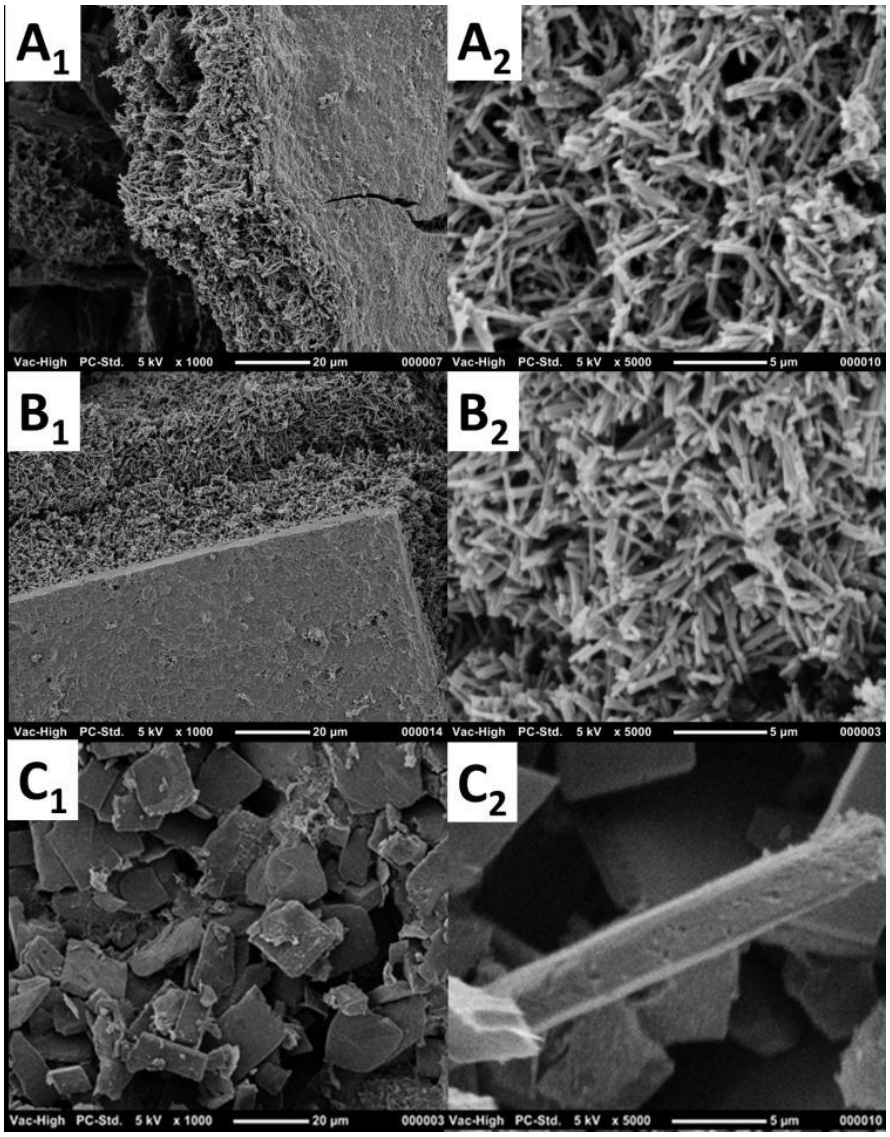


Figura 81. Imagens MEV das hidro-esponjas de polianilina. A) Proporção anilina/molde = 10, em pH = 2, agitação por 1 minuto. B) Proporção anilina/molde = 10, em pH = 2, agitação por 1 hora. C) Proporção anilina/molde = 10, em pH = 0, agitação por 1 minuto. Todas as sínteses foram realizadas utilizando $FeCl_3 6H_2O$ como agente oxidante (proporção anilina/agente oxidante de 1:1).

Analisando as imagens, observa-se que em pH 2 não há diferença se o sistema de síntese sofre agitação apenas no primeiro minuto ou se sofre agitação durante a primeira 1 hora. A morfologia é sempre a mesma sendo as estruturas nanotubulares, que compõem a grande maioria no material, bem definidas e bastante parecidas com as estruturas apresentadas pelas HE-Ppis. Nota-se que há a formação de um filme fino na

parte superior do material. Este filme não é um material esponjoso como no caso dos microtubos livres, porém, observa-se mais detalhadamente nas Figuras 82 que o mesmo é formado também por microtubos, mas que esses estão bastante conectados entre si por outras estruturas não microtubulares. Se compararmos com as HE-Ppis, no caso a I e a II, sintetizadas também com $FeCl_3$ e que não há a formação do filme na parte superior, acredita-se que este filme seja formado devido a polimerização auto catalítica da anilina, não sendo apenas o $FeCl_3$ aderidos a superfície do molde de alaranjado de metila o principal fator que orienta a polimerização.

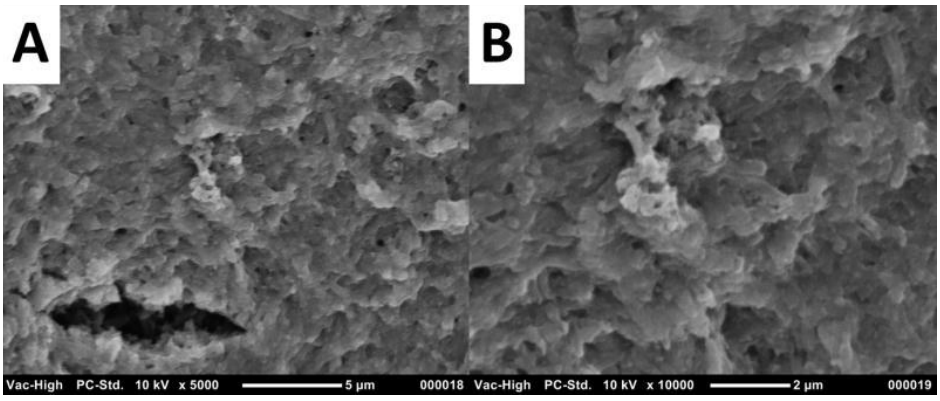


Figura 82. Detalhe da superfície do filme formado sobre as estruturas microtubulares de PANI quando esta é sintetizada utilizando o $FeCl_3$ como agente oxidante.

Ainda na Figura 81, pode-se ver que em pH 0 não há formação de estruturas microtubulares de PANI, apenas grandes blocos retangulares com uma estrutura microtubular bastante dispersa. Provavelmente, a reação ocorreu sobre o aglomerado de alaranjado de metila decantado no fundo do recipiente uma vez que a reação da anilina com o $FeCl_3$ é lenta e a decantação das nanofibras de alaranjado de metila é rápida.

Apesar de várias tentativas, levando-se em consideração a química da síntese da PANI, não foi possível obter um hidrogel de PANI, mesmo nos materiais nanotubular. A interação entre os nanotubulos de PANI não é capaz de garantir um aspecto de gel aos materiais sintetizados.

Anexo II: Perspectivas

Como já bastante discutido, sabe-se que os PCs não apresentam grande estabilidade química uma vez que seu processo de carga e descarga depende de um processo faradaico, e, portanto, não é 100% reversível. Isso faz com que haja perda de eletroatividade em cada ciclo de carga e descarga. Esta deficiência pode ser contornada fazendo um compósito entre o PC e óxido de grafeno. Em parceria com o Laboratório de Química Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Abo Akademi – Turku – Finlândia, já foi realizado um estudo sobre a síntese do compósito entre a HE-Ppi e óxido de grafeno (GO, do inglês: *Graphene Oxide*). O estudo mostrou a viabilidade de formar este compósito tanto na síntese química (ver Figura 83) quanto eletroquímica da HE-Ppi (ver Figura 84). A expectativa é melhorar a estabilidade eletroquímica do dispositivo superpacitor de HE-Ppi e a hidro-esponja de copolímero PANI + poli(2-etilanilina). Pretende-se formar também um compósito de GO e o copolímero.

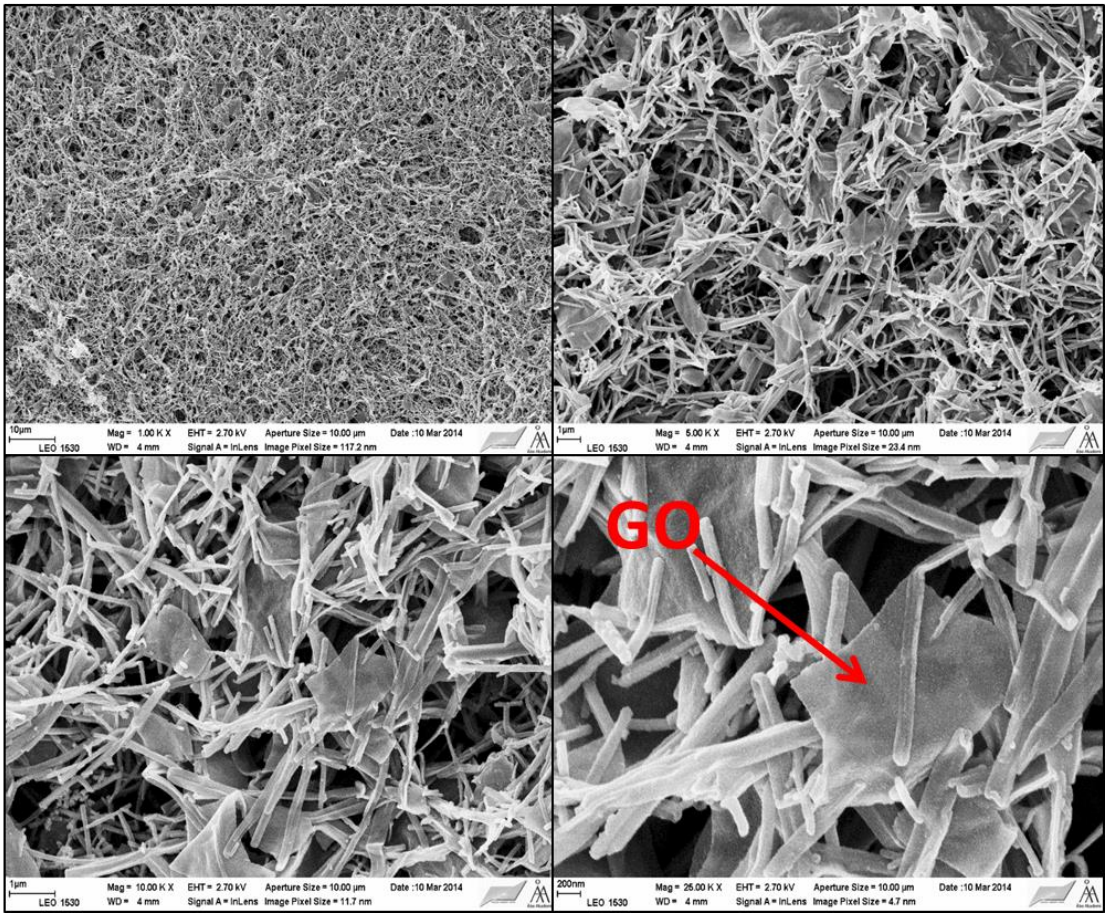


Figura 83. Caracterização morfológica por imagens MEV para o compósito HE-Ppi + GO 25 mg L^{-1} sintetizado quimicamente. É possível observar que as folhas de GO estão bem dispersas por toda a matriz 3D da HE-Ppi.

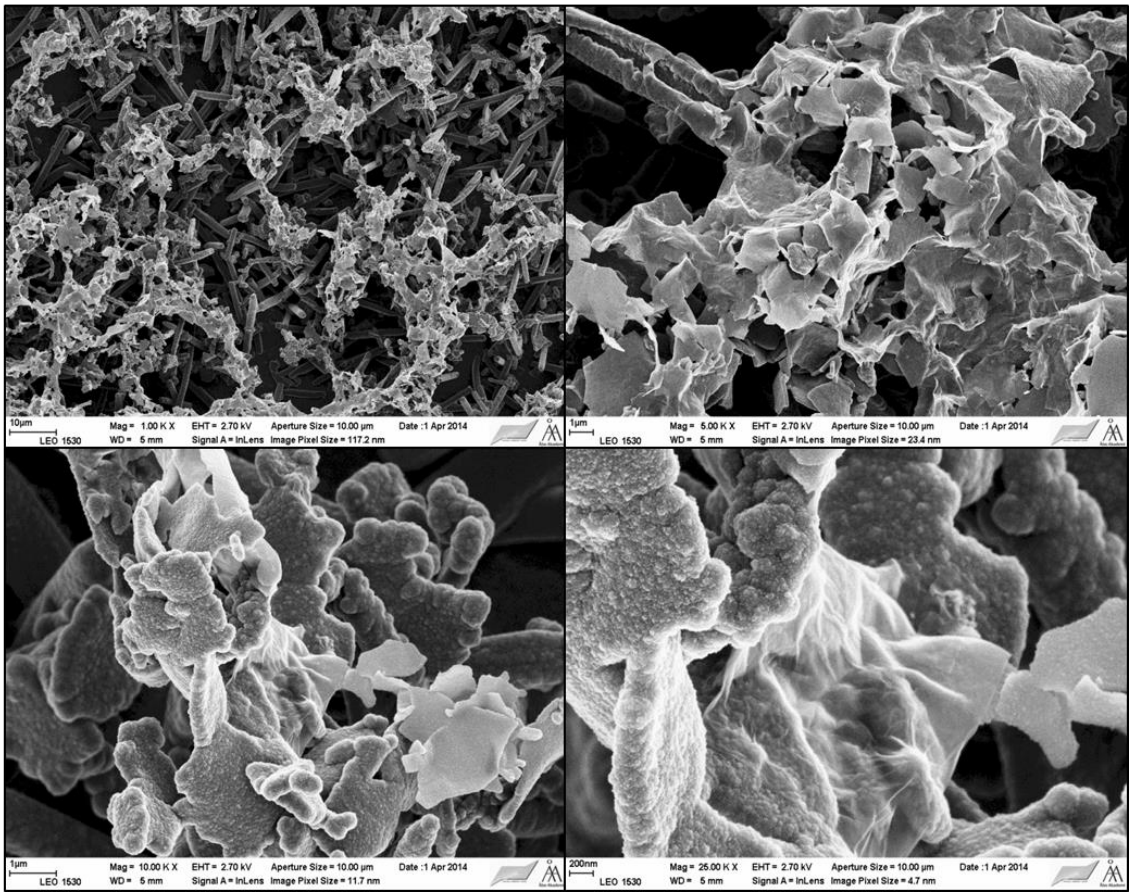


Figura 84. Caracterização morfológica por imagens MEV para o compósito HE-Ppi + GO 25 mg L^{-1} sintetizado eletroquimicamente. É possível observar as folhas de GO sobre as nanofibras da HE-Ppi.

Referências bibliográficas

1. FAEZ, R.; REIS, C.; Scandiucci de Freitas, P.; Kosima, O. K., Giacomo Ruggeri e De Paoli M-A. Polímeros condutores. **Química Nova**, n 11, Maio, 2000.

2. SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. **Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization.** Handbook of conducting polymers, 3 ed. New York: Taylor & Francis Group, 2007.

3. MICHAELSON, L.; **Advances in conducting polymers research**. New York: Nova Science Publishers, 2014.

4. GREEN, R.; ABIDIAN, M. R. Conducting polymers for neural prosthetic and neural interface applications. **Advanced Materials**, v. 27, p. 7620-7637, 2015.

5. SVIRSKIS, D.; TRAVAS-SEJDIC, J; RODGERS, A.; GARG, S. Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. **Journal of Controlled Release**, v. 146, p. 6–1, 2010.

6. LIRA, L. M.; TORRESI, S. I. C. Conducting polymer-composites for electrochemical release devices: Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polyaniline-polyacrylamide networks. **Eletrochemistry Communications**, v. 7, p. 717-723, 2005.

7. OTERO, T.F.; MARTINEZ, J.G.; ARIAS-PARDILLA, J. Biomimetic electrochemistry from conducting polymers. A review. Artificial muscles, smart membranes, smart drug delivery and computer/neuron interfaces. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 112-128, 2012.

8. HUANG,Y.; TAO, J.; MENG, W.; ZHU, M.; HUANG,Y.; FU, Y.; GAO, Y.; ZHI, C. Super-high rate stretchable polypyrrole-based supercapacitors with excellent cycling stability. **Nano Energy**, v. 11, p. 518-525, 2015.

9. SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, (CH). **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 579, 1977.

10. The Nobel Prize in Chemistry 2000. Disponível em < http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/>, acessado em 20 de março de 2016.

11. JOHN R. PLATT. **The Chemical Bond and the distribution of Electrons in Molecules**, na: Encyclopedia of Physics, vol. XXXVII/2, ed. S. Flugge - Springer–Verlag, Berlin, 1961.

12. SKOTHEIM, T. A.; DEKKER, M. **Handbook of Conducting Polymers**, Vols 1 e 2, New York, 1986.

13. PEIERLS, R. **Quantum Theory of Solids**, Oxford University Press, Oxford, 1955.

14. PADILHA, R. M. A. **Estudo de transporte de carga de polímeros de polianilina**. 2011. 44f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ.

15. The Nobel Prize in Chemistry 2000. Disponível em <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/advancedchemistryprize2000.pdf>, acessado em 22 de março de 2016.

16. BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, p. 309-315, 1985.

17. CAMILO BAZITO, F. F. **Estudo espectroeletroquímico de um copolímero alternado de PANI e PPS:PPSA Poli(sulfeto de fenileno-felinenamina)**. 2002. Tese (Doutorado em química) – Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

18. PEO, M.; ROTH, S.; DRANSFELD, K.; TIEK B. Apparent absence of pauli paramagnetism in metallic polyparaphenylene. **Solid State Communications**, vol. 35, p. 119-122, 1980.

19. ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Chemical principles: the quest for insight.** 6th ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2013.

20. CHANDRASEKHAR, P. **Conducting polymers, fundamentals and applications: a practical approach.** New York: Springer Science + Business Media, LLC, 1999.

21. OTERO, T.F.; MARTINEZ, J.G. Artificial muscles: a tool to quantify exchanged solvent during biomimetic reactions. **Chemistry of Materials**, v. 24, p. 4093−4099, 2012.

22. GUIMARD, N. K.; GOMEZ, N.; SCHMIDT, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 876–921, 2007.

23. MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, p. 388-399, 1996.

24. MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; SOMASIRI, N. L. D.; EPSTEIN, A. J.; **Conducting Polymers**, In: Alcacer, L., Ed. Reidel Pub, Dordrecht: Holland, 1987, 105.

25. GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: a historical survey. **Synthetic Metals**, v. 36, p. 139 – 182, 1990.

26. MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; **The polyanilines: a novel class of conducting polymers**, In: Conducting polymers, emerging technologies, Technical Insights Inc.: New Jersey, 1989, 27.

27. VERNITSKAYA, T. V.; EFIMOV, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 66, p. 443–457, 1997.

28. RAPI, S.; BOCCHI, V.; GARDINI, G. P. Conducting polypyrrole by chemical synthesis in water. **Synthetic Metals**, v. 24, p. 217-221, 1988.

29. CASTILLO-ORTEGA, M. M.; INOUE, M. B.; INOUE, M. Chemical synthesis of highly conducting polypyrrole by the use of copper(ii) perchlorate as an oxidant. **Synthetic Metals**, v. 28, p. C65-C70, 1989.

30. KANG, E. T.; TI, H. C.; NEOH, K. G.; TAN, T. C. ESCA analysis of polymer – acceptor interactions in chemical synthesis polypyrrole-halogen complexes. **Polymer Journal**, v. 20, p. 399-406, 1988.

31. KANG, E. T.; TAN, T. C.; NEOH, K. G.; ONG, Y. K. Halogen-induced charge transfer polymerization of pyrrole in aqueous media. **Polymer**, v. 27, p. 1958 – 1962, 1986.

32. MANOHAR, S.K.; MACDIARMID, A.G. Polyaniline: pernigraniline, an isolable intermediate in the conventional chemical synthesis of emeraldine. **Synthetic Metals**, v. 41-43, p. 711-714, 1991.

33. BLÁHA, M.; ZEDNÍKBAND, J.; VOHLÍDAL, J. Self-doping of polyaniline prepared with the$FeCl_3/H_2O_2$ system and the origin of the Ramanband of emeraldine salt at around 1375 cm^{-1}. **Polymer international**, v. 64, p. 1801–1807, 2015.

34. ILICHEVA, N. S.; KITAEVA, N. K. DUFLOT, V. R.; KABANOVA, V. I. Synthesis and properties of electroconductive polymeric compositematerial based on polypyrrole. **International Scholarly Research Network polymer Science**, v. 2012, p. 1-7, 2012.

35. KAUSAITE-MINKSTIMIENE, A.; MAZEIKO, V.; RAMANAVICIENE, A.; RAMANAVICIUS, A. Evaluation of chemical synthesis of polypyrrole particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 483, p. 224–231, 2015.

36. POMPOSO, J.A.; OCHOTECO, E.; POZO, C.; CARRASCO, P. M.; GRANDE, H. J.; RODRIGUEZ, F. J. Conductivity enhancement in raw polypyrrole and polypyrrole nanoparticledispersions, **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, p. 26–29, 2006.

37. SEYEDZAVAR, Z.; BABAZADEH, M. Preparation of novel nanocomposites of polythiophene with SnO_2 by in situ chemical polymerization method and evaluation of their physical properties. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 46, p. 389–393, 2016.

38. MORSLI, M.; BONNET, A.; SAMIR, F.; JOUSSEAUME, V.; LEFRANT, S. Electrical conductivity and thermoelectric power of polybithiophenepolystyrene composites. **Synthetic Metals**, v. 76, p. 273-276, 1996.

39. COSNIER, S.; HOLZINGER, M. Electrosynthesized polymers for biosensing. **Chemical Society Reviews,** v. 40, p. 2146–2156, 2011.

40. TSUNASHIMA, K.; MATSUBAYASHI, T.; ONO, Y.; MATSUMIYA, M. Electropolymerization of pyrrole in a bis(fluorosulfonyl)amide-based ionic liquid. ECS **Electrochemistry Letters**, v. 3, p. G1–G4, 2014.

41. OTERO, T. F. Biomimetic conducting polymers: synthesis, materials, properties, functions, and devices. **Polymer Reviews**, v. 53, p. 311–351, 2013.

42. SHARMA, P. S.; PIETRZYK-LE, A.; D'SOUZA, F.; KUTNER, W. Electrochemically synthesized polymers in molecular imprinting for chemical sensing. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 402, p. 3177–3204, 2012.

43. INZELT, G. **Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry.** 2nd ed. Budapest: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.

44. ALMEIDA, L. C. P. **Conducting polymers synthesis, properties and applications.** New York: Nova Science Publishers, 2014.

45. SADKI, S.; SCHOTTLAND, P.; BRODIE, N.; SABOURAUD G. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. **Chemical Society Reviews**, v. 29, p. 283–293, 2000.

46. ANGUERA, G.; SÁNCHEZ-GARCÍA, D. Conjugated polymers: synthesis and applications in optoelectronics. **AFINIDAD LXXI**, 568, Outubro – Dezembro, 2014.

47. CORREA, D. S.; MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, LUIZ H. C. Nanostructured conjugated polymers in chemical sensors: synthesis, properties and applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, p. 6509-6527, 2014.

48. WAN, M. **Conducting polymers with micro or nanometer structure.** Beijing: Tsinghua University Press, 2008.

49. WAN, M. A template-free method towards conducting polymer nanostructures. **Advanced Materials**, v. 20, p.2926–2932, 2008.

50. STENGER-SMITH, J. D. Intrinsically electrically conducting polymers. synthesis, characterization, and their applications. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 57-79, 1998.

51. OTERO, T. F. Soft, wet, and reactive polymers. Sensing artificial muscles and conformational energy**. Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 681–689, 2009.

52. SMELA, E. Conjugated polymer actuators for biomedical applications. **Advanced Materials**, v. 15, p. 481–494 , 2003.

53. MIRFAKHRAI, T.; MADDEN, J. D. W.; BAUGHMAN, R. H. Polymer artificial muscles. **Materials Today**, v. 10, p. 30–38, 2007.

54. SPINKS, G.; MOTTAGHITALAB, M. V.; BAHRAMI-SAMANI, M.; WHITTEN, P. G.; WALLACE, G. G. Carbon-nanotube-reinforced polyaniline fibers for high-strengthartificial muscles. **Advanced Materials**, v. 18, p. 637–640, 2006.

55. KRUKIEWICZ, K.; ZAWISZA, P.; HERMAN, A. P.; TURCZYN, R.; BONCEL, S.; ZAK, J. K. An electrically controlled drug delivery system based on conducting poly(3,4-ethylenedioxypyrrole) matrix. **Bioelectrochemistry**, v. 108, p. 13–20, 2016.

56. KRUKIEWICZ, K.; JAROSZ, T.; ZAK, J. K.; LAPKOWSKI, M.; RUSZKOWSKI, P.; BOBKIEWICZ-KOZLOWSKA, T.; BEDNARCZYK-CWYNAR, B. Advancing the delivery of anticancer drugs: Conjugated polymer/triterpenoid composite. **Acta Biomaterialia**, v. 19, p. 158–165, 2015.

57. GUIMARD, N. K.; GOMEZ, N.; SCHMIDT, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 876–921, 2007.

58. ABIDIAN, M. R.; KIM, D. H.; MARTIN, D. C. Conducting polymer nanotubes for controlled drug release. **Advanced Materials**, v. 18, p. 405–409, 2006.

59. SVIRSKIS, D.; WRIGHT B. E.; TRAVAS-SEJDIC, J.; RODGERS A.; GARG S. Development of a Controlled Release System for Risperidone Using Polypyrrole: Mechanistic Studies. **Eletroanalysis**, v. 22, p. 439–444 , 2010.

60. RAVICHANDRAN, R.; SUNDARRAJAN, S.; VENUGOPAL, J. R.; MUKHERJEE, S.; RAMAKRISHNA, S. Applications of conducting polymers and their issues in biomedical engineering. **Journal of The Royal Society Interface**, v. 7, p. S559–S579, 2010.

61. ABIDIAN, M. R.; COREY, J. M.; KIPKE, D. R.; MARTIN, D. C. Conducting-polymer nanotubes improve electrical properties, mechanical adhesion, neural attachment, and neurite outgrowth of neural electrodes. **Small**, v. 6, p. 421–429, 2010.

62. PETROVA, P.; MOKREVA, P.; KOSTOV, I.; UZUNOVA, V.; TZONEVA, R. Novel electrically conducting 2-hydroxyethylcellulose/polyaniline nanocomposite cryogels: synthesis and application in tissue engineering. **Carbohydrate Polymers**, v. 140, p. 349–355, 2016.

63. THOMPSON, B. C.; RICHARDSON, R. T.; MOULTON, S. E.; EVANS, A. J.; STEPHEN, O.; CLARK, G. M.; WALLACE, G. C. Conducting polymers, dual neurotrophins and pulsed electrical stimulation—dramatic effects on neurite outgrowth. **Journal of Controlled Release**, v. 141, 161–167, 2010.

64. WENG, B.; DIAO, J.; QUN, X.; LIU, Y.; LI, C.; DING, A.; CHEN, J. Bio-interface of conducting polymer-based materials for neuroregeneration. **Advanced Materials Interface**, v. 2, 2015.

65. MASSAFERA M. P.; DE TORRESI, S. I. C. Evaluating the performance of polypyrrole nanowires on the electrochemical sensing of ammonia in solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,** v. 669, p. 90–94 , 2012.

66. CUI, M.; SONG, Z.; WU, Y.; GUO, B.; FAN, X.; LUO, X. A highly sensitive biosensor for tumor maker alpha fetoprotein based on poly(ethylene glycol) doped conducting polymer PEDOT. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 79, p. 736–741, 2016.

67. KROSA, A.; SOMMERDIJK, N. A. J. M.; NOLTE, R. J. M. Poly(pyrrole) versus poly(3,4-ethylenedioxythiophene): implications for biosensor applications. **Sensors and Actuators B**, v. 106, p. 289–295, 2005.

68. NAGAI, T. Artificial neural networks estimate the contribution of taste neurons to coding. **Physiology & Behavior**, v. 69, p. 107–113, 2000.

69. ASPLUND, M.; NYBERG, T.; INGANÄS, O. Electroactive polymers for neural interfaces. **Polymer Chemistry**, v. 1, p. 1374–1391, 2010.

70. COLLAZOS-CASTRO, J. E.; POLO, J. L.; HERNÁNDEZ-LABRADO, G. R.; PADIAL-CAÑETE, V.; GARCÍA-RAMA, C. Bioelectrochemical control of neural cell development on conducting polymers. **Biomaterials**, v. 31, p. 9244–9255, 2010.

71. GEORGE, P. M.; LYCKMAN, A. W.; LAVAN, D. A.; HEGDE, A.; LEUNG, Y.; AVASARE, R.; TESTA, C.; ALEXANDER, P. M.; LANGER, R.; SUR, M. Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics. **Biomaterials**, v. 26, p. 3511–3519, 2005.

72. SIMON, D. T.; KURUP, S.; LARSSON, K. C.; HORI, R.; TYBRANDT, K.; GOINY, M.; JAGER, E. H.; BERGGREN, M.; CANLON, B. Organic electronics for precise delivery of neurotransmitters to modulate mammalian sensory function. **Nature Materials**, v. 8, p. 742–746, 2009.

73. LINDFORS, T.; LATONEN, R-M. Improved charging/discharging behavior of electropolymerized nanostructured composite films of polyaniline and electrochemically reduced graphene oxide. **Carbon**, v. 69, p. 122–131, 2014.

74. RYU, K. S.; KIM, K. M.; PARK, N-G.; PARK, Y. J.; CHANG, S. H. Symmetric Redox supercapacitor with conducting polyaniline electrode. **Journal of Power Sources**, v. 103, p. 305–309, 2002.

75. SUN, W.; ZHENG, R.; CHEN, X. Symmetric redox supercapacitor based on micro-fabrication with three-dimensional polypyrrole electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 7120–7125, 2010.

76. ANBALAGAN, A. C.; SAWANT, S. N. Brine solution-driven synthesis of porous polyaniline for supercapacitor electrode application. **Polymer**, v. 87, p. 129–137, 2016.

77. GURUNATHAN, K.; MURUGAN, A. V.; MARIMUTHU, R.; MULIK, U. P.; AMALNERKAR, D. P. Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. **Materials Chemistry and Physics**, v. 61, p. 173–191, 1999.

78. MASTRAGOSTINO, M.; ARBIZZANI, C.; SOAVI, F. Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors. **Solid State Ionics**, v. 148, p. 493–498, 2002.

79. ZINGER B., MILLER, L.L. Timed release of chemicals from polypyrrole films. **Journal of American Chemistry Society**, v. 106, p. 6861–6863, 1984.

80. KONTTURI, K.; PENTTI, P.; SUNDHOLM, G. Polypyrrole as a model membrane for drug delivery. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 453, p. 231–238, 1998.

81. ZHOU, Q.-X.; MILLER, L.L.; VALENTINE, J.R. Electrochemically controlled binding and release of protonated dimethyldopamine and other cations from poly(N-methylpyrrole)/polyanion composite redox polymers. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 261, p. 147–164, 1989.

82. BIDAN, G.; LOPEZ, C.; F. MENDES-VIEGAS, E. V. Incorporation of sulphonated cyclodextrins into polypyrrole: an approach for the electro-controlled delivering of neutral drugs. **Biosensors and Bioelectronic**, v. 9, p. 219–229, 1994.

83. YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. **Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications**. New York: Taylor & Francis Group, 2013.

84. CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapactiros: Specific fundamentals and technological applications**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.

85. SNOOK, G. A.; KAO, P.; BEST, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 1-12, 2011.

86. WANG, G.; ZHANG, L.; ZHANG, L. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 797–828, 2012.

87. SKOTHEIM, T. A. AND REYNOLDS, J. R. **Conjugated polymers: processing and applications. Handbook of conducting polymers**, 3 ed. New York: Taylor & Francis Group, 2007.

88 CHOI, H.; YOON, H. Nanostructured electrode materials for electrochemical capacitor applications. **Nanomaterials**, v. 5, p. 906-936, 2015.

89. MARTIN, C. R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach. **Science**, v. 266, p. 1961–1966, 1994.

90. XIA, L.; WEI, Z.; WAN, M. Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, p. 1–11 2010.

91. PAN, L.; QIU, H.; DOU, C.; LI, Y.; PU, L.; XU, J.; SHI, Y. Conducting polymer nanostructures: template synthesis and applications in energy storage. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, p. 2636–2657, 2010.

92. PETKOVICH, N. D.; STEIN, A. Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating. **Chemical Society Reviews,** v. 42, p. 3721–3739, 2013.

93. LONGA, Y-Z.; LI, M-M.; GU, C.; WAN, M.; DUVAIL, J-L.; LIU, Z.; FAN, Z. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting

polymer nanotubes and nanofibers. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1415–1442, 2011.

94. PENNER, R. M.; MARTIN, C. R. Controlling the morphology of electronically conductive polymers. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 133, p. 2206–2207, 1986.

95. MARTIN, C. R. Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures. **Accounts of Chemical Research**, v. 28, p. 61-68, 1995.

96. RAJESH, B. K.; THAMPI, R.; BONARD, J.-M.; XANTHOPOULOS, N.; MATHIEU, H. J.; VISWANATHAN, B. Template synthesis of conducting polymeric nanocones of poly(3-methylthiophene). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 10640–10644, 2004.

97. CARSWELL, A. D. W.; O'REAR, E. A.; GRADY, B. P. Adsorbed surfactants as templates for the synthesis of morphologically controlled polyaniline and polypyrrole nanostructures on flat surfaces: from spheres to wires to flat films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 14793–14800, 2003.

98. HUANG, L.; WANG, Z.; WANG, H.; CHENG, X.; MITRA, A.; YAN, Y. Polyaniline nanowires by electropolymerization from liquid crystalline phases. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 388–391, 2002.

99. GRANSTRÖM, M.; INGANÄS, O. Electrically conductive polymer fibres with mesoscopic diameters: 1. Studies of structure and electrical properties. **Polymer**, v. 36,p. 2867–2872, 1995.

100. CAI, Z. H.;, LEI, J. T.; LIANG, W. B.; MENON, V.; MARTIN, C. R. Molecular and super-molecular origins of enhanced electronic conductivity in template-synthesized polyheterocyclic fibrils. 1. Supermolecular effects. **Chemistry of Materials**, v. 3, p. 960–967, 1991.

101. DUCHET, J.; LEGRAS, R.; DEMOUSTIER-CHAMPAGNE, S. Chemical synthesis of polypyrrole: structure-properties relationship. **Synthetic Metals**, v. 98, p. 113–122, 1998.

102. DUVAIL, J. L.; RÉTHO, P.; FERNANDEZ, V.; LOUARN, G.; MOLINIÉ, P.; CHAUVET, O. Effects of the confined synthesis on conjugated polymer transport properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.108, p. 18552–18556, 2004.

103. MATIVETSKY, J. M.; DATARS, W. R. Morphology and electrical properties of template-synthesized polypyrrole nanocylinders. **Physica B**, v. 324, p. 191–204, 2002.

104. KIM, B. H.; PARK, D. H.; JOO, J.; YU, S. G.; LEE, S. H. Synthesis, characteristics, and field emission of doped and de-doped polypyrrole, polyaniline, poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) nanotubes and nanowires. **Synthetic Metals**, v. 150, p. 279–284, 2005.

105. YANG, L.; ZHANG, Z.; NIE, G.; WANG, C.; LU, X. Fabrication of conducting polymer/noble metal composite nanorings and their enhanced catalytic properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 83–86, 2015.

106. JANG, J.; OH, J. H. Novel crystalline supramolecular assemblies of amorphous polypyrrole nanoparticles through surfactant templating. **Chemical Communications**, p. 2200–2201, 2002.

107. ZHANG, Z.; WEI, Z.; WAN, M. Nanostructures of polyaniline doped with inorganic acids. **Macromolecules**, v. 35, p. 5937–5942, 2002.

108. NORTHCUTTA, R. G.; SUNDARESAN, V. B. Phospholipid vesicles as soft templates for electropolymerization of nanostructured polypyrrole membranes with long range order. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 11784–11791, 2014.

109. LUO, J.; ZHOU, Q.; SUN, J. LIU, R. LIU, X. Micelle-assisted synthesis of PANI nanoparticles and application as particulate emulsifier. **Colloid and Polymer Science**, v. 292, p. 653–660, 2014.

110. TAVANDASHTI, N. P.; GHORBANI, M.; SHOJAEI, A. Controlled growth of hollow polyaniline structures: from nanotubes to microspheres. **Polymer**, v. 54, p. 5586–5594, 2013.

111. JANG, J.; OH, J. H.; STUCKY, G. D. Fabrication of ultrafine conducting polymer and graphite nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, p. 4016–4019, 2002.

112. JANG, J.; YOON, H. Facile fabrication of polypyrrole nanotubes using reverse microemulsion polymerization. **Chemical Communications**, v. 6, p. 720–721, 2003.

113. RENEKER, D. H.; CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 7, p. 216–223, 1996.

114. HUANG, J.; KANER, R. B. A general chemical route to polyaniline nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 851–855, 2004.

115. HUANG, J.; VIRJI, S.; WEILLER, B. H.; KANER, R. B. Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 314–315, 2003.

116. MARCK, C.; BORGWARTH, K.; HEINZE, J. Generation of polythiophene micropatterns by scanning electrochemical microscopy. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 747–752, 2001.

117. ZHOU, J.; WIPF, D. O. Deposition of conducting polyaniline patterns with the scanning electrochemical microscope. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, p. 1202–1207, 1997.

118. LI, Y.; NEOH, K. G.; KANG, E. T. Controlled release of heparin from polypyrrole–poly(vinyl alcohol) assembly by electrical stimulation. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 73A, p. 171–181, 2005.

119. SMELA, E.; GADEGAARD, N. Surprising volume change in ppy(dbs): an atomic force microscopy study. **Advanced Materials**, v. 11, p. 953–957, 1999.

120. ZHOU, C.; ZHANG, Y.; LI, Y.; LIU, J. Construction of high-capacitance 3d coo@polypyrrole nanowire array electrode for aqueous asymmetric supercapacitor. **Nano Letters**. v. 13, p. 2078−2085, 2013.

121. LEE J. W.; SERNA, F.; NICKELS, J.; SCHMIDT, C. E. Carboxylic acid-functionalized conductive polypyrrole as a bioactive platform for cell adhesion. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 1692–1695, 2006.

122. CUI, X.; HETKE, J. F.; WILER, J. A.; ANDERSON, D. J.; MARTIN, D. C. Electrochemical deposition and characterization of conducting polymer polypyrrole/PSS on multichannel neural probes. **Sensors Actuators A**, v. 93, p. 8–18, 2001.

123. FU, Y.; YUAN, R.; CHAI, Y.; ZHOU, L.; ZHANG, Y. coupling of a reagentless electrochemical DNA biosensor with conducting polymer film and nanocomposite as matrices for the detecion of the HIV DNA sequences. **Analytical Letters**, v. 39, p. 467–482, 2006.

124. BREDAS, J. L.; THEMANS, B.; ANDRE, J. M. The role of mobile organic radicals and ions (solitons, polarons and bipolarons) in the transport properties of doped conjugated polymers. **Synthetic Metals**, v. 9, p. 265–274, 1984.

125. BREDAS, J. L.; SCOTT, J. C.; YAKUSHI, K.; STREET, G. B. Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. **Physical Review B**, v. 30, p. 1023–1025, 1984.

126. POMPOSO, J-A.; OCHOTECO, E.; POZO, C.; CARRASCO, P-M.; GRANDE, H-J.; RODRÍGUEZ, F-J. Conductivity enhancement in raw polypyrrole and polypyrrole nanoparticle dispersions. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 17, p. 26–29, 2006.

127. SANCHES, E. A.; ALVES, S. F.; SOARES, J. C.; DA SILVA, A. M.; DA SILVA, C. G. DE SOUZA, S. M.; DA FROTA, H. O. Nanostructured polypyrrole powder: a structural and morphological characterization. **Journal of Nanomaterials**, 2015.

128. BHADRA, S.; KHASTGIR,, D.; SINGHA, N.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 783–810, 2009.

129 NOBREGA, M. M. **Estudo da influência da morfologia nas propriedades da forma sal e base de esmeraldina da polianilina pura e em compósitos com nanoestruturas de ouro**. 2014. Tese (Doutorado em química) – Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

130. MACDIARMID, A. G. “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, p. 2591–2611, 2001.

131. KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 277–324, 1998.

132. IZUMI, C. M. S. **Caracterização Espectroscópica da polianilina em diferentes ambientes químicos**. 2006. Tese (Doutorado em química) – Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

133. MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 18, p. 285–290, 1987.

134. KONYUSHENKO, E. N.; STEJSKAL, J.; TRCHOVÁ, M.; PROKES, J. Suspension polymerization of aniline hydrochloride in non-aqueous media. **Polymer International**, v. 60, p. 794–797, 2011.

135. CIRIC-MARJANOVIC G. Recent advances in polyaniline research: polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 177, p. 1–47, 2013.

136. XING, S.; ZHENG, H.; ZHAO, G. Preparation of polyaniline nanofibers via a novel interfacial polymerization method. **Synthetic Metals**, v. 158, p. 59–63, 2008.

137. BLINOVA, N. V.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. The polymerization of aniline at a solution–gelatin gel interface. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 668–673, 2009.

138. SYED, A. A.; DINESAN, M. K. Review: polyaniline-a novel polymeric material. **Talanta**, Vol. 38, p. 815–837, 1991.

139. OSTERHOLM, J-E.; CAO, Y.; KLAVETTER, F.; SMITH, P. Emulsion polymerization of aniline. **Polymer**, v. 35, p. 2902–2906, 1994.

140. YIN, J.; ZHAO, X.; XIA, X.; XIANG, L.; QIAO, Y. Electrorheological fluids based on nano-fibrous polyaniline. **Polymer**, v. 49, p. 4413–4419, 2008.

141. KITANI, A.; KAYA, M.; TSUJIOKA, S-I.; SASAK, K. Flexible polyaniline. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 26, p. 1531–1539, 1988.

142. QIU, Y.; PARK, K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 53, p. 321–339, 2001.

143. GUPTA, P.; VERMANI, K.; GARG, S. Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery. **Drug Discovery Today**, v. 7, p. 569–579, 2002.

144. HOARE, T. R.; KOHANE, D. S. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. **Polymer**, v. 49, p. 1993–2007, 2008.

145. OHA, J. K.;, DRUMRIGHT, R.; SIEGWART, D. J.; MATYJASZEWSKI, K. The development of microgels/nanogels for drug delivery applications. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 448–477, 2008.

146. LINA, C-C.; METTERS, A. T. Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 58, p. 1379–1408, 2006.

147. KIMA, B. C.; SPINKSA, G. M.; WALLACE, G. G.; JOHN, R. Electroformation of conducting polymers in a hydrogel support matrix. **Polymer**, v. 41, p. 1783–1790, 2000.

148. SMALL, C. J.; TOO, C. O.; WALLACE, G. G. Responsive conducting polymer-hydrogel composites. **Polymer Gels and Networks**, v. 5, p. 251–265, 1997.

149. SIDDHANTA, S. K.; GANGOPADHYAY, R. Conducting polymer gel: formation of a novel semi-IPN from polyaniline and crosslinked poly(2-acrylamido-2-methyl propanesulphonicacid). **Polymer**, v. 46, p. 2993–3000, 2005.

150. GUISEPPI-ELIE, A. Electroconductive hydrogels: Synthesis, characterization and biomedical applications. **Biomaterials**, v. 31, p. 2701–2716, 2010.

151. CÓRDOBA DE TORRESI, S. I., BARTHUS, R. C.; LIRA, L. M. Conducting Polymer- Hydrogel Blends for Electrochemically Controlled Drug Release Devices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 630–636, 2008.

152. TAKAHASHI, S. H.; LIRA, L. M.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. Zero-order release profiles from a multistimuli responsive electro-conductive hydrogel. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 3, p. 262–268, 2012.

153. DAÍ, T.; LU, Y. Polypyrrole hydro-sponges built up from mesoscopic scales. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 4797–4802 , 2007.

154. WU, X-L.; WEN, T.; GUO, H-L.; YANG, S.; WANG, X.; XU, A-W. Biomass-derived sponge-like carbonaceous hydrogels and aerogels for supercapacitors. **ASC Nano**, v. 7, p. 3589–3597, 2013.

155. XU, Y.; LIN, Z.; HUANG, X.; LIU, Y.; HUANG, Y.; DUAN, X. Flexible solid-state supercapacitors based on three-dimensional graphene hydrogel films. **ASC Nano**, v. 7, p. 4042–4049, 2013.

156. LINDFORS, T.; SUNDFORS, F.; HÖFLER, L.; GYURCSÁNYI, R. E. FTIR-ATR study of water uptake and diffusion through ion-selective membranes based on plasticized poly(vinyl chloride). **Electroanalysis**, v.21, p. 1914–1922, 2009.

157. ANTONIO, J. L. S.; LIRA, L. M.; GONÇALES, V. R.; CORDOBA DE TORRESI, S. I. Fully conducting hydro-sponges with electro-swelling properties tuned by synthetic parameters. **Electrochimica Acta**, v. 101, p. 216–224, 2013.

158. DAI, T.; LU, Y. Water-soluble methyl orange fibrils as versatile templates for the fabrication of conducting polymer microtubules. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, p. 629–633, 2007.

159. XU, Y.; SUI, Z.; XU, B.; DUAN, H.; ZHANG, X. Emulsion template synthesis of all conducting polymer aerogels with superb adsorption capacity and enhanced electrochemical capacitance. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 8579-8584, 2012.

160. BORREGA ,R.; TRIBET, C.; AUDEBERT, R. Reversible gelation in hydrophobic polyelectrolyte/protein mixtures: an example of cross-links between soft and hard colloids. **Macromolecules**, v. 32, p. 7798–7806, 1999.

161. ELWELL, M. J.; RYAN, A. J. GRÜNBAUER, H. J. M.; LIESHOUT, H. C. V. *In-situ* studies of structure development during the reactive processing of model flexible polyurethane foam systems using ft-ir spectroscopy, synchrotron saxs, and rheology. **Macromolecules**, v. 29, p. 2960–2968, 1996.

162. FU, S.; THACKER, A.; SPERGER, D. M.; BONI, R. L.; VELANKAR, S.; MUNSON, E. J.; BLOCK, L. H. Rheological evaluation of inter-grade and inter-batch variability of sodium alginate. **AAPS Pharmscitech**, v. 11, p. 1662–1674, 2010.

163. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of instrumental analysis.** 6th ed. Belmont: Thomson Higher Education, 2007.

164. SUNDFORS, F.; LINDFORS, T.; HÖFLER, L.; BERECZKI, R.; GYURCSÁNYI, R. E. FTIR-ATR study of water uptake and diffusion through ion-selective membranes based on poly(acrylates) and silicone rubber. **Analytical Chemistry**, v. 81, p. 5925–5934, 2009.

165. SUNDFORS, F.; HÖFLER, L.; GYURCSÁNYI, R. E.; LINDFORS, T. Influence of poly(3-octylthiophene) on the water transport through methacrylic-acrylic based polymer membranes. **Electroanalysis**, v. 23, p. 1769–1772, 2011.

166. LINDFORS, T.; HÖFLER, L.; JÁGERSZKI, G.; GYURCSÁNYI, R. E. Hyphenated ft-ir-attenuated total reflection and electrochemical impedance spectroscopy technique to study the water uptake and potential stability of polymeric solid-contact ion-selective electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 83, p. 4902–4908, 2011.

167. LINDFORS, T.; SUNDFORS, F.; HÖFLER, L.; GYURCSÁNYI, R. E. The water uptake of plasticized poly(vinyl chloride) solid-contact calcium-selective electrodes. **Electroanalysis**, v. 23, p. 2156 – 2163, 2011.

168. BELLUCCI, F.; NICODEMO, L. Water transport in organics coating. **Corrosion**, v. 49, p. 235–247, 1993.

169. SAMMON, C.; DENG, C. S.; MURA, C.; YARWOOD, J. Vibrational spectroscopic studies of the dynamics and perturbation of water in polymeric films. **Journal of Molecular Liquids**, v. 101, p. 35–54, 2002.

170. CZANDERNA, A. W.; THOMAS, T. M. A quartz- crystal microbalance apparatus for water sorption by polymers. **Journal of Vacuum Science e Technology A**, v. 5, p. 2412– 426, 1987.

171. BENEDETTI, T. M.; TORRESI, R. M. Rheological changes and kinetics of water uptake by poly(ionic liquid)-based thin films. **Langmuir**, v. 29, p. 15589–15595, 2013.

172. ANTONIO, J. L.; HÖFLER, L.; LINDFORS, T.; CORDOBA DE TORRESI, S. I. Electrocontrolled swelling and water uptake of a three-dimensional conducting polypyrrole hydrogel. **ChemElectroChem.** 2016.

173. MAIA, G.; TORRESI, R. M.; TICIANELLI, E. A.; NART, F. C. Charge compensation dynamics in the redox processes of polypyrrole-modified electrodes. The **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 15910–15916, 1996.

174. TORRESI, R. M.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I.; MATENCIO, T.; DE PAOLI, M.-A. Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate-doped polypyrrole Part II: Electrochemical quartz crystal microbalance study. **Synthetic Metals**, v. 72, p. 283–287, 1995.

175. PERES, R. C. D.; DE PAOLI, M.-A.; TORRESI, R. M. The role of ion exchange in the redox processes of polypyrrole/dodecyl sulfate films as studied by electrogravimetry using a quartz crystal microbalance. **Synthetic Metals**, v. 48, p. 259-270, 1992.

176. WEIDLICH, C.; MANGOLD, K.-M.; JUTTNER, K. EQCM study of the ion exchange behaviour of polypyrrole with different counterions in different electrolytes. **Electrochemica Acta**, v. 50, p. 1547–1552, 2005.

177. PLIETH, W.; BUND, A.; RAMMELT, U.; NEUDECK, S.; DUC L. The role of ion and solvent transport during the redox process of conducting polymers. **Electrochemica Acta**, v. 51, p. 2366–2372, 2006.

178. COOPER, J. M.; CUBITT, R.; DALGLIESH, R. M.; GADEGAARD, N.; GLIDLE, A.; HILLMAN, A. R.; MORTIMER, R. J.; RYDER, K. S.; SMITH, E. L. Dynamic in situ electrochemical neutron reflectivity measurements. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 15362–15363, 2004.

179. BRUCKENSTEIN, S.; BRZEZINSKA, K. HILLMAN, A. R. EQCM studies of polypyrrole films. 1. Exposure to aqueous sodium tosylate solutions under thermodynamically permselective conditions. **Electrochemica Acta**, v. 45, p. 3801-3811, 2000.

180. BRUCKENSTEIN, S.; BRZEZINSKA, K. HILLMAN, A. R. EQCM studies of polypyrrole films. Part 2. Exposure to aqueous sodium tosylate solutions under thermodynamically non-permselective conditions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, p. 1221–1229, 2000.

181. BRUCKENSTEIN, S.; CHEN, J.; JUREVICIUTE, I.; HILLMAN, A. R. Ion and solvent transfers accompanying redox switching of polypyrrole films immersed in divalent anion solutions. **Electrochemica Acta**, v. 45, p. 3516–3525, 2009.

182. MATENCIO, T. DE PAOLI, M.-A.; PERES, R. C. D.; TORRESI, R. M.; CORDOBA DE TORRESI, S. I. Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate doped polypyrrole Part 1. Optical beam deflection studies. **Synthetic Metals**, v. 72, p. 59–64, 1995.

183. ZHANG, Y.; DU, B.; CHEN, X.; MA H. Convergence of dissipation and impedance analysis of quartz crystal microbalance studies. **Analytical Chemistry**, v. 81, p. 642–648, 2009.

184. **Q-sense - QCM-D technology-note**. Disponível em <http://www.qsense.com/file/qcm-d-technology-note.pdf>, acessado em 20, de maio de 2016.

185. KESKINEN, J.; TUURALA, S.; SJÖDIN, M.; KIRI, K.; NYHOLM, L.; FLYKTMAN, T.; STRØMME, M.; SMOLANDER, M. Asymmetric and symmetric supercapacitors based on polypyrrole and activated carbon electrodes. **Synthetic Metals**, v. 203, p. 192–199, 2015.

186. ZHU, Y.; SHI, K.; Z. IGOR. Polypyrrole coated carbon nanotubes for supercapacitor devices with enhanced electrochemical performance. **Journal of Power Sources,** v. 268, p. 233–239, 2014.

187. Kalambate, P. K.; Dar, R. A.; Karna, S. P.; Srivastava, A. K. High performance supercapacitor based on graphene-silver nanoparticles-polypyrrole nanocomposite coated on glassy carbon electrode. **Journal of Power Sources**, v. 276, p. 262–270, 2015.

188. HUANG, Y.; TAO, J.; MENG, W.; ZHU, M.; HUANG, Y.; FU, Y.; GAO, Y.; ZHI, C. Super-high rate stretchable polypyrrole-based supercapacitors with excellent cycling stability. **Nano Energy**, v. 11, p. 518–525, 2015.

189. KARACA, E.; PEKMEZ, N. Ö.; PEKMEZ, K. Galvanostatic deposition of polypyrrole in the presence of tartaric acid for electrochemical supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v. 147, p. 545–556, 2014.

190. LIU, Y-B.; LIN, L-Y.; HUANG, Y-Y.; TU, C-C. Investigation of the electroactive capability for the supercapacitor electrode with cobalt oxide rhombus nanopillar and nanobrush arrays. **Journal of Power Sources**, v. 315, p. 23–34, 2016.

191. ZHANG, Y.; ZHENG, J.; HU, T.; TIAN, F.; MENG, C. Synthesis and supercapacitor electrode of VO2(B)/C core–shell composites with a pseudocapacitance in aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 371, p. 189–195, 2016.

192. LIANG, Y.; YANG, Y.; HU, Z.; ZHANG, Y.; LI, Z.; AN, N.; WU, H. Three-dimensional cage-like co3o4 structure constructed by nanowires for supercapacitor. **International Journal of Electrochemical Science,** v. 11, p. 4092–4109, 2016.

193. HE, Y.; DU, S.; LI, H.; CHENG, Q.; PAVLINEK, V.; SAHA, P. MnO_2/polyaniline hybrid nanostructures on carbon cloth for supercapacitor electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, p. 1459–1467, 2016.

194. GAO, S.; LIAO, F.; MA, S.; ZHU, L.; SHAO, M. Network-like mesoporous $NiCo_2O_4$ grown on carbon cloth for high-performance pseudocapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 16520–16527, 2015.

195. CAI, Z.; MARTIN, C. R. Electrochemical investigations of electronically conductive polymers: Part VI. Mechanism of the redox reactions for the electronically conductive form of polypyrrol. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 300, p. 35–50, 1991.

196. FELDBERG, S. W. Reinterpretation of polypyrrole electrochemistry. Consideration of capacitive currents in redox switching of conducting polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, p. 4671–4674, 1984.

197. HEINZE, J.; FONTANA-URIBE, B. A.; LUDWIG, S. Electrochemistry of conducting polymers—persistent models and new concept. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 4724–4771, 2010.

198. REGO, L. S.; ANTONIO, J. L. S.; SILVA, C. H. B.; NOBREGA, M. M.; TEMPERINI, M. L. A.; TORRESI, R. M.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. Electrochemical template synthesis of adherent polyaniline thin films with tubular structure. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, p. 983–991, 2016.

199. FURUKAWA, Y.; T, H.; HYODO, Y.; HARADA, I. Vibrational spectra of polyaniline and its ^{15}N- and ^{2}H-substituted derivatives in as-polymerized, alkali-treated and reduced. **Synthetic Metals,** v. 16, p. 189–198, 1986.

200. FURUKAWA, Y.; UEDA, F.; HYODO, Y.; HARADA, I.; NAKAJIMA, T.; KAWAGOE, T. Vibrational spectra and structure of polyaniline. **Macromolecules**, v. 21, p. 1297–1305, 1988.

201. LOUARN, G.; LAPKOWSKI, M.; QUILLARD, S.; PRON, A.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Vibrational properties of polyaniline-isotope effects. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 6998–7006, 1996.

202. BOYER, M. I.; QUILLARD, S.; LOUARN, G.; FROYER, G.; LEFRANT, S. Vibrational study of the $fecl_3$-doped dimer of polyaniline; a good model compound of emeraldine salt. The Journal of Physical Chemistry B, v. 104, p. 8952–8961, 2000.

203. COCHET, M.; LOUARN, G.; QUILLARD, S.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 31, p. 1041–1049, 2000.

204. SILVA, C. H. B.; GALIOTE, N. A.; HUGUENIN, F.; TEIXEIRA-NETO, E.; CONSTANTINO, V. R. L.; TEMPERINI, M. L. A. Spectroscopic, morphological and

electrochromic characterization of layer-by-layer hybrid films of polyaniline and hexaniobate nanoscrolls. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, 14052–14060, 2012.

205. SILVA, C. H. B.; DA COSTA FERREIRA, A. M.; CONSTANTINO V. R. L.; TEMPERINI, M. L. A. Hybrid materials of polyaniline and acidic hexaniobate nanoscrolls: high polaron formation and improved thermal properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 8205–8214, 2014.

206. MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. The concept of secondary doping as applied to polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 65, p. 103–116, 1994.

207. MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 69, p. 85-92, 1995.

208. SILVA, J. E. P.; TEMPERINI, M. L. A.; CORDOBA DE TORRESI, S. I. Secondary doping of polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1887–1891, 1999.

209. SILVA, J. E. P.; CORDOBA DE TORRESI, S. I.; TEMPERINI, M. L. A. Redox behavior of crosslinked polyaniline films. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, p. 91–94, 2000.

210. DO NASCIMENTO, G. M.; SILVA, J. E. P.; CORDOBA DE TORRESI, S. I.; TEMPERINI, M. L. A. Comparison of secondary doping and thermal treatment in poly(diphenylamine) and polyaniline monitored by Resonance Raman Spectroscopy. **Macromolecules**, v. 35, p. 121–125, 2002.

211. DO NASCIMENTO, G. M.; SILVA, C. H. B.; IZUMI, C. M. S.; TEMPERINI, M. L. A. The role of cross-linking structures to the formation of one-dimensional nano-organized polyaniline and their Raman fingerprint. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, p. 869–875, 2008.

212. DO NASCIMENTO, G. M.; SILVA, C. H. B. TEMPERINI, M. L. A. Spectroscopic characterization of the structural changes of polyaniline nanofibers after heating. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 291–297, 2008.

213. FERREIRA, D. C.; PIRES, J. R.; TEMPERINI, M. L. A. Spectroscopic characterization of oligoaniline microspheres obtained by an aniline−persulfate approach**. The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, p. 1368–1375, 2011.

214. SCHEMID, A. L.; LIRA, L. M.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. On the electrochemical and spectroscopic properties of a soluble polyaniline parent copolymer. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2005–2011, 2002.

Súmula curricular

1. Dados pessoais

Nome: Jadielson Lucas da Silva Antonio

Data de Nascimento: 30/01/1986

Nacionalidade: Brasileira

Local de Nascimento: Nazaré da Mata

2. Formação acadêmica

2010 – atual: Doutorando em Química – Universidade de São Paulo com período sanduíche no Laboratório de Química Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Abo Akademi – Turku-Finlândia.

Orientadora: Susana Inés Córdoba de Torresi.

Orientador Sanduíche: Tom Lindfors.

Bolsista do (a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) processos: 2010/17511-0 e 2013/08370-1.

2006 – 2010: Graduação em Licenciatura Plena em Química – Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

Orientador: Valberes Bernardo do Nascimento

Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

3. Estágios

Universidade de Pernambuco (UPE)
Professor do cursinho Pré-vestibular da Universidade de Pernambuco.
06-12/2007, 06-12/2008, 06-12/2009

Escola de Aplicação Professor Chaves - Universidade de Pernambuco (UPE)
Professor do ensino médio e fundamental.
02-07/2008

Departamento de Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFRPE)
Iniciação científica 08/2007 – 07/2009
Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Centro Estratégico de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE)
08/2009 – 07/2010
Prestador de serviços na área de Nanotecnologia

4. Produção científica

Artigos:

1. ANTONIO, J. L.; HÖFLER, L.; LINDFORS, T.; CORDOBA DE TORRESI, S. I. Electrocontrolled swelling and water uptake of a three-dimensional conducting polypyrrole hydrogel. ChemElectroChem. 2016.

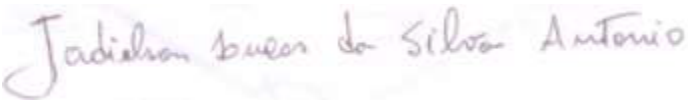
2. REGO, L. S.; ANTONIO, J. L. S.; SILVA, C. H. B.; NOBREGA, M. M.; TEMPERINI, M. L. A.; TORRESI, R. M.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. Electrochemical template synthesis of adherent polyaniline thin films with tubular structure. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, p. 983–991, 2016.

3. VALENCIA, D. P.; DE SOUZA, A. P. R.; GONÇALES, V. R.; ANTONIO, J. L. S.; CORDOBA DE TORRESI, S. I.; BERTOTTI, M. From a planar electrode to a random assembly of microelectrodes: A new approach based on the electrochemical reduction of 5-bromo-1,10-phenanthroline at gold electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 38, p. 32–35, 2014.

4. ANTONIO, J. L. S.; LIRA, L. M.; GONÇALES, V. R.; CORDOBA DE TORRESI, S. I. Fully conducting hydro-sponges with electro-swelling properties tuned by synthetic parameters. **Electrochimica Acta**, v. 101, p. 216–224, 2013.

5. NASCIMENTO, V. B.; SELVA, T. M. G.; COELHO, E. C. S.; SANTOS, F. P.; ANTÔNIO, J. L. S. SILVA, J. R.; GAIÃO, E. N.; ARAÚJO, M. C. U. Automatic determination of chlorine without standard solutions using a biamperometric flow-batch analysis system. **Talanta**, v. 81, p. 609–613, 2010.

Prof. Dr. Susana Ines Cordoba de Torresi
Orientadora



Jadielson Lucas da Silva Antonio
Aluno