

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

FERNANDO REINOLDO SCREMIN

Líquidos Iônicos Eletropolimerizáveis

Versão Corrigida

São Paulo

Data do depósito na SPG
24/09/2013

FERNANDO REINOLDO SCREMIN

Líquidos Iônicos Eletropolimerizáveis

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

Orientador: Prof . Dr. Roberto Manuel Torresi

São Paulo

2013

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

S433L Scremin, Fernando Reinoldo
Líquidos iônicos eletropolimerizáveis / Fernando Reinoldo
Scremin. -- São Paulo, 2013.

170p

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Torresi, Roberto Manuel

1. Eletroquímica I. T. II. Torresi, Roberto Manuel, orientador.

541.37 CDD

Fernando Reinoldo Scremin

Líquidos iônicos eletropolimerizáveis

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

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

**Ao meu maior exemplo, à minha fonte de forças,
ao meu porto seguro, à minha mãe, Elizabeth.**

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi pela acolhida, orientação e dedicação à minha formação e no desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando (IQ-USP) pela utilização do equipamento para medidas de infravermelho e por ser acima de tudo um grande amigo.

Ao Prof. Dr. Alcindo Aparecido do Santos (IQ-USP) pela utilização de toda estrutura de seu laboratório, assim como pelas valiosas discussões e sugestões em relação a síntese do monômero envolvido no trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Susana I. C. de Torresi, pelas valiosas discussões e amizade.

Ao Dr. Vinícius Romero Gonçalves pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura e por vários conselhos valiosos.

Ao pessoal da Central Analítica, da Biblioteca, da Secretaria de Pós-Graduação, do Setor administrativo e de apoio do IQ-USP, por serem sempre solícitos, atenciosos e muito pacientes com meus pedidos. .

À minha família, Elizabeth, Angelo e Eric, por sempre estarem presentes nos momentos em que eu mais precisei, por serem sempre o meu porto seguro.

Aos amigos de república André, Antônio, Tiago e Daniel por serem a minha segunda família em São Paulo e pelos bons momentos compartilhados.

À Patrícia por demonstrar-se uma pessoa incrível e inesperada, mas que foi fundamental na reta final de todo este processo.

Ao meu grande amigo Tiago Alves por anos de parceria que elevaram nossa amizade a um nível de irmandade.

Aos amigos do Laboratório Jota, Lucas, Braga, Leo, Tati, Kelly, Suelen, Tânia, Vitor L., Furão, Nedher, Marcelo, Gisela e Mariana, por inúmeras discussões que favoreceram o amadurecimento da tese e por proporcionarem um ambiente agradável de trabalho.

Aos amigos Vitor Z., Jamir, Willian, Elisângela, Eliana, Gisele, Augusto e Marcela pelos bons momentos passados dentro e fora da USP nestes cinco anos.

À FAPESP pela bolsa de doutoramento concedida.

Finalmente um agradecimento especial à minha mãe, Elizabeth, que sempre foi minha base sólida e impenetrável e por sempre demonstrar que para vencer os obstáculos que a vida impõem dignidade, respeito e força de vontade são valores fundamentais.

*“A melhor maneira para se ter uma
boa ideia é tendo várias ideias”*

Linus Pauling.

RESUMO

Líquidos iônicos eletropolimerizáveis são caracterizados como líquidos iônicos que possuem um grupo eletropolimerizável ligado ao cátion ou ânion, a partir da eletropolimerização destes líquidos iônicos ocorre a imobilização dos íons em uma estrutura polimérica. Neste trabalho é apresentado a síntese de um líquido iônico eletropolimerizável onde anilina foi introduzida como grupo eletropolimerizante no cátion metil-imidazólio. Várias metodologias foram testadas para a eletropolimerização deste líquido iônico, envolvendo a utilização de solventes orgânicos e líquidos iônicos como eletrólitos. A copolimerização com anilina mostrou-se eficiente para obtenção de filmes poliméricos com a presença do monômero sintetizado. A influência deste monômero presente no copolímero foi estudada em relação ao comportamento eletroquímico, demonstrando o aumento da eletroatividade do polímero em líquidos iônicos apróticos. Em relação à morfologia, observou-se que a presença do monômero produz filmes mais compactos diferentemente da polianilina que apresenta uma morfologia dendrítica. Os processos eletrocromáticos para o copolímero não sofrem defasagem em relação aos processos eletroquímicos como observados na polianilina. Os processos redox do material foram acompanhados por EQCM-D demonstrando que a compensação de carga ocorre a partir do fluxo de cátions. Assim a presença monômero sintetizado no copolímero afeta o comportamento da polianilina, assim como qualquer substituinte volumoso, porém o copolímero apresenta propriedades intrínsecas de líquidos iônicos, demonstrando a formação de um material multifuncional.

ABSTRACT

Electropolymerizable ionic liquids have groups that are susceptible to electropolymerization bounded either to the cationic or anionic structure. In such cases, the ionic species can be immobilized into a polymeric matrix. This work presents the synthesis of an electropolymerizable ionic liquid in which aniline was inserted as the electrocopolymerizable group in methyl-imidazolium. Several methods were tested for the electropolymerization, involving the use of organic solvents or ionic liquids as electrolytes. The copolymerization with aniline units was effective to obtain polymeric films in the presence of the synthesized monomer. The influence of the monomer in the copolymer was studied with respect to the electrochemical behavior, showing the increasing of the polymer electroactivity in aprotic ionic liquid electrolyte. The presence of the monomer produces more compact films than polyaniline which presents a dendritic morphology. The spectroelectrochemical processes for the copolymer do not suffer lag in relation to electrochemical processes as observed in polyaniline. The redox processes were monitored by EQCM-D demonstrating that the charge compensation takes place from the flow of cations. The presence of the synthesized monomer in the copolymer affects the behavior of polyaniline, as well as any substituent in the aniline, however the copolymer shows intrinsic properties of ionic liquids, demonstrating the formation of a multifunctional material.

Sumário

1. Introdução	21
1.1 Líquidos Iônicos	22
1.1.1. Histórico.....	25
1.1.2. Propriedade e aplicações	28
1.1.2.1. Pressão de Vapor	28
1.1.2.2. Ponto de fusão	29
1.1.2.3. Estabilidade térmica.....	30
1.1.2.4. Condutividade	31
1.1.2.5. Janela eletroquímica	31
1.1.2.6. Líquidos iônicos em baterias.....	33
1.1.3. Métodos de preparação de Líquidos Iônicos	36
1.1.4. Líquidos iônicos práticos	38
1.2. Polianilina.....	40
1.2.1. Síntese da PANI	42
1.2.2. Polianilinas substituídas	44
1.2.3. Caracterização “in situ” da PANI.....	47
1.2.3.1. Voltametria cíclica	47

1.2.3.2	Espectroscopia no ultravioleta e visível.....	50
1.2.3.3.	Microbalança eletroquímica à cristal de quartzo com medida de dissipação	53
1.3.	Líquidos iônicos polimerizáveis	56
1.4.	Líquidos iônicos eletropolimerizáveis	56
2.	Objetivos	59
3.	Parte Experimental	60
3.1	Solventes e Reagentes	60
3.2.	Materiais e Instrumentação	62
3.2.1.	Eletrodos.....	62
3.2.2.	Medidas eletroquímicas	63
3.2.3.	Espectroscopia ultravioleta-visível e espectroeletroquímica.....	63
3.2.4.	Infravermelho	64
3.2.5.	Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo com medida de dissipação.....	64
3.2.6.	Ressonância Magnética Nuclear	64
3.2.7.	Microscopia eletrônica de varredura.....	65
3.3	Preparação dos Líquidos Iônicos	65
3.3.1.	Preparação do bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-n-butil-2,3- dimetilimidazólio – [BMMI][Tf ₂ N]	65
3.3.2.	Preparação do tetrafluoroborato de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio – [BMMI][BF ₄].....	66
3.3.3.	Preparação do tetrafluoroborato de 1-metilpirrolidínio – [MPyr][BF ₄].....	68

3.4. Preparações Sintéticas	69
3.4.1. Preparação do 2-(2-nitrofenil)etanol (composto 2)	69
3.4.2. Preparação do 2-(2-aminofenil)etanol (composto 3).....	70
3.4.3. Preparação do 2-(2-((terc-butiloxycarbonil)amino)fenil)etanol (composto 4).....	71
3.4.4. Preparação do 2-(mesiloxi)-1-(2-((terc-butiloxycarbonil)amino)fenil)etano (composto 5).....	72
3.4.5. Preparação do mesilato de terc-butil 2-(2-(1,2-dihidro-1-metilimidazólio-3- il)etil)fenilcarbamato (composto 6)	73
3.4.6. Preparação do bis(trifluorometanosufonil)imidato de 2-(2-(1,2-dihidro-1- methylimidazólio-3-il)etil)benzenamina (composto 7)	74
3.5. Metodologia Experimental.....	75
3.5.1. Polimerização Química do [AEMI][Tf ₂ N]	75
3.5.2. Síntese eletroquímica da PANI em Líquidos Iônicos	76
3.5.3. Estudos para eletropolimerização do [AEMI][Tf ₂ N].....	76
3.5.4. Síntese eletroquímica dos copolímeros PANI _x /PAEMI _y em líquido iônicos	77
3.5.5. Perfil de atividade eletroquímica da PANI e dos copolímeros PANI _x /PAEMI _y	77
3.5.6. Infravermelho.....	77
3.5.7. Microscopia eletrônica de varredura.....	78
3.5.8. Espectroscopia UV-Vis e espectroeletroquímica	78
3.5.9. Estudo da eletropolimerização e processos de oxirredução por microbalança eletroquímica a cristal de Quartzo	79

4. Resultados	80
4.1. Síntese do Monômero	80
4.1.1. Rota sintética	80
4.1.2. Caracterização espectroscópica	82
4.1.3. Polimerização química de [AEMI][Tf ₂ N]	86
4.1.4. Espectroscopia UV-VIS	87
4.2. Eletropolimerização do [AEMI][Tf ₂ N]	89
4.2.1. Síntese eletroquímica de PAEMITf ₂ N em solventes orgânicos.....	89
4.2.2. Preparação do tetrafluoroborato de 1-metilpirrolidínio	90
4.2.3. Síntese eletroquímica de PAEMITf ₂ N em Líquidos Iônicos	92
4.2.4. Síntese eletroquímica da Polianilina em Líquidos Iônicos	95
4.3. Síntese eletroquímica de copolímeros PANI/PAEMI	99
4.3.1. Síntese eletroquímica dos copolímeros PANI _x /PAEMI _y em líquido iônico aprótico	100
4.3.2. Síntese eletroquímica dos copolímeros PANI _x /PAEMI _y em Líquido Iônico Prótico.....	105
4.3.3. Espectroscopia no Infravermelho dos copolímeros PANI _x /PAEMI _y	113
4.4. Atividade eletroquímica dos copolímeros PANI _x /PAEMI _y em diferentes líquidos iônicos.....	118
4.5. Microscopia eletrônica de varredura.....	121
4.6. Estudo espectroeletroquímico	126
4.6.1. Espectroscopia UV-Vis “in situ”.....	126
4.6.2. Espectrovoltametria cíclica	131

4.7. Microbalança eletroquímica à cristal de quartzo	145
4.7.1. Estudo da eletropolimerização acompanhando por microbalança eletroquímica a cristal de quartzo	146
4.7.2. Estudo do processo redox utilizando Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo	149
5. Considerações finais.....	154
6. Referências Bibliográficas.....	157
7. Currículo.....	169

Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática de um líquido iônico ou sal fundido contra íons em solução.	23
Figura 2: Cátions e ânions comumente utilizados em líquidos iônicos.	24
Figura 3: Esquema de funcionamento de uma bateria de Íon Lítio.	34
Figura 4: Representação esquemática da rota sintética para um líquido iônico.	36
Figura 5: Estrutura da classe das poli(anilinas) em sua forma básica.	41
Figura 6: Estrutura da classe das poli(anilinas) em sua forma ácida.	41
Figura 7: Reações utilizadas para a obtenção das diferentes formas da PANI.	43
Figura 8: Anilina e suas possíveis posições para substituição e possíveis grupos substituintes.	44
Figura 9: Perfil voltamétrico da PANI demonstrando seus estados de oxidação.	48
Figura 10: Voltamogramas cíclicos da PANI obtidos em (a) TBABF ₄ /hidrogenofosfato de difenila/acetonitrila e (b) TBABF ₄ /acetonitrila (velocidade de varredura de 50 mVs ⁻¹).	49
Figura 11: Processo de excitação quantizado.	50
Figura 12: : Espectro de absorção dos diferentes estados de oxidação da PANI.	52
Figura 13: Rota sintética para a síntese do monômero derivado de anilina.	80
Figura 14: Espectro de infravermelho do [AEMI][Tf ₂ N].	82
Figura 15: Espectro de RMN 1H do [AEMI][Tf ₂ N] (500MHz/DMSO d6).	84
Figura 16: Espectro de RMN 13C do [AEMI][Tf ₂ N] (300MHz/DMSO d6).	85
Figura 17: Espectro de massas por injeção direta do [AEMI][Tf ₂ N].	86
Figura 18: Reação de polimerização química do [AEMI][Tf ₂ N].	87
Figura 19: Espectros de absorção, do PAEMITf ₂ N e do monômero [AEMI][Tf ₂ N].	88

Figura 20: Perfil j/E potenciodinâmico da eletropolimerização de [AEMI][Tf ₂ N] em acetonitrila e em carbonato propileno.	90
Figura 21: Reação de neutralização da 1-metilpirrolidina pelo ácido tetrafluorobórico. .	90
Figura 22: j/E perfil potenciodinâmico de [MPyr][BF ₄] mostrando a janela eletroquímica do líquido iônico.	91
Figura 23: Perfil j/E potenciodinâmico da eletropolimerização de [AEMI][Tf ₂ N] em [BMMI][Tf ₂ N], [BMMI][BF ₄] e [MPyr][BF ₄].....	94
Figura 24: Perfil j/E potenciodinâmico da eletropolimerização da anilina (esquerda) e eletroatividade da PANI (direita) em [BMMI][Tf ₂ N].	96
Figura 25: Perfil j/E potenciodinâmico da eletropolimerização da anilina (esquerda) e eletroatividade da PANI (direita) em [MPyr][BF ₄].	98
Figura 26: Perfil da carga em relação ao tempo obtido durante a formação da PANI em [BMMI][Tf ₂ N] (esquerda) e em [MPyr][BF ₄] (direita).	99
Figura 27: Perfil j/E potenciodinâmico da eletropolimerização dos copolímeros PANI _{0,1} /PAEMI _{0,9} , PANI _{0,15} /PAEMI _{0,85} , PANI _{0,2} /PAEMI _{0,8} e PANI _{0,25} /PAEMI _{0,75} em [BMMI][Tf ₂ N], velocidade de varredura 50mVs ⁻¹ , eletrodo Pt.....	101
Figura 28: Perfil da carga em função do tempo para a eletrossíntese dos copolímeros PANI _{0,1} /PAEMI _{0,9} , PANI _{0,15} /PAEMI _{0,85} , PANI _{0,2} /PAEMI _{0,8} e PANI _{0,25} /PAEMI _{0,75} em [BMMI][Tf ₂ N], velocidade de varredura 50mVs ⁻¹ , eletrodo Pt.	103
Figura 29: Perfil de eletroatividade dos copolímeros PANI _{0,2} /PAEMI _{0,8} e PANI _{0,25} /PAEMI _{0,75} , eletropolimerizado e ciclado em [BMMI][Tf ₂ N], 10 ciclos.	104
Figura 30: Perfil j/E potenciodinâmico da eletropolimerização dos copolímeros PANI _{0,1} /PAEMI _{0,9} e PANI _{0,05} /PAEMI _{0,95} em [MPyr][BF ₄], velocidade de varredura 50mVs ⁻¹ , eletrodo Pt.....	105

Figura 31: Perfil j/E potenciodinâmico da eletropolimerização dos copolímeros PANI _{0,3} /PAEMI _{0,7} , PANI _{0,4} /PAEMI _{0,6} e PANI _{0,5} /PAEMI _{0,5} em [MPyr][BF ₄], velocidade de varredura 50mVs ⁻¹ , eletrodo Pt.....	107
Figura 32: Perfil da carga em função do tempo para a eletrossíntese da PANI e dos copolímeros PANI _{0,3} /PAEMI _{0,7} , PANI _{0,4} /PAEMI _{0,6} e PANI _{0,5} /PAEMI _{0,5} em [MPyr][BF ₄].	108
Figura 33: Perfis eletroatividade e carga dos copolímeros PANI _{0,3} /PAEMI _{0,7} , PANI _{0,4} /PAEMI _{0,6} e PANI _{0,5} /PAEMI _{0,5} em [MPyr][BF ₄], velocidade de varredura 5mVs ⁻¹ , eletrodo Pt.	109
Figura 34: Eletroatividade da PANI e dos copolímeros formados, demonstrando a não degradação dos copolímeros ciclados em [MPyr][BF ₄] (10 ciclos).	110
Figura 35: Deslocamento do primeiro pico de oxidação em relação a composição do copolímero e da PANI.....	111
Figura 36: Diferença entre os potenciais de pico anódico em função da fração molar de anilina.	112
Figura 37: Eletroatividade da PANI e dos copolímeros PANI _{0,3} /PAEMI _{0,7} e PANI _{0,5} /PAEMI _{0,5} eletropolimerizados em [MPyr][BF ₄] e ciclados em [MPyr][BF ₄] e [BMMI][Tf ₂ N], velocidade de varredura 5mVs ⁻¹	118
Figura 38: Espectros Infravermelho para PANI e os copolímeros PANI _{0,3} /PAEMI _{0,7} e PANI _{0,5} /PAEMI _{0,7}	115
Figura 39: MEV da superfície do filme de PANI. Preparados por voltametria cíclica, sendo [MPyr][BF ₄] o meio reacional contendo 0,01 mol de anilina, apresentadas em magnificações diferentes.	121

Figura 40: MEV da superfície dos filmes de PANI _{0,3} /PAEMI _{0,7} , PANI _{0,4} /PAEMI _{0,6} e PANI _{0,5} /PAEMI _{0,5} . Preparados por voltametria cíclica, sendo [MPyr][BF ₄] o meio reacional, apresentadas em magnificações diferentes.....	123
Figura 41: Representação esquemática do comportamento do filme polimerizado na presença de dopantes hidrofílicos e hidrofóbicos. Adaptado do modelo proposto por Mitchell e colaboradores. ¹¹⁸	124
Figura 42: Espectros de absorção obtidos durante a oxidação da PANI e do copolímeros PANI _{0,5} /PAEMI _{0,5} , eletropolimerizados e testados em [MPyr][BF ₄], os voltamogramas inseridos no espectro foram obtidos com velocidade de 25 mVs ⁻¹ utilizando dos mesmos filmes e sob as mesmas condições experimentais.....	127
Figura 43: Espectros de absorção obtidos durante a redução da PANI e do copolímeros PANI _{0,5} /PAEMI _{0,5} , eletropolimerizados e testados em [MPyr][BF ₄], os voltamogramas inseridos no espectro foram obtidos com velocidade de 25 mVs ⁻¹ utilizando dos mesmos filmes e sob as mesmas condições experimentais.....	130
Figura 44: Comportamento espectroeletroquímico da PANI em diferentes comprimentos de onda: 470, 525, 590, 623 e 660 nm. A esquerda apresenta-se a absorbância e corrente em função do potencial, a direita apresenta-se a derivada da absorbância e corrente em função do potencial. Filme polimerizado e ciclado ($v = 25 \text{ mVs}^{-1}$) em líquido iônico prótico ([MPyr][BF ₄]), sobre ITO.....	134
Figura 45: Comportamento espectroeletroquímico do copolímero PANI _{0,5} /PAEMI _{0,5} em diferentes comprimentos de onda: 470, 525, 590, 623 e 660 nm. A esquerda apresenta-se a absorbância e corrente em função do potencial, a direita apresenta-se a derivada da absorbância e corrente em função do potencial. Filme polimerizado e ciclado ($v = 25 \text{ mVs}^{-1}$) em líquido iônico prótico ([MPyr][BF ₄]), sobre ITO.....	137

Figura 46: Diferença entre os potenciais de pico referentes aos processo redox da PANI e dos copolímeros PANI _x /PAEMI _y das curvas dA/dt em relação a composição do meio utilizado nas eletropolimerizações em diferentes comprimentos de onda.	139
Figura 47: Influência da velocidade de varredura na resposta eletroquímica (linha sólida) e na derivada da absorbância (linha pontilhada) do filme de PANI. Filme polimerizado e ciclado em líquido iônico prótico ([MPyr][BF ₄]), utilizando radiação de comprimento de onda de 660 nm.....	141
Figura 48: Influência da velocidade de varredura na resposta eletroquímica (linha sólida) e na derivada da absorbância (linha pontilhada) do filme de PANI _{0,5} /PAEMI _{0,5} . Filme polimerizado e ciclado em líquido iônico prótico ([MPyr][BF ₄]), utilizando radiação de comprimento de onda de 660 nm.	143
Figura 49: Esquema ilustrativo da compensação de cargas durante o processo de oxidação do filme.....	146
Figura 50: Eletrodeposição da PANI e dos copolímeros PANI _x /PAEMI _y em [MPyr][BF ₄] acompanhado por EQCM-D. Esquerda medidas da variação da frequência e dissipação, direita valores de variação de massa.	147
Figura 51: Perfis potenciodinâmicos J/E (linha cheia) e Δm/E (linha com símbolos) da PANI e dos copolímeros PANI _x /PAEMI _y eletropolimerizados e ciclados em [MPyr][BF ₄] em 50mvs ⁻¹	149
Figura 52: Perfis potenciodinâmicos j/E, ξ _C ⁺ /E e ξ _A ⁻ /E para o filme de PANI e dos copolímeros PANI _{0,3} /PAEMI _{0,7} , PANI _{0,4} /PAEMI _{0,6} e PANI _{0,5} /PAEMI _{0,5} eletropolimerizados e ciclados em [MPyr][BF ₄].	152

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores de janela eletroquímica para diversos líquidos iônicos.	32
Tabela 2: Substituintes em relação a posição e formação de filme polimérico. (Adaptado de Dao e colaboradores)	45
Tabela 3: Reagentes com suas respectivas procedências e teor de pureza.	60
Tabela 4: Análise elementar do [AEMI][Tf ₂ N].	75
Tabela 5: Atribuições relacionadas ao espectro de infravermelho do [AEMI][Tf ₂ N].	83
Tabela 6: Relação entre as cargas envolvidas nos processos anódicos das eletroatividades em [MPyr][BF ₄] e [BMMI][Tf ₂ N].....	120
Tabela 7: Atribuição das bandas vibracionais (cm ⁻¹) observadas nos espectros IR (λ _{indicado}) da LB, ES, EB e PB.	114

Lista dos Líquidos Iônicos Utilizados

[BMMI][Tf₂N]	bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio
[BMMI][BF₄]	tetrafluoroborato de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio
[MPyr][BF₄]	tetrafluoroborato de 1-metilpirrolidínio
[AEMI][Tf₂N]	bis(trifluorometanosufonil)imidato de 2-(2-(1,2-dihidro-1-methylimidazólio-3-il)etil)benzenamina

Lista de Abreviações

Acetato de Etila	EtOAc
Acetonitrila	CAN
Ácido trifluoroacético	TFA
Base Esmeraldina	BE
Base Leucoesmeraldina	BL
Base Pernigranilina	BP
Cloreto de Mesila	MsCl
Dimetilsulfóxido	DMSO
Eletrodo de Calomelano Saturado	ECS
Ferroceno	Fc
Hidrogenofosfato de difenila	DPHP
Infravermelho	IR
Líquidos Iônicos	LI's
Líquidos iônicos à temperatura ambiente	RTIL's
Líquidos Iônicos Apróticos	AIL's
Líquidos Iônicos polimerizáveis	Poli(IL)
Líquidos Iônicos próticos	PIL's
Microbalança eletroquímica com medida de dissipação	EQCM-D
Microscopia eletrônica de Varredura	MEV
Nitrato de etilamônio	EAN
Óxido de estanho dopado com Índio	ITO
Polianilina	PANI
Poli-anilinaetilenometilimidazol	PAEMI
Sal Esmeraldina	SE
Tetrahidrofurano	THF
Tetrametilsilano	TMS
Trietilamônio	Et ₃ N
Ultra-violeta visível	UV-Vis

1. Introdução

Por muitas décadas a indústria química vem sendo rotulada com a reputação de ser a maior contribuinte da poluição do meio ambiente. Para maioria da população o mundo da química não está associado aos bens de consumo que agregam qualidade de vida e conforto ao nosso dia a dia, como manufaturados e fármacos, e sim as produção de lixo tóxico e poluição do meio ambiente. Nas últimas quatro décadas tem se observado um aumento da preocupação em relação à quantidade de lixo tóxico descartado no ambiente. O *U.S Pollution Prevent Act* ocorrido em 1990 reformulou a política americana em relação ao meio ambiente, nesse ato foram criadas políticas que visam a prevenção de formação de resíduo na sua fonte e no aumento da vida útil de bens de consumo.

A legislação formulada^{1,2} resultou na evolução da “Química Verde”, que tem como foco transformar processos químicos clássicos em processos que diminuem o impacto ao meio ambiente. Essas leis juntamente com a iniciativa global, foram os primeiros passos que incentivaram a indústria química atual a procura de processos mais limpos e com menor produção de lixo tóxico

Novas abordagens incluindo reações sem solventes, solventes recicláveis e solventes alternativos tem tomado o lugar dos clássicos solventes voláteis.

Dentro dessa abordagem podemos destacar os solventes alternativos e neste caso mais especificamente a utilização dos líquidos iônicos (LI's) empregados em várias áreas da química como substitutos para solventes orgânicos convencionais em larga escala, para aplicações em catálise³⁻¹⁰, eletroquímica¹¹⁻²⁴, síntese orgânica²⁵⁻²⁸ e na extração líquido-sólido ou líquido-líquido,²⁹⁻³² entre outras aplicações.

1.1 Líquidos iônicos

Líquidos iônicos são compostos formados na sua totalidade por íons, ou seja, são sais que se encontram no estado líquido à temperatura ambiente. Essa definição é geralmente estendida até a temperatura de 100°C para incluir sais que possuem ponto de fusão pouco acima da temperatura ambiente.

Em relação ao comportamento dos íons, esses compostos assemelham-se aos clássicos sais fundidos; o cloreto de sódio por exemplo, que quando aquecido a temperaturas superiores a 800°C produz um sal fundido tornando-se um líquido que é inteiramente formado por íons.

Comportamento este que difere da solubilização de sais, pois não existe processo algum de solvatação em líquidos iônicos como esquematizado na Figura 1:

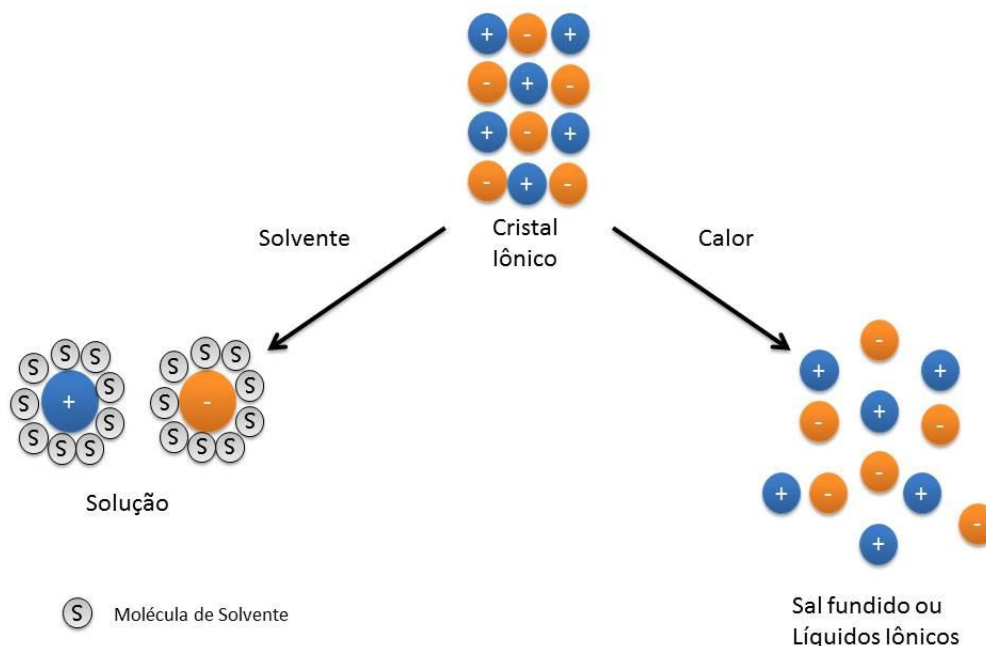


Figura 1: Representação esquemática de um líquido iônico ou sal fundido e íons em solução.

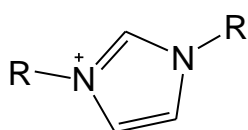
Eles não são corrosivos e são líquidos à temperaturas menores que 100 °C. Na literatura mais antiga os termos “líquido iônico” e “sal fundido” eram comumente trocados sem nenhuma preocupação, porém atualmente o termo líquido iônico é utilizado quase exclusivamente para se referir aos líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTIL's) e o termo sal fundido denota à sais com temperatura de fusão acima de 100 °C.

A baixa temperatura de fusão dos IL's esta diretamente relacionada às características estruturais dos íons: o volume, a carga do íon, assim como sua distribuição na estrutura e a assimetria do cátion. Em geral íons de maior volume resultam no decaimento do ponto de fusão pois causam uma maior deslocalização das

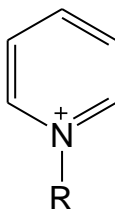
cargas o que diminui a densidade de carga reduzindo assim atração coulômbica entre os íons³³.

A dificuldade dos íons em formarem um retículo cristalino devido ao tamanho dos íons envolvidos é descrito como “ineficiência de empacotamento”, que foi proposto como um importante fator de racionalização para o baixo ponto de fusão de alguns líquidos iônicos³⁴. Ânions volumosos com muitos graus de liberdade inibem a cristalização até mesmo em baixas temperaturas³⁵. A seguir uma relação de cátions e ânions normalmente utilizados em líquidos iônicos:

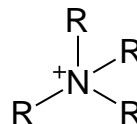
Cátions



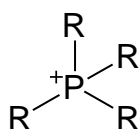
1,3-dialquilimidazólio



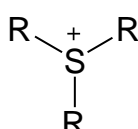
N-alkilpirídínio



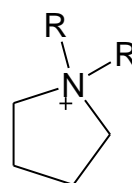
tetraquilamônio



tetraquilfosfônio



trialquilsulfônio



N-alkilpirrolídínio

Ânions

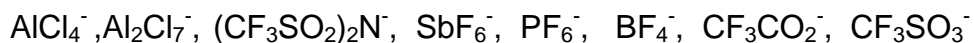


Figura 2: Cátions e ânions comumente utilizados em líquidos iônicos.

Essa é uma pequena amostra dos cátions e ânions mais comuns na área, porém a lista de cátions utilizados para formação de líquidos iônicos aumenta continuamente, o que torna os líquidos iônicos uma área tão próspera, uma vez que existem diversas combinações entre cátions e ânions e cada combinação exibe propriedades específicas, sendo dessa forma fácil modular propriedades para uma aplicação em específico.

1.1.1. Histórico

Líquidos iônicos ou mais especificamente os líquidos iônicos à temperatura ambiente já são recorrentes na literatura. A síntese do nitrato de etilamônio; que é líquido à temperatura ambiente; foi relatada em 1914, sendo o primeiro líquido iônico a baixa temperatura descrito. Esse sal apresentou ponto de fusão de aproximadamente 12 °C e continha de 200 a 600 ppm de água na sua composição.

Mesmo com a primeira síntese descrita a tanto tempo somente na última década os líquidos iônicos tornaram-se populares e bem conhecidos pela comunidade científica. Esse atraso ocorreu devido basicamente ao fato de o campo de pesquisa em líquidos iônicos a baixa temperatura foi dominado por muitos anos pelos líquidos iônicos contendo cloroaluminatos, que são sensíveis ao ar e inicialmente apresentavam altos pontos de fusão. O primeiro líquido iônico contendo cloroaluminato foi o N-aquilpiridínio cloroaluminato que foi desenvolvido em 1948 por Hurley e Weir no Rice Institute em Texas nos EUA como eletrólito para eletrodeposição de alumínio. Contudo até a década de 70 só se relatavam líquidos iônicos que envolviam cloroaluminatos em sua composição.

Pesquisadores da U.S Air Force Academy tornaram-se os principais pesquisadores da área neste período. O grupo de Wilkes³⁶ e Osteryoung³⁷ relataram a descoberta do primeiro líquido iônico à temperatura ambiente também baseado em cloroaluminatos. A descoberta consistia na síntese de um sistema onde a mistura de um haleto de *N-aquilpiridínio* misturado com cloreto de alumínio resultava em um líquido iônico à temperatura ambiente.

Neste período o foco das pesquisas era utilizar estes líquidos iônicos como eletrólitos em aplicações eletroquímicas. De acordo com Wilkes, “Tudo começou com uma bateria que era muito quente para manuseá-la”, se referindo a uma bateria térmica que operava em temperaturas entre 375 a 550 °C, que causava problemas nos materiais do interior da bateria e era incompatível com os materiais adjacentes.

Em um esforço para substituir o eletrólito de sal fundido LiCl/KCl utilizados na bateria térmica, os pesquisadores da *Air Force Academy* iniciaram um projeto nesse campo de pesquisa, projeto este que continua até os dias atuais. Os principais pesquisadores do projeto eram Wilkes, King e Carlin, porém outros pesquisadores conhecidos também estavam presentes como Hussey, Fuller, Zawarotko, DeLong e Trulove.

Em 1979 Hussey e colaboradores³⁸ relataram algumas propriedades físicas do alquilpiridínio cloroaluminato. O problema relatado com estes líquidos era devido ao fato deles serem muito suscetíveis à redução tanto química como eletroquímica.

Em 1982 foi relatado o primeiro trabalho sobre a preparação e propriedades físicas do *dialquilimidazólio cloreto cloroaluminato* como líquido iônico à temperatura ambiente. Este foi o primeiro líquido iônico que utilizava o grupo imidazólio como cátion.⁴

O etilmetilimidazólio cloroaluminato líquido chamou a atenção dos pesquisadores pelo seu baixo ponto de fusão e o grande aumento em relação a estabilidade química e eletroquímica alcançada em relação ao líquidos iônicos anteriores.

Wilkes e colaboradores deram sequência ao estudo das propriedades físicas dos mesmos, e propuseram os líquidos iônicos baseados em imidazol como novos eletrólitos em baterias que operam à baixa temperatura.

Dez anos depois do primeiro líquido iônico à base de imidazol ocorre a maior revolução na área do desenvolvimento de líquidos iônicos devido à descoberta realizada por Wilkes e Zaworotko, sendo o tetrafluorborato dialquilimidazólio, o primeiro líquido iônico à temperatura ambiente que utilizava o tetrafluorborato como ânion.³⁹

Essas descobertas foram o início de uma nova era no campo dos líquidos iônicos. Os novos tipos de líquidos iônicos à temperatura ambiente exibem atualmente grande estabilidade quando expostos ao ar e a umidade sendo eles relativamente estáveis a hidrólise. Essas descobertas resultaram em um aumento significativo do número de aplicações possíveis para essa classe de compostos. Os líquidos iônicos tornaram-se a grande sensação em várias áreas da química. Nos dez anos seguintes os líquidos iônicos obtiveram grande publicidade e pesquisadores, tanto do meio acadêmico quanto do meio industrial, do mundo todo voltaram seus interesses ao campo em questão.

Os principais sistemas estudados foram inicialmente os baseados em cátions como: etilmetilimidazólio [Emim]⁺, butilmetilimidazólio [Bmim]⁺, butilpiridínio [BPy]⁺.

Subsequentemente os líquidos iônicos foram sintetizados utilizando grupos imidazólio e piperidínio com uma gama abrangente de ânions.

A escolha dos ânions, assim como a dos cátions que formam o líquido iônico permite aos pesquisadores sintetizar líquidos com propriedades pré-determinadas. Pode-se determinar se um líquido será hidrofóbico ou hidrofílico pela escolha específica de alguns ânions.

Assim os líquidos iônicos podem ter propriedades moduladas no ato da síntese no intuito de ressaltar alguma característica peculiar à aplicação em questão. Surge então o termo “Designer Solvent”.⁴⁰

Essa variação permite dizer que não existe limites para as aplicações possíveis dos líquidos iônicos. Segundo Dr. Wilkes, “As aplicações serão limitadas somente pela nossa imaginação”.

1.1.2. Propriedade e aplicações

Líquidos iônicos, como já mencionado, possuem propriedades únicas que os tornam fortes candidatos para aplicações tecnológicas em diversas áreas da química. O fato mais promissor em relação aos líquidos iônicos é a possibilidade de modular suas propriedades segundo seu interesse de aplicação, nesse tópico serão discutidos algumas propriedades e aplicações mais voltadas ao campo da eletroquímica.

1.1.2.1. Pressão de Vapor

Uma das propriedades que faz com que essa classe de compostos seja única é o fato de a pressão de vapor ser na maioria dos casos, negligenciável, diferentemente dos solventes convencionais. Isso torna o líquido iônico inodoro e de certa forma não volátil

em condições normais. Isso levou vários pesquisadores à classifica-los como benéficos ao meio ambiente e como um solvente verde. Sendo de grande utilidade em dispositivos eletroquímicos uma vez que não seria necessário o reabastecimento do eletrólito que poderia perder-se por evaporação, outras vantagens encontram-se nos processos de separação de produtos por destilação sem a formação de azeotropos. Líquidos iônicos são propostos como alternativa aos solventes orgânicos voláteis utilizados na química clássica.

1.1.2.2. Ponto de fusão

O ponto de fusão dos líquidos iônicos pode ser considerado a mais importante característica que define a classe desses compostos. O ponto de fusão abaixo da temperatura ambiente é a característica mais desejável para a grande maioria das aplicações.

A habilidade em prever qual combinação de cátions e ânions resultaria na formação de um líquido iônico com baixo ponto de fusão foi considerado por um período como um processo empírico. Contudo, as investigações mais recentes no campo, tomando como parâmetros estrutura e o ponto de fusão observado, tornam viáveis tais afirmações.

Em relação aos cátions pode-se dizer que levando em consideração os líquidos iônicos sintetizados até o momento os cátions imidazólio produzem líquidos iônicos com relativo baixo ponto de fusão ao se comparar com cátions derivados de bases nitrogenadas mais simples.⁸

Em relação ao comportamento do ponto de fusão considerando os ânions pode-se dizer que ânions fluorados e volumosos diminuem o ponto de fusão, pois a densidade de carga encontra-se deslocada inibindo a cristalização.

Bonhote e colaboradores⁸ sintetizaram uma série de líquidos iônicos com diferentes grupos alquila (metil, etil, butil, metoxietil e outros) nas posições 1, 2 e 3 do anel de imidazólio e vários ânions ($[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ e outros derivados fluorados). Observou que a maioria dos sais sintetizados exibiam ponto de fusão baixos, próximos à temperatura ambiente e apresentavam características como as citadas acima.

1.1.2.3. Estabilidade térmica

Os líquidos iônicos possuem alta estabilidade térmica, foram observado líquidos iônicos com estabilidade térmica à temperaturas superiores a 400°C , sendo uma vantagem para aplicações em altas temperaturas.

Outra propriedade interessante é a faixa de temperatura que o líquido iônico encontra-se no estado líquido que define-se pela região entre a temperatura do ponto de fusão e do ponto de decomposição. O $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ funde a -3°C e se mantém estável até 400°C resultando numa região de temperatura líquida de 403°C ⁸. Essa ampla faixa de temperatura abre espaço para uma infinidade de aplicações relacionadas principalmente a dispositivos eletroquímicos e solventes alternativos.

1.1.2.4. Condutividade

Assim como nos sais fundidos os líquidos iônicos também apresentam uma elevada quantidade de íons móveis no interior do líquido. Basicamente o líquido é composto exclusivamente por íons móveis que resulta em condutividades muito elevadas em relação às soluções comuns.

Em 1982, Wilkes e colaboradores⁴¹ relataram a condutividade de um dialquilimidazólio cloroaluminato, líquido à temperatura ambiente, entre $11,7\text{mScm}^{-1}$ a $22,7\text{mScm}^{-1}$ a 30°C , variando a porcentagem de cloreto de alumínio dissolvido no líquido iônico. Esses são considerados altos em relação a uma solução de KCl $0,02\text{mol/L}$ com condutividade de $2,7\text{mScm}^{-1}$ a 25°C , que comumente é considerada como referência para condutividade.

Essa alta condutividade dos líquidos iônicos é a principal característica que os tornam candidatos como eletrólitos em baterias. Posteriormente o papel do líquido iônico nas baterias será mais detalhado, porém os líquidos iônicos como eletrólitos demonstram grande impacto tanto na capacidade de armazenamento como na potência do dispositivo.

1.1.2.5. Janela eletroquímica

A janela eletroquímica é definida pela faixa de potencial onde um eletrólito não sofre processos de oxidação ou redução sobre um eletrodo. Em outras palavras, é a faixa de potencial em que o eletrólito é estável eletroquimicamente. A janela eletroquímica é uma propriedade vital em praticamente todas as aplicações eletroquímicas.

Líquidos iônicos, assim como os sais fundidos, tem como característica uma grande janela eletroquímica, variando entre 2,0-5,0V. Essa propriedade dos líquidos iônicos foram principalmente aplicadas em sistemas de eletrodeposição e baterias, uma vez que possibilita seu funcionamento em potenciais elevados.

A janela eletroquímica do [Emim][Tf₂N] e do [Emim][TfO] foram estabelecidas por volta de 4,00V. ⁸ Também foi estabelecido que líquidos iônicos com grupos amônio quaternário e com ânions [Tf₂N]⁻ exibem uma janela eletroquímica um pouco maior que os derivados de imidazol (4,50-5,00V); isso sugere que estes grupos possuem uma estabilidade eletroquímica maior em comparação com os cátions derivados de imidazol.

Uma relação breve das janelas eletroquímicas observadas na literatura está exposta na Tabela 1:

Tabela 1: Valores de janela eletroquímica para diversos líquidos iônicos.

Líquido iônico	Janela eletroquímica (V)
[Emim]/AlCl ₃	2,0
[Emim][Tf ₂ N]	3,5
[R ₄ N] ⁺ [Tf ₂ N]	~4,0
[Bmim][Tf ₂ N]	4,5-5,0
[Pyr][SCN]	3,5
[Bmim][PF ₆]	5,0-6,4

1.1.2.6. Líquidos iônicos em baterias.

A principal aplicação dos líquidos iônicos sintetizados e estudada dentro desse projeto, e também a aplicação mais relatada na atualidade em relação a líquidos iônicos, é sua aplicação como eletrólitos de baterias, especificamente em baterias de íon-lítio. Dessa forma se faz conveniente uma breve explicação sobre a teoria envolvida nas baterias de íon-lítio.

As baterias secundárias de íon-lítio são comercializadas desde 1993 e, devido a sua alta densidade de energia, possuem tamanhos especialmente pequenos, o que permitiu a produção de dispositivos eletrônicos com pequenas dimensões. Estas baterias atualmente consistem em anodos contendo carbono, cátodo de óxido de cobalto e soluções eletrolíticas de solventes orgânicos como, por exemplo, carbonato de propileno.

Esse tipo de bateria apresenta diversas vantagens: elevada tensão de operação, alta densidade de energia e boa durabilidade ao longo dos ciclos. Os eletrodos utilizados são constituídos de materiais de inserção, ou seja, os processos de compensação de cargas se dão pela intercalação/deintercalação de íons pequenos, preferencialmente cátions, na estrutura dos eletrodos.

A Figura 3 apresenta um esquema de funcionamento de uma bateria secundária de íon-lítio. Durante o processo de descarga, ocorre redução do material catódico e a compensação de carga é feita pela intercalação de íons Li^+ e durante a carga, o material catódico é oxidado, e o processo de compensação de carga se dá pela de intercalação dos íons Li^+ no material anódico.

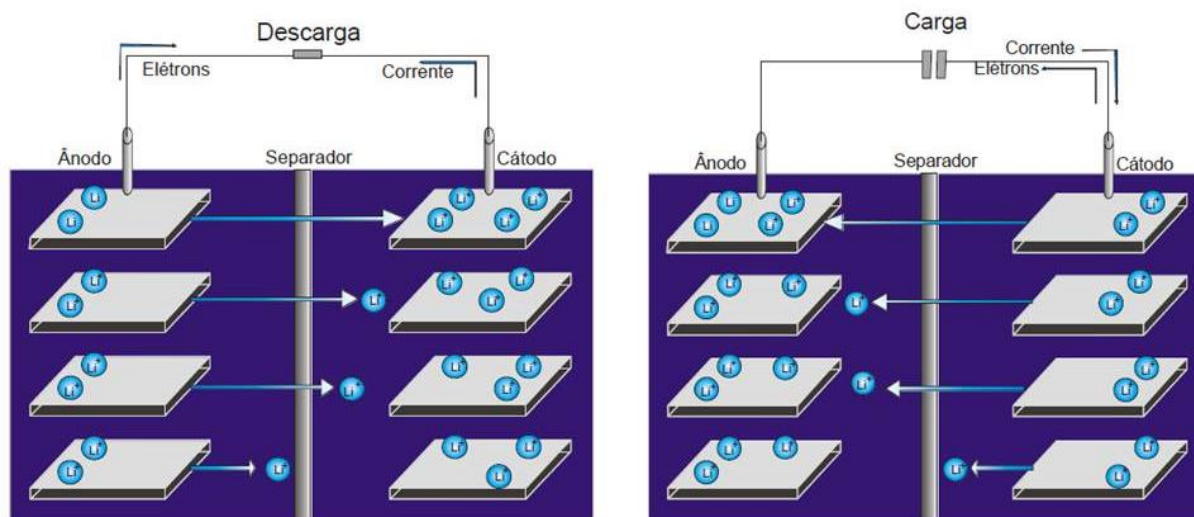


Figura 3: Esquema de funcionamento de uma bateria de íon-lítio.⁴²

A aplicação desses dispositivos se limita às células de pequena capacidade, uma vez que os solventes comumente usados nas soluções eletrolíticas são inflamáveis, o que prejudica a segurança desses dispositivos. A sua aplicação fica limitada a aparelhos eletrônicos portáteis (computadores, telefones celulares). Para que seja possível a construção de dispositivos maiores (que possam ser usados em veículos elétricos, por exemplo), é necessário o desenvolvimento de um eletrólito não inflamável.

Outra desvantagem no uso de solventes orgânicos como eletrólito é que estes não permitem o uso de lítio metálico como ânodo. O que aumenta a eficiência do dispositivo⁴³, é que este metal é muito atrativo como material anódico pois, combina o potencial termodinâmico de eletrodo favorável com capacidade específica muito alta, além do baixo custo e disponibilidade. Entretanto, em soluções de solventes orgânicos, o uso de lítio metálico é inviável pois, durante a recarga, ocorre a formação de dendritos

na redução de Li^+ a Li^0 , que resulta em problemas de segurança e diminui a ciclabilidade.⁴³

Os líquidos iônicos apresentam diversas características que os tornam fortes candidatos ao uso como eletrólito em baterias de íon-lítio:

- Não são inflamáveis; o que torna a bateria muito mais segura em relação a explosões e queima;
- Apresentam baixa volatilidade; mesmo a altas temperaturas além de serem termicamente e quimicamente estáveis. Isso torna possível aumentar o limite da temperatura de uso com segurança;
- Tem estabilidade eletroquímica relativamente alta em potenciais elevados;
- São ambientalmente mais corretos;
- Apresentam condutividade elevada.

Não obstante ao grande interesse despertado pelos líquidos iônicos, eles exibem algumas propriedades pouco benéficas em relação aos fenômenos de transporte, principalmente considerando-os como eletrólitos para baterias de íon-lítio:

- Formação de pares iônicos intensos;
- Formação contato eletrodo/IL pobre (ou seja, baixa molhabilidade);
- Alta reatividade frente ao lítio metálico.

1.1.3. Métodos de preparação de Líquidos Iônicos

O primeiro passo para a preparação de um líquido iônico é a quaternização da amina ou da fosfina desejada, gerando um composto quaternário provido de carga, ou seja, o cátion. Em alguns casos o grupo amônio ou fosfônio pode ser encontrado comercialmente. Em linhas gerais a reação de quaternização envolve a amina ou a fosfina desejada, e um alcano monoalogenado para a formação de um haleto de amônio ou fosfônio. Os haleto de piridínio e imidazólio são preparados seguindo praticamente os mesmos procedimentos. Em alguns casos estes haleto já podem ser considerados como líquidos iônicos (figura 4).

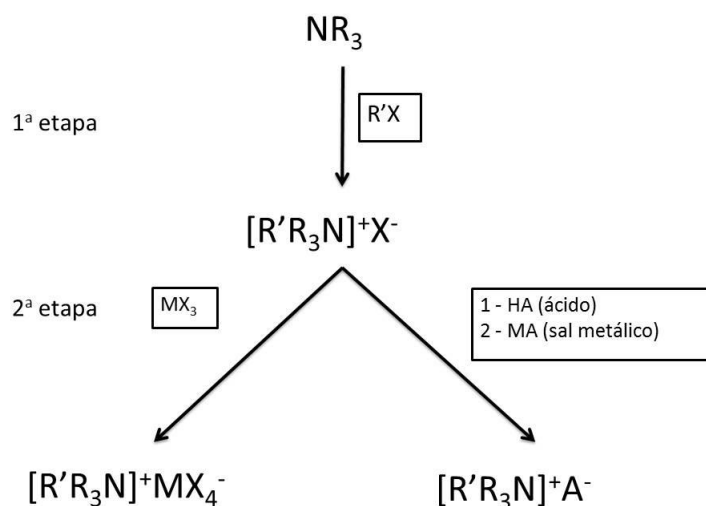


Figura 4: Representação esquemática da rota sintética para um líquido iônico.

O segundo passo é a conversão dos sais de haleto purificados em líquidos iônicos com o ânion desejado (figura 4). Essa etapa ocorre pela metátese, ou troca iônica, do haleto com sais de prata ou metais alcalinos do ânion desejado, outra maneira

também efetiva é a reação ácido-base utilizando o ácido que forneça o ânion adequado. A troca iônica geralmente ocorre em metanol ou água, ou até uma mistura de ambos. Após isso os líquidos iônicos são secos a vácuo.

Após a síntese todas as análises estruturais podem ser realizadas, porém alguns aspectos são importantes ressaltar como a determinação de água residual. Não existe na literatura um padrão estabelecido como aceitável para o valor de água residual nos líquidos iônicos, alguns autores sequer discutem a determinação de água.

Idealmente os líquidos iônicos deveriam ser secos até contarem com valores negligenciáveis de água. Em vários casos observa-se que os autores relatam quantidades de água que variam de 100 ppm até 10000 ppm de água. A determinação do conteúdo de água é um importante aspecto na síntese e caracterização dos líquidos iônicos, pois a presença de uma quantidade significativa de água resulta em uma solução iônica que por definição difere dos líquidos iônicos. A presença de água residual também influencia muito nas propriedades físico-químicas do líquido iônico.

Conteúdos de haletos residuais também devem ser monitorados, pois podem causar distorções nas propriedades físicas do líquido iônico. Seddon e colaboradores⁴⁴ mostraram que para uma série de sais de imidazólio com BF_4^- e NO_3^- como ânions, existe um grande aumento da viscosidade do líquido iônico quando a concentração de cloreto aumenta na amostra.

1.1.4. Líquidos iônicos próticos

Os líquidos iônicos podem ser divididos em duas principais categorias: os líquidos iônicos apróticos (AIL's) e os líquidos iônicos próticos (PIL's). PIL's são produzidos partir da transferência de um próton de um ácido de Brønsted para uma base de Brønsted.

O primeiro líquido iônico relatado na literatura foi o nitrato de etanolamônio (EOAN) em 1888,⁴⁵ sendo relatado que seu ponto de fusão era de 52-55°C. O PIL's mais conhecido atualmente é o nitrato de etilamônio (EAN) que foi descrito por Evans e colaboradores⁴⁶ como um composto que contém várias similaridades com a água, incluindo a alta polaridade e a habilidade de formar redes a partir de ligações de hidrogênio que promovem a auto-organização dos domínios polares do composto. A principal característica do EAN e dos PIL's em geral é a capacidade de formar ligações de hidrogênio incluindo a aceite e doação de prótons.

PILs são uma interessante classe dos líquidos iônicos, com algumas características diferentes em relação ao AIL's. A maioria não possui pressão de vapor negligenciável, o que pode de certa forma ser benéfico para algumas aplicações. A natureza prótica, ou seja o ambiente em que se encontra o próton ácido, é uma característica fundamental para aplicações em síntese orgânica, cromatografia, eletrólitos condutores de prótons em membranas poliméricas de células combustíveis, meios de auto-organização, catálise e como eletrólitos para reações eletroquímicas.⁴⁷⁻⁴⁹

Assim como os AIL's, os PIL's também podem ser projetados afim de modular as propriedades físico-químicas para aplicações específicas. Com o aumento do domínio da relação estrutura-propriedade relatados nos últimos estudos direcionados à PILs derivados de imidazol, aminas heterocíclicas, aminas quaternárias, tetraaquilfosfônio,

com uma grande variedade de ânions, as correlações de estrutura e propriedade estão bem mais definidas.

Neste campo pode-se destacar os estudos de Hirao e colaboradores⁵⁰, que mostram uma série de sais de amônio obtidos pela neutralização com ácido tetrafluorbórico, dentro dos 21 sais sintetizados no estudo, ressaltam que dentro dos sais derivados da neutralização de aminas pelo ácido tetrafluorobórico a 2-metil-1-pirrolina, 1-etil-2-fenilazol, 1,2-dimetilindol, 1-etilcarbazol, 1-metilpirazol e 1-metilpirrolidina exibem as menores temperaturas de transição vítrea, menores pontos de fusão e alta condutividade iônica que as outras aminas neutralizadas, mostrando que a estrutura do cátion tem fundamental importância nas propriedades dos líquidos iônicos práticos.

1.2. Polianilina

A polianilina (PANI) é o produto polimérico da oxidação da anilina em condições ácidas, mais especificamente a PANI é um típico polímero baseado em grupos fenílicos que possui flexibilidade devido ao grupo amino (-NH-).

Os primeiros relatos envolvendo a anilina e conseqüentemente a PANI datam de 1840. Acredita-se que o surgimento do monômero anilina ocorreu pela primeira vez a partir da destilação pirolítica de índigo e foi chamado de “Krystallin”.

Logo em seguida Fritzsche também obteve um óleo incolor de índigo, chamou-lhe de anilina. Fritzsche também observou que o produto sofria oxidação mudando de cor. Alguns acreditam que este foi o primeiro relato da polianilina, embora o primeiro relato científico definitivo da polianilina não ocorreu até 1862.

Contudo, somente na década de 80, a PANI despertou grande interesse na comunidade científica como materiais condutores. A partir deste momento a PANI começou a ser estudada como principal polímero condutor devido basicamente a três fatores:

- Facilidade de síntese e dopagem;
- Estabilidade química em condições ambiente;
- Facilidade na processabilidade e alta possibilidade de aplicações tecnológicas.

As polianilinas representam uma classe de polímeros cuja composição química na forma básica é dada pela fórmula geral representada na Figura 5:

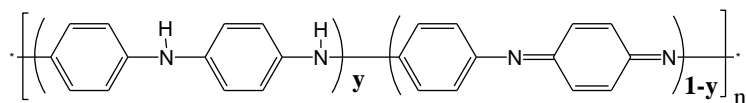


Figura 5: Estrutura da classe das poli(anilinas) em sua forma básica

A PANI é composta por y e $(1-y)$ unidades reduzidas (benzenóides) e oxidadas (quinóides), respectivamente, onde y pode variar de 0 até 1. Duas formas extremas e uma intermediária são tipicamente diferenciadas na literatura, sendo elas leucoesmeraldina ($y=1$) (BL), a pernigranilina ($y=0$) (BP) e a esmeraldina ($y=0,5$) (BE) ⁵¹

Devido à presença de sítios básicos (nitrogênios na forma de imino e amino) a PANI pode ser protonada por ácidos fortes, resultando nos respectivos sais com fórmula geral esquematizada na Figura 6. Essas formas tem a mesma denominação que as formas básicas substituindo a base por sal.

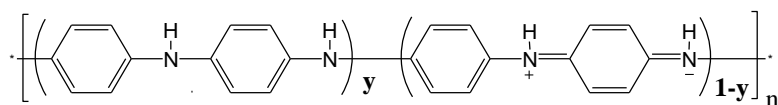


Figura 6: Estrutura da classe das poli(anilinas) em sua forma ácida.

O sal de esmeraldina (onde $y=0,5$) é a única forma condutora da PANI, podendo ser obtido tanto pela oxidação da base leucoesmeraldina (BL) em meio ácido (dopagem por reação redox), ou pelo simples tratamento da base esmeraldina (BE) com ácidos protônicos (dopagem por reação ácido base).

1.2.1. Síntese da PANI

A PANI pode ser sintetizada na forma de pó, utilizando-se de um oxidante químico apropriado (síntese química), ou na forma de filmes finos pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais (síntese eletroquímica).

A polimerização eletroquímica da PANI ocorre pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte como platina ou ouro, vidro condutor e outros materiais menos comuns como carbono vítreo também podem ser utilizados.

Os métodos de polimerização mais comuns são galvanostáticos, potencioestático e potenciodinâmicos. No método potencioestático, fixa-se o potencial geralmente entre 0,7V e 1,2V vs ECS. Em métodos potenciodinâmicos, o potencial varia em ciclos entre -0,2V e 1,2V vs ECS, com uma velocidade de varredura de potencial de 10 a 100mVs⁻¹.

A aplicação de potenciais superiores a 0,80V vs ESC, durante a síntese eletroquímica da PANI em meio aquoso leva a degradação hidrolítica da PANI,⁵² dessa forma em meio aquoso a síntese eletroquímica da PANI ocorre geralmente na região de potencial entre -0,20V e 0.70V vs ESC tanto nos métodos galvanostáticos, potencioestáticos ou potenciodinâmicos.

A síntese química da PANI pode ser conduzida utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes como o peroxidissulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈) de uso mais comum, mas outros agentes como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) também podem ser utilizados.

A reação de polimerização ocorre em meio aquoso ácido utilizando-se de ácidos inorgânicos ou poliácidos sendo os principais o ácido clorídrico (HCl) e o ácido sulfúrico

(H_2SO_4). A solução deve ter pH entre 0,0 – 2,0. A concentração molar do monômero varia entre 0,01 e 2,0 mol/L e a razão molar entre agente oxidante por monômero normalmente encontra-se em 0,25:1.

A síntese química da PANI tem a grande vantagem de produzir um polímero de alto peso molecular e de elevada pureza que pode ser obtido diretamente no estado dopado e em grandes quantidades. O sal esmeraldina (SE) é o material normalmente isolado na grande maioria dos processos sintéticos. As demais espécies da PANI podem ser obtidas por reações químicas conforme esquematizado na Figura 7:

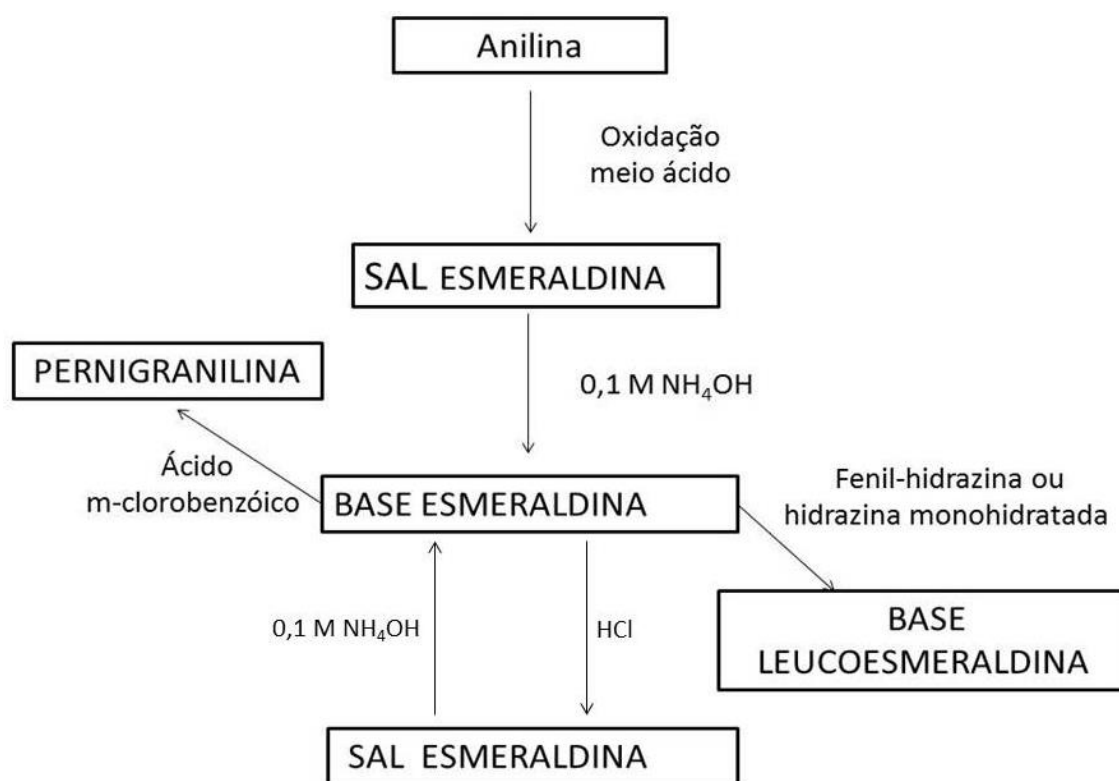


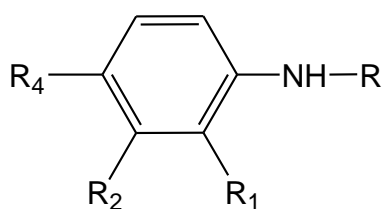
Figura 7: Reações utilizadas para a obtenção das diferentes formas da PANI.

1.2.2. Polianilinas substituídas

A PANI é geralmente categorizada como um material de difícil manipulação, sendo um polímero de baixa solubilidade e de difícil fusão em condições normais. O material apresenta um baixo grau de ordenação e com a morfologia determinado pelos processos de síntese.

A incorporação de grupos funcionais polares ou longas e flexíveis cadeias alquílicas são estratégias que visam melhorar propriedades como a solubilidade e processabilidade do material.

A substituição na anilina pode ocorrer a partir de grupos adicionados em diferentes posições como *orto* ou *meta* e também ligados ao nitrogênio, existe na literatura um grande número de substituintes já estudados, a Figura 8 mostra as possíveis posições de substituição, assim como alguns dos substituintes mais comuns.



R = H, Aquil, Aril, Benzil, SO₃H, etc

R₁=R₂ = H, Aquil, Aril, MeO, NH₂, etc

R₄= H ou Fenil

Figura 8: Anilina e suas possíveis posições para substituição e possíveis grupos substituintes.⁵³

As posições *orto*, *meta* e a substituição no nitrogênio são mais comuns pois não alteram o mecanismo cabeça-cauda que ocorre preferencialmente na polimerização; somente o grupo fenil quando substituído em *para* possibilita a polimerização.

A Tabela 2 apresenta uma relação de posição e grupo substituinte demonstrando se existe a polimerização:

Tabela 2: Substituintes em relação a posição e formação de filme polimérico. (Adaptado de Dao e colaboradores)⁵³

Substituinte	Filme polimérico	Substituinte	Filme polimérico	Substituinte	Filme polimérico
o-metil	+	m-metil	+	N-etil	+
o-etil	+	m-etil	+	N-benzil	+
o-metoxi	+	m-metoxi	-	N-CH ₂ CN	+
o-fenil	-	m-F	-	N-fenil	+
o-amino	+	m-Cl	-	N-naftil	+
o-F	-	m-NO ₂	-		
o-Cl	-	p-fenil	+		
o-NO ₂	-	N-metil	+		

Entende-se (+) como formação de filme polimérico e (-) não formação de filme polimérico

Analisando os dados da tabela 2, existem alguns fatores determinantes em relação a polimerização de anilinas substituídas: primeiramente a posição, observa-se que a posição orto é mais favorável a polimerização quando substituída em relação a posição meta. Grupos com eletronegatividade elevada dificultam a polimerização assim como grupos volumosos.⁵³

A seguir será mostrada a síntese de alguns estudos que demonstram o efeito dos grupos substituintes nas propriedades da PANI.

Juntamente com estes estudos podemos destacar as conclusões obtidas por Genies e colaboradores⁵⁴ nos estudos envolvendo a polimerização da orto-n-

hexilanilina. Neste estudo os autores mostram que o polímero formado a partir da orto-n-hexilanilina possui condutividade menor que um polímero formado pela anilina nas mesmas condições. São levantados dois pontos cruciais em relação a este sistema. Inicialmente a presença de um grupo lateral volumoso, ocasiona o aparecimento de efeitos estéricos, diminuindo o tamanho da cadeia polimérica formada gerando um polímero de menor peso molecular. Por consequência a condutividade também sofre um grande impacto uma vez que a condutividade está diretamente ligada ao tamanho da cadeia polimérica.

Um artifício muito comum tratando-se da polimerização de anilina substituídas é a copolimerização. Utiliza-se esta estratégia em casos que uma anilina substituída que normalmente não sofre polimerização assim, a anilina substituída é polimerizada simultaneamente com anilina - ou em casos onde deseja-se uma sinergia entre as propriedades.

Manohar e colaboradores⁵⁵ descreveram que a polimerização da N-metil anilina resultou em um polímero de coloração verde escura com condutividade de 10^{-4} Scm^{-1} e na forma não dopada tem condutividade de 10^{-8} Scm^{-1} . Os mesmos autores posteriormente relataram a copolimerização equimolar entre a N-metil anilina e anilina produzindo um polímero de melhor condutividade 10^{-2} Scm^{-1} .

Outro fato interessante em relação à copolimerização ressaltado por Trivedi⁵⁶ é que a transferência de elétrons nos copolímeros de anilina sempre são mais eficientes comparando-se com a transferência de elétrons nos polímeros puros. Isso ocorre devido à diferença entre a densidade de carga de uma unidade substituída e uma unidade pura

na mesma cadeia polimérica. O aumento da transferência de carga é então proveniente dos substituintes do polímero.

1.2.3. Caracterização “in situ” da PANI

Neste item serão apresentadas as caracterizações da PANI tanto espectroeletroquímica, como eletrogravimétrica, utilizando-se de técnicas “in situ”, ou seja, no mesmo ambiente de formação da PANI.

Os estudos foram realizados utilizando técnicas espectroscópicas como o UV-VIS e gravimétricas como a microbalança a cristal de quartzo (EQCM-D), que por sua vez foram acopladas à técnicas eletroquímicas como a voltametria cíclica, dessa forma as técnicas “in situ” ajudam no estudo das reações e espécies envolvidas na superfície do eletrodo. Essas técnicas serão descritas e relacionadas com o comportamento da PANI com intuito de facilitar a compreensão dos resultados obtidos com o monômero proposto na presente tese.

1.2.3.1. Voltametria cíclica

O experimento de voltametria consiste em uma varredura de potencial controlado; existem vários tipos de voltametria que diferem entre si pelo estilo de varredura utilizada. A voltametria cíclica especificamente consiste numa varredura cíclica de potencial, ou seja, o potencial sai de um ponto e vai ao outro ponto retornando ao ponto de origem, fechando então o ciclo.

A reação eletroquímica de interesse ocorre no eletrodo de trabalho devido à aplicação de um potencial apropriado que resulta em uma corrente elétrica pela transferência de elétrons do, ou para, o eletrodo, esse corrente é então chamada corrente faradáica. Um eletrodo auxiliar, o contra eletrodo, é controlado para contrabalancear o processo ocorrido no eletrodo de trabalho, com uma corrente elétrica em sentido oposto a do eletrodo de trabalho. A medida da corrente em função da variação controlada do potencial resulta no voltamograma.

Os perfis de voltametria da PANI registrados em meio aquosos ácidos geralmente apresentam dois processos redox. A primeira onda é atribuída à interconversão da leucoesmeraldina no sal esmeraldina e a segunda onda atribui-se ao processo de interconversão do sal esmeraldina na base pernigranilina⁵¹ (Figura 9). A partir do potencial de pico da segunda onda de oxidação a PANI torna-se instável e sofre degradação hidrolítica.⁵²

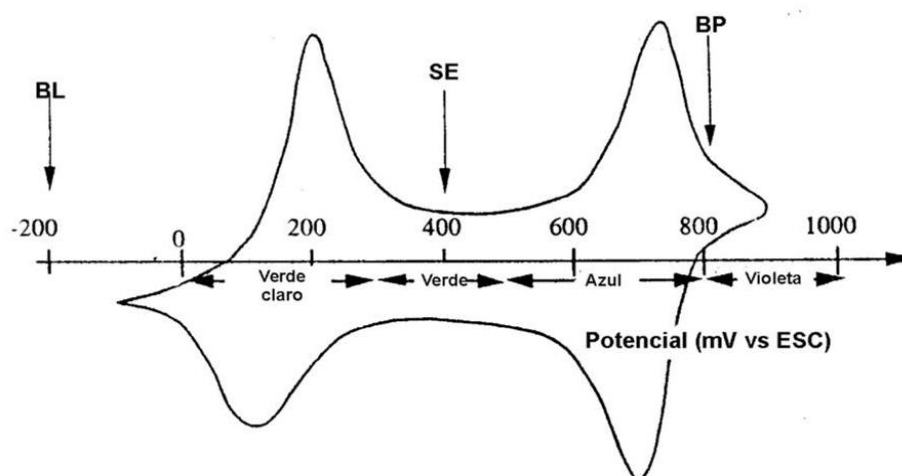


Figura 9: Perfil voltamétrico da PANI demonstrando seus estados de oxidação.⁵¹

Na Figura 10 são mostrados os voltamogramas da PANI registrados em meio orgânico, sendo um na presença e outro na ausência de hidrogenofosfato de difenila (DPHP), reagente utilizado para protonar a PANI em meio orgânico. O mesmo perfil voltamétrico obtido em meio aquoso ácido é obtido em meio orgânico com a adição de DPHP porém, sem a presença de DPHP, ou seja, sem a presença de um agente protonante no eletrólito, obtém-se um voltamograma sem definição clara de picos, dificultando a identificação dos processos redox.

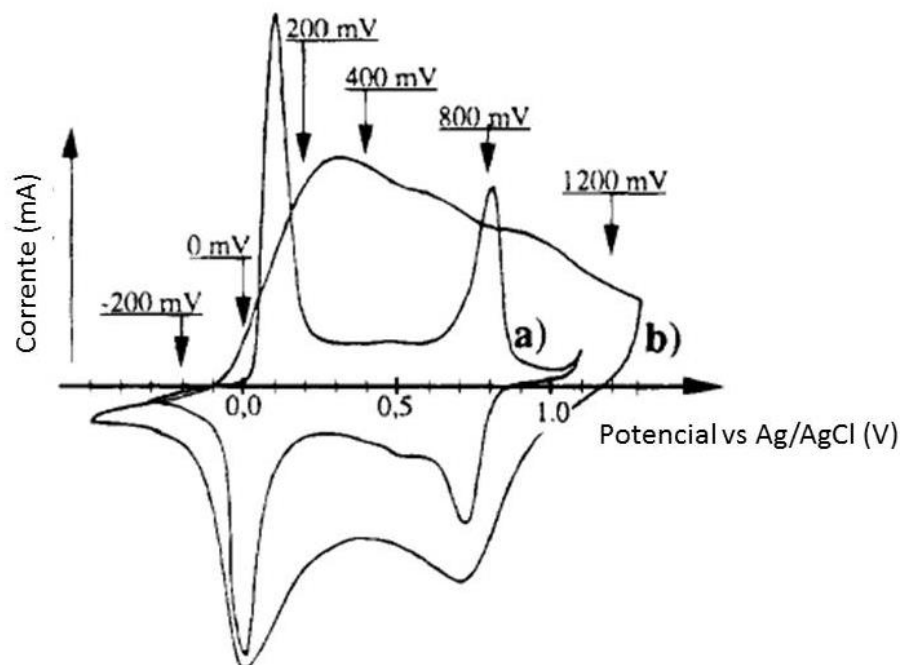


Figura 10: Voltamogramas cíclicos da PANI obtidos em (a) TBABF₄/hidrogenofosfato de difenila/acetonitrila e (b) TBABF₄/acetonitrila (velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹)⁵⁷

A vantagem entretanto, de se trabalhar em meio orgânico é que, neste caso, pode-se efetuar estudos em potenciais mais positivos do que o potencial da segunda onda anódica sem a degradação hidrolítica do polímero, e evitar a excessiva desprotonação das estruturas quinoides, as quais são estruturas oxidadas não condutoras.⁵⁷

1.2.3.2 Espectroscopia no ultravioleta e visível

Quando uma radiação contínua atravessa um material transparente uma parte da radiação pode ser absorvida. Se isso ocorrer a radiação residual produzirá um espectro com intervalos transparentes, denominado espectro de absorção. Como resultado da absorção de energia, átomos ou moléculas passam de um estado de energia mais baixo (inicial ou estado fundamental) para um estado de maior energia (estado excitado). A Figura 11 descreve o processo de excitação que é quantizado. A radiação eletromagnética absorvida tem energia exatamente igual à diferença de energia entre os estados excitado e fundamental.

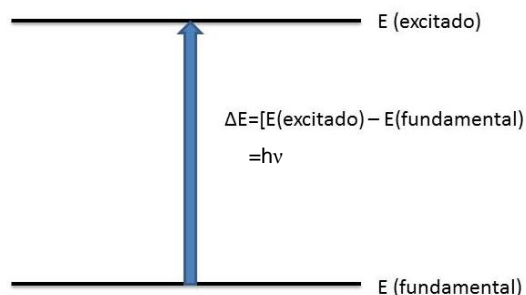


Figura 11: Processo de excitação quantizado.

No caso da espectroscopia ultravioleta e visível (UV-VIS), as transições que resultam em absorção de radiação eletromagnética nessa região do espectro ocorrem entre níveis de energia. Quando uma molécula absorve uma quantidade determinada de energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um orbital desocupado de maior energia potencial. Em geral a transição mais provável é do orbital ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital desocupado de menor energia (LUMO). As

diferenças de energia entre os níveis eletrônicos na maioria das moléculas variam de 125 a 600 KJmol^{-1} . Justamente essa energia que define a posição da banda no espectro eletrônico.

Nem todas as transições que, à primeira vista, parecem possíveis são observadas. Certas restrições, chamadas de regras de seleção, devem ser consideradas. Uma importante regra de seleção diz que transições que envolvam uma alteração do número quântico de *spin* de um elétron durante a transição não tem permissão para ocorrer e, por isso, são denominadas transições proibidas. Outras regras de seleção envolvem o número de elétrons que podem ser excitados de cada vez, propriedades de simetria da molécula e dos estados eletrônicos. Transições formalmente proibidas pelas regras de seleção muitas vezes não são observadas ou apresentam intensidades menores em relação às intensidades das transições permitidas. Dessa forma, a intensidade das bandas no espectro eletrônico depende das regras de seleção.

Para um átomo que absorve no ultravioleta, o espectro de absorção, às vezes, é composto de linhas muito agudas, como se espera de um processo quantizado entre dois níveis de energia discretos. Para moléculas, entretanto, a absorção no ultravioleta ocorre, em geral, em uma ampla faixa de comprimentos de onda pois as moléculas normalmente têm muitos modos excitados de vibração e rotação com níveis de energia pouco espaçados devido à menor diferença de energia quando comparado aos níveis eletrônicos. Assim os níveis vibracionais e rotacionais encontram-se sobrepostos nos espectros eletrônicos resultando na formação de bandas e não de picos no espectros de UV-VIS.

A atividade eletroquímica da PANI em eletrólitos aquosos ácidos e não aquosos, combinada com a existência de grupos cromóforos em seus diferentes estados de oxidação, faz deste polímero um excelente candidato para estudos espectroeletroquímicos utilizando a espectroscopia UV-VIS. Tais estudos foram iniciados por Genies e colaboradores⁵⁸ que abordaram a polimerização da anilina e o comportamento espectroeletroquímico da mesma (Figura 12).

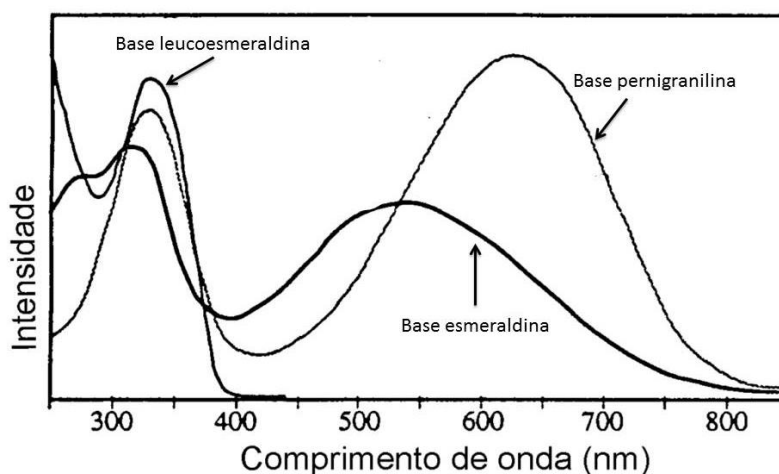


Figura 12: : Espectro de absorção dos diferentes estados de oxidação da PANI.⁵⁸

O espectro registrado abaixo do potencial de pico da primeira onda anódica é característico da base leucoesmeraldina apresentando uma única banda em comprimento de onda menor que 350 nm (transição π - π^* das unidades aromáticas).

O aumento do potencial para valores superiores ao pico de oxidação da primeira onda (0,20 V vs ESC) resulta em mudanças significantes no espectro de UV-VIS. Três bandas de absorção situadas em 360 nm, 430 nm e próximo a 800 nm podem ser

observadas. Essas são características da forma base esmeraldina, a forma condutora da PANI

Por fim, aumentando o potencial para valores maiores que o da primeira onda redox, ocorre uma diminuição gradual do pico em 430 nm e um aumento simultâneo de intensidade e deslocamento para o azul do pico de baixa energia. O espectro perde as características da base esmeraldina resultando num espectro similar a base pernigranilina.

1.2.3.3. Microbalança eletroquímica à cristal de quartzo com medida de dissipação

A microbalança eletroquímica à cristal de quartzo com medida de dissipação (EQCM-D) é uma ferramenta poderosa capaz de detectar pequenas variações de massa na superfície do eletrodo durante reações eletroquímicas.⁵⁹⁻⁶¹ Pela sua simplicidade e rapidez, a EQCM-D tornou-se uma técnica bastante atraente para acompanhar processos eletroquímicos de polímeros condutores.^{62,63}

A EQCM-D consiste de um cristal de quartzo com uma fina camada de metal em ambas as faces, sendo que uma dessas funciona como eletrodo de trabalho quando aplicado em um sistema eletroquímico. A partir de uma perturbação elétrica com características adequadas (amplitude e frequência), o cristal passa a oscilar mecanicamente em seu modo de cisalhamento ou seja, com um deslocamento paralelo ao plano da superfície e perpendicular ao campo elétrico aplicado.

A variação da frequência é relacionada com a mudança de massa a partir da equação desenvolvida por Sauerbrey, quando o filme tem característica rígida.

$$\Delta f = - \left(\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_c\rho_c}} \right) \Delta m. \quad \text{Equação: 1}$$

Onde: A = área piezoelétrica ativa
f₀ = frequência fundamental do quartzo
Δf = variação da frequência
Δm = variação de massa
μ_c = módulo de cisalhamento
ρ_c = densidade do quartzo

Em muitas situações o filme depositado não é rígido, assim a relação de Sauerbrey torna-se inválida. O filme então viscoelástico não acompanha a oscilação do cristal, dessa forma a relação de Sauerbrey subestima a real massa na superfície do sensor. O amortecimento ou energia de dissipação (D) revela a rigidez do filme. Define-se que valores dissipação inferiores a 5% da massa total depositada na superfície do cristal equivalem a um filme rígido.⁶⁴

$$D = \frac{E_{Dissipado}}{2\pi E_{armazenado}} \quad \text{Equação: 2}^{64}$$

Onde: E_{Dissipado} = Energia perdida (dissipada) durante um ciclo do oscilação.
E_{armazenado} = Energia total armazenada no oscilador.

A medida de dissipação fornece valiosas informações sobre a acomodação ou propriedades mecânicas da camada depositada sobre o cristal de quartzo. Um material muito rígido favorece o aumento do tempo de decaimento da vibração do material, conseqüentemente, observa-se uma baixa dissipação. Analogamente um material viscoelástico possui um rápido acomodamento do material na superfície do sensor, o que resulta em um baixo tempo de decaimento elevando os valores de dissipação.^{65,66}

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

Com base em experimentos de EQCM, Orata e Buttry⁶⁷ sugeriram que o processo de oxidação da PANI em meio aquoso é acompanhado pela expulsão de prótons, mesmo em baixos valores de pH. Além disso, também se observa a incorporação de ânions durante a oxidação do polímero para manter a eletroneutralidade do filme. A quantidade de solvente incorporada ao filme depende da natureza do ânion ou seja, numa solução aquosa de ácido clorídrico, esse valor é maior do que aquele observado numa solução de ácido sulfúrico, devido à maior hidratação do íon cloreto comparado com a hidratação do íon sulfato.⁶⁷

Diferentemente do que ocorre em meio aquoso, em meio orgânico a expulsão de prótons das espécies completamente oxidadas da PANI durante o segundo processo redox da PANI é evitada⁶⁸ e a participação do cátion para manter a eletroneutralidade é observada tornando-se mínima ou inexistente em soluções eletrolíticas com cátions volumosos como tetrabutilamônio⁶³.

1.3. Líquidos iônicos polimerizáveis

Os líquidos iônicos polimerizáveis (poli(IL)) podem ser obtidos pela polimerização de cátions ou ânions que formam um líquido iônico; estes apresentam grupos polimerizáveis covalentemente ligados às suas estruturas.

A polimerização resulta em um polieletrólito macromolecular com cargas, aniônicas ou catiônicas, ancoradas e presentes em todas as suas unidades monoméricas. As maiores vantagens da formação de poli(IL) são o aumento da estabilidade, a processabilidade facilitada, a flexibilidade e a durabilidade.⁶⁹

Uma variedade de líquidos iônicos polimerizáveis geram sistemas como poli(IL)s do tipo policátion, poliânion, copolímero, e poli(zwitterion) que têm sido relatados recentemente. No entanto, a condutividade iônica do poli(IL)s, é em geral consideravelmente baixa devida tanto a elevação da temperatura de transição vítrea (T_g), quanto ao número reduzido de íons móveis após a ligação covalente ao componente polimerizável, dessa forma diminuindo o número de transportadores de cargas⁷⁰.

1.4. Líquidos iônicos eletropolimerizáveis

Esta classe específica de líquidos iônicos possui a mesma característica dos poli(IL). Neste caso o grupo polimerizável é definido como um monômero que polimeriza a partir de reações eletroquímicas.

Esta classe específica de líquidos iônicos possui algumas características formidáveis em relação aos poli(IL) convencionais como a facilidade de imobilização dos

íons em matrizes poliméricas formando filmes com maior aplicação a partir da eletropolimerização, sendo mais simples a deposição em substratos variados e com um controle de espessura mais apurado.

Existe também a possibilidade de sinergismo entre a condutividade elétrica, presente nos polímeros condutores, e a condutividade iônica, presente nos IL. Sendo este efeito de fácil controle a partir da copolimerização.

Pode-se destacar os estudos de Zhang e colaboradores⁷¹ que demonstraram a eletropolimerização de monômeros de pirrol substituídos por grupos imidazolio. Neste trabalho foi demonstrado uma metodologia simples de imobilização dos cátions imidazolio a partir da eletropolimerização sendo que as características morfológicas e eletroquímicas do polipirrol foram pouco alteradas, entretanto a partir de estudos de troca iônica e molhabilidade demonstrou-se que o material apresenta uma melhor interação entre outros líquidos iônicos.

Na mesma linha estão os estudos conduzidos Bélanger e colaboradores,⁷² onde foi inserido um grupo iônico derivado de imidazol na estrutura do tiofeno. Neste estudo também observa-se que a adição do grupo lateral não altera as propriedades espectroscópicas do material. Os autores também relatam que uma aplicação em potencial para estes materiais consiste em supercapacitores, uma vez que existe uma alta densidade de cargas imobilizadas no filme formado.

Na presente tese utilizou-se anilina como grupo eletropolimerizável e o metilimidazolio como grupo iônico. A partir da eletropolimerização deste líquido iônico espera-se a obtenção de um material que promova o sinergismo entre as propriedades clássicas da PANI e as propriedades inovadoras dos líquidos iônicos.

Acredita-se que a adição do metil-imidazólio como um substituinte na anilina gera um material que apresenta uma interação mais favorável na interface polímero/solução esperando um aumento da eletroatividade da PANI em líquidos iônicos.

2. Objetivos

A presente tese tem como objetivo sintetizar, caracterizar e realizar o estudo eletroquímico de um líquido iônico eletropolimerizável. O objetivo principal, além da síntese deste novo composto, é mostrar a diminuição da resistência da interface entre polímeros condutores e líquidos iônicos.

A tese apresenta os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar o monômero eletropolimerizável derivado de anilina;
- Eletropolimerizar e polimerizar o monômero obtido;
- Caracterizar os processos eletroquímicos;
- Caracterizar os processos espectroeletroquímicos;
- Estudar a natureza do processo de compensação de carga dos filmes eletropolimerizados em líquidos iônicos;

3. Parte Experimental

3.1 Solventes e Reagentes

Os seguintes reagentes e solventes foram utilizados sem purificação prévia e são descritos na tabela a seguir.

Tabela 3: Reagentes com suas respectivas procedências e teor de pureza.

Reagente	Massa Molecular gmol ⁻¹	Marca	Teor (%)
1,2-dimetilimidazol	96,13	Aldrich	99
1,4-dioxano	88,11	Aldrich	99
1-bromobutano	139,99	Aldrich	99
Acetato de etila (EtOAc)	88,10	Synth	PA
Ácido Clorídrico (HCl)	37,50	Synth	37
Ácido tetrafluorobórico (HBF ₄)	87,81	Aldrich	48
Ácido trifluoroacético (TFA)	114,02	Aldrich	98
Bicarbonato de sódio (NaHCO ₃)	84,01	Synth	PA
bis(trifluorometanosufonil)imidato de Lítio (LiTf ₂ N)	287,09	Aldrich	99
Carbonato de Sódio (Na ₂ CO ₃)	105,99	Synth	PA
Carbonato Propileno	102,09	Aldrich	PA
Cloreto de Amônio (NH ₄ Cl)	53,49	Mallindckrodt	99
Cloreto de Cálcio (CaCl ₂)	110,98	Synth	PA
Cloreto de Mesila (MsCl)	129,95	Aldrich	97
Diclorometano (DCM)	84,93	Synth	PA
Dimetilsulfóxido (DMSO)	78,13	Synth	PA
Di-terc-butil-dicarbonato (BOC)	218,25	Aldrich	97
Eter Etilico	74,12	Synth	PA
Hexano	86,11	Synth	PA
<i>p</i> -formaldeído	30,00	Synth	PA
Persulfato de amônio (NH ₄ S ₂ O ₈)	228,18	Aldrich	PA
Sulfato de magnésio (MgSO ₄)	120,41	Synth	PA
Trietilamina (ETN)	101,10	Alfa Alesar	99
Zinco Metálico	65,38	Synth	99

Os seguintes reagentes foram purificados previamente, cujos os métodos são descritos a seguir:

- **Acetonitrila (ACN)**

Acetonitrila anidra (aldrich) foi refluxada com pentóxido de fósforo e destilada a pressão ambiente.

- **Anilina**

Anilina (Aldrich) foi destilada a pressão reduzida antes da utilização, sendo estocado sob abrigo de luz e à temperatura de 0°C.

- **1-metilpirrolidina**

1-metilpirrolidina (Aldrich) foi destilada a pressão atmosférica antes da utilização, sendo estocada à temperatura ambiente em atmosfera de argônio.

- **o-Nitrotolueno**

o-nitrotolueno (BDH) foi destilado a pressão reduzida antes da utilização.

- **Fenóxido de Sódio**

Fenóxido de sódio foi obtido a partir da reação entre o fenol e sódio metálico, em éter etílico, resultando em um pó branco que foi lavado com THF e dessa forma, seco em dessecador sob pressão reduzida com pentóxido de fósforo por 24 horas antes de ser utilizado.

- **Tetrahidrofurano (THF)**

O THF foi tratado com hidreto de cálcio sob refluxo por um dia, depois o mesmo foi destilado e tratado com sódio metálico sob refluxo. A benzofenona foi usada como indicador da ausência de água, o mesmo foi destilado imediatamente antes do uso.

- ***N*-metil-imidazol**

Destilado a pressão reduzida antes da utilização, sendo estocado ao abrigo de luz e à temperatura de 0°C.

3.2. Materiais e Instrumentação

3.2.1. Eletrodos

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

O eletrodo ITO consiste em um substrato de vidro recoberto por uma camada condutora de óxido de estanho dopado com índio, com resistência de 20 ohm.cm⁻² (Delta Technologies Limited).

O contra eletrodo de Pt foi previamente limpo com a aplicação de chama. O eletrodo de referência Ag/AgCl saturado foi montado a partir da deposição amperométrica de AgCl na superfície de um fio de prata, este fio de Ag/AgCl foi montado no interior de uma pipeta de pasteur com solução saturada de KCl. O eletrodo foi testado sempre antes do uso comparando seu potencial com um eletrodo comercial apresentando variação máxima de 0,001 V.

Os demais eletrodos Pt e Ag foram limpos por chama no caso da platina ou lixados no caso da Ag.

3.2.2. Medidas eletroquímicas

Os processos de eletropolimerização e os estudos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT (Ecochimie) ou potenciostato EG&G Modelo 362. A célula eletroquímica constou de um sistema convencional de três eletrodos sendo trabalho (Pt ou ITO), referência (Pt, Ag ou Ag/AgCl saturado) e contra-eletrodo (Pt).

3.2.3. Espectroscopia ultravioleta-visível e espectroeletroquímica

Os espectros UV-Vis da solução do monômero e do polímero foram registrados em um espectrofotômetro HEWLETT PACKARD 8453, com célula de quartzo com 0,5 cm de caminho óptico.

Os experimentos de UV-VIS *“in situ”* também foram realizados em um espectrofotômetro HEWLETT PACKARD 8453 acoplado a um potenciostato EG&G Modelo 362. Uma cubeta de vidro, com 1,0 cm de caminho óptico, foi utilizada como célula eletroquímica.

Os estudos espectroeletroquímicos com comprimentos de onda fixos (470, 525, 590, 623, 660 nm) foram realizados em um fotocolorímetro Digital Fiber Optic Color Wheel (Word Precision Instruments).

3.2.4. Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho relacionados a síntese do monômero [AEMI][Tf₂N] foram obtidos num espectrômetro IV Bruker Vector 22; os espectros foram registrados no modo transmitância, com amostra em pastilha de KBr anidro ou em filme nujol.

Os espectros de absorção no infravermelho relacionado à PANI e aos copolímeros PANI_x/PAEMI_y foram obtidos em espectrofotômetro Bruker Alpha FTIR em modo ATR.

3.2.5. Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo com medida de dissipação

Os experimentos foram realizados em microbalança QCM-D (Q-Sense modelo E4). Utilizou-se um sensor de quartzo revestido com platina QSX-301 (Q-Sense). Antes das medidas, o eletrodo foi limpo em um banho composto por peróxido de hidrogênio, água e hidróxido de amônio, e em seguida introduzido por 10 minutos em câmara UV ozônio Pro Cleaner (Bio Force).

3.2.6. Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN ¹H e ¹³C foram registrados em espectrômetro Varian Innova 300, operando a 300 MHz para ¹H e ¹³C. Os solventes utilizados foram: clorofórmio, água e DMSO deuterado, da Cambridge Isotope Laboratories. Os sinais de

absorção dos solventes ou do tetrametilsilano foram usados como padrões de referência interna.

Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) tendo como referência interna o clorofórmio deuterado ou o tetrametilsilano (7.26 ou 0.0 ppm, respectivamente) para o RMN de ^1H e (77.0 para o clorofórmio deuterado) para RMN de ^{13}C . A multiplicidade das bandas de absorção dos hidrogênios nos espectros de RMN de ^1H foram indicadas segundo a convenção: s (singleto), d (dubleto), t (tripleto), e m (multiplete).

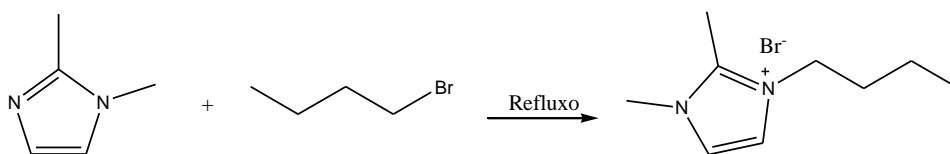
3.2.7. Microscopia eletrônica de varredura

As microscopias eletrônicas de varredura foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM – 7401 F – Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FEG-SEM).

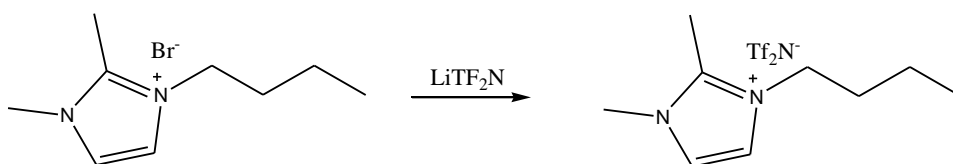
3.3 Preparação dos Líquidos Iônicos

3.3.1. Preparação do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio – [BMMI][Tf₂N]

Primeiramente realiza-se a quaternização de um composto nitrogenado a partir de uma mistura de quantidades equimolares de 1,2 dimetilimidazólio e de brometo de butila mantida sob agitação a 80-90 °C sob refluxo por 3 horas. Ao final da reação, houve a formação de um sólido branco ([BMMI]Br) que foi recristalizado com uma mistura de acetonitrila e THF gerando um sólido branco como produto final.



Na segunda etapa, que consiste em uma troca iônica, quantidades equimolares do brometo sintetizado anteriormente e LiTf_2N , ambos dissolvidos em água, foram misturados e mantidos sob agitação à temperatura ambiente por 1 hora, formando uma mistura bifásica, onde a fase orgânica - que neste caso corresponde ao líquido iônico $[\text{BMMI}][\text{Tf}_2\text{N}]$ - foi extraída em diclorometano que por sua vez foi eluída em coluna de alumina ativada. Por fim, após a secagem com sulfato de magnésio anidro, o diclorometano foi removido à vácuo gerando um óleo incolor como produto final que foi estocado em atmosfera de argônio (com H_2O e $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$)⁷³.



3.3.2. Preparação do tetrafluoroborato de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazólio – $[\text{BMMI}][\text{BF}_4]$

A primeira etapa para a preparação deste líquido iônico consiste na quaternização de um composto nitrogenado sendo exatamente o mesmo procedimento realizado na reação de quaternização descrita anteriormente.

A segunda etapa difere do procedimento anterior devido à natureza dos líquidos iônicos formados serem diferentes: o [BMMI][Tf₂N] hidrofóbico e o [BMMI][BF₄] hidrofílico.

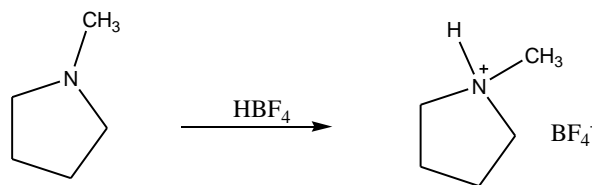
Assim quantidades equimolares do brometo do cátion e de HBF₄, ambos em solução aquosa foram misturados e mantidos sob agitação por 2 horas (não ocorreu a separação de fases). Em seguida, o líquido iônico foi extraído em diclorometano e os mesmos procedimentos de purificação para o [BMMI][Tf₂N] foram realizados.⁷³



3.3.3. Preparação do tetrafluoroborato de 1-metilpirrolidínio – [MPyr][BF₄]

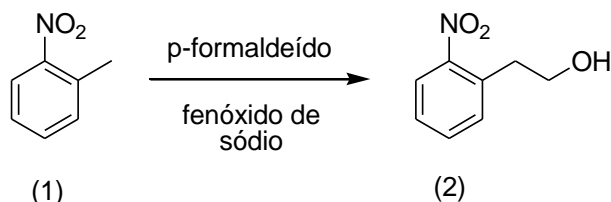
Quantidades equimolares de 1-metilpirrolidina e ácido tetrafluorobórico foram misturados, sendo que o ácido tetrafluorobórico foi lentamente gotejado na forma de solução aquosa 24% na 1-metilpirrolidona mantida a 0 °C, após a adição a reação ocorreu por 2 horas sob agitação magnética.

O excesso de solvente foi removido à vácuo e o líquido iônico formado foi mantido a 65 °C em estufa a vácuo. Nenhum outro procedimento foi realizado resultando em um óleo amarelado como produto final com alto teor de água. (aproximadamente de 8000 a 9000 ppm).^{47,50,74,75}



3.4. Preparações Sintéticas

3.4.1. Preparação do 2-(2-nitrofenil)etanol (composto 2)



2-Nitrotolueno (9,2g, 67,0mmol), e DMSO 20mL foram adicionados em um balão de 50mL de duas bocas, equipado com um condensador e um termômetro. O sistema foi aquecido até 65°C para a adição de *p*-formaldeído (0,9g 95%) e fenóxido de sódio (0,06g, 0,56mmol). A reação ocorreu sob agitação magnética e com controle rigoroso da temperatura por 1 hora.

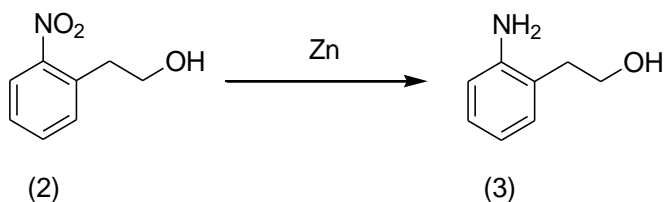
Verteu-se a mistura em água e realizaram-se extrações sucessivas com éter etílico que, por sua vez, foi lavado diversas vezes com uma solução saturada de cloreto de sódio. O extrato orgânico foi seco com sulfato de magnésio para a posterior remoção do solvente à pressão reduzida.

Por fim destilou-se o composto à pressão reduzida (145°C à 0,8mmHg) obtendo um óleo amarelo (3,8g, 22mmol; n= 33%).

RMN de ¹H (δ em ppm, CDCl₃/TMS): 3,09-3,13 (2H,t); 3,85-3,89 (2H,t); 7,32-7,88 (4H,m); 2,15-2,40 (1H,s).

RMN de ¹³C (δ em ppm, CDCl₃/TMS): 35,84; 62,27; 133,56; 132,60; 132,80; 127,32; 124,51; 149,49.

IV (filme) ν(cm⁻¹): 3373; 2941; 2881; 1610; 1519; 1340; 1033; 860.

3.4.2. Preparação do 2-(2-aminofenil)etanol (composto 3)

Em um balão de 50mL, equipado com agitação magnética e condensador de serpentina foram adicionados 25mL de água destilada a qual foi aquecida a 80°C. Posteriormente adicionou-se cloreto de cálcio (1,2g, 12mmol) e zinco metálico em pó (4,0g, 180mmol). Após isso, o composto 2 foi gotejado no sistema, sendo mantido em refluxo por 30 minutos.

O zinco metálico foi filtrado no final dos 30 minutos e lavado com água destilada e carbonato de sódio (1,2g, 12,0mmol) foi adicionado ao filtrado. O sal foi filtrado e lavado novamente com água, depois o solvente foi removido a vácuo. Obteve-se uma mistura de cloreto de sódio e um óleo.

O produto então foi extraído com éter etílico, da mistura descrita anteriormente, filtrando-se o sal e removendo-se o solvente a vácuo.

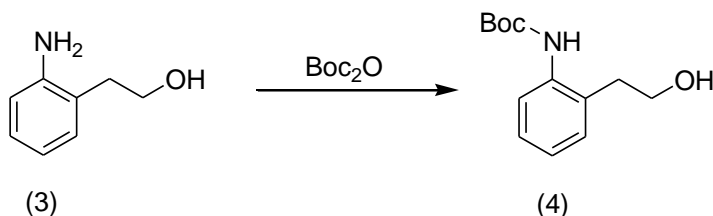
Por fim destilou-se o composto a pressão reduzida (160°C à 0,8mmHg) obtendo-se um óleo amarelo (2,0g, 14,6mmol, n= 70%).

RMN de ¹H (δ em ppm, CDCl₃/TMS): 2,80-2,84 (2H,t); 3,89-3,93 (2H,t); 6,73-7,11 (4H,m); 3,00-3,60 (3H,s)

RMN de ¹³C (δ em ppm, CDCl₃/TMS): 59,39; 31,03; 120,67; 126,84; 115,47; 123,90; 112,54; 141,32.

IV (filme) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3550; 3478; 2875; 1903; 1633; 1498; 1264; 1147; 1047.

3.4.3. Preparação do 2-(2-((terc-butiloxicarbonil)amino)fenil)etanol (composto 4)



Uma solução de 2-(2-aminofenil)etanol (3) (1,37g, 10mmol), em uma mistura de dioxano (10mL), água (5mL) e solução saturada de bicarbonato de sódio NaHCO_3 (5mL), foi mantida a 0°C sob agitação constante, Nesta solução adicionou-se o di-terc-dicarbonato (Boc_2O) (2,40g 11mmol). Dessa forma a mistura reacional foi agitada por 4 horas à temperatura ambiente e então se adicionou água (20mL).

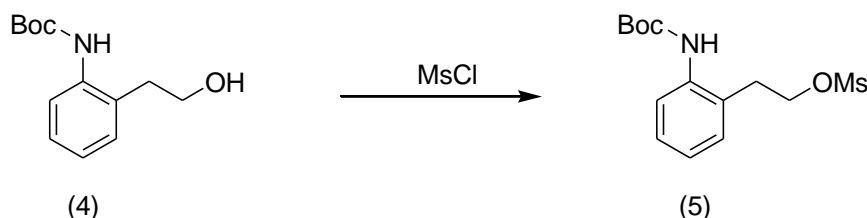
Neste ponto ocorre a separação entre a fase orgânica e a fase aquosa. A fase orgânica foi separada e a fase aquosa extraída com acetato de etila (EtOAc) (3x15mL). Os extratos combinados foram lavados com água e solução salina e adicionou-se sulfato de magnésio (MgSO_4) como agente secante.

O solvente por fim foi removido à vácuo gerando o produto bruto como um sólido branco que foi recristalizado com CH_2Cl_2 /hexano gerando cristais incolores (2.13g, 90%) (PF: 128-129 $^\circ\text{C}$)

RMN de ^1H (δ em ppm, CDCl_3/TMS): 1.51 (s, 9H), 2.09 (s, 1H), 2.83 (t, 2H), 3.89 (t, 2H), 7,05-7,71 (m, 4H), 7,65 (s, 1H)

RMN de ^{13}C (δ em ppm, CDCl_3/TMS): 28,3; 34,5; 64,1; 80,0; 122,9; 124,1; 127,2; 130,1; 130,7; 153,0.

3.4.4. Preparação do 2-(mesiloxi)-1-(2-((terc-butiloxycarbonil)amino)fenil)etano (composto 5)



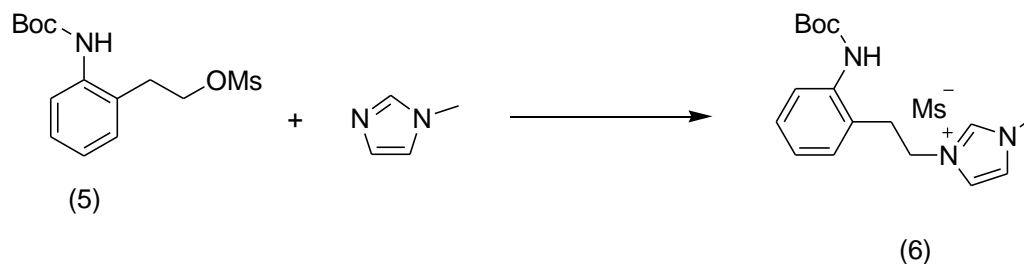
Uma mistura do composto 4 (0,711 g, 3 mmol) e tri-etilamônio (Et_3N) (1,2 mL, 8,6 mL) em THF (12 mL) foi resfriada a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ e mantida sob agitação constante. Nessa solução foi gotejado uma solução de cloreto de mesila (MsCl) (0,46 mL, 6 mmol) em THF (6 mL) de forma que a adição durasse aproximadamente 20 minutos. Após 20 minutos, uma solução aquosa de cloreto de amônio (NH_4Cl) foi adicionada ao meio reacional tornando a solução ácida.

Neste ponto a fase orgânica foi separada a fase aquosa extraída com acetato de etila (EtOAc) (3x15mL). Os extratos combinados foram lavados com água e solução salina então se adicionou sulfato de magnésio (MgSO_4) como agente secante. Os extratos então foram concentrados por evaporação. O resíduo foi recristalizado com CH_2Cl_2 gerando cristais no formato de agulhas brancas (0,93 g, 99%) (PF: $104\text{ }^\circ\text{C}$)

RMN de ^1H (δ em ppm, CDCl_3/TMS): 1.51 (s, 9H), 2.83 (s, 3H), 3,04 (t, 2H), 3.89 (t, 2H), 4,42 (t, 2H), 6,51 (s, 1H), 7,13-7,62 (m, 4H)

RMN de ^{13}C (δ em ppm, CDCl_3/TMS): 28,2; 31,3; 37,1; 69,6; 80,6; 124,2;125,1; 128,0; 128,5; 130,2; 136,1; 153,6.

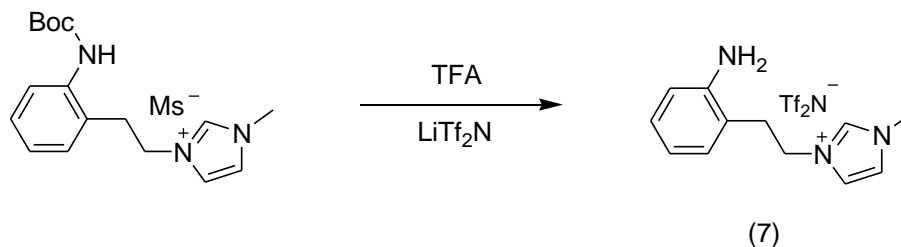
3.4.5. Preparação do mesilato de terc-butil 2-(2-(1,2-dihidro-1-metilimidazólio-3-il)etil)fenilcarbamato (composto 6)



1-metilimidazol (4,00 mL, 44,40 mmol) foi adicionado ao composto 6 (14,00 g, 44,40 mmol) gerando uma solução que foi aquecida a 80 °C sob agitação constante, a reação ocorreu por 12 horas gerando um óleo marrom como produto bruto. O óleo marrom foi lavado com EtOAc diversas vezes até que não se observasse mais coloração no solvente gerando um óleo amarelado como produto final (15,88 g 90%)

RMN de ^1H (δ em ppm, CDCl_3/TMS): 1.26 (t,2H); 1.50 (s, 9H), 3.46 (s, 3H), 4.45 (t, 2H); 7,07-7,63 (m, 7H); 7.95 (s,1H).

RMN de ^{13}C (δ em ppm, CDCl_3/TMS): 28,6; 36,4; 39,3; 60,6; 80,4; 122,91; 122,95; 126,0; 127,3; 128,2; 129,8; 130,3; 130,9; 136,7; 155,2; 130,3.

3.4.6. Preparação do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 2-(2-(1,2-dihidro-1-methylimidazólio-3-il)etil)benzenamina (composto 7)

Em uma solução do composto 6 (15,88 g, 39,99 mmol) em THF anidro (60 mL) mantida sob agitação magnética adicionou-se lentamente o ácido trifluoracético (TFA) (15 mL). A reação ocorreu por uma hora.

Após a reação, o solvente e o excesso de TFA foram removidos a vácuo gerando um sólido amarelado, este sólido por sua vez foi neutralizado com uma solução concentrada de NaHCO_3 dessa forma solubilizando o produto.

Neste ponto ocorre a adição de uma solução de bis(trifluorometanosulfonil)imidato de Lítio ($\text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]$) (12,45 g 4,40 mmol) em água (50 mL), ocasionando a separação entre a fase orgânica e a fase aquosa, a fase orgânica então foi extraída com CH_2Cl_2 (5 x 20 mL) e sulfato de magnésio (MgSO_4) como agente secante foi adicionado.

O solvente é removido à vácuo gerando o produto bruto como um óleo marrom que foi eluído em coluna de alumina com CH_2Cl_2 gerando o produto final como um óleo amarelado (2.13g, 90%)

RMN de ^1H (δ em ppm, CDCl_3/TMS): 2.99 (t, 2H), 3.83 (s, 3H), 4.29 (t, 2H), 6,7(m, 4H), 7.70 (m, 2H), 9,01 (s, 1H)

RMN de ^{13}C (δ em ppm, CDCl_3/TMS): 31,7; 35,7; 47,7; 115,0; 116,2; 120,8; 122,4; 123,4; 127,8; 129,9; 136,5; 146,4.

Análise elementar de CHN e enxofre na tabela a seguir são expostos os valores teóricos e experimentais para o composto 7.

Tabela 4: Análise elementar do [AEMI][Tf₂N].

	C	H	N	S
Teórico	34,86	3,34	11,61	13,20
Experimental	37,11	3,68	13,22	11,33

3.5. Metodologia Experimental

3.5.1. Polimerização Química do [AEMI][Tf₂N]

À uma solução do monômero [AEMI][Tf₂N] (0,482g, 1,0 mmol) em uma solução 1:1 de HCl 1,0 molL⁻¹ e ACN foi adicionado (NH₄)₂S₂O₈ (0,228g, 4,0 mmol). A reação ocorreu por 12 horas a uma temperatura de 0°C. Obteve-se um produto de coloração violeta evaporação do solvente; o produto então foi lavado com água e álcool etílico e posteriormente seco à pressão reduzida.^{76,77} O produto apresentou boa solubilidade em ACN, THF, metanol e DMSO.

3.5.2. Síntese eletroquímica da PANI em Líquidos Iônicos

A eletropolimerização da anilina foi realizada por voltametria cíclica através da aplicação de potencial de 0,00 a +2,20 V vs Ag/AgCl saturado, variando em relação ao referênci utilizado.

Os meios reacionais utilizados foram: [BMMI][Tf₂N] (teor de água 43ppm) e [MPyr][BF₄] (teor de água 9000 ppm) a concentração de anilina foi de 0,1 molL⁻¹.

Foi utilizado uma célula eletroquímica de um único compartimento com capacidade de 1 mL, contendo os seguintes eletrodos.

- Eletrodo de trabalho: variou de acordo com a técnica onde o filme foi utilizado, podendo ser Pt com área definida (0,02cm²) ou ITO.
- Eletrodo auxiliar: Malha de Pt de alta área superficial.
- Eletrodo de referênci: pseudo-referênci de Ag ou Pt, para experimentos em atmosfera controlada, e Ag/AgCl saturado nos demais experimentos.

3.5.3. Estudos para eletropolimerização do [AEMI][Tf₂N]

A eletropolimerização do monômero [AEMI][Tf₂N] seguiu os mesmos procedimentos realizados no caso da eletropolimerização da anilina.

Os meios reacionais utilizados foram: acetonitrila (teor de água 85 ppm) e carbonato propileno (teor de água 28ppm), [BMMI][BF₄] (teor de água 353 ppm), [BMMI][Tf₂N] (teor de água 43ppm) e [MPyr][BF₄] (teor de água 9000 ppm). Para os solventes orgânicos utilizou-se eletrólito suporte LiTf₂N na concentração de 0,5 mol/L.

3.5.4. Síntese eletroquímica dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y em líquido iônicos

Síntese eletroquímica dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y foi realizada seguindo os mesmos procedimentos aplicados à eletropolimerização da anilina e do [AEMI][Tf₂N].

Foram utilizadas soluções de composição controlada em fração molar de anilina e [AEMI][Tf₂N], variando a fração molar de anilina presente no meio reacional entre 1 a 50%

3.5.5. Perfil de atividade eletroquímica da PANI e dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y

A atividade eletroquímica dos polímeros e copolímeros sintetizados eletroquimicamente foi medida a partir dos filmes formados na superfície do eletrodo durante a eletropolimerização. Os filmes foram testados por voltametria cíclica em [BMMI][Tf₂N], [MPyr][BF₄].

3.5.6. Infravermelho

Amostras de PANI e dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y, foram depositadas sobre ITO a partir da técnica de voltametria cíclica em meio reacional [MPyr][BF₄], utilizando os mesmos parâmetros utilizados para a deposição nos eletrodos. Os eletrodos de ITO foram lavados com água destilada e secos à vácuo. Em seguida o polímero e os copolímeros depositados sobre o ITO foram levemente raspados e com esse material obteve-se os espectros.

3.5.7. Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram depositadas sobre ITO a partir da técnica de voltametria cíclica em meio reacional [MPyr][BF₄], utilizando os mesmos parâmetros utilizados para a deposição nos eletrodos descritos em seção anterior, por fim foi depositado uma camada de 2 nm de ouro sobre as amostras.

3.5.8. Espectroscopia UV-Vis e espectroeletroquímica

O ITO recoberto com o filme de PANI ou PANI_x/PAEMI_y foi posicionado no caminho óptico do espectrofotômetro. A cubeta foi preenchida com líquido iônico prótico [MPyr][BF₄], como solução eletrolítica; no interior da solução foram posicionados o eletrodo de referência e contra eletrodo ambos de platina. Aplicou-se potencial variando de 0,00 V a 1,40 V com intervalos de 0,10 V entre as medidas.

Para os estudos de espectrovoltametria cíclica utilizou-se ITO recoberto com o filme de PANI ou PANI_x/PAEMI_y. Estes eletrodos foram submetidos ao teste de eletroatividade juntamente com um fotocolorímetro operando em diferentes comprimentos de onda.

3.5.9. Estudo da eletropolimerização e processos de oxirredução por microbalança eletroquímica a cristal de Quartzo

Em uma célula eletroquímica própria do equipamento onde o sensor de quartzo funcionava como um eletrodo de trabalho de platina, um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado foram cuidadosamente posicionados dentro da célula eletroquímica

Este estudo foi conduzido em [MPyr][BF₄], seguindo os mesmos procedimentos em relação à eletropolimerização, somente a faixa de potencial aplicada foi reduzida de 0,10V a 2,20V para 0,10V a 1,50V para uma melhor observação da variação de massa durante o processo. Durante a eletropolimerização a variação de frequência foi monitorada finalizando limitando o crescimento do polímero em 3000 Hz.

Para o estudo dos processos de oxirredução a mesma metodologia aplicada ao estudo da atividade eletroquímica foi utilizada.

4. Resultados

4.1. Síntese do Monômero

4.1.1. Rota sintética

A rota sintética para obtenção do monômero consistiu de seis etapas, apresentadas no esquema.

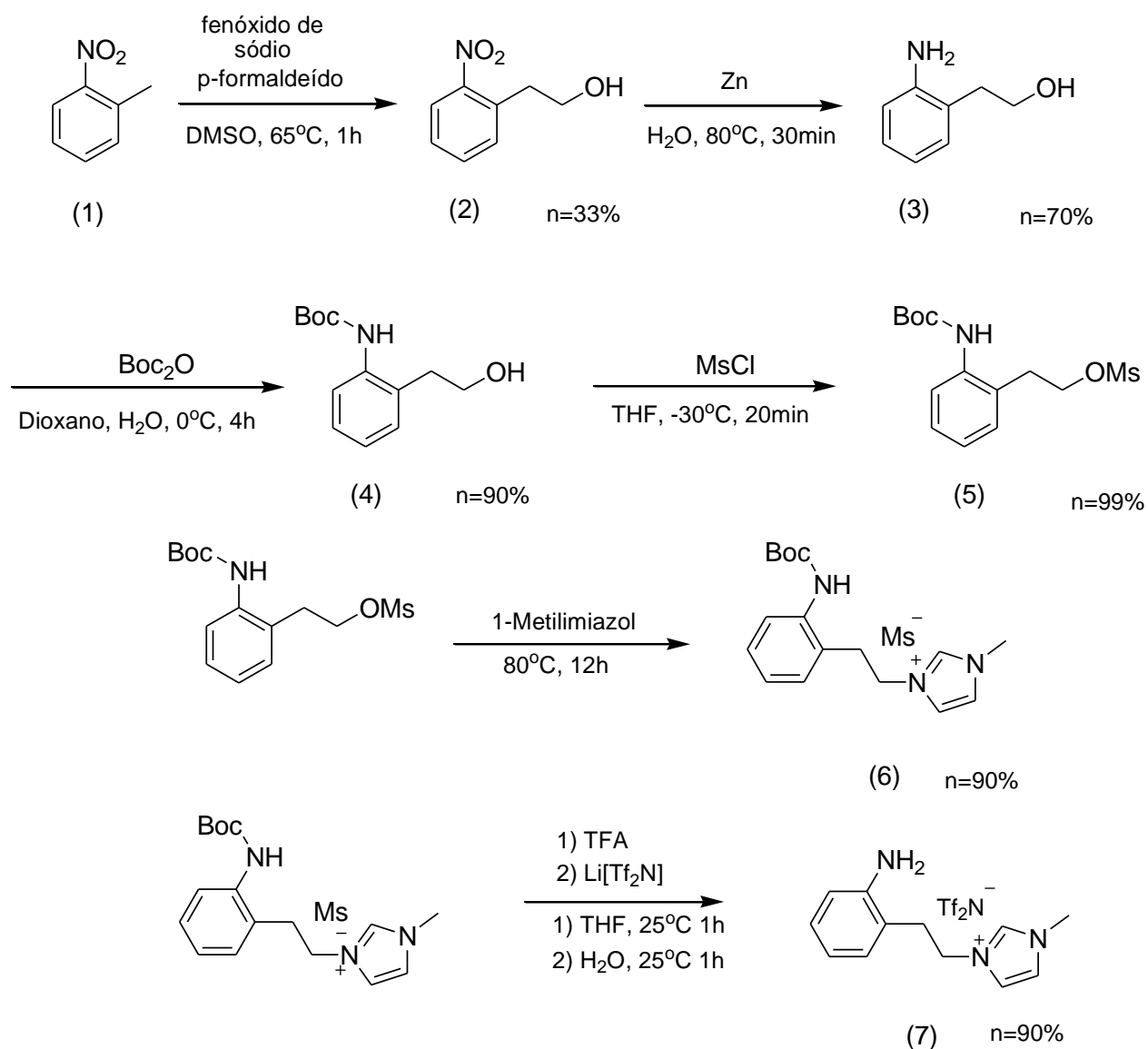


Figura 13: Rota sintética para a síntese do monômero derivado de anilina.

A primeira etapa consistiu, em uma alquilação utilizando-se fenóxido de sódio, como base, e *p*-formaldeído, como fonte de carbono para a alquilação, utilizando-se também DMSO como solvente.⁷⁸ O composto 1 foi obtido após destilação fracionada à pressão reduzida com rendimento médio de 41% e caracterizado por FTIR, RMN da ¹H e ¹³C.

A segunda etapa, apresentada no esquema 4.1.1 referente à redução do grupo nitro presente no composto 2 obtendo o 2-(2-aminofenil)etanol (3), foi realizada utilizando zinco metálico como agente redutor e água como solvente⁷⁸, A reação ocorre rapidamente, obtendo nessa etapa, um rendimento de 70% após a destilação fracionada à pressão reduzida. O produto dessa forma foi caracterizado espectroscopicamente por FTIR e RMN de ¹H e ¹³C.

A próxima etapa consistiu na proteção do grupo amino utilizando-se a adição de di-terc-butil dicarbonato (BOC) como grupo protetor, este foi adicionado em uma solução 1:1:0,5 (água destilada, dioxano e solução saturada de NaHCO₃ respectivamente) do composto 3, esta solução foi mantida sob agitação constante a 0°C⁷⁸. O composto 6 foi obtido após recristalização com rendimento médio de 90% e caracterizado por RMN de ¹H e ¹³C.

Observou-se a substituição do grupo hidroxila presente no compostos 4 pelo grupo mesila que foi realizada utilizando-se da adição de cloreto de mesila à uma solução definida pelo composto 4, trietilamônio em THF a -30°C. Obteve-se, nessa etapa, um rendimento de 99% após recristalização⁷⁸. O produto foi caracterizado espectroscopicamente por RMN de ¹H e ¹³C.

Por fim a eliminação do grupo protetor e a troca iônica foram realizadas na mesma etapa, utilizando-se do ácido tri-fluor acético para a eliminação do grupo protetor e a troca iônica a partir da adição de Li[Tf₂N], que gera um produto hidrofóbico que ocasiona a separação de fases no meio reacional.⁷³ O líquido iônico eletropolimerizável encontra-se passível de extração do CH₂Cl₂ após purificação em coluna de alumina obteve-se o composto 5 com rendimento de 85%.

4.1.2. Caracterização espectroscópica

O [AEMI][Tf₂N] foi caracterizado espectroscopicamente por RMN de ¹H, ¹³C, IV.

O espectro de IV encontra-se na Figura 14, os principais picos presentes nesse espectro e atribuições podem ser observados na Tabela 5:

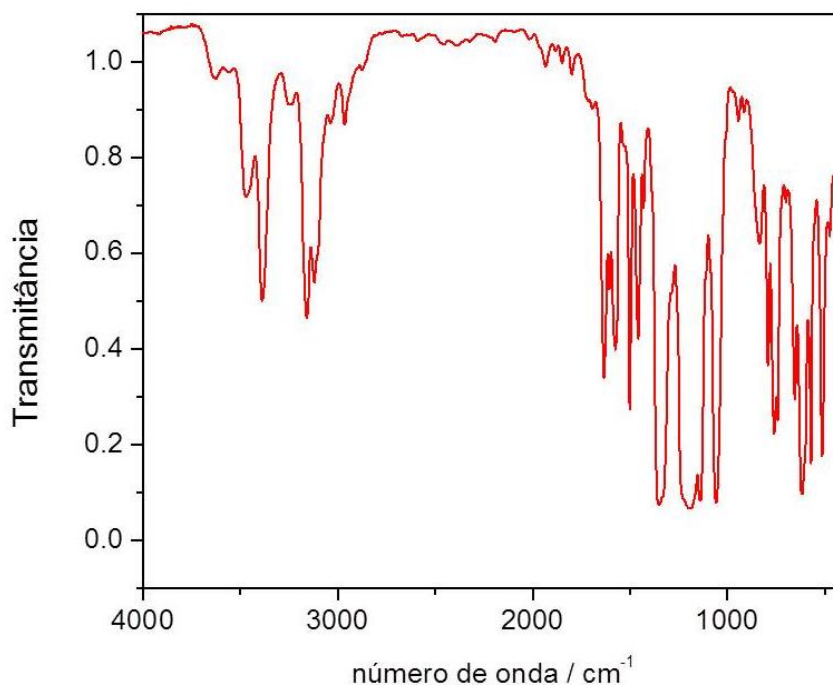


Figura 14: Espectro de infravermelho do [AEMI][Tf₂N].

Tabela 5: Atribuições relacionadas ao espectro de infravermelho do [AEMI][Tf₂N].

Comprimento de Onda (cm⁻¹)	Atribuição
3479 e 3385	Estiramento N-H típico de aminas primárias
3145 e 3110	Estiramento C-H aromáticos
1637	Dobramento N-H em aminas primárias
1570 e 1490	Modos do anel aromático
1342	Estiramento S=O assimétrico
1134	Estiramento S=O ssimétrico
1190 e 1060	Estiramento C-F em polifluorados

No espectro de RMN de ¹H (Figura 15), pode-se observar diferentes tipos de prótons, sendo eles os alifáticos, aromáticos, provenientes do imidazol e amínicos.

Em relação aos prótons alifáticos podemos ressaltar a presença de dois tripletos em 2,99 e 4,29 ppm referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos 8 e 7 respectivamente. Também nessa região surge um singlete intenso em 3,86 proveniente do grupo metila (carbono 6). Em relação aos prótons amínicos observa-se um singlete tipicamente largo em 5,11 ppm proveniente dos prótons ligados ao nitrogênio 15. Os picos aromáticos se apresentam como dois triplos dubletos em 6,47 e 6,95 ppm relacionados aos hidrogênios ligados aos carbonos 11 e 14, também dois duplos dubletos em 6,66 e 6,81 ppm provenientes dos hidrogênios 12 e 13, por fim os sinais do grupo imidazol se apresentam como dois tripletos em 7,66 e 7,74 relacionados aos hidrogênios presentes em 4 e 5. O hidrogênio ligado ao carbono 2 sofre grande

deslocamento devida a presença da carga positiva e se apresenta como um singlete em 9,01 ppm

No espectro de RMN de ¹³C (Figura 16), se observa os sinais referentes ao cátion sintetizado, além de sinais adicionais referentes ao ânion [Tf₂N]⁻. Todos eles demonstrados no espectro.

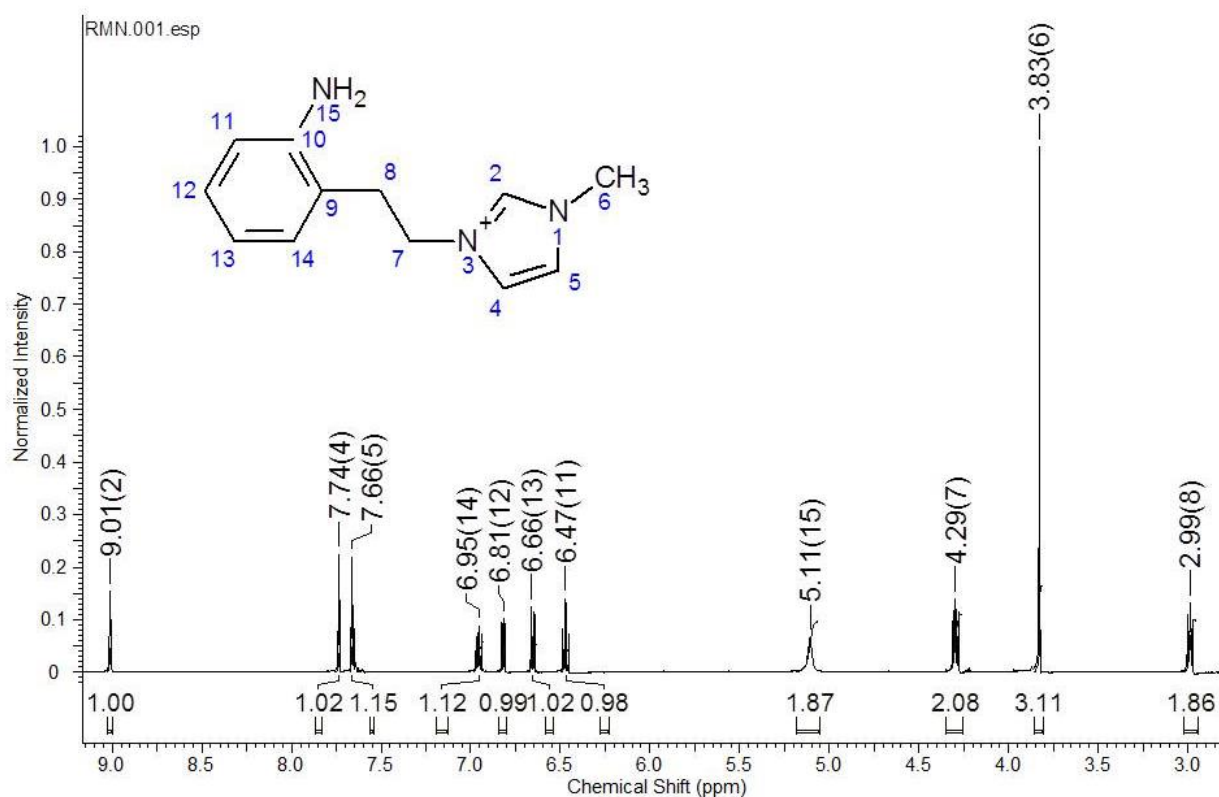


Figura 15: Espectro de RMN 1H do [AEMI][Tf₂N] (125MHz/ DMSO-d₆).

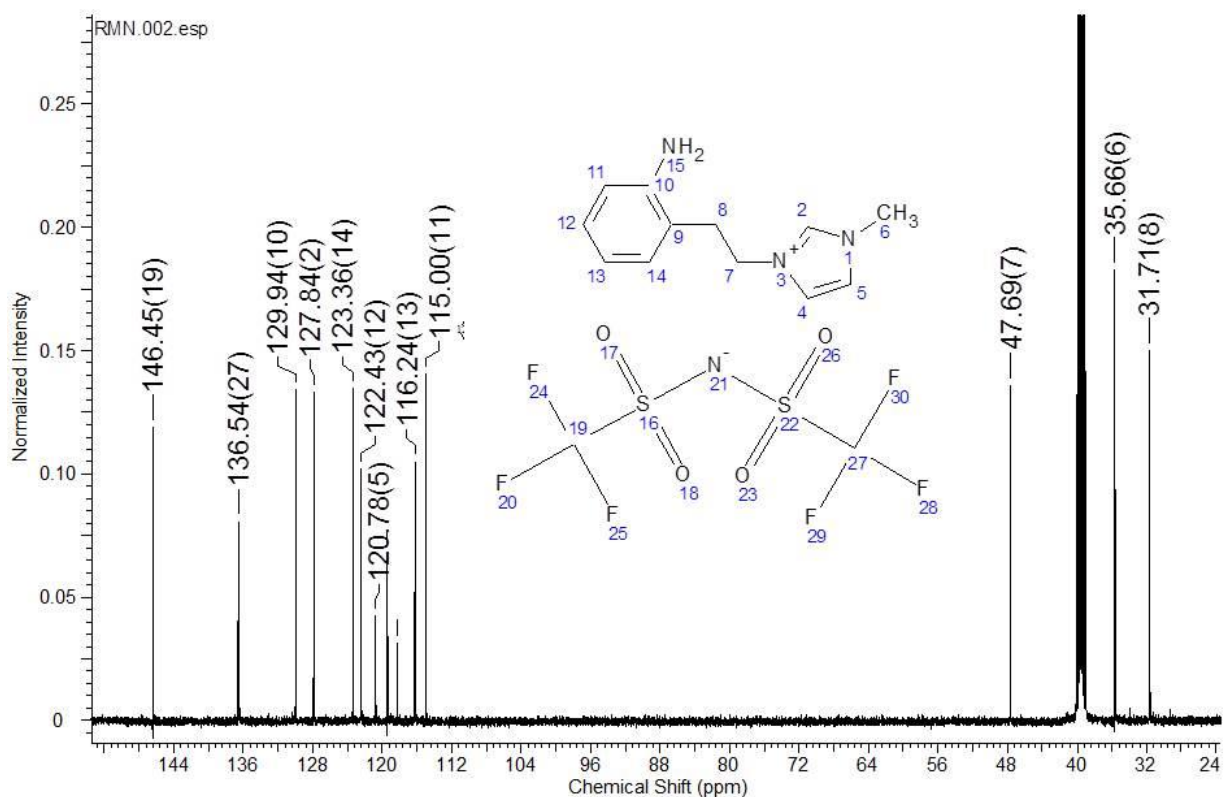
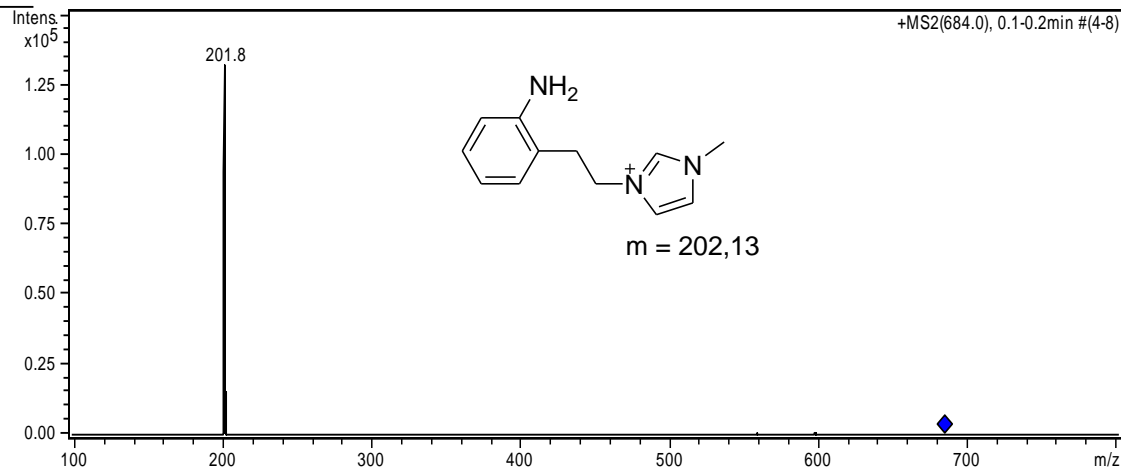


Figura 16: Espectro de RMN ¹³C do [AEMI][Tf₂N] (125MHz/DMSO-d₆).

Na Figura 17 apresenta-se o espectro de massa por injeção direta que determina a massa molar do composto. Esta análise detecta somente espécies carregadas positivamente, ou seja, caracteriza a presença do cátion. Observa-se a presença de um único pico em 201,8 sendo que a massa do cátion sintetizado é de 202,13 demonstrando assim a presença do cátion sintetizado na amostra. Observa-se também que o espectro não apresenta nenhum outro pico demonstrando o alto grau de pureza na síntese.

MS/MS

Figura 17: Espectro de massas por injeção direta do [AEMI][Tf₂N].

4.1.3. Polimerização química de [AEMI][Tf₂N]

A síntese química da PANI pode ser conduzida de várias formas aplicando-se sempre um agente oxidante em meio ácido com controle de temperatura. Dessa forma a polimerização de [AEMI][Tf₂N] seguiu-se utilizando a metodologia proposta por Mac Diarmid^{76,77} utilizou-se persulfato de amônio, (NH₄)₂S₂O₈, na razão de 4,0 mols de monômero para 1,0 mol de agente oxidante. O monômero foi dissolvido em uma solução 1:1 de HCl 1 mol/L e acetonitrila (Figura 18).

A reação correu por 12 horas a uma temperatura de 0 °C, obtendo um produto de coloração violeta. Após, ocorreu a lavagem do pó com água para retirada de excesso de agente oxidante e CH₂Cl₂ para retirada do monômero residual.

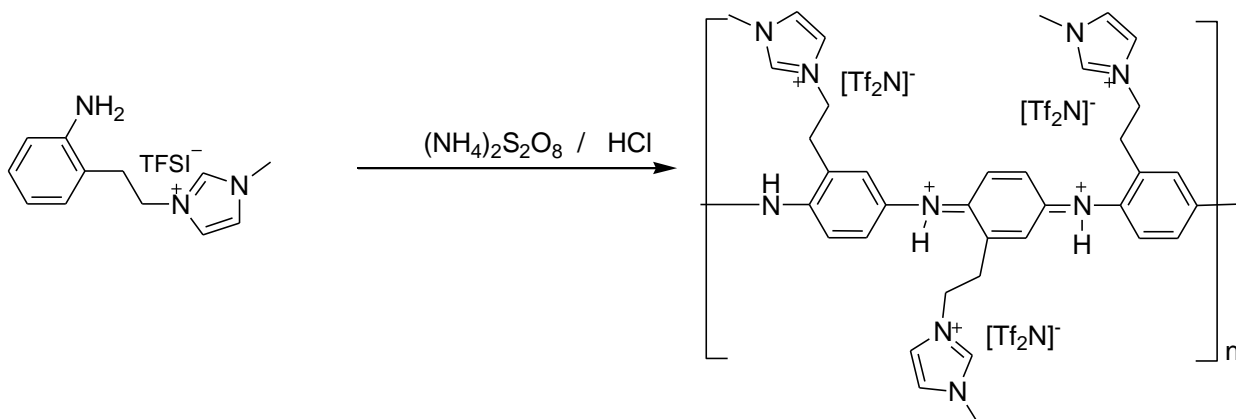


Figura 18: Reação de polimerização química do [AEMI][Tf₂N].

4.1.4. Espectroscopia UV-VIS

O espectro UV-VIS do monômero e do polímero são apresentados na figura 19 e concordam com o reportado na literatura^{79,80}. O método de síntese proposto baseou-se na adaptação da metodologia proposta por Mac Diarmid^{76,77} onde o polímero resultante desta metodologia deveria encontrar-se na forma de sal de esmeraldina. A partir do espectro na Figura 19 pode-se afirmar que não foi possível a obtenção desta forma condutora sendo que o perfil apresentado assemelha-se com o perfil da esmeraldina base ou pernigranilina base em comparação com o comportamento observado na literatura.^{79,80}

A reação possivelmente ocasionou a superoxidação do monômero, uma vez que a coloração roxa e o comportamento espectroscópico são características de formas como a pernigranilina base.

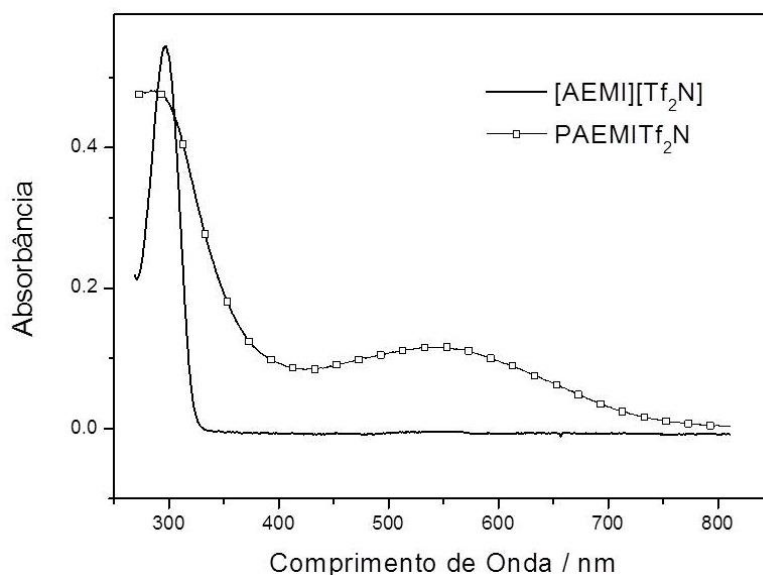


Figura 19: Espectros de absorção, do PAEMITf₂N e do monômero [AEMI][Tf₂N].

Na Figura 19 observa-se na linha contínua o espectro relacionado ao monômero mostrando um máximo de absorção em 296 nm. Também no espectro apresentado com linha e símbolos observa-se um pico em 290 nm, ambos relacionados a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático. No espectro relacionado ao polímero observou-se uma absorção larga com máximo em 550 nm referente a transição de carga entre os anéis benzênicos e quinônicos da estrutura polimérica formada.^{79,80}

Os espectros eletrônicos UV-VIS da PANI ainda podem ser uma forma de medida do grau de polimerização através da intensidade da segunda banda relacionada a transferência de carga entre os anéis aromáticos e quinônicos, ou seja, quanto maior o grau de polimerização, mais unidades estão disponíveis para a transição eletrônica. No espectro observado na figura 19 a baixa intensidade da banda em 550 nm é um indicativo do baixo grau de polimerização, esse fato deve-se a presença do grupo lateral na PANI que dificulta a polimerização do mesmo.

4.2. Eletropolimerização do [AEMI][Tf₂N]

4.2.1. Síntese eletroquímica de PAEMITf₂N em solventes orgânicos.

A eletropolimerização do monômero [AEMI][Tf₂N], realizada em solventes orgânicos (acetonitrila e carbonato propileno), não resultou na formação de filmes aderentes na superfície do eletrodo. Aparentemente em ambos os casos a polimerização demonstrou estágios iniciais, porém a formação de oligômeros solúveis foi evidenciada pela coloração violeta da solução, dessa forma não foi possível obter um filme aderente na superfície do eletrodo.

A Figura 20 apresenta o perfil potenciodinâmico (j/E) da eletrodeposição do [AEMI][Tf₂N] em acetonitrila e carbonato propileno. Em relação a acetonitrila observa-se um pico de oxidação em aproximadamente 1,00 V; durante os ciclos não se observa qualquer formação de um par redox que indicaria a formação de um filme. Neste caso a formação de oligômeros é evidente pois após os sucessivos ciclos, a coloração da solução encontra-se com tonalidade violeta que indica oligômeros solúveis em acetonitrila.

Na eletropolimerização realizada em carbonato propileno existe um pico de oxidação em aproximadamente 1,60 V onde se observa um decaimento da corrente, comportamento característico da formação de um filme polimérico. Simultaneamente observa-se nos dois primeiros ciclos a presença de picos irreversíveis em aproximadamente 0,30 V possivelmente relacionado a oxirredução do polímero. Esses picos são subtraídos nos ciclos posteriores possivelmente pela formação de um filme constituído por oligômeros de baixa condutividade o que de certa forma inibe os

processos de crescimento e por sua vez não se observa a formação de um filme polimérico.

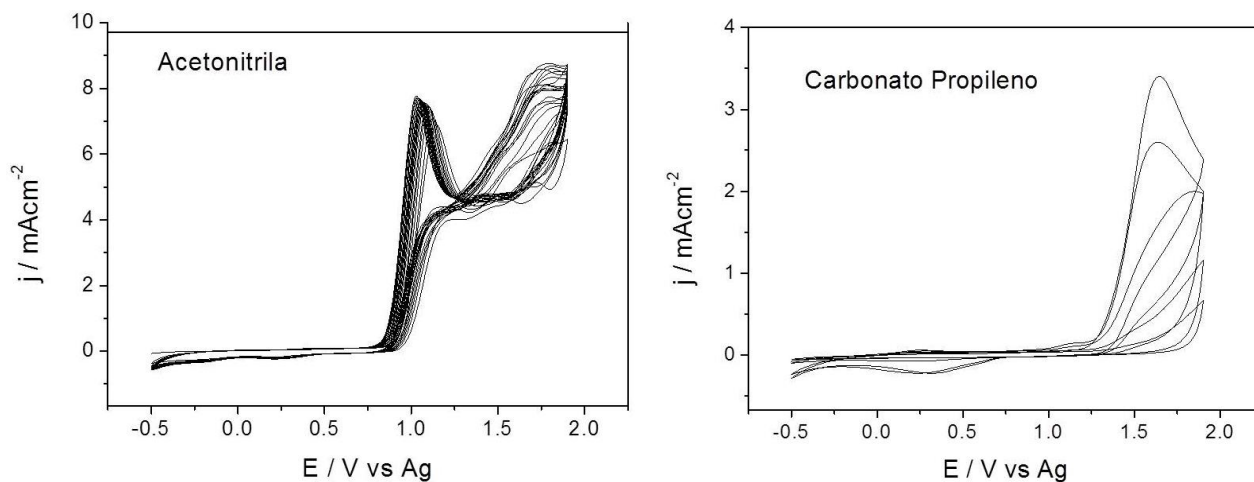


Figura 20: Perfil j/E potenciodinâmico da eletropolimerização de [AEMI][Tf₂N] em acetonitrila e em carbonato propileno.

4.2.2. Preparação do tetrafluoroborato de 1-metilpirrolidínio

O método utilizado na preparação do líquido prótico é bastante comum e prático na síntese desta classe de líquidos iônicos e consiste na neutralização de uma base nitrogenada substituída e por um ácido que contenha um ânion volumoso^{47,49,50,74,75,81}

Neste caso, preparação do líquido iônico prótico tetrafluoroborato de 1-metilpirrolidínio ([MPyr][BF₄]) foi realizada a partir da neutralização equimolar da 1-metilpirrolidina pelo ácido tetrafluorobórico como demonstrado na Figura 21:

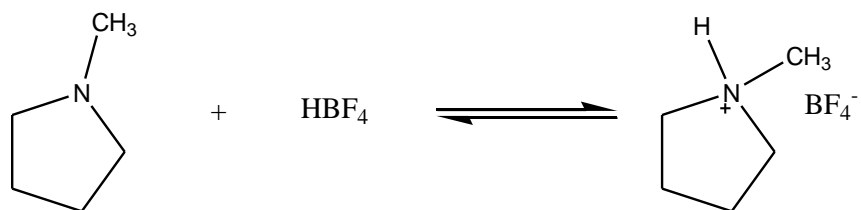


Figura 21: Reação de neutralização da 1-metilpirrolidina pelo ácido tetrafluorobórico.

A partir da secagem do mesmo em estufa a vácuo a 75°C por uma noite, determinou-se a quantidade de água do [MPyr][BF₄] por Karl Fischer resultando em um líquido iônico com 8000 ppm de água com uma coloração levemente amarelada.

A dificuldade na remoção da água no [MPyr][BF₄] a partir da aplicação de vácuo já foi relatada.^{49,82,83} Problema comum em PILs que possuem precursores voláteis, o fato consiste que a aplicação de vácuo favorece a eliminação das espécies que formam o PIL, ou seja, uma vez que o reagente de partida é mais volátil que a água, a aplicação de vácuo e temperatura favorece a evaporação do reagente e não da água e, devido ao deslocamento do equilíbrio, resulta em um PIL com um excesso de componentes não voláteis e uma mistura não estequiométrica.⁴⁷

A janela eletroquímica foi determinada a partir de voltametria cíclica mostrado na figura 22:

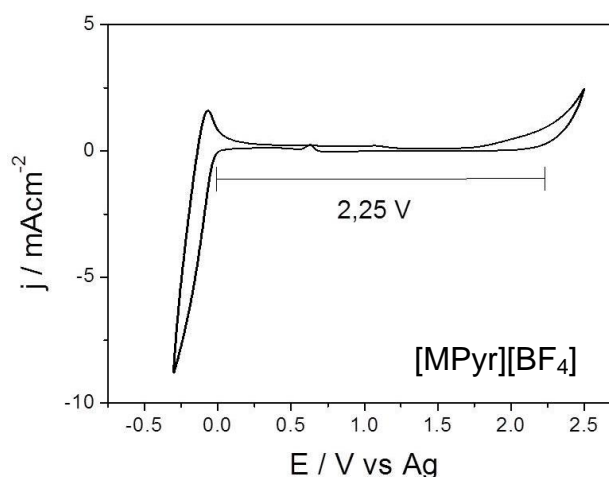


Figura 22: j/E perfil potenciodinâmico de [MPyr][BF₄] mostrando a janela eletroquímica do líquido iônico.

A janela eletroquímica do [BMMI][Tf₂N] já foi reportada por Bazito e colaboradores

Como observado na voltametria cíclica o líquido iônico sintetizado não possui nenhum processo eletroquímico entre 0,00V até 2,25V, o que resulta em uma janela eletroquímica de 2,25 V.

A estabilidade catódica do material é principalmente limitada pela redução dos cátions e pela quantidade de água presente no PIL. Por outro lado a estabilidade anódica é determinada principalmente pela oxidação de ânions tetrafluoroborato, dessa forma a janela eletroquímica obtida está coerente com resultados observados na literatura.⁷⁵

4.2.3. Síntese eletroquímica de PAEMITf₂N em Líquidos Iônicos

A eletropolimerização do monômero [AEMI][Tf₂N] realizada em ILs foi conduzida em três diferentes tipos de ILs: [BMMI][Tf₂N] como IL aprótico e hidrofóbico, [BMMI][BF₄] como IL aprótico e hidrofílico e por fim [MPyr][BF₄] como IL prótico. A eletropolimerização em todos os casos não resultou na formação de filmes aderentes na superfície do eletrodo. Aparentemente a polimerização ocorreu com a formação de oligômeros solúveis que foi evidenciada pela coloração esverdeada da solução, dessa forma não foi possível obter um filme aderente na superfície do eletrodo.

A Figura 23 apresenta o perfil potenciodinâmico (j/E) da eletrodeposição do [AEMI][Tf₂N] em [BMMI][Tf₂N], [BMMI][BF₄] e [MPyr][BF₄]. Em relação a eletropolimerização em [BMMI][Tf₂N] observa-se um pico de oxidação em aproximadamente 1,25 V. Durante os ciclos observa-se o decaimento da corrente indicando uma reação de oxidação que consome do monômero e modifica a superfície do eletrodo porém, não observa-se pares redox indicando que não existe a formação

de polímero na superfície do eletrodo. Neste caso a formação de oligômeros é evidente pois após os sucessivos ciclos a coloração da solução encontra-se com tonalidade esverdeada o que indica oligômeros solúveis no meio.

Na eletropolimerização realizada em [BMMI][BF₄] existe um pico de oxidação em aproximadamente 1,25 V onde se observa um decaimento da corrente com os sucessivos ciclos, comportamento típico da formação de um filme polimérico. Simultaneamente observa-se o surgimento de um par redox em aproximadamente 0,30 V. A intensidade deste pico aumenta com o passar dos ciclos e este pico está relacionado aos processos de oxirredução do polímero. Este é o comportamento clássico de uma eletropolimerização porém, mesmo com a aparente polimerização, no final do processo não se observa a presença de um filme polimérico na superfície do eletrodo. Neste caso todo material formado durante a eletropolimerização desprende-se do eletrodo e foi para a solução devido a coloração esverdeada da mesma.

Para a eletropolimerização em [MPyr][BF₄] não existe um pico definido que demonstre a oxidação do monômero, mas sim um aumento contínuo da corrente que aumenta ainda mais com o passar dos ciclos relacionado a modificação da superfície do eletrodo. No processo anódico, existe a formação de um pico catódico não reversível possivelmente de unidades oligoméricas presas na superfície do eletrodo, assim como nos dois casos anteriores após o término do processo se observa que o material se desprende da superfície do eletrodo resultando na coloração esverdeada da solução.

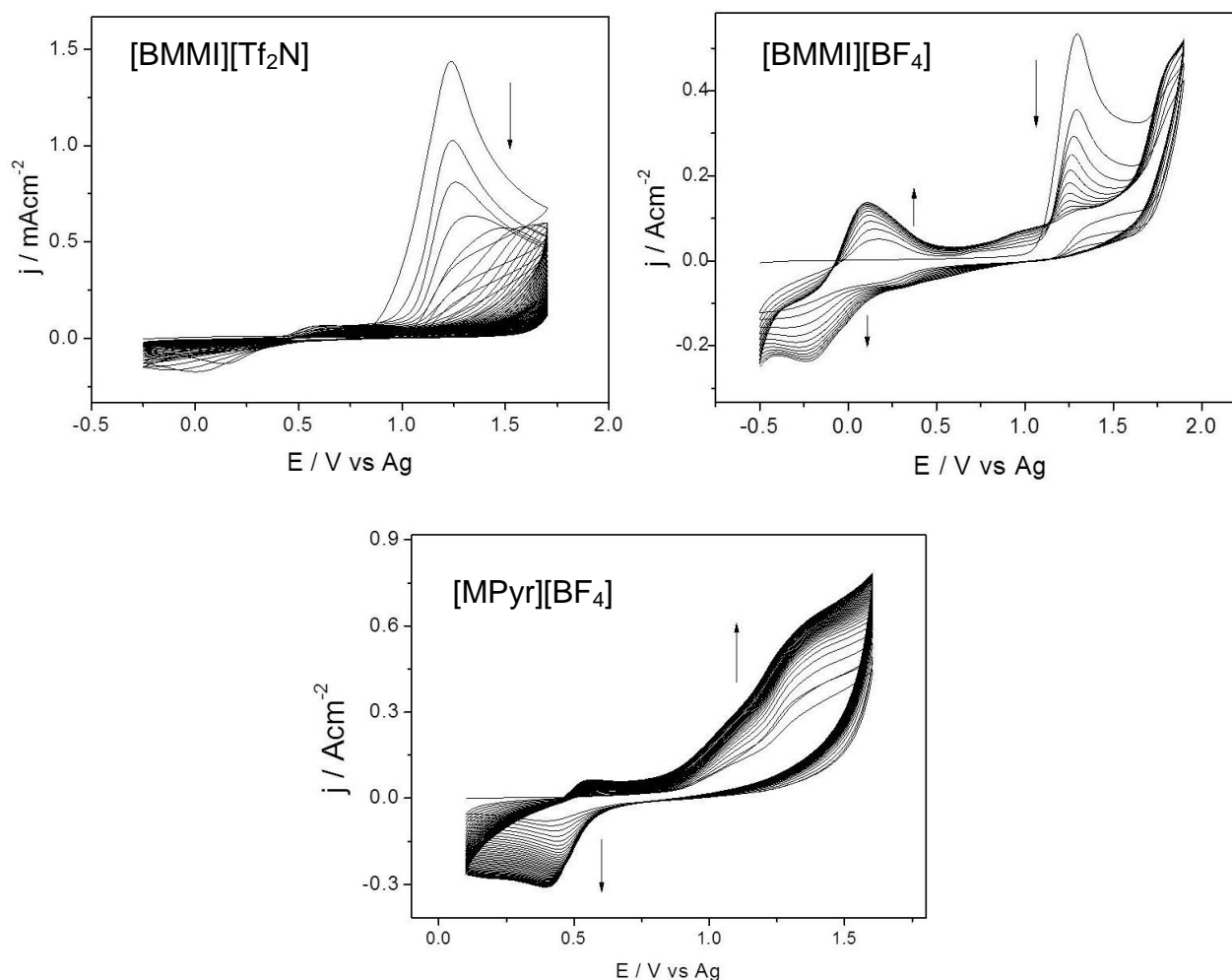


Figura 23: Perfil j/E potenciodinâmico da eletropolimerização de [AEMI][Tf₂N] em [BMMI][Tf₂N], [BMMI][BF₄] e [MPyr][BF₄].

Considerando os estudos de Dao e colaboradores,⁵³ pode-se afirmar que seria improvável que o monômero [AEMI][Tf₂N] formasse um filme polimérico na superfície do eletrodo. Neste trabalho foram realizados estudos em relação a eletropolimerização de anilinas substituídas na posição orto, meta e também substituídas no nitrogênio. A partir destes estudos pode-se afirmar claramente que a polimerização é fortemente afetada pela posição do substituinte e pelo volume do mesmo.

Considerando um par de isômeros orto ou meta substituídos, os monômeros orto substituídos sempre apresentam um melhor rendimento na polimerização e resultam em um polímero mais regular, com uma cadeia polimérica de mais alta massa molecular e também com um encadeamento cabeça-cauda mais uniforme⁵³.

Outro fato que determina a polimerização é o volume do substituinte, no trabalho citado fica claro que quanto mais volumoso o substituinte menor é a cadeia polimérica do mesmo chegando ao caso de não ocorrer polimerização quando o substituinte é um grupo fenil por exemplo.⁵³

No caso do [AEMI][Tf₂N] observa-se que o substituinte mesmo adicionado na posição orto que favorece a polimerização ainda sim e muito volumoso, até mesmo em comparação ao grupo fenil. O principal efeito que impede a polimerização do [AEMI][Tf₂N] é o grande volume do substituinte, dessa forma outras metodologias devem ser aplicadas para a polimerização do mesmo.

4.2.4. Síntese eletroquímica da Polianilina em Líquidos Iônicos

A eletropolimerização da anilina realizada em ILs foi conduzida em duas classes de ILs: [BMMI][Tf₂N] como IL aprótico e hidrofóbico e [MPyr][BF₄] como IL prótico. A eletropolimerização em todos os casos resultou na formação de filmes de coloração esverdeada e aderentes na superfície do eletrodo, aparentemente a polimerização ocorreu sem problemas.

A Figura 24 apresenta o perfil potenciodinâmico (j/E) da eletrodeposição de anilina em [BMMI][Tf₂N], assim como sua eletroatividade no mesmo líquido iônico. A eletropolimerização da anilina em [BMMI][Tf₂N] foi inicialmente relatada por Bazito e

colaboradores¹¹ e observou-se um pico de oxidação em aproximadamente 1,10 V com um perfil difusional devido a alta viscosidade do líquido iônico na temperatura ambiente,⁷³ provocando a baixa difusão das espécies monoméricas. Durante o decorrer dos ciclos observa-se o deslocamento do pico para potenciais mais positivos e o decaimento da intensidade indicando uma reação de oxidação do monômero que é consumido diminuindo a intensidade do pico.

No decorrer dos ciclos, existe o surgimento de dois pares redox quase reversíveis em aproximadamente 0,25 V e 0,60 V relacionados aos processos de redução/oxidação do polímero formado. Mesmo ciclando o polímero em potenciais elevados não se observa sinal algum de degradação.⁸⁴

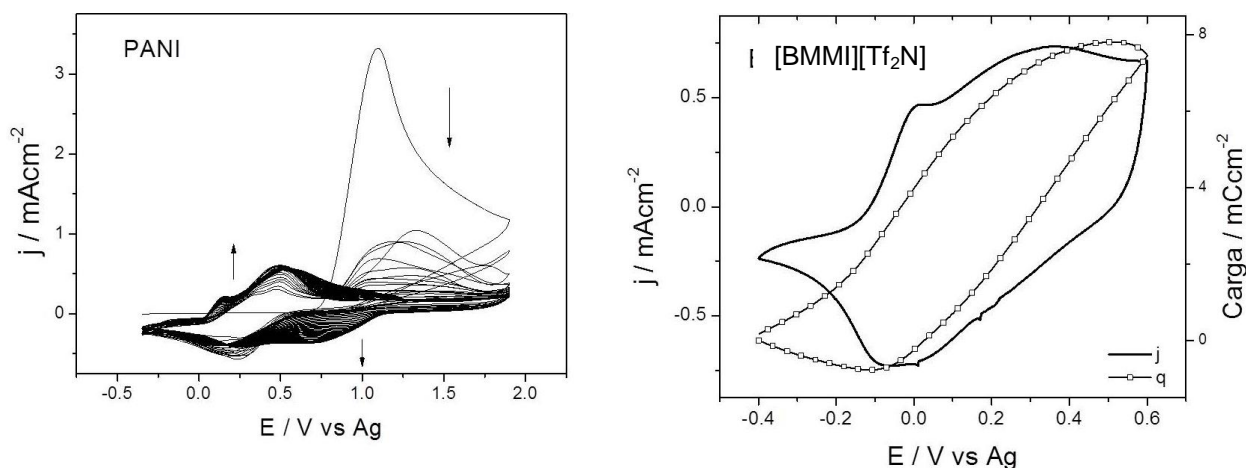


Figura 24: Perfil j/E potenciodinâmico da eletropolimerização da anilina (esquerda) e eletroatividade da PANI (direita) em [BMMI][Tf₂N].

A eletroatividade demonstrada pela PANI em [BMMI][Tf₂N] apresenta dois processos redox que são atribuídos à conversão da leucoesmeraldina no sal esmeraldina ($E_{pa}=0,00V$) e posteriormente a conversão do sal esmeraldina em pernigranilina ($E_{pa}=0,35V$). Juntamente com o perfil j/E está registrado o perfil q/E que

demonstra que o processo é reversível uma vez que a carga inicial e final do processo assumem valores próximos.

Vale ressaltar que a eletropolimerização ocorreu sem qualquer adição de ácido, o que é completamente contraditório quando relacionado com a eletropolimerização da anilina em meio aquoso ou orgânico, onde a presença do meio ácido é essencial para prevenir a desprotonação do material. Estes resultados estão em acordo com os observados por Osteryoung e Tang⁸⁵ onde demonstram que na síntese eletroquímica da PANI em sais fundidos a base de AlCl₃ e imidazol o próton não participa do mecanismo de polimerização e sugere que existe ligações entre as cadeias poliméricas e múltiplas substituições no anel aromático.

A Figura 25 apresenta o perfil potenciodinâmico (j/E) da eletrodeposição da PANI em [MPyr][BF₄], assim como sua eletroatividade no mesmo líquido iônico. Diferentemente do caso em [BMMI][Tf₂N], não existe a formação de um pico definido com perfil difusional, dessa forma a baixa viscosidade⁴⁷ do líquido iônico prático em relação ao anterior não tem influência significativa durante a eletropolimerização. Observa-se no primeiro ciclo um aumento da corrente em potenciais elevados relacionado a oxidação do monômero. Posteriormente essa corrente diminui de intensidade devido ao consumo do monômero e conseqüentemente a formação do polímero evidenciado pelo surgimento de pares redox em aproximadamente 0,25 V e 0,75 V relacionados aos processos de redução/oxidação do polímero formado.

Outro fato interessante é que não se observa a degradação do polímero mesmo aplicando potenciais elevados diferentemente do relatado por Snook e colaboradores

que demonstram a eletropolimerização da anilina em diversos líquidos iônicos sendo um deles prático e observa-se a degradação do polímero logo nos primeiros ciclos.¹²

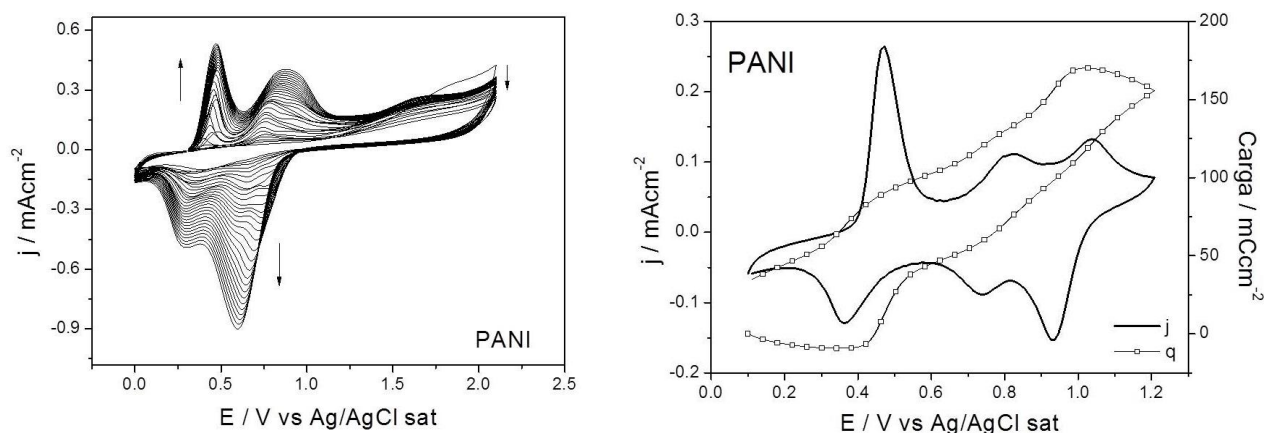


Figura 25: Perfil j/E potenciodinâmico da eletropolimerização da anilina (esquerda) e eletroatividade da PANI (direita) em [MPyr][BF₄].

A eletroatividade demonstrada pela PANI em [MPyr][BF₄] apresenta três processos redox sendo o primeiro atribuído à conversão da leucoesmeraldina no sal esmeraldina ($E_{pa}=0,45V$), o segundo processo ($E_{pa}=0,80V$) possui origem controversa onde alguns autores defendem que este pico surge a partir de reações hidrolíticas paralelas causando a formação de fenazina um cátion nitrogenado. Porém estudos detalhados realizados por Geniès e colaboradores, demonstraram a partir de estudos de voltametria cíclica acompanhados por FTIR que a origem do pico central é devido a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas a partir da reação direta de cátions nitrogenados que surgem durante o processo de oxidação.⁸⁶

Posteriormente um terceiro pico atribuído à conversão do sal esmeraldina em pernigranilina ($E_{pa}=1,05V$). Juntamente com o perfil j/E está registrado o perfil q/E que demonstra que o processo é reversível uma vez que a carga inicial e final do processo assumem valores próximos.

A Figura 26 apresenta o perfil da carga em relação ao tempo para os processos de eletropolimerização em ambos os líquidos iônico. No caso do [MPyr][BF₄] observa-se um comportamento autocatalítico demonstrando uma taxa de crescimento exponencial durante a eletropolimerização.

Em relação ao líquido iônico aprótico observa-se um rápido crescimento nos primeiros estágios da eletropolimerização seguido por uma região onde a taxa crescimento polimérico decai demonstrando um crescimento linear. Pode-se afirmar então que o processo não segue o mecanismo autocatalítico comum em solução aquosa.⁸⁷ Acredita-se que a ausência de prótons no sistema é o principal fator que provoca a mudança no mecanismo.

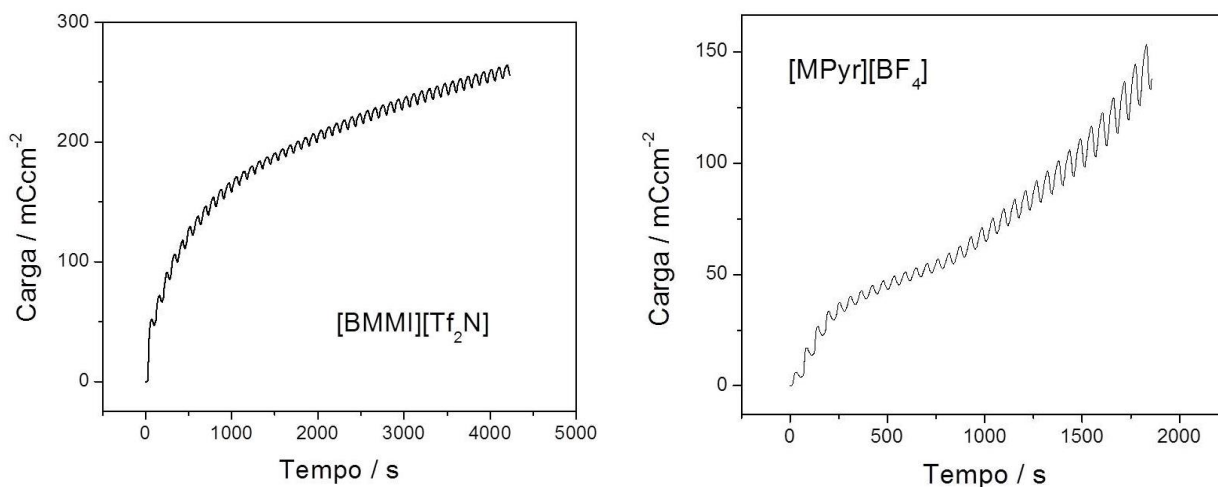


Figura 26: Perfil da carga em relação ao tempo obtido durante a formação da PANI em [BMMI][Tf₂N] (esquerda) e em [MPyr][BF₄] (direita).

4.3. Síntese eletroquímica de copolímeros PANI/PAEMI

A partir dos resultados demonstrados anteriormente juntamente com dados da literatura ficou claro que a eletropolimerização do [AEMI][Tf₂N] é um processo inviável, dessa forma outra metodologia para a eletropolimerização foi aplicada.

A metodologia proposta foi a copolimerização da anilina com o monômero sintetizado, neste caso acredita-se que o processo de eletropolimerização inicia-se pela oxidação de unidades de anilina gerando posteriormente a intercalação entre unidades de anilina e a anilina substituída no caso o [AEMI][Tf₂N].⁸⁸

Essa metodologia geralmente é aplicada quando se deseja modificar ou melhorar propriedades da PANI com a substituição de hidrogênios aromáticos^{14,89-95} ou amínicos⁹⁶⁻⁹⁸ por grupos volumosos, que impedem o processo de polimerização ou eletropolimerização.

4.3.1. Síntese eletroquímica dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y em líquido iônico aprótico

A Figura 27 apresenta o perfil potenciodinâmico (j/E) da eletrodeposição dos copolímeros PANI_{0,1}/PAEMI_{0,9}, PANI_{0,15}/PAEMI_{0,85}, PANI_{0,2}/PAEMI_{0,8} e PANI_{0,25}/PAEMI_{0,75} sintetizados em [BMMI][Tf₂N], as composições dos eletrólitos denominam os copolímeros formados e foram controladas a partir da concentração de anilina e [AEMI][Tf₂N] no meio reacional, com concentração máxima de monômero de 10mM e as composições formuladas a partir de frações molares entre os dois monômeros.

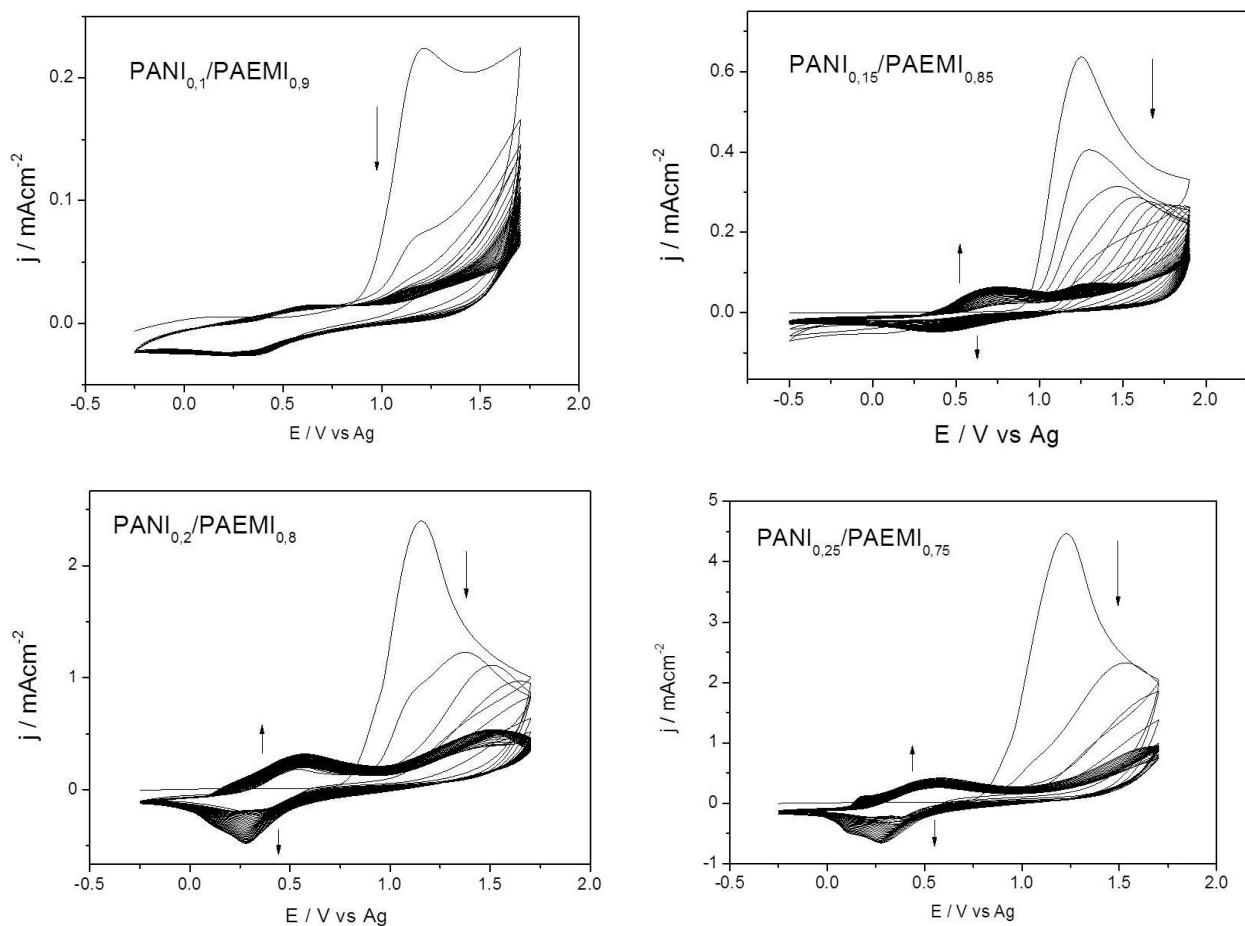


Figura 27: Perfil j/E potenciodinâmico da eletropolimerização dos copolímeros PANI_{0,1}/PAEMI_{0,9}, PANI_{0,15}/PAEMI_{0,85}, PANI_{0,2}/PAEMI_{0,8} e PANI_{0,25}/PAEMI_{0,75} em [BMMI][Tf₂N], velocidade de varredura 50mVs⁻¹, eletrodo Pt

O perfil da eletrossíntese dos copolímeros exibe comportamento semelhante a síntese de PANI em [BMMI][Tf₂N], observa-se nos primeiros ciclos a formação de um pico difusional ($E_{pa}=1,15V$) que se desloca para potenciais mais positivos assim como perde intensidade no decorrer dos ciclos, comportamento atribuído à oxidação dos monômeros presentes no meio reacional e alteração da superfície do eletrodo.

Considerando os potenciais de pico anódico para a PANI ($E_{pa}=1,10V$) e o observado na tentativa de eletropolimerização do [AEMI][Tf₂N] ($E_{pa}=1,25V$), pode-se afirmar que neste caso a eletropolimerização dos copolímeros inicia-se pela oxidação

dos monômeros de anilina, estando coerente com a estratégia proposta para obtenção do material.

No decorrer dos ciclos observa-se o surgimento de pares redox em aproximadamente 0,50V atribuídos aos processos de oxidação e redução do copolímero formado, estes picos aumentam de intensidade com o decorrer dos ciclos demonstrando o crescimento de material na superfície do eletrodo durante o processo. Observa-se também que quanto maior a concentração de anilina no meio reacional, mais intensos são os processos provenientes da oxidação e redução do copolímero demonstrando uma maior deposição nestes casos.

A síntese eletroquímica dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y realizada em [BMMI][Tf₂N] resultou na formação de filmes de coloração esverdeada e aderentes na superfície do eletrodo, porém mesmo com a formação de filmes aderentes observou-se que grande parte do material formado ainda encontrava-se solúvel no eletrólito ou desprendia-se do eletrodo. Este problema se agravou nas tentativas de se obter o material sobre ITO chegando ao ponto de não se obter material na superfície do eletrodo mesmo utilizando maiores concentrações de anilina no meio reacional.

A Figura 28 apresenta o perfil da carga em relação ao tempo para os processos de eletrossíntese dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y em [BMMI][Tf₂N] para as diferentes composições, demonstrando o efeito da concentração de anilina no meio reacional.

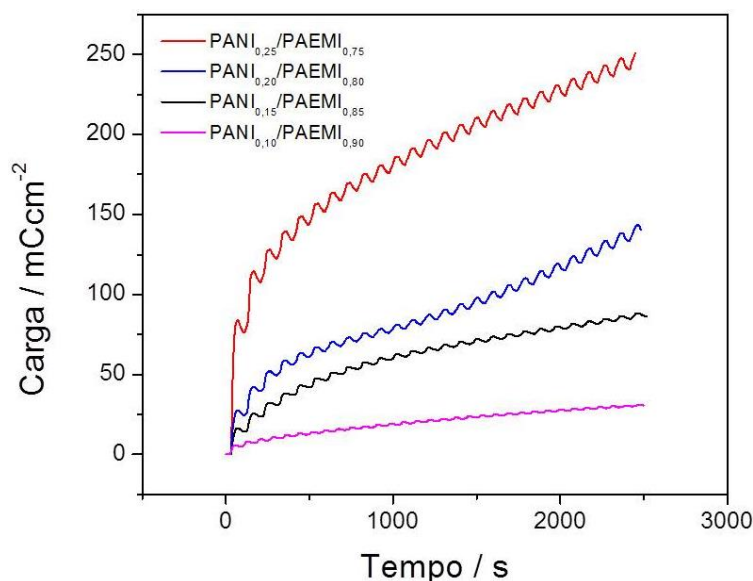


Figura 28: Perfil da carga em função do tempo para a eletrossíntese dos copolímeros PANI_{0,1}/PAEMI_{0,9}, PANI_{0,15}/PAEMI_{0,85}, PANI_{0,2}/PAEMI_{0,8} e PANI_{0,25}/PAEMI_{0,75} em [BMMI][Tf₂N], velocidade de varredura 50mVs⁻¹, eletrodo Pt.

Nos estágios iniciais observa-se que existe um aumento acentuado da carga envolvida no processo relacionado ao picos iniciais de oxidação do monômero que altera a superfície do eletrodo, com o decorrer da eletropolimerização, em todos os casos a carga assume um comportamento de crescimento linear, assim como o observado durante a eletropolimerização da anilina em [BMMI][Tf₂N]. Este comportamento sugere que a eletropolimerização dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y não apresenta o mecanismo autocatalítico clássico da eletropolimerização da anilina em meio ácido.

Em relação à composição do meio reacional, fica claro que a maior concentração de anilina favorece a eletropolimerização pois a carga envolvida nas eletropolimerizações com maior concentração de anilina assume valores superiores aos processos com menor concentração de anilina.

A Figura 29 apresenta os 10 primeiros ciclos do perfil de eletroatividade dos copolímeros PANI_{0,2}/PAEMI_{0,8} e PANI_{0,25}/PAEMI_{0,75} eletropolimerizados em [BMMI][Tf₂N] e ciclados no mesmo IL.

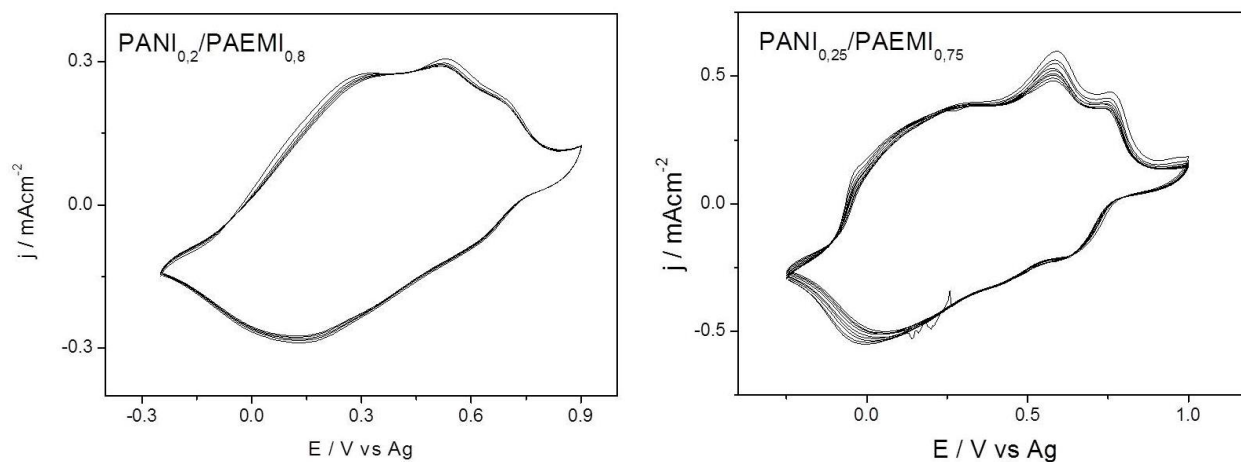


Figura 29: Perfil de eletroatividade dos copolímeros PANI_{0,2}/PAEMI_{0,8} e PANI_{0,25}/PAEMI_{0,75}, eletropolimerizado e ciclado em [BMMI][Tf₂N], 10 ciclos.

Nos voltamogramas cíclicos observa-se dois principais processos, que assim como no caso da PANI em [BMMI][Tf₂N], são atribuídos a conversão da leucoesmeraldina no sal esmeraldina e posteriormente a conversão do sal esmeraldina em pernigranilina porém, diferentemente do observado na eletroatividade da PANI, os perfis de eletroatividade são diferentes, apresentando processos que não foram observados no caso da PANI caracterizando um material diferenciado, Também não se observa sinais de degradação do material durante os ciclos mesmo com a aplicação de potenciais elevados.

4.3.2. Síntese eletroquímica dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y em Líquido Iônico Prótico.

A Figura 30 apresenta o perfil potenciodinâmico (j/E) da eletrodeposição dos copolímeros PANI_{0,01}/PAEMI_{0,99} e PANI_{0,05}/PAEMI_{0,95} sintetizados em [MPyr][BF₄], as composições dos copolímeros foram controladas a partir da concentração de anilina e [AEMI][Tf₂N] no meio reacional, com concentração máxima de monômero de 10 mmol e as composições formuladas a partir de frações molares entre os dois monômeros.

Primeiramente com a introdução do [MPyr][BF₄] como PIL utilizou-se de composições mínimas de anilina, esperando que a presença de prótons no meio reacional favorecesse a eletropolimerização do [AEMI][Tf₂N] gerando assim um material com a menor interferência possível dos monômeros de anilina.

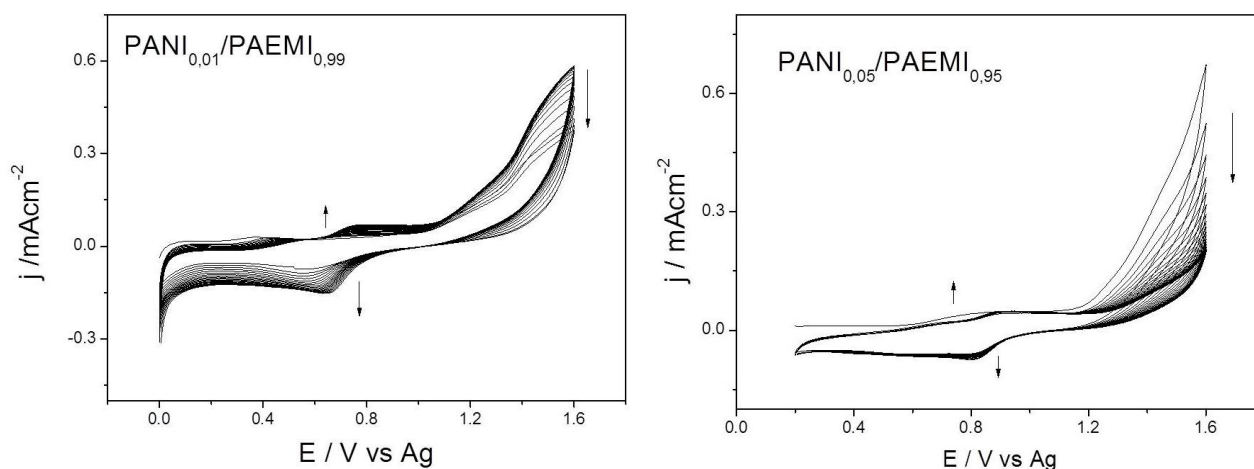


Figura 30: Perfil j/E potenciodinâmico da eletropolimerização dos copolímeros PANI_{0,1}/PAEMI_{0,9} e PANI_{0,05}/PAEMI_{0,95} em [MPyr][BF₄], velocidade de varredura 50mVs^{-1} , eletrodo Pt.

Pelos perfis potenciodinâmico (j/E) apresentados na Figura 30 pode-se dizer que existem indícios de eletropolimerização devido a elevação da corrente em potenciais

elevados com posterior decaimento ao longo dos ciclos indicando oxidação e consumo dos monômeros presentes e ao surgimento de processos redox muito sutis, porém quando testado sua eletroatividade, observou-se que não existia material na superfície do eletrodo o que nos leva a crer que essas composições não apresentam a formação de copolímeros aderentes na superfície do eletrodo.

Acredita-se que oligômeros solúveis ainda são formados e dissolvidos no sistema, uma ressalva importante a citar é que visivelmente existe a formação de um material na superfície do eletrodo; porém assim que o procedimento encerra-se observa-se a dissolução do mesmo na solução não restando material na superfície do eletrodo, comportamento característicos de copolímeros.

A Figura 31 apresenta o perfil potenciodinâmico (j/E) da eletrossíntese dos copolímeros PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7}, PANI_{0,4}/PAEMI_{0,6} e PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5} sintetizados em [MPyr][BF₄]. As composições dos copolímeros foram controladas a partir da concentração de anilina e [AEMI][Tf₂N] no meio reacional, com concentração máxima de monômero de 10 mmol e as composições formuladas a partir de frações molares entre os dois monômeros.

O perfil da eletrossíntese dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y em PIL apresenta um comportamento semelhante ao observado para a eletrossíntese da PANI no mesmo meio reacional onde existe a formação de um pico de oxidação no primeiros ciclos em potenciais elevados relacionados à oxidação do monômero no decorrer dos ciclos. Observa-se o decaimento desta corrente demonstrando o consumo dos monômeros e simultaneamente o surgimento dos pares redox indicando os processos de oxidação/redução do copolímero formado na superfície do eletrodo.

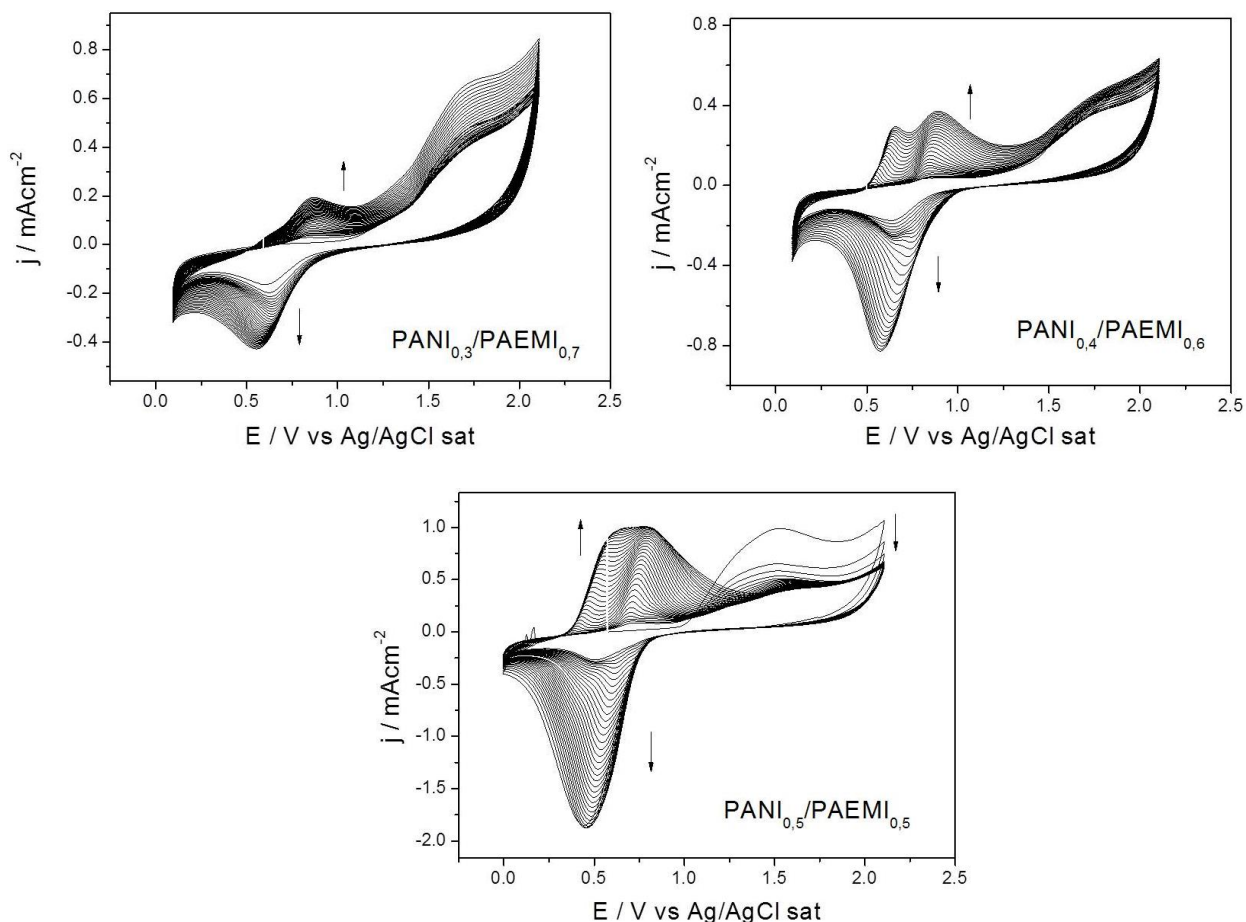


Figura 31: Perfil j/E potenciodinâmico da eletropolimerização dos copolímeros PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7}, PANI_{0,4}/PAEMI_{0,6} e PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5} em [MPyr][BF₄], velocidade de varredura 50mVs⁻¹, eletrodo Pt.

A eletrossíntese dos copolímeros ocorreu sem problemas gerando um filme parcialmente aderente, uma vez que boa parte do material desprendia-se do eletrodo após o processo, e de coloração esverdeada.

A Figura 32 apresenta o perfil da carga em relação ao tempo para os processos de eletrossíntese dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y em [MPyr][BF₄] para as diferentes composições, demonstrando o efeito da concentração de anilina no meio reacional.

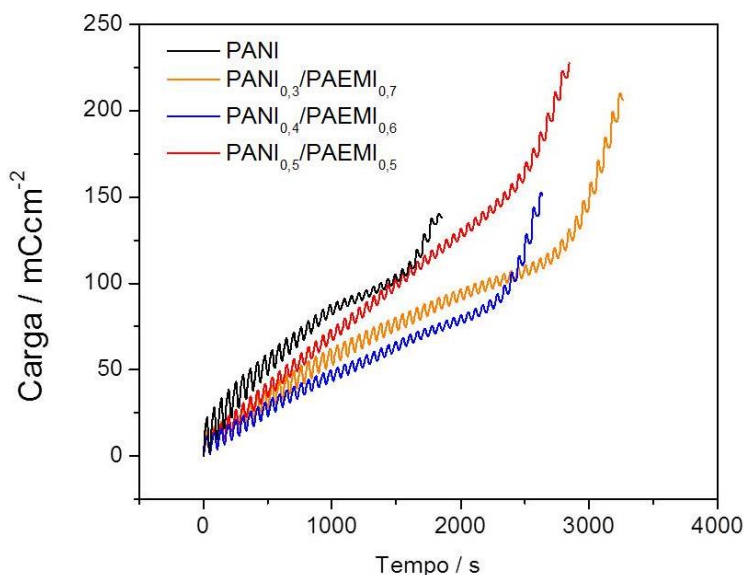


Figura 32: Perfil da carga em função do tempo para a eletrossíntese da PANI e dos copolímeros PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7}, PANI_{0,4}/PAEMI_{0,6} e PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5} em [MPyr][BF₄].

Este experimento foi conduzido simultaneamente com a microbalança eletroquímica a cristal de quartzo onde o processo de eletropolimerização foi limitado a partir do alcance de uma massa específica (este experimento será melhor discutido em seção apropriada), explicando assim a diferença em relação aos diferentes tempos de eletropolimerização.

Observa-se que o perfil da carga em relação ao tempo para a eletrossíntese dos copolímeros em [MPyr][BF₄] demonstra um comportamento eletrocatalítico comprovado pelo crescimento exponencial nos estágios finais da eletropolimerização.

A Figura 33 apresenta o perfil de eletroatividade dos copolímeros PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7}, PANI_{0,4}/PAEMI_{0,6} e PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5} sintetizados e ciclados em [MPyr][BF₄] assim como a carga envolvida no processo.

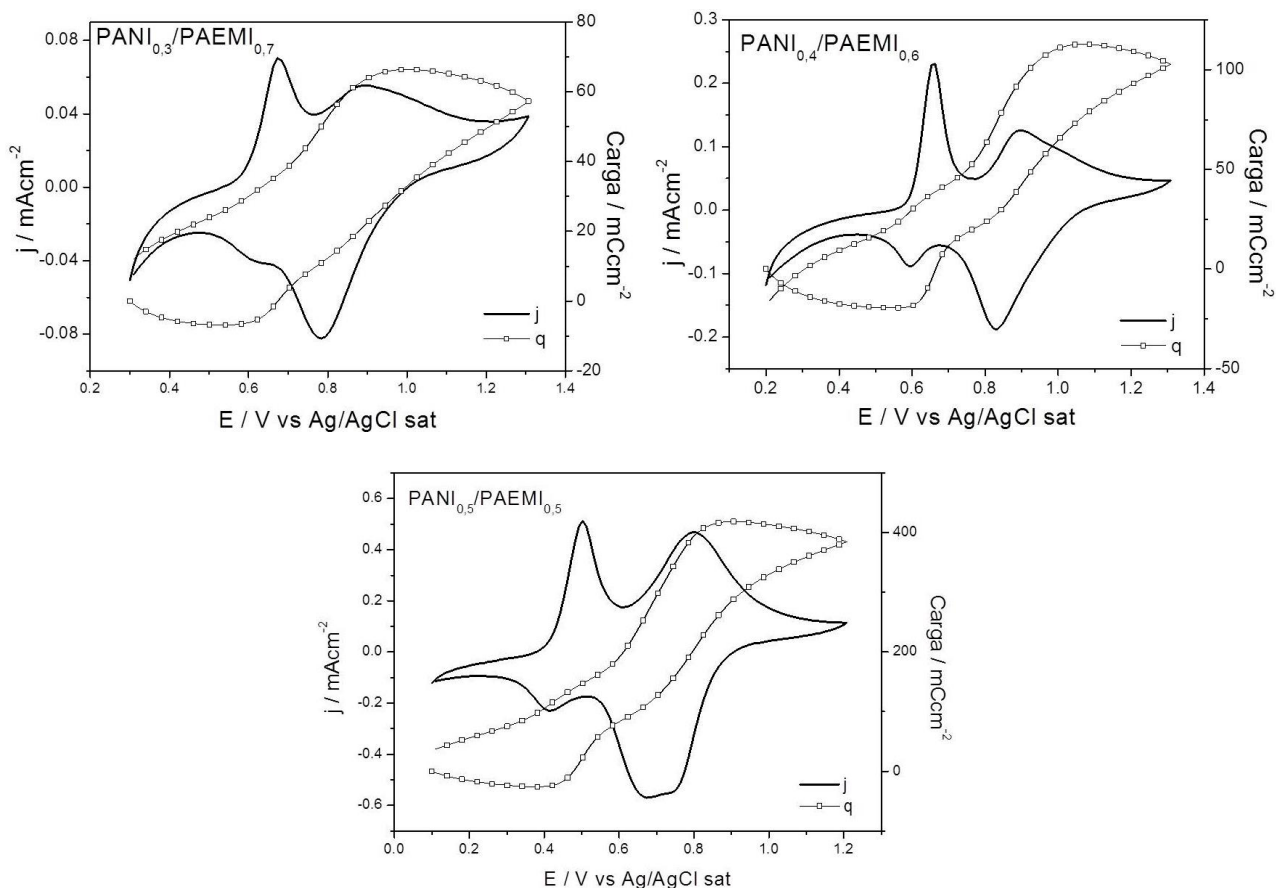


Figura 33: Perfis eletroatividade e carga dos copolímeros PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7}, PANI_{0,4}/PAEMI_{0,6} e PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5} em [MPyr][BF₄], velocidade de varredura 5mVs⁻¹, eletrodo Pt.

O perfil de eletroatividade dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y diferem do perfil de eletroatividade da PANI obtido nas mesmas condições. Neste caso, observa-se somente a presença de dois processos redox diferentemente da PANI que apresenta um terceiro processo. Os processos presentes nos perfis de eletroatividade dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y são atribuídos à interconversão da leucoesmeraldina no sal esmeraldina no caso do primeiro processo e o segundo processo em potenciais mais elevados à desse sal na base pernigranilina.

Em relação ao perfil potenciodinâmico (q/E) todos os copolímeros exibem uma boa reversibilidade, uma vez que os valores iniciais e finais de carga encontram-se próximos.

Na Figura 34 são expostos os voltamogramas da PANI e dos copolímeros em [MPyr][BF₄]. Nestes voltamogramas são apresentados os 10 primeiros ciclos e não se observa degradação do polímero diferentemente do observado na literatura onde logo nos primeiros ciclos já se observa a degradação do polímero¹²

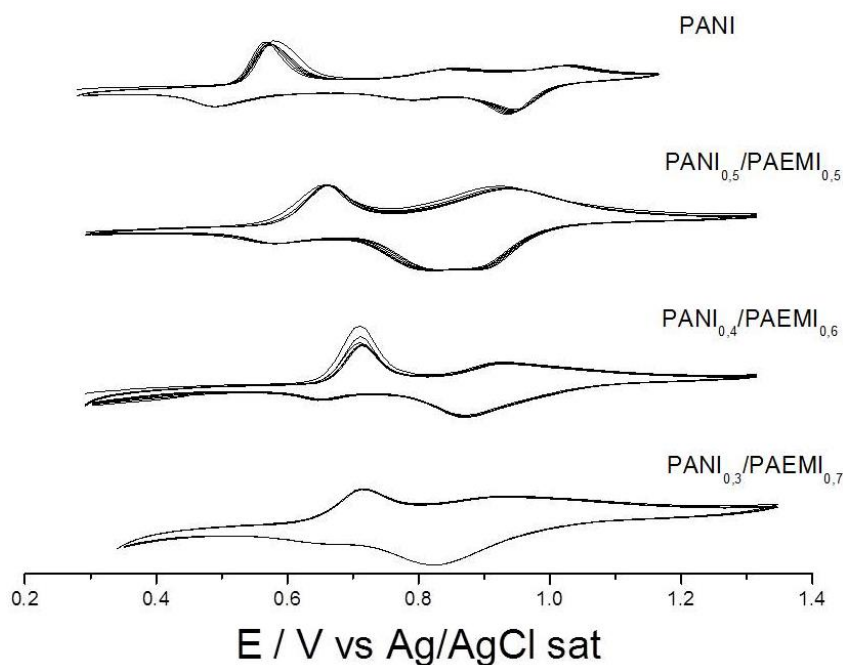


Figura 34: Eletroatividade da PANI e dos copolímeros formados, demonstrando a não degradação dos copolímeros ciclados em [MPyr][BF₄] (10 ciclos).

Não se observa sinais de degradação dos copolímeros e da PANI mesmo com a grande janela eletroquímica aplicada na síntese destes copolímeros, superior a 2,00 V. Este fato já foi observado diversas vezes em relação a solventes orgânicos^{99,100} e

também em alguns líquidos iônicos apróticos;^{11,13} porém em PIL a degradação ainda ocorre como observado nos estudos de Snook e colaboradores.¹²

Também na Figura 34 fica claro o deslocamento do primeiro pico de oxidação em relação à composição do meio reacional. Estes picos foram representados na Figura 35 e observou-se que quanto menor a concentração de anilina o primeiro pico de oxidação desloca-se para potenciais mais positivos, ressaltando que a presença do monômero dificulta a formação o início dos processos de oxidação/redução dos copolímeros, como era esperado devido ao grupo lateral volumoso presente no monômero [AEMI][Tf₂N]^{53,101}.

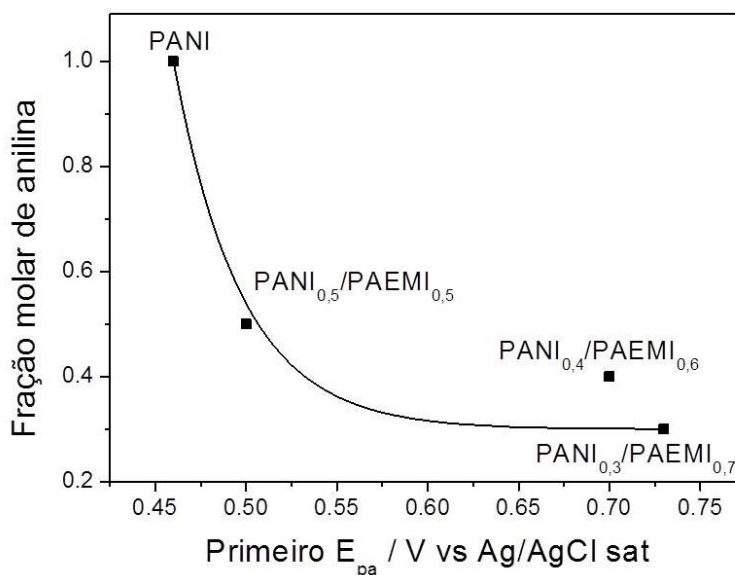


Figura 35: Deslocamento do primeiro pico de oxidação em relação a composição do copolímero e da PANI.

O valor observado entre os potenciais de pico dos copolímeros é outro efeito que pode ser observado a partir da introdução de um substituinte em um monômero de anilina. A Figura 36 apresenta uma relação entre a composição do meio reacional com

diferença entre os potenciais de pico anódicos observados nos perfis de eletroatividade da PANI e dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y.

Essa relação somente é válida considerando-se que o pico central, presente no perfil voltamétrico da PANI, consiste na formação de ligações cruzadas entre as cadeias⁸⁶ e os demais picos são responsáveis pela mudança de estado de oxidação da PANI.

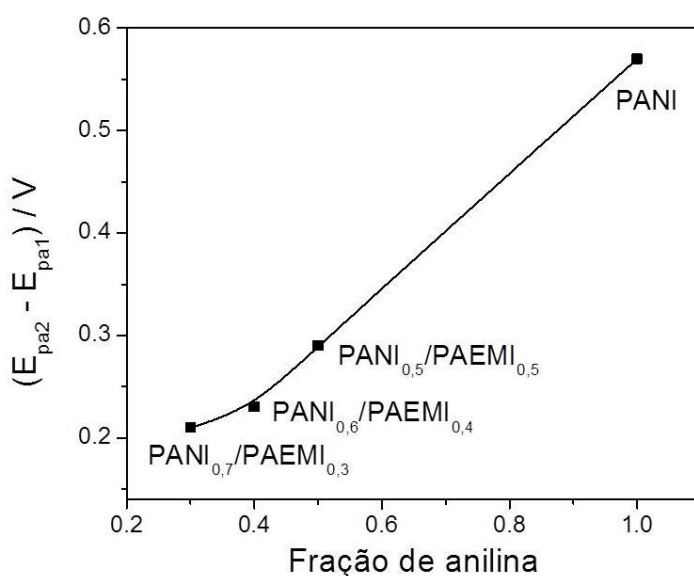


Figura 36: Diferença entre os potenciais de pico anódico em função da fração molar de anilina.

Observa-se que quanto maior a concentração de anilina, mais afastados encontram-se os picos relacionados aos processos de oxidação do polímero ou copolímero. Uma possível explicação para este comportamento encontra-se no fato de que a transferência de carga ocorre mais rapidamente entre unidades monoméricas substituídas e não substituídas devido à diferença da densidade eletrônica entre as unidades monoméricas.^{53,54,101-104}

4.3.3. Espectroscopia no Infravermelho dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y.

Furukawa e colaboradores realizaram a atribuição de bandas de IR características das formas ES, EB e LB sintetizadas eletroquimicamente. Para a atribuição vibracional foram utilizadas polianilinas substituídas com ¹⁵N, deuteradas e compostos modelo derivados do N, N`-difenil-1,4-bezenodiamina.^{105,106} A deuteração da PANI em diferentes posições da cadeia polimérica permitiu a atribuição das bandas associadas ao βN-H nos anéis quinônicos e benzênicos.¹⁰⁷ Um estudo vibracional utilizando uma série de oligômeros da PANI em diferentes estados de oxidação foi realizado por Boyer e colaboradores, e permitiu a atribuição dos modos vibracionais característicos da LB, EB e PB.^{58,108} Um resumo das principais bandas IR da PANI em suas diferentes formas e respectivas atribuições é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6: Atribuição das bandas vibracionais (cm⁻¹) observadas nos espectros IR ($\lambda_{\text{indicado}}$) da LB, ES, EB e PB.

Leucoesmeraldina	Sal de Esmeraldina	Esmeraldina Base	Pernigranilina	Atribuição
811 ¹⁰⁶		824 ¹⁰⁹	844 ¹⁰⁹	γ C-H
	1132 ¹¹⁰ /1246 ¹¹⁰			β C-H(SQ)
1107 ¹⁰⁸ /1167 ¹⁰⁸	1109 ¹¹⁰ /1178 ¹¹⁰	1180 ¹⁰⁸ /1172 ¹⁰⁸		β C-H(B)
		1216 ¹⁰⁸	1211	ν C-N(B)
1283 ¹⁰⁶				β C-H+ ν C-N
	1356 ¹¹⁰			ν C-N(SQ)
		1378 ¹⁰⁸		ν C-C(Q)
1497 ¹⁰⁶		1494 ¹⁰⁸	1488 ¹⁰⁸	ν C-C+ β C-H(B)
	1497 ¹⁰⁶			Anel
				Quinônico (Q)
	1477 ¹⁰⁹			β N-H
	1588 ¹¹⁰			ν C-C+ β C-H(SQ)
		1590 ¹⁰⁸	1570 ¹⁰⁹	ν C-C(Q)
1614 ¹⁰⁶	1608 ¹¹⁰			ν C-C(B)

Q = Segmento quinônico, B = segmento benzênico, SQ = Segmento semiquinônico

A PANI e as diferentes composições de PANI/PAEMI foram sintetizadas eletroquimicamente sobre vidro condutor (ITO), utilizando a técnica de voltametria cíclica onde a anilina e o [AEMI][Tf₂N] passaram por 30 ciclos (entre os potenciais de 0,00 V e 2,20 V vs Ag/AgCl saturado). A eletropolimerização ocorreu em [MPyr][BF₄] e foi encerrada no potencial de circuito aberto (aproximadamente 0,45 V) que resultou na

obtenção do material na forma ES. Os espectros IR destes polímeros foram obtidos a partir da raspagem do material depositado sobre o ITO. Na figura 6 são apresentados os espectros IR da PANI e das composições (PANI)_{0,5}/(PAEMI)_{0,5}% e (PANI)_{0,3}/(PAEMI)_{0,7}

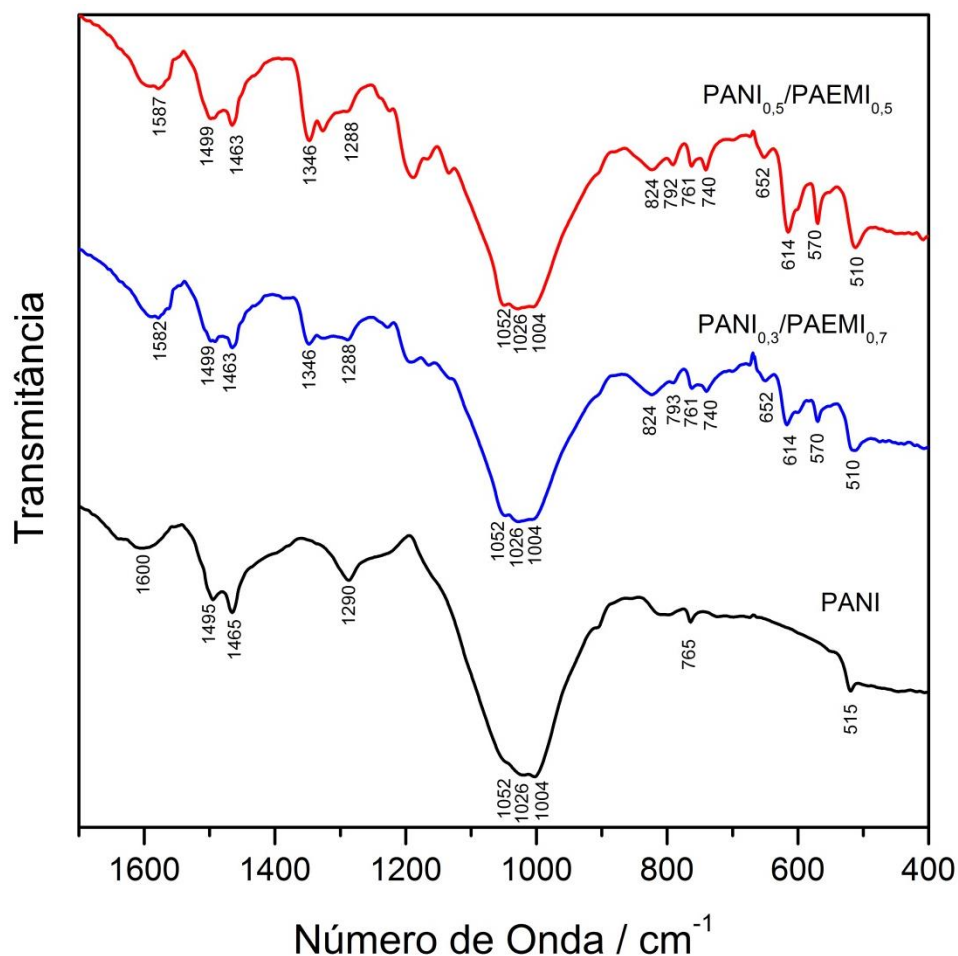


Figura 37: Espectros Infravermelho para PANI e os copolímeros PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7} e PANI_{0,5}/PAEMI_{0,7}

Os espectros de infravermelho da ES, EB, LB e PB já foram reportados por diversos grupos de pesquisa^{106,111,112}. Existem estudos que relacionam a intensidade da banda que surge em 1570-1590 cm⁻¹, característica do modo ν C=C quinônico, e outra banda que surge na região de 1500 cm⁻¹ relacionada ao modo ν C=C do anel benzênico.

A relação de intensidade destas duas bandas pode ser utilizada na avaliação do grau de oxidação da PANI.¹¹³ A intensidade da banda em cerca de 1130 cm⁻¹ no espectro da ES é usada como uma medida do grau de dopagem da PANI.¹¹⁴

Nos espectros podemos observar diversas bandas relacionadas à PANI como mostrado na tabela 1, e acredita-se que o polímero esteja na forma de sal de esmeraldina devido aos procedimentos adotados durante a síntese. Porém durante a secagem da amostra pode ter ocorrido algum processo de oxidação gerando um material com forma mista.

Pode-se dizer também que a banda em torno de 1500 cm⁻¹ tem maior intensidade que a banda em torno de 1580 cm⁻¹ demonstrando uma maior proporção de anéis benzênicos no polímero, configurando um sistema com menor grau de oxidação. A banda em 1130 cm⁻¹ que é usada na medida do grau de dopagem da PANI aparentemente deve estar sobreposta com as bandas com máximos em 1052cm⁻¹, 1026 cm⁻¹ e 1004 cm⁻¹ todos relacionados aos modos vibracionais presentes no BF₄⁻. A presença do BF₄⁻ no material ocorre devido a inserção e troca de contra íons durante a síntese do material.

Em relação ao grupo lateral adicionado na anilina para a formação do [AEMI][Tf₂N] pode-se destacar principalmente duas bandas a de 1346 cm⁻¹ e a de 614 cm⁻¹ presentes nas duas composições (PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7} e PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5}). Estas bandas podem ser atribuídas aos estiramentos do grupo metil, do anel imidazólio e deformações do anel imidazólio¹¹⁵⁻¹¹⁷ respectivamente.

Outra evidência marcante da presença do grupo lateral é a presença de bandas características de anéis aromáticos para-substituídos em 824 cm⁻¹ para os compósitos e

um pouco deslocada em 826 cm⁻¹ para a PANI. Porém o espectro IR da anilina não apresenta bandas características de ligações orto e meta que podem ser observadas nos espectros de ambos os copolímeros em 740 cm⁻¹, demonstrando um padrão típico de anéis aromáticos dissubstituídos. Isto sugere também que a polimerização ocorreu segundo o mecanismo cabeça-cauda com monômeros de [AEMI][Tf₂N] dentro da cadeia polimérica.⁵⁵

A presença dessas bandas então demonstra que a anilina substituída foi polimerizada juntamente com a anilina formando um novo material, não se pode afirmar sobre a composição quantitativa do material, porém a presença do monômero sintetizado é certa.

4.4. Atividade eletroquímica dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y em diferentes líquidos iônicos.

A Figura 38 mostra o comportamento de um mesmo filme dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y e da PANI eletropolimerizados em [MPyr][BF₄] em relação à eletroatividade em [MPyr][BF₄] e [BMMI][Tf₂N].

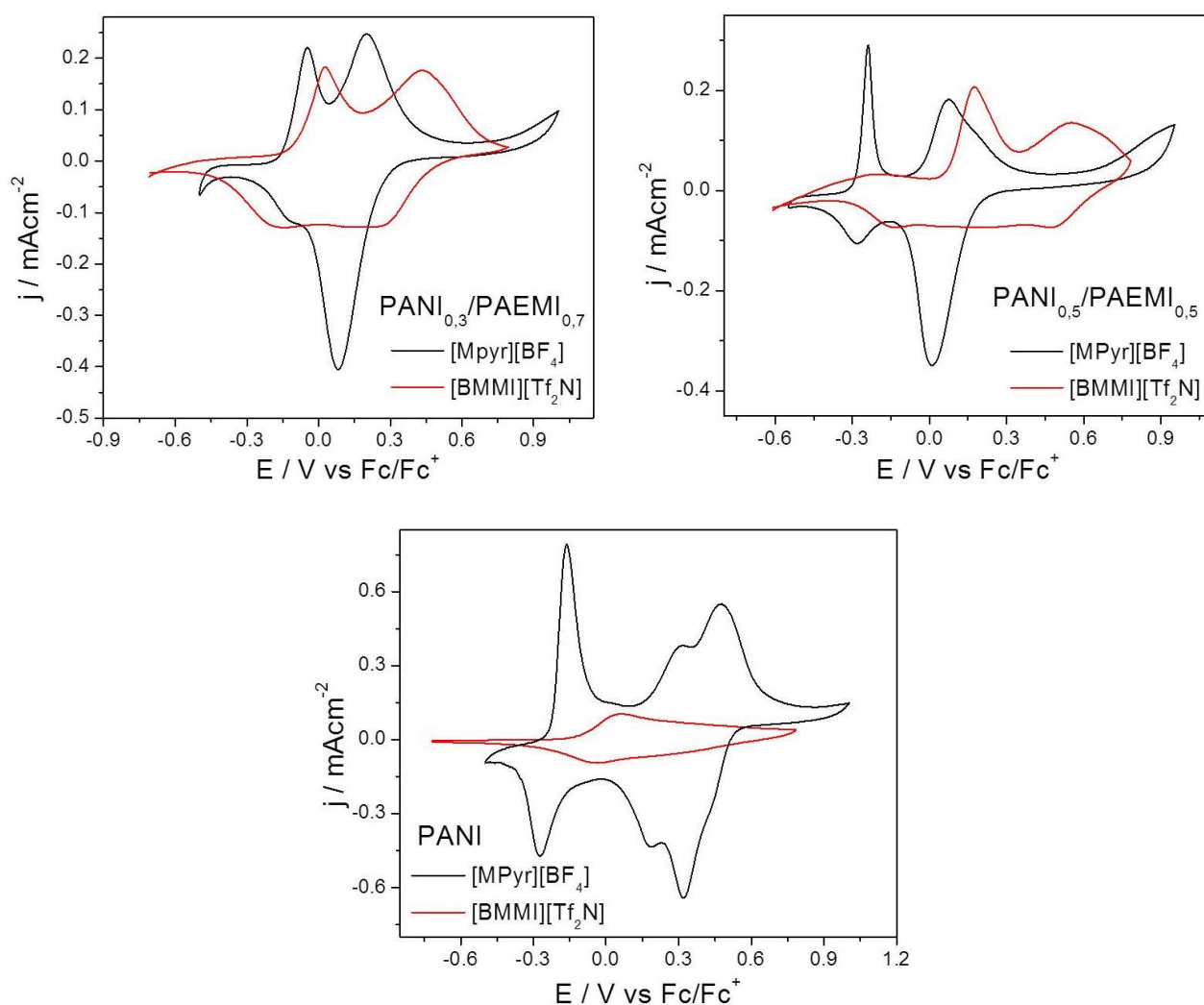


Figura 38: Eletroatividade da PANI e dos copolímeros PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7} e PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5} eletropolimerizados em [MPyr][BF₄] e ciclados em [MPyr][BF₄] e [BMMI][Tf₂N], velocidade de varredura 5mVs⁻¹.

Para melhor comparação do comportamento eletroquímico nos diferentes líquidos iônicos, o par redox ferroceno/ferrocênio (Fc/Fc⁺) foi usado como referência interna para cada IL. Usando o ΔE dos picos redox foi determinado o potencial relativo à Pt; os voltamogramas foram corrigidos em 0,21V para o [BMMI][Tf₂N] e 0,03V para o [MPyr][BF₄].

Os copolímeros PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7} e PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5} demonstraram boa resposta eletroquímica nos dois líquidos iônicos estudados. No caso da PANI foi observado um bom desempenho em PIL, sendo muito maior que a eletroatividade em líquido iônico aprótico.

O bom desempenho da PANI e dos copolímeros em PIL deve-se ao fato da abundância de prótons livres no meio, espécie fundamental na compensação de cargas dos filmes poliméricos sintetizados .

No caso dos resultados observados em [BMMI][Tf₂N] somente os copolímeros apresentaram bons resultados. Acredita-se que este efeito foi causado pela adição do grupo lateral que, neste caso, apresenta propriedades semelhantes a de líquidos iônicos diminuindo a energia da superfície favorecendo a interação entre o copolímero e o LI, aumentando assim a atividade eletroquímica do copolímero mesmo na ausência de prótons.

Numericamente podemos fazer uma relação entre a carga anódica dos processos em [MPyr][BF₄] pela carga anódica dos processos [BMMI][Tf₂N], os resultados são expostos na tabela a seguir:

$$R_{oxi} = \frac{Q_{oxi}[MPyr][BF_4]}{Q_{oxi}[BMMI][Tf_2N]} \quad \text{Equação:3}$$

Tabela 7: Relação entre as cargas envolvidas nos processos anódicos das eletroatividades em [MPyr][BF₄] e [BMMI][Tf₂N].

Composição	R _{oxi}
PANI	4,0
PANI _{0,5} /PAEMITf ₂ N _{0,5}	1,3
PANI _{0,4} /PAEMITf ₂ N _{0,6}	1,2
PANI _{0,3} /PAEMITf ₂ N _{0,7}	1,3

Considerando a relação proposta observa-se que a carga envolvida no processo de oxidação do filme de PANI em [MPyr][BF₄] é quatro vezes maior do que a apresentada em [BMMI][Tf₂N]. Os copolímeros PANI_x/PAEMI_y apresentam valores semelhantes entre as cargas envolvidas na oxidação.

4.5. Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 39 podem ser observadas as fotos de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes depositados sobre vidro condutor ITO, eletropolimerizados em [MPyr][BF₄]

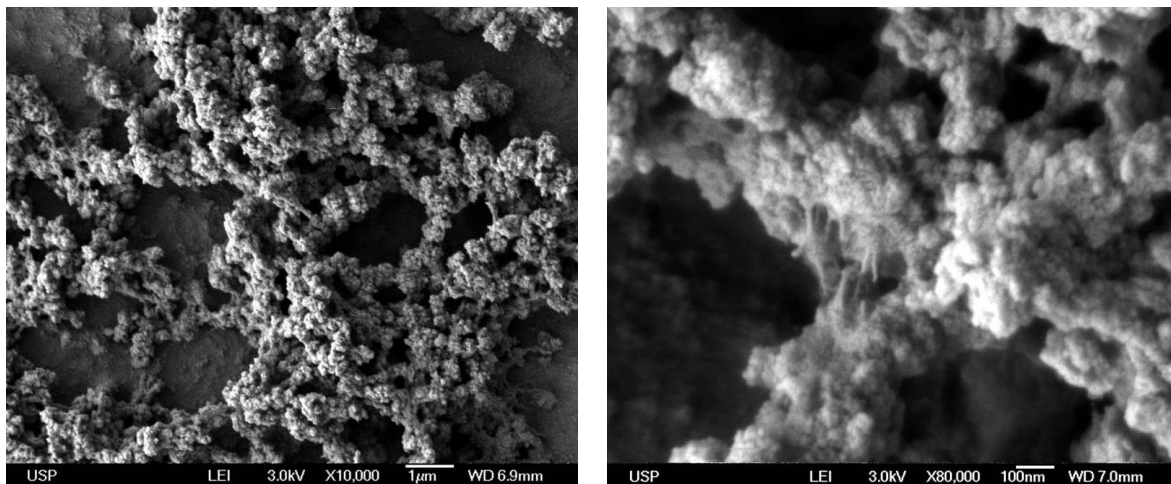


Figura 39: MEV da superfície do filme de PANI. Preparados por voltametria cíclica, sendo [MPyr][BF₄] o meio reacional contendo 0,01 mol de anilina, apresentadas em magnificações diferentes.

As imagens mostram uma espessa, mas relativamente porosa, camada de polímero depositado. Pode-se dizer que o material assume uma estrutura dendrítica, porém não recobre totalmente superfície do eletrodo como observado pela imagem de baixa magnitude. Esse comportamento dendrítico já foi observado em recentes trabalhos^{12,13,47} onde demonstraram a formação de um filme de PANI com a mesma morfologia também sintetizado em PIL.

Porém no trabalho citado o filme se apresenta de forma muito mais homogênea e recobre toda a superfície do eletrodo. Esse fato ocorre pois existe a adição de ácido ao

PIL o que facilita o processo de eletropolimerização fazendo com que mais material seja depositado.

A seguir pode-se observar as imagens de MEV para os polímeros formados na presença de [AEMI][Tf₂N], os filmes foram obtidos em vidro condutor (ITO).

As imagens de MEV para os polímeros PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7}, PANI_{0,4}/PAEMI_{0,6} e PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5} demonstram uma morfologia completamente diferente em relação a PANI sintetizada em PIL.

Primeiramente em todas as composições observa-se que a morfologia não assume mais caráter dendrítico e esponjoso. O filme obtido apresenta estrutura globular, bastante homogênea e com pequenas ilhas onde se observa elevações no filme liso.

Acredita-se que essas pequenas ilhas, evidentes principalmente nos polímeros PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7} e PANI_{0,4}/PAEMI_{0,6}, sejam os pontos iniciais onde ocorreu a polimerização, ou seja, o polímero tem seu estágio inicial de formação pela polimerização de anilina, uma vez que essas ilhas possuem estruturas semelhantes as da PANI sintetizada no mesmo PIL. Após, a intercalação de monômeros [AEMI][Tf₂N] ocorre modificando a morfologia do filme.

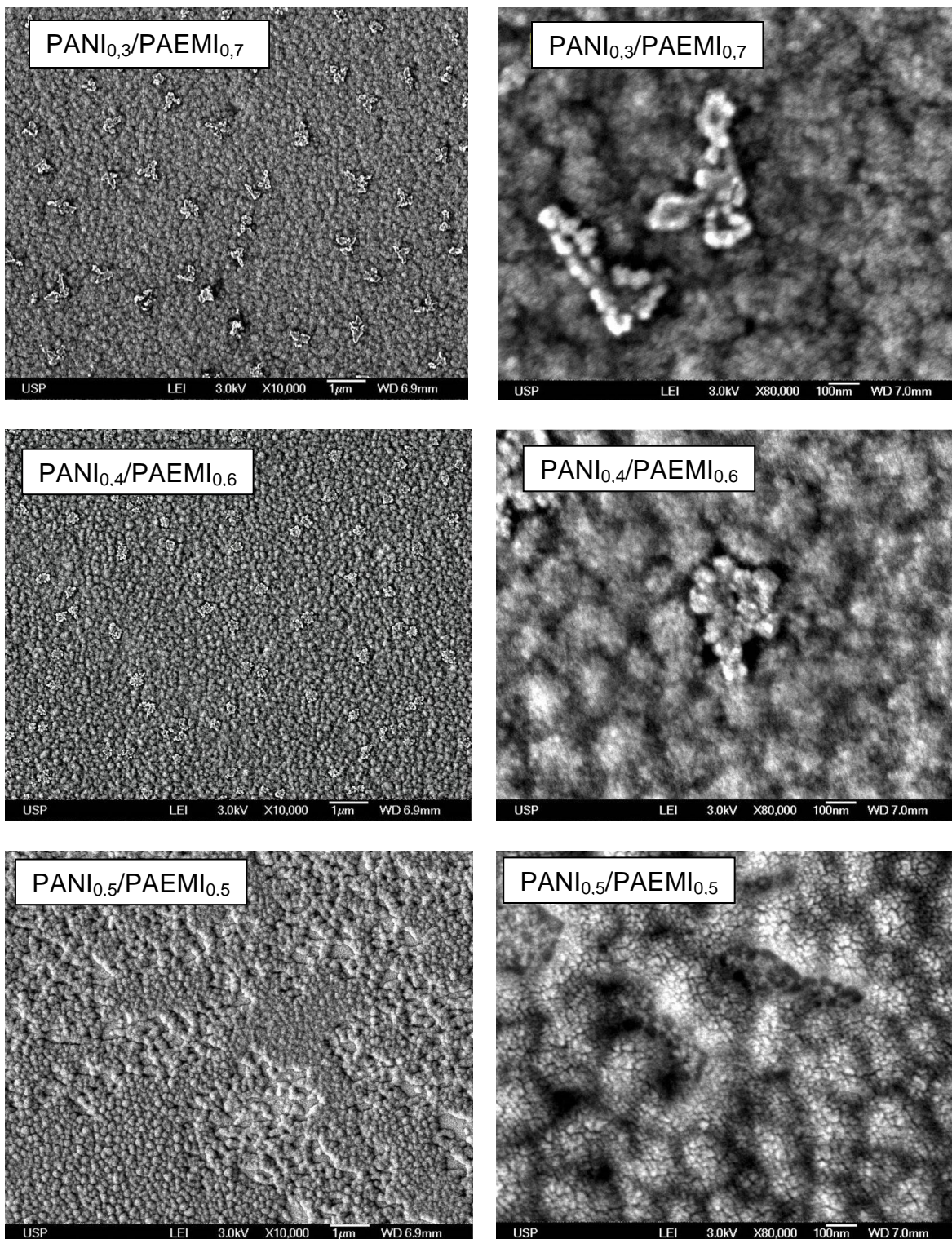


Figura 40: MEV da superfície dos filmes de PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7}, PANI_{0,4}/PAEMI_{0,6} e PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5}. Preparados por voltametria cíclica, sendo [MPyr][BF₄] o meio reacional, apresentadas em magnificações diferentes.

Fica claro também a dependência da quantidade de anilina adicionada, uma vez que o número de ilhas presentes em PANI_{0,4}/PAEMI_{0,6} é maior e também possui glóbulos maiores e melhores formados que em PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7}.

No caso do PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5} a morfologia é a mesma porém com glóbulos ainda maiores; acredita-se que neste caso também existe a formação dos pontos iniciais para a polimerização. Uma vez que a concentração de anilina é maior, deve ocorrer neste caso o recobrimento das mesmas pelo crescimento mais acentuada do polímero.

A mudança drástica na morfologia dos polímeros pode seguir o modelo descrito na Figura 41.

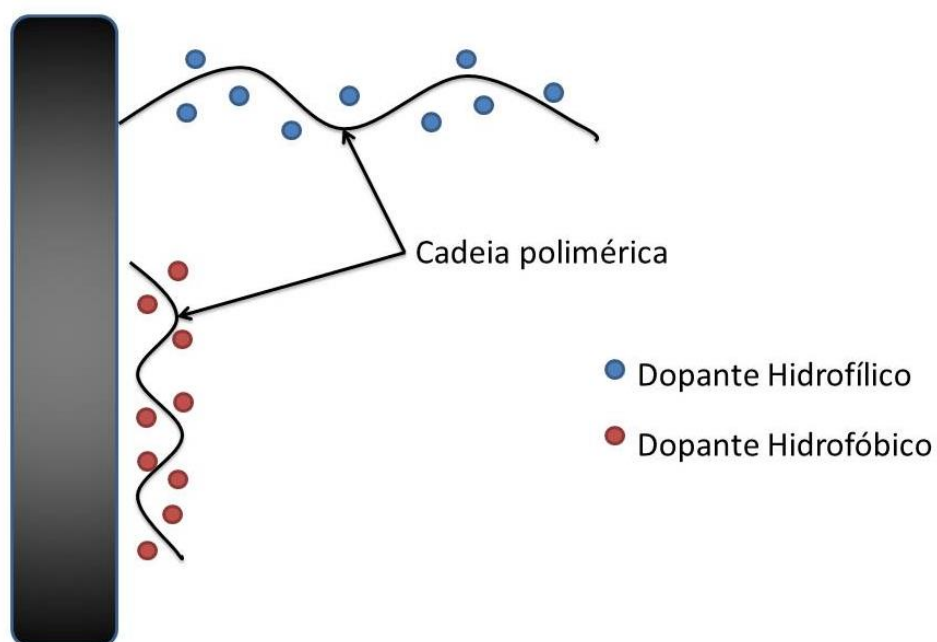


Figura 41: Representação esquemática do comportamento do filme polimerizado na presença de dopantes hidrofílicos e hidrofóbicos. Adaptado do modelo proposto por Mitchell e colaboradores.¹¹⁸

Neste modelo considera-se que a partir do momento em que se inicia a polimerização, a cadeia polimérica que começa a ser formada esta de certa forma ligada a superfície do eletrodo, e, a medida que novas unidades livres do monômero vão sendo agregadas, novas unidades de contra íons vão sendo adicionadas. Assim, a cadeia que esta sendo formada também será influenciada pelas interações existentes entre o contra íon e o eletrólito.

No meio utilizado ([MPyr][BF₄]), existiam contra íons com caráter hidrofílico, no caso o BF₄⁻. Filmes sintetizados com contra íons com grande interação com o solvente tendem a apresentar uma estrutura mais porosa e uma maior velocidade de crescimento. Dessa forma observamos então a formação do filme de PANI influenciada pela presença do BF₄⁻ resultando em um filme poroso e com estruturas dendríticas de menor densidade.

Com a introdução do [AEMI][Tf₂N] no sistema existe a presença do Tf₂N⁻ um contra íon com caráter hidrofóbico, que por sua vez cria uma espécie de barreira entre o polímero e o eletrólito fazendo com que o crescimento da cadeia se realize longe das possíveis interações com o solvente resultando numa estrutura mais densa e compacta. Este comportamento é possível uma vez que o PIL utilizado para os estudos possui uma quantidade considerável de água em sua composição. Outro fato interessante é a estruturas das ilhas, onde ocorre a formação inicial do polímero, neste caso acredita-se que o processo seja iniciado somente pela anilina resultando em uma região com estrutura diferenciada no material.

4.6. Estudo espectroeletróquímico

4.6.1. Espectroscopia UV-Vis “in situ”

Os experimentos de UV-Vis “in-situ” foram conduzidos em PIL ([MPyr][BF₄]), realizados em uma cubeta de poliestireno, utilizando-se ITO como eletrodo de trabalho posicionado no caminho ótico do espectrofotômetro, um eletrodo de Ag/AgCl sat como referência e uma malha platina como contra eletrodo.

Foram eletropolimerizados filmes de PANI e copolímeros PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5}, PANI_{0,4}/PAEMI_{0,6} e PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7}. Aos filmes foram aplicados potenciais de -0.20 V até 1.40 V. Registrou-se a cada 0,10V um espectro de absorção na região de comprimento de onda entre 350 e 900nm. Para uma melhor apresentação, somente os espectros necessários para a compreensão dos resultados serão mostrados.

Foram registrados os espectros de absorção dos filmes de PANI e dos copolímeros PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5}, PANI_{0,4}/PAEMI_{0,6} e PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7}. Pelo fato dos espectros dos copolímeros serem semelhantes será discutido apenas os resultados obtidos com o copolímero PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5}

A Figura 42 mostra a variação da absorbância nos filmes, eletropolimerizados e estudados na presença de PIL ([MPyr][BF₄]), com a aplicação de potencial em uma varredura anódica. A resposta espectroscópica indica que a variação na intensidade da absorbância é dependente do potencial aplicado no meio estudado.

4 – Resultados: Estudo Espectroeletróquímico

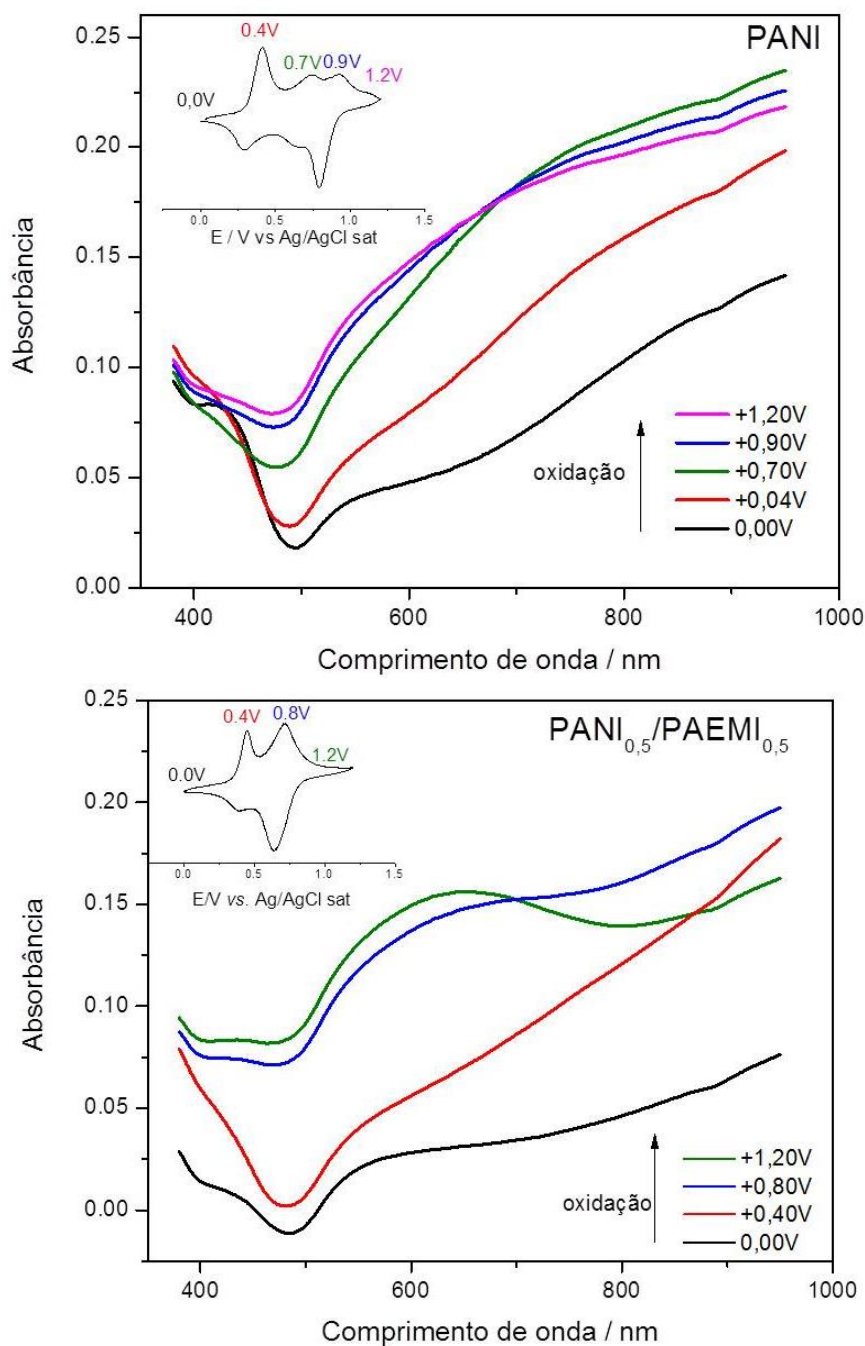


Figura 42: Espectros de absorção obtidos durante a oxidação da PANI e do copolímeros PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5}, eletropolimerizados e testados em [MPyr][BF₄], os voltamogramas inseridos no espectro foram obtidos com velocidade de 25 mVs⁻¹ utilizando dos mesmos filmes e sob as mesmas condições experimentais.

Considerando inicialmente os espectros de absorção da PANI existem basicamente 3 bandas, sendo que duas delas com λ_{max} na região do visível (420 e 550nm) e a outra no infravermelho próximo ($\lambda_{\text{max}} > 900\text{nm}$). O surgimento destas bandas está relacionado com o aparecimento de níveis eletrônicos dentro do “*gap*”, associados com a formação de pólarons, de maneira mais simples a banda de menor comprimento de onda esta associada da transição $\pi\text{-}\pi^*$ dos anéis aromáticos, e as bandas de maior comprimento de onda associadas a transferência de carga entre anéis benzênicos e quinônicos⁷⁹.

Com o avanço da oxidação (0,40V) a banda em 420nm perde forma e a banda e as demais bandas aumentam de intensidade demonstrando a maior formação de pólarons ou anéis quinônicos, coerente com o fato de que em 0,40V existe a interconversão da leucoesmeraldina no sal esmeraldina, forma mais oxidada da PANI.

Em 0,70V somente observa-se o aumento da intensidade da absorção das bandas de mais alto comprimento de onda, sendo que os processos já perderam intensidade, em 0,90V observa-se que a absorção da banda com $\lambda_{\text{max}} > 900\text{nm}$ diminui de intensidade existindo um deslocamento para comprimentos de onda menores. Da mesma forma este comportamento se repete com o espectro obtido em 0,90V, este comportamento é coerente com a formação de espécies bipolarônicas assim como a conversão do sal esmeraldina em pernigranilina que ocorre na região de 0,90V.

Voltando-se para os espectros de absorção obtidos para o copolímero PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5} o mesmo comportamento descrito para a PANI é observado nos espectros obtidos nos potenciais 0,00 e 0,40V.

Porém diferentemente da PANI que se observa a formação de espécies bipolarônicas somente em 0,90V o copolímero já demonstra esta formação a partir do potencial de 0,80V e tornando-se ainda mais visível em 1.20V. Este comportamento demonstra que a conversão do sal esmeraldina em pernigranilina ocorre em potencial menos positivo que o processo análogo na PANI, devido possivelmente ao fato de que anilinas substituídas e anilina geram copolímeros, quando polimerizados simultaneamente, onde a transferência de carga entra as unidades monoméricas ocorre mais rapidamente devido a diferença na densidade eletrônica nos anéis aromáticos.

54,101–104,119

A Figura 43 mostra a variação da absorbância nos filmes, eletropolimerizados e estudados na presença de PIL ([MPyr][BF₄]), com a aplicação de potencial em uma varredura catódica. A resposta espectroscópica indica que a variação na intensidade da absorbância é dependente do potencial aplicado no meio estudado.

4 – Resultados: Estudo Espectroeletróquímico

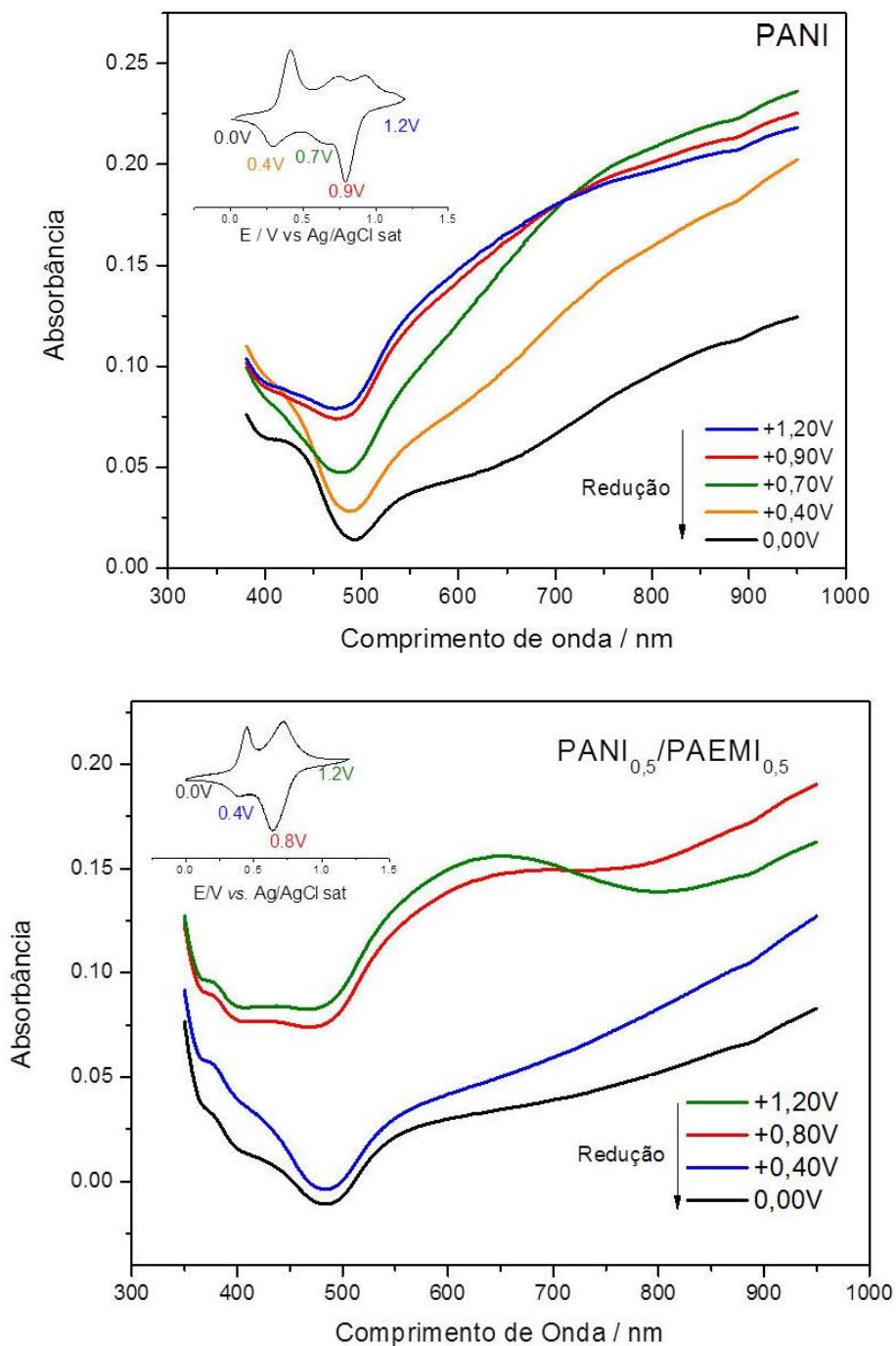


Figura 43: Espectros de absorção obtidos durante a redução da PANI e do copolímeros PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5}, eletropolimerizados e testados em [MPyr][BF₄], os voltamogramas inseridos no espectro foram obtidos com velocidade de 25 mVs⁻¹ utilizando dos mesmos filmes e sob as mesmas condições experimentais.

Pode-se observar nos espectros de absorção obtidos para a varredura catódica praticamente o mesmo comportamento espectroscópico observado nos espectros de absorção obtidos para a varredura anódica, considerando potenciais análogos. Este resultado demonstra que os processos electrocrômicos, assim como os processos electroquímicos, são reversíveis e que não se observa degradação dos polímeros durante o processo.

4.6.2. Espectrovoltametria cíclica

A partir dos resultados de UV-Vis *“in-situ”* a aplicação de um potencial tanto na PANI como no copolímero PANI_x/PAEMI_y resulta em uma variação na coloração do polímero. A mudança de cor de um material pela aplicação de um potencial externo é denominado electrocromismo. Algumas características dos dispositivos electrocrômicos como independência em relação ao ângulo de visão, memória óptica, estabilidade aos raios ultravioleta, além de sua grande aplicabilidade em grandes faixas de temperatura fizeram deles alvo de intensos estudos nas últimas décadas.¹²⁰

Na tentativa de melhor compreender o fenômeno electrocrômico de um material e relaciona-lo com suas reações electroquímicas, o estudo das curvas absorciométricas – “voltabsorptiometric curves”, Sugerido por Koziel e colaboradores,¹²¹ é muito utilizado. De acordo com este, as variações de absorbância observadas durante o processo electroquímico são proporcionais à carga consumida quando a derivada da curva de absorbância coincide com o perfil voltamétrico. Desta maneira, nos comprimentos de onda onde as curvas coincidem, as espécies que participam da reação redox são as

mesmas que promovem a alteração crômica. Esta técnica então permite identificar qual processo eletroquímico é responsável pela alteração espectral do material.

Tanto o eletrocromismo como a eletroatividade de um material está associado à remoção ou inserção de elétrons na matriz polimérica. Com base nesta afirmação Cordoba de Torresi¹²² relacionou a absorbância à carga inserida/ejetada do material eletrocromico, por unidade de área do filme, de acordo com as equações que a seguir.

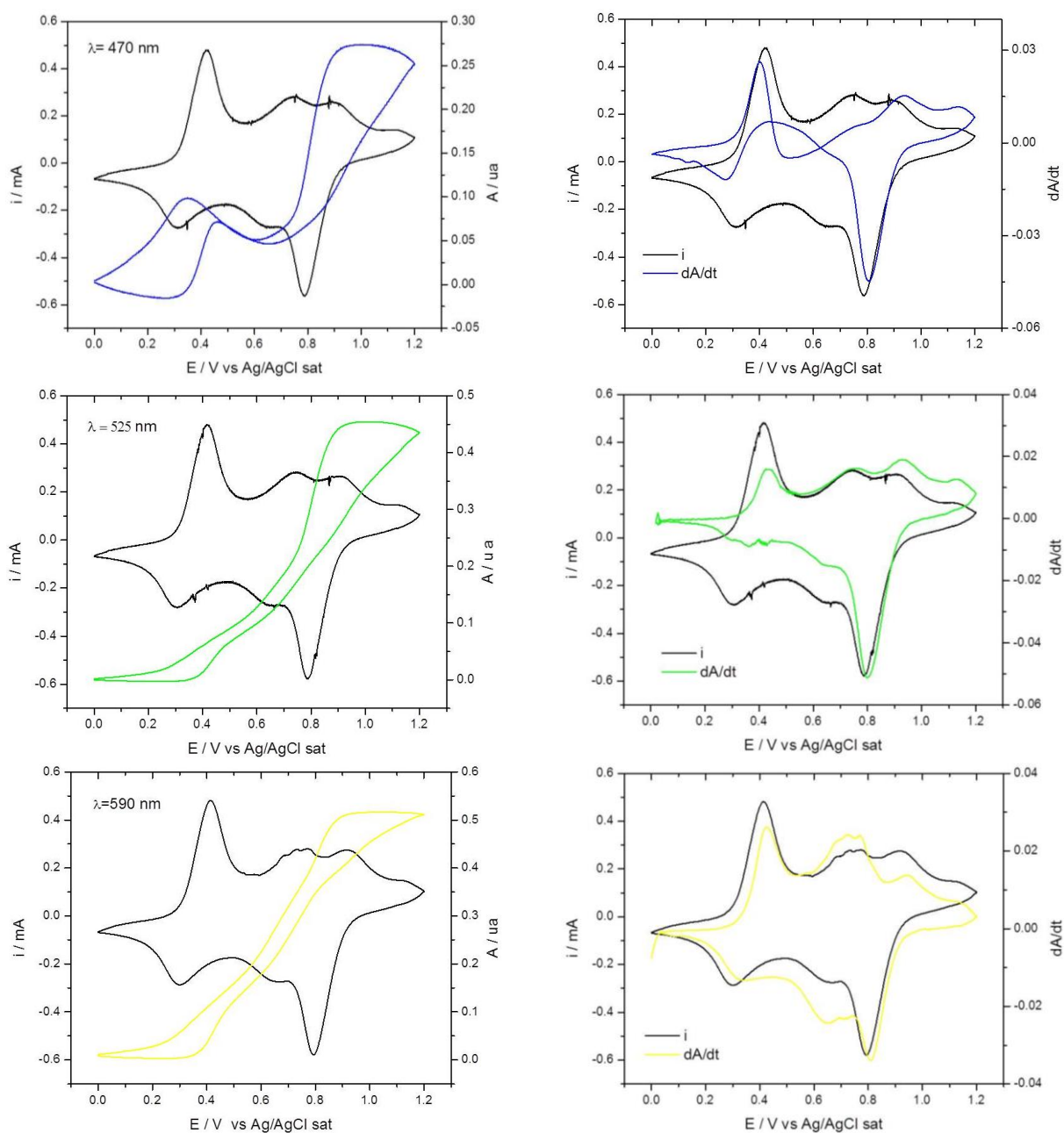
$$A = \varepsilon b C \quad \text{Equação: 3}$$

$$\frac{dA}{dt} = \varepsilon b \frac{dC}{dt} = \frac{j\varepsilon}{zF} \quad \text{Equação: 4}$$

Onde ε é o coeficiente de absorção molar do filme, b é a espessura do filme, C a concentração dos sítios ativos no eletrodo, j a densidade de corrente, z o número de elétrons participantes da reação redox e F a constante de Faraday. Assim, se a reação responsável pela mudança de coloração do filme for a mesma responsável pela reposta eletroquímica, e, se toda a corrente for consumida na reação eletrocromica (inexistência de perda de corrente em reações paralelas), o perfil gráfico dA/dt em função do potencial (dA/dt vs E) será similar ao perfil do voltamograma cíclico (j vs E). Estas considerações são verdadeiras se a corrente relacionada ao processo eletrocromico é de natureza faradáica e se não existir relação linear entre dA/dt e a corrente capacitiva.

4 – Resultados: Estudo Espectroeletróquímico

A figura 44 apresenta os perfis voltamétricos (linha preta) e as variações na absorvância (linha colorida) e na derivada da absorvância dA/dt (linha colorida) do filme de PANI eletropolimerizado e ciclado em PIL ([MPyr][BF₄]). Foram realizados estudos utilizando os seguintes comprimentos de onda: 470, 525, 590, 623, e 660 nm.



4 – Resultados: Estudo Espectroeletróquímico

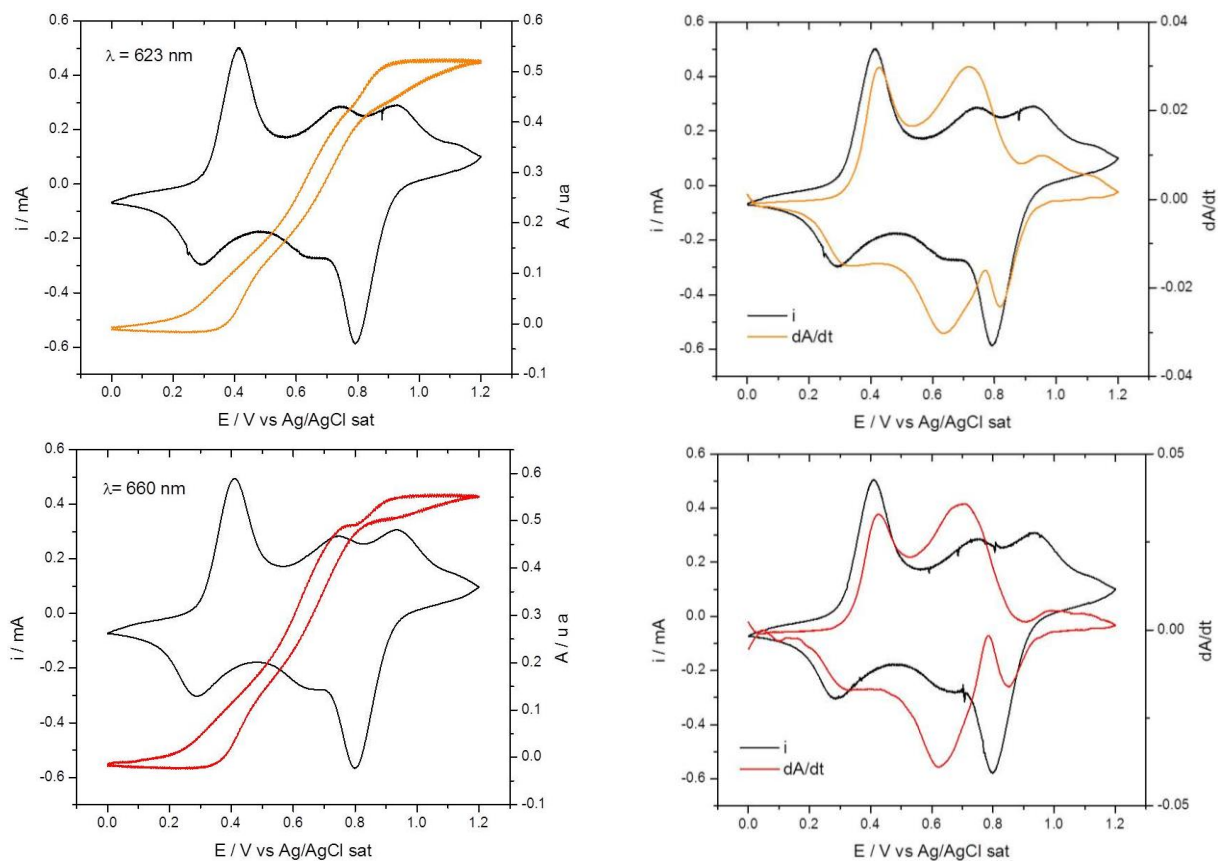


Figura 44: Comportamento espectroeletróquímico da PANI em diferentes comprimentos de onda: 470, 525, 590, 623 e 660 nm. A esquerda apresenta-se a absorbância e corrente em função do potencial, a direita apresenta-se a derivada da absorbância e corrente em função do potencial. Filme polimerizado e ciclado ($v = 25 \text{ mVs}^{-1}$) em líquido iônico prótico ([MPyr][BF₄]), sobre ITO.

Nos voltamogramas cíclicos podem ser observados três processos redox ($E_{pa} = +0,40, 0,75$ e $0,90$ V). Observa-se que não são todos os comprimentos de onda utilizados no estudo que apresentam uma relação satisfatória entre a resposta eletroquímica e a resposta espectroscópica.

Primeiramente no comprimento de onda de 470nm somente o primeiro ($E_{pa} = +0,40V$) e terceiro ($E_{pa} = +0,90V$) picos possuem correlação com a resposta espectroscópica demonstrado pela boa concordância nos perfis dA/dt vs E e i vs E nos referentes picos. Dessa forma o pico central não possui influência crômica no comprimento de onda utilizado.

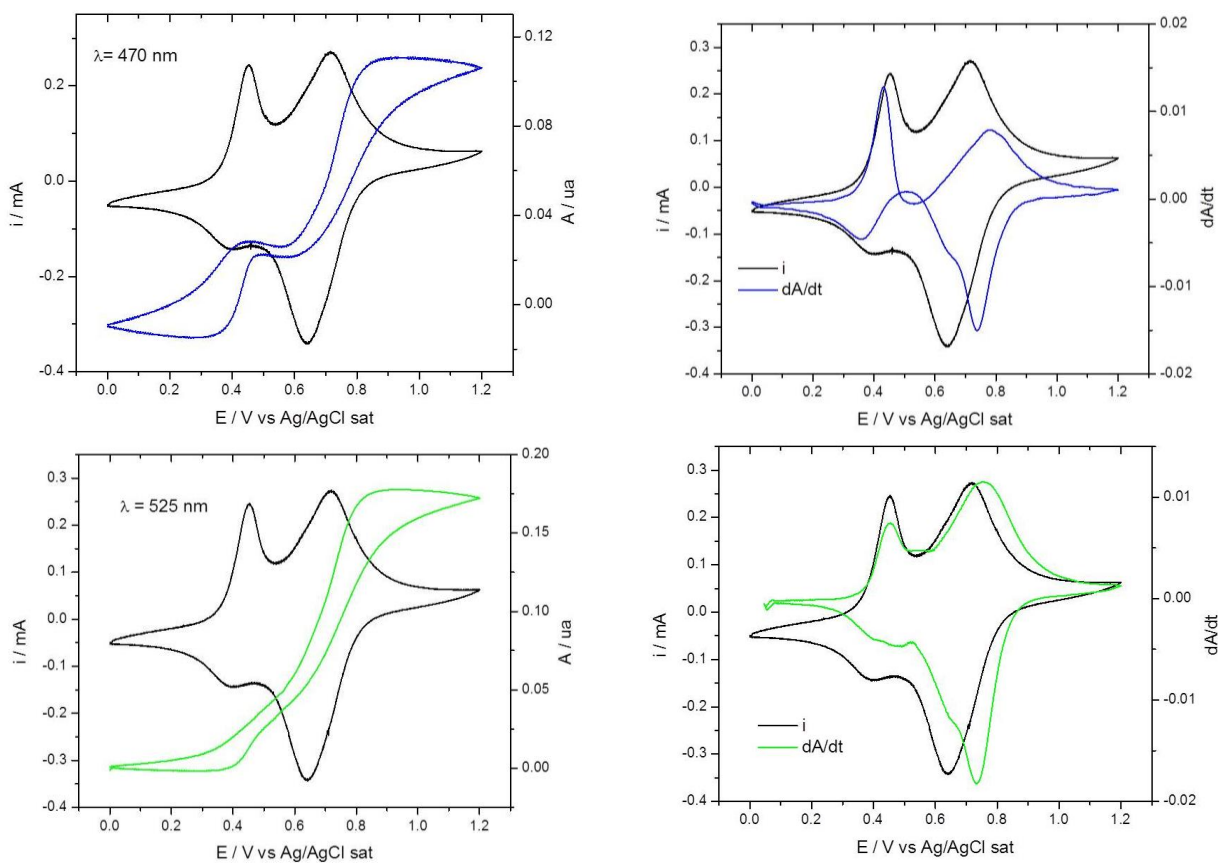
O comportamento observado para este comprimento de onda não se repete nos demais experimentos de maior comprimento de onda, o comprimento de onda utilizado neste experimento situa-se na região característica de transições $\pi-\pi^*$ dos anéis aromáticos, neste caso o principal efeito observado por este comprimento de onda é a transformação de anéis aromático em anéis quinônicos. Pode-se afirmar que o processo central não está relacionado com esta mudança e sim com processos de oxidação da cadeia polimérica que não causem a transformação dos anéis aromáticos em anéis quinônicos⁷⁹.

Nos comprimentos de onda de 525, 590 e 623nm, os três processos eletroquímicos possuem correlação com resposta espectroscópica. Observa-se que em relação a estes três comprimentos de onda, a resposta espectroscópica demonstra maior ou menor intensidade a um determinado pico demonstrando que com a mudança do comprimento de onda algumas transições determinadas são mais espectroscopicamente ativas.

4 – Resultados: Estudo Espectroeletroquímico

No comprimento de onda de 660nm os três processos eletroquímicos também possuem correlação com a resposta espectroscópica porém, seguindo uma tendência observada em relação ao aumento do comprimento de onda, a resposta espectroscópica em relação ao terceiro processo eletroquímico ($E_{pa}=0,90V$) perde intensidade sendo menos participativa nas mudanças crômicas do filme polimérico.

A Figura 45 apresenta os perfis voltamétricos (linha preta) e as variações na absorvância e na derivada da absorvância dA/dt (linha colorida) do filme de $PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5}$ eletropolimerizado e ciclado em PIL ($[MPyr][BF_4]$). Foram realizados estudos utilizando os seguintes comprimentos de onda: 470, 525, 590, 623, e 660 nm.



4 – Resultados: Estudo Espectroeletróquímico

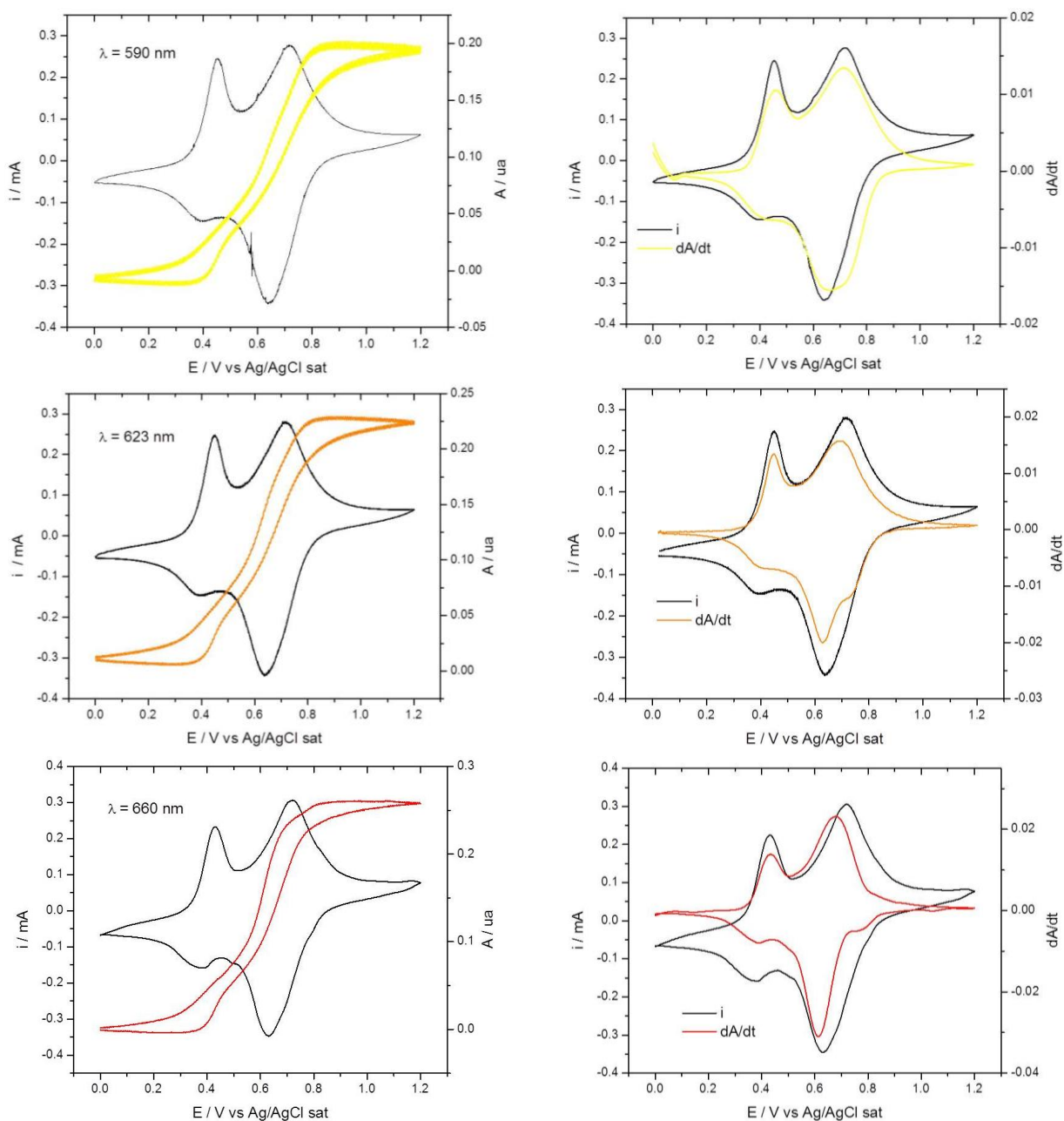


Figura 45: Comportamento espectroeletróquímico do copolímero PANI_{0.5}/PAEMI_{0.5} em diferentes comprimentos de onda: 470, 525, 590, 623 e 660 nm. A esquerda apresenta-se a absorbância e corrente em função do potencial, a direita apresenta-se a derivada da absorbância e corrente em função do potencial. Filme polimerizado e ciclado ($v = 25 \text{ mVs}^{-1}$) em líquido iônico prótico ([MPyr][BF₄]) sobre ITO.

Nos voltamogramas cíclicos podem ser observados dois processos redox ($E_{pa} = +0,44$ e $0,72$ V), estes apresentam uma relação entre as repostas eletroquímicas e espectroscópicas e, com exceção do estudo em 470nm, existe uma boa concordância entre os perfis dA/dt vs E e i vs E. Pode-se concluir que as espécies formadas durante o processo redox do copolímero PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5} são responsáveis pela mudança de cor do filme de verde claro para azul escuro.

Apesar de não apresentados no trabalho, os experimentos relacionados aos copolímeros PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7} e PANI_{0,4}/PANI_{0,6}, estes apresentam um comportamento geral muito semelhante, somente apresenta diferenças sutis que serão discutidas posteriormente, não sendo necessário a apresentação de todos os gráficos no presente momento.

A Figura 46 apresenta uma relação entre a diferença do potencial que se encontra os picos de dA/dt referentes aos dois processos redox da PANI e dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y em relação à composição utilizada para a eletropolimerização dos filmes de anilina e dos copolímeros em diferentes comprimentos de onda.

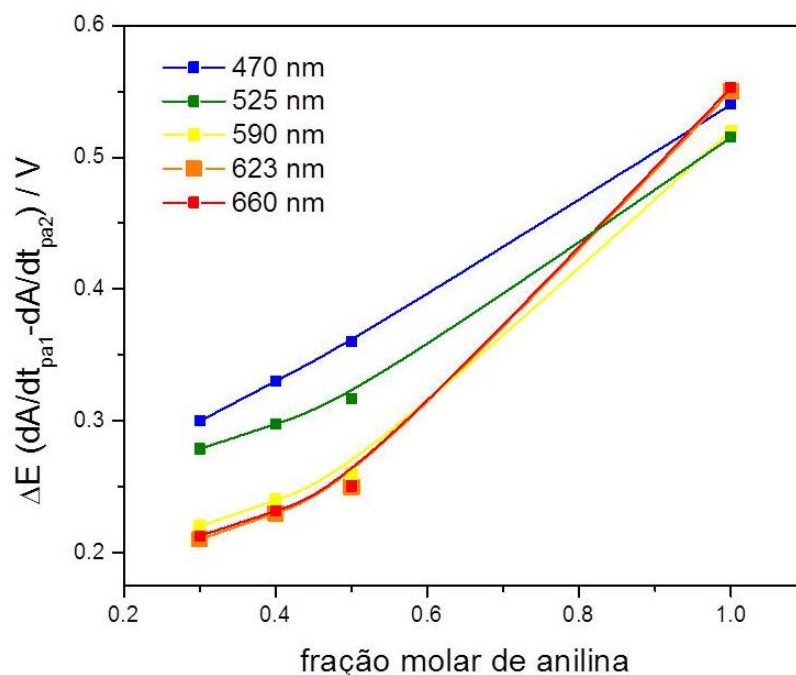


Figura 46: Diferença entre os potenciais de pico referentes aos processo redox da PANI e dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y das curvas dA/dt em relação a composição do meio utilizado nas eletropolimerizações em diferentes comprimentos de onda.

Primeiramente considerando que os processos redox presentes nos perfis voltamétricos da PANI consistem na interconversão da leucoesmeraldina no sal esmeraldina ($E_{pa}=0,40V$) e em potenciais mais elevados à desse sal na base pernigranilina ($E_{pa}=0,90V$). Pode-se afirmar que os processos citados são referentes a oxirredução da cadeia polimérica. Estes processos são análogos aos processos redox observados nos filmes do copolímero sendo válida então a relação entre eles.

Pode-se observar que a diferença entre os potenciais de pico referentes aos processos redox da PANI e dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y das curvas dA/dt em relação a composição do meio reacional. Esta relação demonstra que nos copolímeros PANI_x/PAEMI_y a transição electrocrômica se completa de maneira mais rápida do que na PANI.

Este comportamento assim como o observado nos experimentos de UV-VIS “*in situ*”, está relacionado com a maior velocidade de transferência de carga em copolímeros contendo anilinas substituídas.^{54,101–104,119}

Observa-se nas figuras 44 e 45 que a absorvância do processo em comprimentos de onda fixo, tanto para a PANI quanto para o copolímero PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5}, que os maiores valores de absorvância foram obtidos no comprimento de onda de 660nm. Este resultado demonstra-se coerente com os resultados de UV-VIS “*in situ*”, demonstrado anteriormente, onde é possível observar que no comprimento de onda mencionado (660 nm) exibe a maior variação de absorvância observada espectro UV-VIS da PANI e dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y dessa forma sendo selecionado para os estudos relacionados a influência da velocidade de varredura nas resposta eletroquímica e espectroscópica.

Uma vez conhecido os processos redox responsáveis pelo eletrocromismo dos materiais foi investigado a influência da velocidade de varredura na resposta da derivada dA/dt . Nas figuras 47 e 48 são demonstradas as curvas da derivada da absorvância e da resposta eletroquímica em relação ao potencial em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 25, 50 e 100 mVs^{-1}) para os filmes de PANI e PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5} eletropolimerizados e ciclados em [MPyr][BF₄],

4 – Resultados: Estudo Espectroeletroquímico

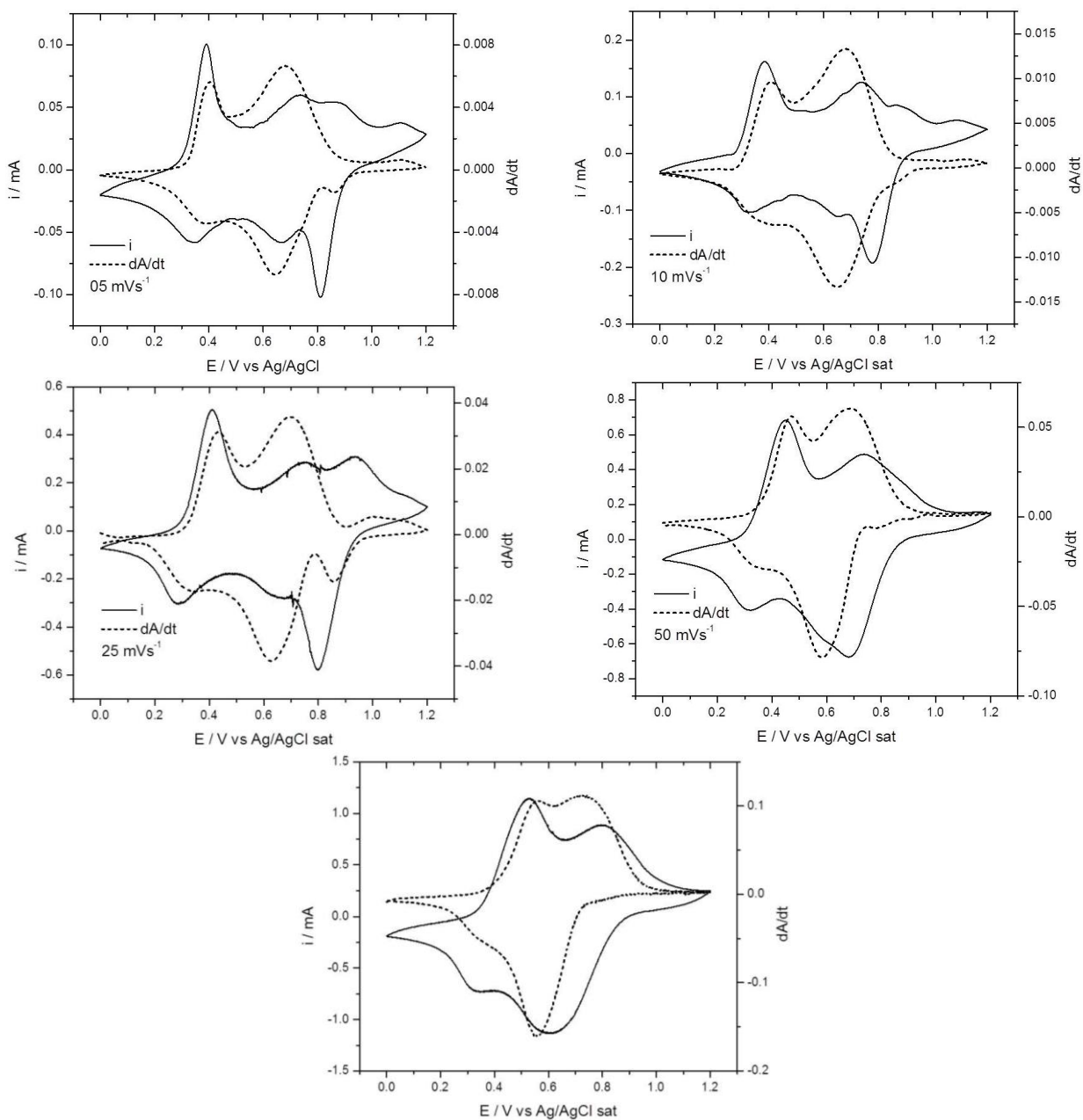


Figura 47: Influência da velocidade de varredura na resposta eletroquímica (linha sólida) e na derivada da absorbância (linha pontilhada) do filme de PANI. Filme polimerizado e ciclado em líquido iônico prótico ([MPyr][BF₄]), utilizando radiação de comprimento de onda de 660 nm.

O comportamento apresentado pela PANI em relação à variação da velocidade de varredura apresenta um atraso na resposta eletrocromática quando comparado a resposta eletroquímica em velocidades de varredura mais elevadas.

Este comportamento apresentado pela PANI, que em velocidades de varredura acima de 50 mVs^{-1} apresenta um retardo na mudança eletrocromática com relação ao processo eletroquímico já descrito por Malta e colaboradores¹²³. Este comportamento está associado às mudanças da estrutura benzenóide para quinóide. De acordo com o modelo proposto, o tempo de relaxação eletroquímica T_{carga} (tempo necessário para mudança decorrente da entrada e saída de carga) é diferente do tempo de relaxação estrutural ou óptica T_{abs} que está associado ao tempo necessário para a mudança estrutural da forma benzenóide para quinóide.

4 – Resultados: Estudo Espectroeletroquímico

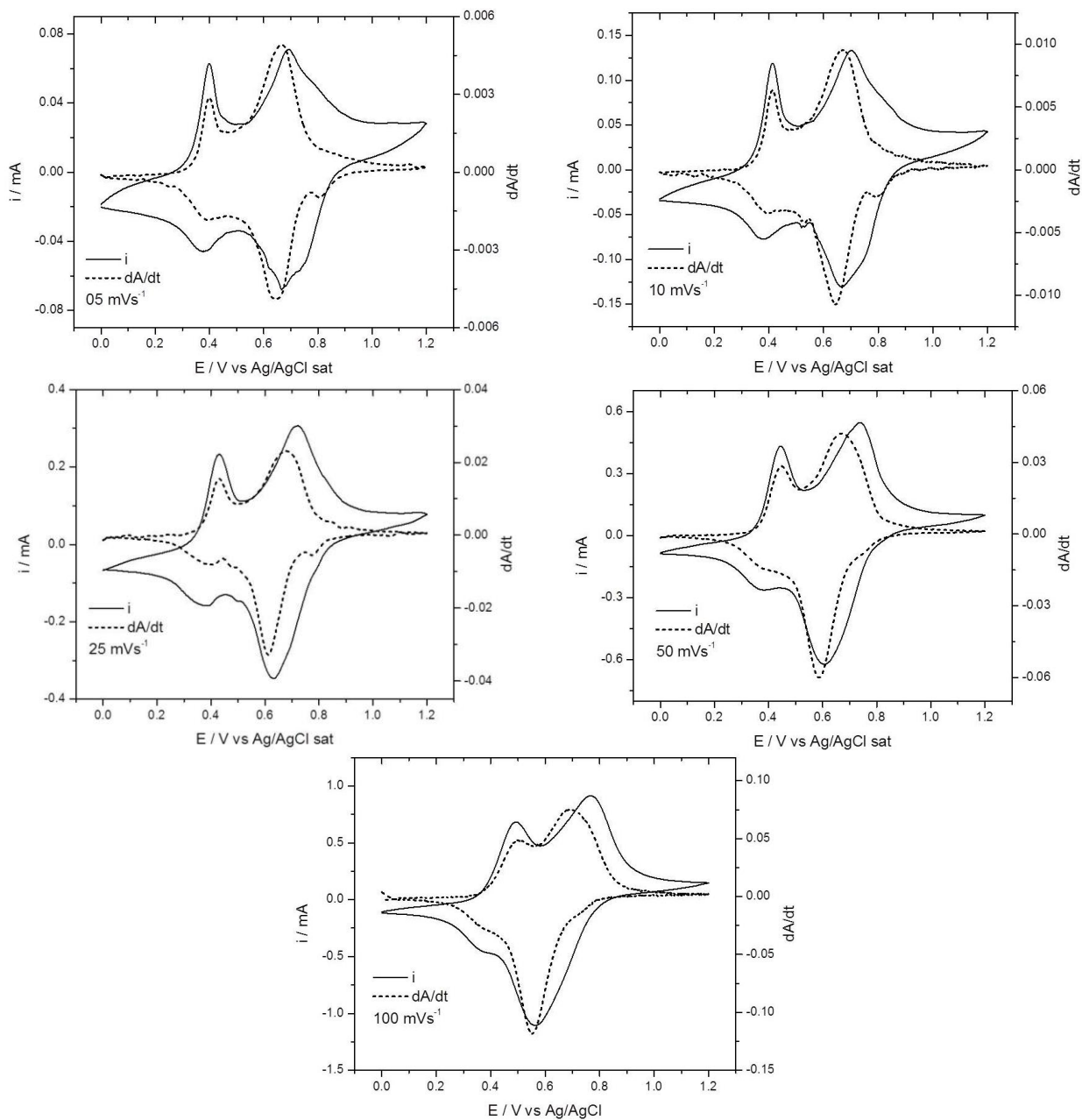


Figura 48: Influência da velocidade de varredura na resposta eletroquímica (linha sólida) e na derivada da absorbância (linha pontilhada) do filme de $\text{PANI}_{0,5}/\text{PAEMI}_{0,5}$. Filme polymerizado e ciclado em líquido iônico prótico ($[\text{MPyr}][\text{BF}_4]$), utilizando radiação de comprimento de onda de 660 nm.

É possível observar que existe uma excelente concordância entre os perfis dA/dt vs E e i vs E , as pequenas variações observadas, comparado à outros sistemas como o da PANI por exemplo, podem ser considerados irrelevantes. Estes resultados mostram que as transformação eletroquímicas são intimamente acompanhadas pelas transformações electrocromáticas, não existindo defasagens significantes entre os dois processos.

Acredita-se que o fato dos copolímeros $PANI_x/PAEMI_y$ não apresentarem diferença significativa entre T_{carga} e T_{abs} encontra-se no fato de que a transferência de carga entre as unidades monoméricas da anilina e da anilina substituída presente no copolímero $PANI_x/PAEMI_y$ ocorrem mais rapidamente^{54,119} devido a diferença da densidade eletrônica entre os anéis aromáticos da anilina e os anéis aromáticos do $[AEMI][Tf_2N]$.

4.7. Microbalança eletroquímica à cristal de quartzo

Durante os processos de oxidação/redução do filme cargas positivas e negativas são formadas e, para que se mantenha a eletroneutralidade do filme, estas cargas devem ser compensadas. Esta compensação pode ser realizada pela entrada e/ou saída de cátions e ânions . Na Figura 49 é mostrado um modelo simplificado deste processo. Estudos da movimentação (injeção/ejeção) de cargas dentro da malha polimérica e das possíveis reações de degradação, decorrentes da intensa variação do estado de oxidação e da movimentação de espécies, são considerados essenciais na compreensão da dinâmica envolvida no processo redox. Se por um lado estes processos estão sendo extensivamente estudados, no caso dos polímeros como a PANI tanto em solventes aquosos^{68,124,125} e não aquosos,⁶³ por outro lado ainda são relativamente escassos estudos com PANI em líquidos iônicos ainda mais considerando a utilização de polianilinas substituídas.

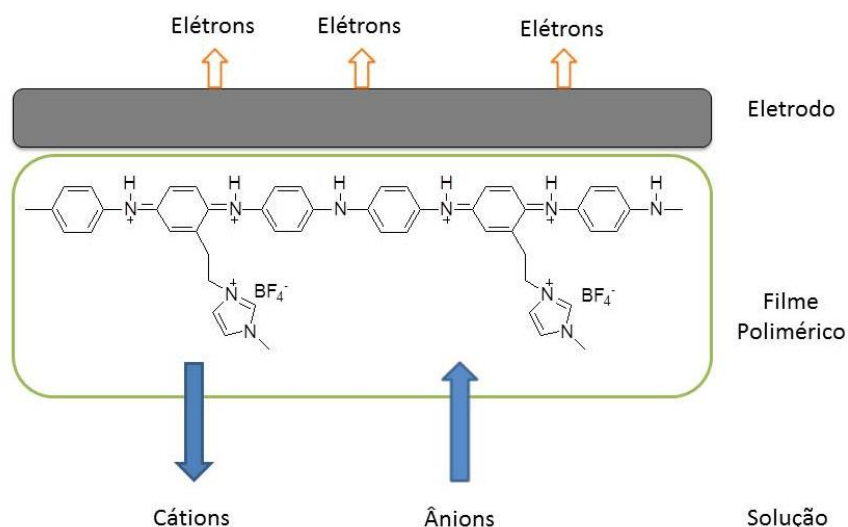


Figura 49: Esquema ilustrativo da compensação de cargas durante o processo de oxidação do filme.

4.7.1. Estudo da eletropolimerização acompanhado por microbalança eletroquímica a cristal de quartzo

Na tentativa de melhor compreender o processo de eletropolimerização da anilina e dos copolímeros $PANI_x/PAEMI_y$ em $[MPyr][BF_4]$ foram realizados experimentos com microbalança eletroquímica a cristal de quartzo com medida de dissipação (EQCM-D) que se apresenta como uma técnica que permite acompanhar e relacionar a carga e a massa do filme depositado.

A medida de dissipação é uma ferramenta muito valiosa, pois permite a validação da equação de Sauerbrey sem a utilização da impedância eletroacústica. Dessa forma, para a validação determina-se que a variação da dissipação não pode ultrapassar 5% do valor da variação de frequência durante a deposição do filme polimérico. Pode-se dizer com base na Figura 50 que a PANI e os copolímeros sintetizados apresentam um comportamento rígido sendo que a dissipação para todos os copolímeros não ultrapassa os 5% em relação a massa dos materiais depositados.

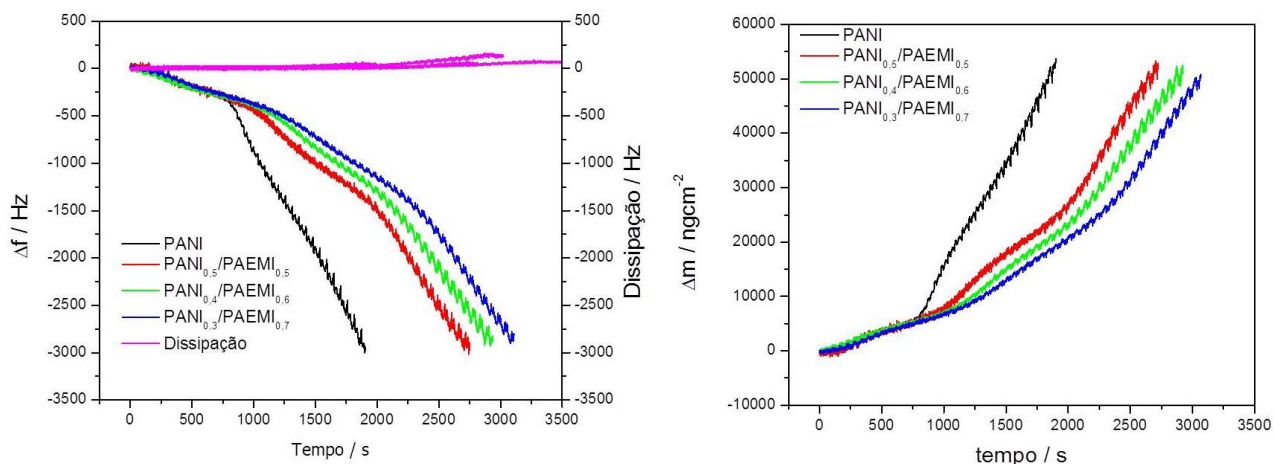


Figura 50: Eletrodeposição da PANI e dos copolímeros $\text{PANI}_x/\text{PAEMI}_y$ em $[\text{MPyr}][\text{BF}_4]$ acompanhado por EQCM-D. Esquerda medidas da variação da frequência e dissipação, direita valores de variação de massa.

Na Figura 50 são apresentados as variações de frequência e massa em função do tempo para a eletrodeposição da PANI e dos copolímeros $\text{PANI}_{0,3}/\text{PAEMI}_{0,7}$, $\text{PANI}_{0,4}/\text{PAEMI}_{0,6}$ e $\text{PANI}_{0,5}/\text{PAEMI}_{0,5}$. Observa-se que a PANI apresenta uma taxa de deposição mais rápida em relação aos copolímeros e, em relação aos copolímeros, a concentração de anilina no meio reacional determina a velocidade de deposição, onde o processo ocorre com maior taxa de deposição quanto maior a concentração de anilina. Este comportamento dependente da concentração de anilina para a velocidade de eletrodeposição já foi detalhado na literatura e determinado que a cinética de deposição da anilina assume uma cinética de primeira ordem em relação a concentração de anilina.¹²⁶

Outro fato interessante neste resultado é o efeito autocatalítico da reação de polimerização da PANI, já bastante conhecido na literatura. Este efeito mostra que a partir de um momento a polimerização acontece de maneira mais rápida na presença de

prótons, isso pode ser observado pela mudança na inclinação das curvas com o decorrer da eletrodeposição.¹²⁷

O efeito da concentração do monômero também pode ser observado pela intensidade na mudança de inclinação, onde na reta que acompanha a eletrodeposição, observa-se uma alteração na inclinação mais pronunciada quanto maior a concentração de PANI. Este fato sugere que o efeito autocatalítico observado está ligado à eletropolimerização da anilina e não do monômero [AEMI][Tf₂N].

A concentração da anilina não o único fator a ser considerado na cinética da eletrodeposição: a presença do [AEMI][Tf₂N], também faz que a reação torne-se mais lenta, uma vez que o grupo lateral adicionado na anilina dificulta a eletropolimerização. Acredita-se que a mudança na cinética de eletropolimerização observada na Figura 50 é devido a um efeito conjunto entre a variação da concentração de anilina e do monômero [AEMI][Tf₂N].

4.7.2. Estudo do processo redox utilizando Microbalança Eletroquímica a Cristal de Quartzo

Na figura 51 são apresentados os perfis potenciodinâmico j/E e $\Delta m/E$ dos filmes eletropolimerizados em [MPyr][BF₄]. O cálculo de Δm foi realizado a partir da equação de Sauerbrey, já apresentada na introdução. Os voltamogramas apresentam os processos redox de cada filme sintetizado.

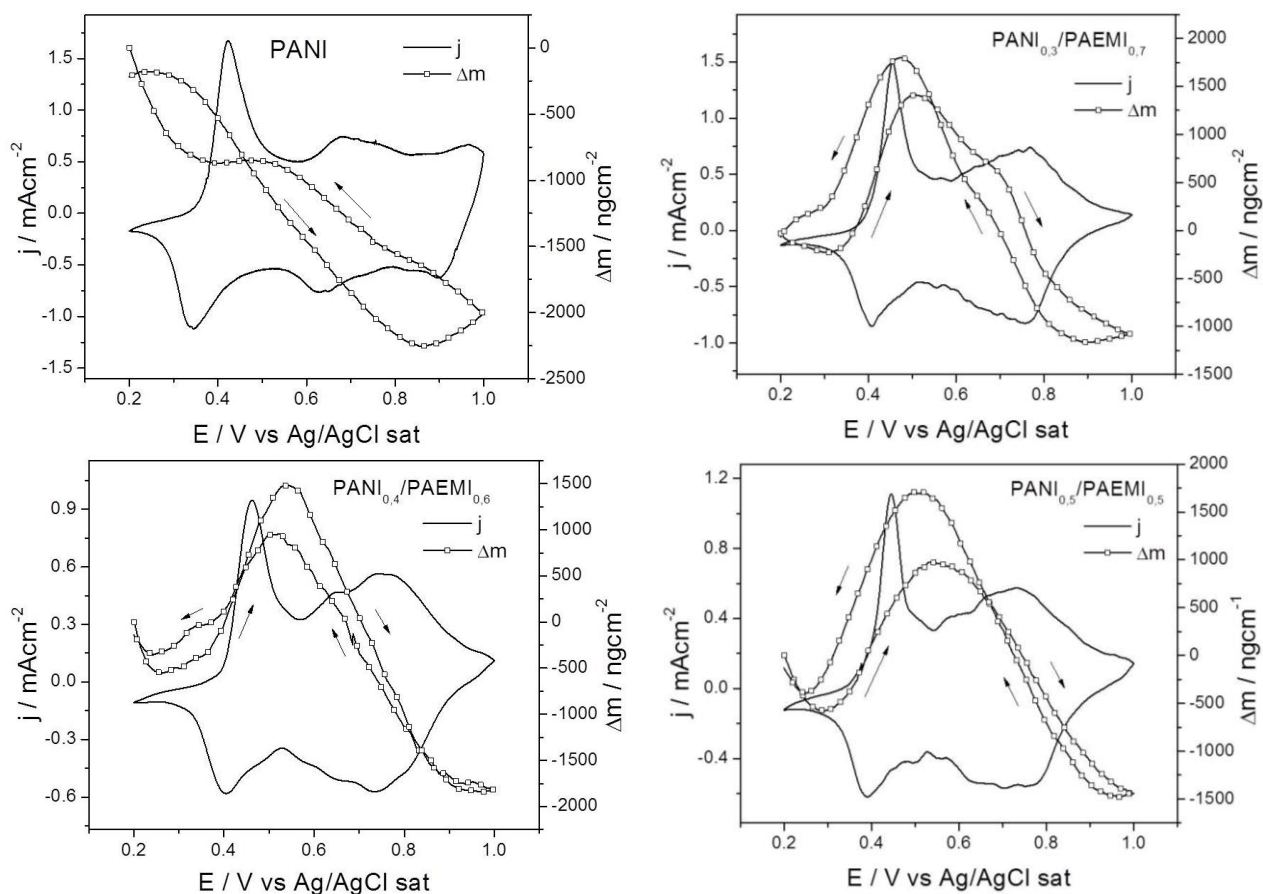


Figura 51: Perfis potenciodinâmicos J/E (linha cheia) e $\Delta m/E$ (linha com símbolos) da PANI e dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y eletropolimerizados e ciclados em [MPyr][BF₄] em 50mvs⁻¹.

O comportamento do filme de PANI mostra que a oxidação é acompanhada pela diminuição da massa e a redução pelo aumento da massa, comportamento diferente é observado em relação aos copolímeros PANI_x/PAEMI_y. Neste caso o primeiro processo redox ($E_{pa}=0,45V$) é acompanhado pelo ganho de massa e em seguida existe a perda de massa acompanhando os demais processos de oxidação. Entretanto, como será mostrado a seguir, esta informação deve ser tomada com cuidados, pois trata-se de um dado bruto onde se somam contribuições de todas as espécies presentes no meio.

No estudo do processo redox dos polímeros condutores, uma metodologia utilizando os dados de EQCM foi desenvolvida visando definir a real participação dos cátions, ânions e solvente.^{62,63,128,129} De acordo com esta metodologia, considerando que nos processos de compensação de cargas participam cátions e ânions, associados a moléculas de solventes que se movimentam, o balanço de massa global, no limite da interface polímero/solução, pode ser descrito como se segue:

$$\Delta m = W_C^+ \xi_C^+(E) + W_A^- \xi_A^-(E) + W_S \xi_S(E) \quad \text{Equação: 5}$$

Onde W é a massa molar de cátions (C^+), ânions (A^-) ou moléculas de solvente (S) e ξ é a quantidade de cátions, ânions ou solvente. No sistema estudado neste trabalho desconsiderou-se a presença do solvente pelo fato de que o solvente e o líquido iônico assumiam ambos os papéis. Dessa forma a equação 5 foi reduzida.

$$\Delta m = W_C^+ \xi_C^+(E) + W_A^- \xi_A^-(E) \quad \text{Equação: 6}$$

Considerando a condição de eletroneutralidade, a carga envolvida no processo redox em função da quantidade de espécies iônicas pode ser descrita como:

$$q = -F\xi_C^+(E) + F\xi_A^-(E) \quad \text{Equação: 7}$$

Onde F é a constante de Faraday. A carga para cátions e ânions foi considerada 1 e -1, respectivamente. Assim combinando as equações 6 e 7, A contribuição de ânions ξ_A^- , pode ser calculada em função do potencial,

$$\xi_A^-(E) = \frac{\Delta m(E)}{W_{CA}} + \frac{W_C^+ q(E)}{W_{CAF}} \quad \text{Equação: 8}$$

Da mesma forma, para cátions, ξ_C^+ pode ser obtido,

$$\xi_C^+(E) = \frac{\Delta m(E)}{W_{CA}} - \frac{W_A^+ q(E)}{W_{CAF}} \quad \text{Equação: 9}$$

Valores negativos referem-se à saída de espécies e valores positivos a entrada de espécies no filme.

Na

Figura 52 são apresentados os perfis da movimentação de cátions e ânions na malha polimérica durante o processo redox. Em relação a PANI pode-se observar que durante a oxidação a compensação de cargas positivas formadas é realizada majoritariamente pela saída de espécies da malha polimérica, acredita-se que estas espécies são na verdade os cátions $[MPyr]^+$ e não somente os prótons presentes na estrutura dos cátions que entra ou sai da matriz polimérica. Simultaneamente com a expulsão dos cátions observa-se a incorporação de ânions $[BF_4]^-$ durante todo o processo, porém de maneira menos intensa que a retirada dos cátions.

Em relação aos copolímeros $PANI_x/PAEMI_y$, o comportamento apresentado ao processo de compensação de cargas ocorre de maneira diferente do comportamento da

PANI. Durante a oxidação dos copolímeros o primeiro processo eletroquímico ($E_{pa}=0,50V$) ocorre com uma leve inserção de cátions na matriz polimérica seguido por uma grande expulsão dos cátions em potenciais mais elevados; em relação ao ânions observa-se a inserção na matriz polimérica durante o primeiro processo eletroquímico, tornando-se menos determinante nos potenciais mais elevados.

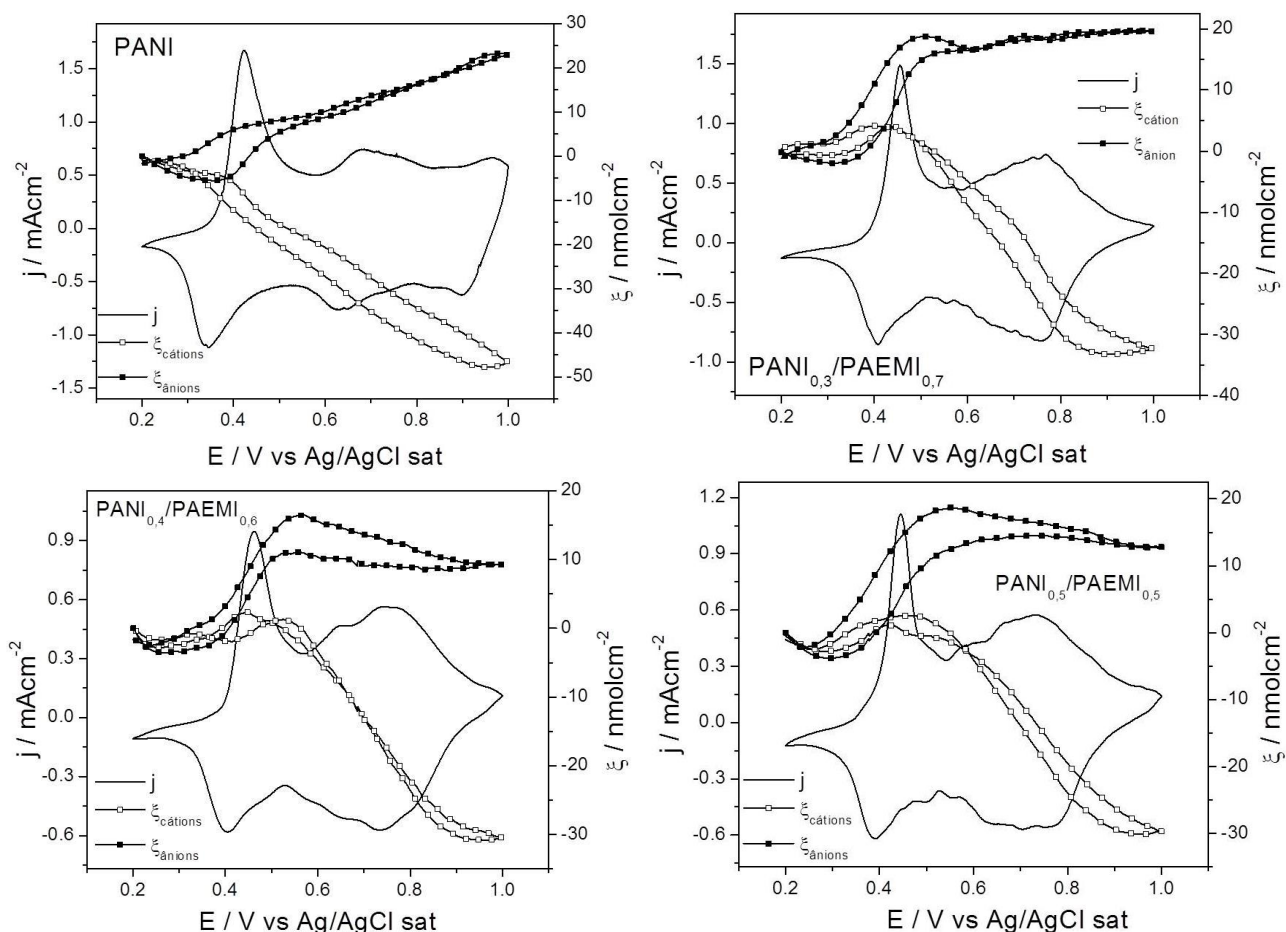


Figura 52: Perfis potenciodinâmicos j/E , ξ_c^+/E e ξ_a^-/E para o filme de PANI e dos copolímeros $PANI_{0,3}/PAEMI_{0,7}$, $PANI_{0,4}/PAEMI_{0,6}$ e $PANI_{0,5}/PAEMI_{0,5}$ eletropolimerizados e ciclados em $[MPyr][BF_4]$.

Uma provável explicação para essa diferença no comportamento entre os copolímeros $PANI_x/PAEMI_y$ e a PANI reside na natureza do grupo lateral adicionado

como substituinte na anilina. Acredita-se que a introdução do metil-imidazólio modificou a interface entre polímero e solução, uma vez que ao se fixar unidades catiônicas em uma matriz polimérica espera-se que a mesma apresente uma densidade de carga positiva elevada. Assim como na solução espera-se que a densidade de ânions seja elevada na interface entre polímero e solução.

A partir dessas condições, acredita-se que ao iniciar o processo de oxidação a grande entrada de ânions observada durante o primeiro processo eletroquímico ocorra devido a proximidade e alta concentração de espécies aniônicas na superfície do polímero.

A respeito da pequena entrada de cátions no começo da oxidação, pode-se relacionar ao fato de que o grupo substituinte, metil-imidazólio - que é carregado positivamente - exerce uma função de compensação de carga e a partir do início da oxidação da matriz polimérica, uma pequena inserção de cátions torna-se necessária para o equilíbrio da eletroneutralidade, pois o grupo substituinte agora não atua mais na compensação de cargas.

A partir dessa hipótese, torna-se coerente o comportamento demonstrado pelos copolímeros na Figura 52, onde os copolímeros durante a oxidação aumentam a massa em um primeiro momento para em seguida perder massa.

5. Considerações finais

O bis(trifluorometanosufonil)imidato de 2-(2-(1,2-dihidro-1-methylimidazólio-3-il)etil)benzenamina ([AEMI][Tf₂N]) foi sintetizado com rendimento considerável e, quimicamente polimerizado.

Os dados de RMN ¹H, ¹³C, espectroscopia de infravermelho, análise elementar e espectroscopia de massas por injeção direta demonstraram a presença exclusiva do monômero [AEMI][Tf₂N] na amostra.

Nos ensaios para a eletropolimerização do [AEMI][Tf₂N], foram realizados em solventes orgânicos (acetonitrila e carbonato propileno) e em diferentes classes de líquidos iônicos, ([BMMI][Tf₂N] aprótico e hidrofóbico, [BMMI][BF₄] aprótico e hidrofílico e [MPyr][BF₄] prótico). Em nenhum dos casos foi possível a formação de um filme polimérico na superfície do eletrodo demonstrando que a adição do metil-imidazolio como substituinte da anilina impede a eletropolimerização.

Em relação a formação dos copolímeros PANI_x/PAEMI_y realizou-se o estudo em [BMMI][Tf₂N] e [MPyr][BF₄], no caso do [BMMI][Tf₂N] observou-se a formação de filme polimérico em diversas composições do meio reacional, o crescimento dos filmes poliméricos estavam relacionados à concentração de anilina no meio que não seguiam o mecanismo autocatalítico, Os copolímeros não demonstraram degradação eletrolítica mesmo com a aplicação de potenciais elevados.

Em [MPyr][BF₄], observou-se que a formação do copolímero na superfície do eletrodo em diversas composições do meio reacional; todos demonstraram que a eletropolimerização segue o mecanismo autocatalítico devido a grande presença de prótons disponíveis no meio reacional.

Os perfis de eletroatividade demonstraram boa reversibilidade em todos os materiais analisados, sendo eles sintetizados em [BMMI][Tf₂N] ou [MPyr][BF₄], especificamente no caso dos copolímeros sintetizados e analisados em [BMMI][Tf₂N]. Poucas diferenças foram observadas entre os voltamogramas dos copolímeros e da PANI sintetizada nas mesmas condições. No caso dos copolímeros obtidos em [MPyr][BF₄], o perfil de eletroatividade dos copolímeros diferenciava-se do perfil demonstrado pela PANI, nas mesmas condições, em relação à posição e espaçamento entre os picos. Estes efeitos são relacionados ao metil-imidazolio como substituinte na anilina.

O maior efeito observado em relação a adição do metil-imidazolio na anilina em relação as suas propriedades como líquido iônico foi o perfil de eletroatividade que os copolímeros demonstraram em diferentes líquidos iônicos. Com uma relação entre a carga anódica envolvida nos processos pode-se determinar que a eletroatividade dos copolímeros em [BMMI][Tf₂N] e [MPyr][BF₄] assumiam valores semelhantes, diferentemente da PANI convencional que demonstrava excelente eletroatividade, cerca de quatro vezes superior, em [MPyr][BF₄] em relação à eletroatividade observada em [BMMI][Tf₂N].

A espectroscopia no infravermelho indicou a presença de unidades do cátion [AEMI]⁺ na estrutura dos copolímeros sintetizados, a partir de bandas relacionadas ao metil-imidazólio e também demonstrando que existia um padrão de substituição do anel aromático na posição *orto*.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura demonstraram que os copolímeros sintetizados em [MPyr][BF₄] apresentavam diferentes morfologias em relação à PANI eletrodepositada nas mesmas condições.

O estudo espectroeletróquímico demonstrou que os processos electrocrômicos estão intimamente ligados aos processos electroquímicos e diferentemente da PANI, os copolímeros não apresentam qualquer defasagem entre a resposta electrocrômica e electroquímica.

Estudos com micro balança electroquímica a cristal de quartzo demonstraram que a compensação de carga durante o processo redox ocorre pela movimentação dos cátions e ânions provenientes do líquido iônico prótico. Os copolímeros apresentam um comportamento diferente da PANI em relação a compensação de cargas devido a carga positiva presente no grupo lateral metil-imidazólio.

6. Referências Bibliográficas

1. Poliakoff, M.; Fitzpatrick, J. M.; Farren, T. R.; Anastas, P. T. Green Chemistry: Science and Politics of Change. *Science (New York, N.Y.)* **2002**, *297*, 807–10.
2. DeSimone, J. M. Practical Approaches to Green Solvents. *Science (New York, N.Y.)* **2002**, *297*, 799–803.
3. Karpinski, Z. J.; Osteryoung, R. A. Determination of Equilibrium Constants for the Tetrachloroaluminate Ion Dissociation in Ambient-temperature Ionic Liquids. *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 1491–1494.
4. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: a New Class of Room-temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy and Synthesis. *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 1263–1264.
5. Cheek, G. T.; Osteryoung, R. A. Preparation and Characterization of a Substituted Alkylpyridinium Chloroaluminate Molten Salt System. *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 3581–3584.
6. Fuller, J.; Carlin, R. T.; Long, H. C. De; Haworth, D. Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate: Model for Room Temperature Molten Salts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 299.
7. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Air and Water Stable 1-ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 965.
8. Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts †. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 1168–1178.
9. Hasan, M.; Kozhevnikov, I. V; Siddiqui, M. R. H.; Steiner, A.; Winterton, N. Gold Compounds as Ionic Liquids. Synthesis, Structures, and Thermal Properties of N,N' -Dialkylimidazolium Tetrachloroaurate Salts. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 5637–5641.
10. Hart, J. Syntheses and Properties of Molten Tetraalkylammonium Tetraalkylborides. **1973**, *38*, 3916–3918.

11. Bazito, F. F. C.; Silveira, L. T.; Torresi, R. M.; Córdoba de Torresi, S. I. On the Stabilization of Conducting Pernigraniline Salt by the Synthesis and Oxidation of Polyaniline in Hydrophobic Ionic Liquids. *Physical chemistry chemical physics: PCCP* **2008**, *10*, 1457–62.
12. Snook, G. a.; Greaves, T. L.; Best, A. S. A Comparative Study of the Electrodeposition of Polyaniline from a Protic Ionic Liquid, an Aprotic Ionic Liquid and Neutral Aqueous Solution Using Anilinium Nitrate. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 7622.
13. Li, M. C.; Ma, C. A.; Liu, B. Y.; Jin, Z. M. A Novel Electrolyte 1-ethylimidazolium Trifluoroacetate Used for Electropolymerization of Aniline. *Electrochemistry Communications* **2005**, *7*, 209–212.
14. Zhang, J.; Shan, D.; Mu, S. Electrochemical Copolymerization of Aniline with M-aminophenol and Novel Electrical Properties of the Copolymer in the Wide pH Range. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 4262–4270.
15. Wang, L.; Byon, H. R. N-Methyl-N-propylpiperidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-based Organic Electrolyte for High Performance Lithium–sulfur Batteries. *Journal of Power Sources* **2013**, *236*, 207–214.
16. Usui, H.; Shimizu, M.; Sakaguchi, H. Applicability of Ionic Liquid Electrolytes to LaSi₂/Si Composite Thick-film Anodes in Li-ion Battery. *Journal of Power Sources* **2013**, *235*, 29–35.
17. Benedetti, T. M.; Redston, E.; Menezes, W. G.; Reis, D. M.; Soares, J. F.; Zarkin, A. J. G.; Torresi, R. M. Lithium Intercalation in Nanostructured Thin Films of a Mixed-valence Layered Vanadium Oxide Using an Ionic Liquid Electrolyte. *Journal of Power Sources* **2013**, *224*, 72–79.
18. Joost, M.; Kunze, M.; Jeong, S.; Schönhoff, M.; Winter, M.; Passerini, S. Ionic Mobility in Ternary Polymer Electrolytes for Lithium-ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2012**, *86*, 330–338.
19. Balducci, a.; Jeong, S. S.; Kim, G. T.; Passerini, S.; Winter, M.; Schmuck, M.; Appetecchi, G. B.; Marcilla, R.; Mecerreyes, D.; Barsukov, V. *et al.* Development of Safe, Green and High Performance Ionic Liquids-based Batteries (ILLIBATT Project). *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 9719–9730.
20. Cheng, Y.-Y.; Li, C.-C.; Lee, J.-T. Electrochemical Behavior of Organic Radical Polymer Cathodes in Organic Radical Batteries with N-butyl-N-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquid Electrolytes. *Electrochimica Acta* **2012**, *66*, 332–339.

21. Menne, S.; Pires, J.; Anouti, M.; Balducci, a. Protic Ionic Liquids as Electrolytes for Lithium-ion Batteries. *Electrochemistry Communications* **2013**, *31*, 39–41.
22. Madria, N.; Arunkumar, T. a.; Nair, N. G.; Vadapalli, A.; Huang, Y.-W.; Jones, S. C.; Reddy, V. P. Ionic Liquid Electrolytes for Lithium Batteries: Synthesis, Electrochemical, and Cytotoxicity Studies. *Journal of Power Sources* **2013**, *234*, 277–284.
23. Menezes, W. G.; Reis, D. M.; Benedetti, T. M.; Oliveira, M. M.; Soares, J. F.; Torresi, R. M.; Zarbin, A. J. G. V2O5 Nanoparticles Obtained from a Synthetic Bariandite-like Vanadium Oxide: Synthesis, Characterization and Electrochemical Behavior in an Ionic Liquid. *Journal of colloid and interface science* **2009**, *337*, 586–93.
24. Benedetti, T. M.; Bazito, F. F. C.; Ponzio, E. a; Torresi, R. M. Electrostatic Layer-by-layer Deposition and Electrochemical Characterization of Thin Films Composed of MnO₂ Nanoparticles in a Room-temperature Ionic Liquid. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24*, 3602–10.
25. Kumar, D.; Sandhu, J. S. Aldonitrones as Aldehyde Equivalents: An Efficient, Green, and Novel Protocol for the Synthesis of 1,8-Dioxo-octahydroxanthenes. *Synthetic Communications* **2013**, *43*, 2739–2747.
26. Yan, H.; Sun, P.; Qu, X.; Lu, L.; Zhu, Y.; Yang, H.; Mao, J. Synthesis of Arylethylene or Diarylethylene Compounds by Pd-Catalyzed Heck Coupling Reaction. *Synthetic Communications* **2013**, *43*, 2773–2783.
27. Ogoshi, T.; Yamagishi, T. Pillararenes: Versatile Synthetic Receptors for Supramolecular Chemistry. *European Journal of Organic Chemistry* **2013**, *2013*, 2961–2975.
28. Kobayashi, H.; Fukuoka, A. Synthesis and Utilisation of Sugar Compounds Derived from Lignocellulosic Biomass. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 1740.
29. Yahaya, G. O.; Hamad, F.; Bahamdan, A.; Tammana, V. V. R.; Hamad, E. Z. Supported Ionic Liquid Membrane and Liquid–liquid Extraction Using Membrane for Removal of Sulfur Compounds from Diesel/crude Oil. *Fuel Processing Technology* **2013**, *113*, 123–129.
30. Han, D.; Tang, B.; Lee, Y. R.; Row, K. H. Application of Ionic Liquid in Liquid Phase Microextraction Technology. *Journal of separation science* **2012**, *35*, 2949–61.
31. Tang, B.; Bi, W.; Tian, M.; Row, K. H. Application of Ionic Liquid for Extraction and Separation of Bioactive Compounds from Plants. *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences* **2012**, *904*, 1–21.

32. Vidal, L.; Riekkola, M.-L.; Canals, A. Ionic Liquid-modified Materials for Solid-phase Extraction and Separation: a Review. *Analytica chimica acta* **2012**, *715*, 19–41.
33. Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. Ionic-liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future. *Nature materials* **2009**, *8*, 621–9.
34. Erbedinger, M.; Mesiano, A. J.; Russell, A. J. Enzymatic Catalysis of Formation of Z-aspartame in Ionic Liquid - An Alternative to Enzymatic Catalysis in Organic Solvents. *Biotechnology progress* *16*, 1129–31.
35. Wilkes, J. S. A Short History of Ionic Liquids—from Molten Salts to Neoteric Solvents. *Green Chemistry* **2002**, *4*, 73–80.
36. Hussey, C. L.; King, L. A.; Wilkes, J. S. An Electrochemical Study of the Fe(III)/Fe(II) Electrode Reaction in the Aluminum chloride+N-(n-butyl)pyridinium Chloride Molten Salt System. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1979**, *102*, 321–332.
37. Robinson, J.; Osteryoung, R. A. An Electrochemical and Spectroscopic Study of Some Aromatic Hydrocarbons in the Room Temperature Molten Salt System Aluminum Chloride-n-butylpyridinium Chloride. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 323–327.
38. Carpio, R. A. Density, Electric Conductivity, and Viscosity of Several N-Alkylpyridinium Halides and Their Mixtures with Aluminum Chloride. *Journal of The Electrochemical Society* **1979**, *126*, 1644.
39. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Air and Water Stable 1-ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 965.
40. CARMICHAEL, A. J.; HARDACRE, C.; HOLBREY, J. D.; NIEUWENHUYZEN, M.; SEDDON, K. R. Molecular Layering and Local Order in Thin Films of 1-alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids Using X-ray Reflectivity. *Molecular Physics* **2001**, *99*, 795–800.
41. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: a New Class of Room-temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy and Synthesis. *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 1263–1264.
42. Hu, M.; Pang, X.; Zhou, Z. Recent Progress in High-voltage Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2013**, *237*, 229–242.

43. Croce, F.; Curini, R.; Martinelli, A.; Persi, L.; Ronci, F.; Scrosati, B.; Caminiti, R. Physical and Chemical Properties of Nanocomposite Polymer Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 10632–10638.
44. Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J. Influence of Chloride, Water, and Organic Solvents on the Physical Properties of Ionic Liquids. *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72*, 2275–2287.
45. Gabriel, S. Ueber Vinylamin Und Bromäthylamin. (II.). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1888**, *21*, 2664–2669.
46. Evans, D. F.; Chen, S.-H.; Schriver, G. W.; Arnett, E. M. Thermodynamics of Solution of Nonpolar Gases in a Fused Salt. Hydrophobic Bonding Behavior in a Nonaqueous System. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 481–482.
47. Greaves, T. L.; Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chemical reviews* **2008**, *108*, 206–37.
48. Nuthakki, B.; Greaves, T. L.; Krodkiewska, I.; Weerawardena, A.; Burgar, M. I.; Mulder, R. J.; Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids and Ionicity. *Australian Journal of Chemistry* **2007**, *60*, 21.
49. Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Krodkiewska, I.; Drummond, C. J. Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and Physicochemical Properties. *The journal of physical chemistry. B* **2006**, *110*, 22479–87.
50. Hirao, M.; Sugimoto, H.; Ohno, H. Preparation of Novel Room-Temperature Molten Salts by Neutralization of Amines. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 4168.
51. Huang, W.-S.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A. G. Polyaniline, a Novel Conducting Polymer. Morphology and Chemistry of Its Oxidation and Reduction in Aqueous Electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **1986**, *82*, 2385.
52. Arsov, L. D.; Plieth, W.; Koßmehl, G. Electrochemical and Raman Spectroscopic Study of Polyaniline; Influence of the Potential on the Degradation of Polyaniline. *Journal of Solid State Electrochemistry* **1998**, *2*, 355–361.
53. Dao, L. H.; Leclerc, M.; Guay, J.; Chevalier, J. W. Synthesis and Characterization of Substituted Poly(anilines). *Synthetic Metals* **1989**, *29*, 377–382.
54. Geniès, E. M.; Noël, P. Synthesis and Polymerization of O-hexylaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, *310*, 89–111.

55. Manohar, S. K.; Macdiarmid, A. G.; Cromack, K. R.; Ginder, J. M.; Epstein, A. J. N-substituted Derivatives of Polyaniline. *Synthetic Metals* **1989**, *29*, 349–356.
56. Trivedi, D. Dopant-Induced Solubilization of Conducting Polyaniline. *Indian Journal of Chemistry A* **1994**, *33*, 552–557.
57. Stejskal, J.; Hlavatá, D.; Holler, P.; Trchová, M.; Prokeš, J.; Sapurina, I. Polyaniline Prepared in the Presence of Various Acids: a Conductivity Study. *Polymer International* **2004**, *53*, 294–300.
58. Quillard, S.; Louarn, G.; Lefrant, S.; Macdiarmid, A. Vibrational Analysis of Polyaniline: A Comparative Study of Leucoemeraldine, Emeraldine, and Pernigraniline Bases. *Physical Review B* **1994**, *50*, 12496–12508.
59. Bourkane, S.; Gabrielli, C.; Keddad, M. Study of Electrochemical Phase Formation and Dissolution by Ac Quartz Electrogravimetry. *Electrochimica Acta* **1989**, *34*, 1081–1092.
60. Bruckenstein, S.; Shay, M. Experimental Aspects of Use of the Quartz Crystal Microbalance in Solution. *Electrochimica Acta* **1985**, *30*, 1295–1300.
61. Melroy, O.; Kanazawa, K.; Gordon, J. G.; Buttry, D. Direct Determination of the Mass of an Underpotentially Deposited Monolayer of Lead on Gold. *Langmuir* **1986**, *2*, 697–700.
62. 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* **1996**, *100*, 15910–15916.
63. Varela, H.; Torresi, R. M. Ionic Exchange Phenomena Related to the Redox Processes of Polyaniline in Nonaqueous Media. *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 665.
64. Rodahl, M.; Höök, F.; Krozer, A.; Brzezinski, P.; Kasemo, B. Quartz Crystal Microbalance Setup for Frequency and Q-factor Measurements in Gaseous and Liquid Environments. *Review of Scientific Instruments* **1995**, *66*, 3924.
65. Berglin, M.; Elwing, H. Erosion of a Model Rosin-based Marine Antifouling Paint Binder as Studied with Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring (QCM-D) and Ellipsometry. *Progress in Organic Coatings* **2008**, *61*, 83–88.
66. Zhang, G.; Wu, C. Quartz Crystal Microbalance Studies on Conformational Change of Polymer Chains at Interface. *Macromolecular rapid communications* **2009**, *30*, 328–35.

67. Orata, D.; Buttry, D. a. Determination of Ion Populations and Solvent Content as Functions of Redox State and pH in Polyaniline. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 3574–3581.
68. Cordoba-Torresi, S.; Gabrielli, C.; Keddou, M.; Takenouti, H.; Torresi, R. Role of Ion Exchange in the Redox Processes of a Polyaniline Film Studied by an Ac Quartz Crystal Microbalance. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *290*, 269–274.
69. Green, O.; Grubjesic, S.; Lee, S.; Firestone, M. A. The Design of Polymeric Ionic Liquids for the Preparation of Functional Materials. *Polymer Reviews* **2009**, *49*, 339–360.
70. Lu, J.; Yan, F.; Texter, J. Advanced Applications of Ionic Liquids in Polymer Science. *Progress in Polymer Science* **2009**, *34*, 431–448.
71. Zhang, W.; Li, Y.; Lin, C.; An, Q.; Tao, C.; Gao, Y.; Li, G. Electrochemical Polymerization of Imidazolium-ionic Liquids Bearing a Pyrrole Moiety. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 4151–4161.
72. Naudin, E.; Ho, H. A.; Bonin, M.-A.; Breau, L.; Bélanger, D. Preparation and Characterization of Poly[2,3-dimethyl-1-(4-thien-3-ylbenzyl)-1 H -imidazol-3-ium] Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4983–4987.
73. Bazito, F. F. C.; Kawano, Y.; Torresi, R. M. Synthesis and Characterization of Two Ionic Liquids with Emphasis on Their Chemical Stability Towards Metallic Lithium. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 6427–6437.
74. Anouti, M.; Caillon-Caravanier, M.; Dridi, Y.; Galiano, H.; Lemordant, D. Synthesis and Characterization of New Pyrrolidinium Based Protic Ionic Liquids. Good and Superionic Liquids. *The journal of physical chemistry. B* **2008**, *112*, 13335–43.
75. Wu, T. Y.; Su, S. G.; Gung, S. T.; Lin, M. W.; Lin, Y. C.; Ou-Yang, W. C.; Sun, I. W.; Lai, C. a. Synthesis and Characterization of Protic Ionic Liquids Containing Cyclic Amine Cations and Tetrafluoroborate Anion. *Journal of the Iranian Chemical Society* **2012**, *8*, 149–165.
76. Stejskal, J.; Gilbert, R. G. Polyaniline. Preparation of a Conducting polymer(IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2002**, *74*, 857–867.
77. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. Polyanilines: a Novel Class of Conducting Polymers. *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1989**, *88*, 317.

78. Crich, D.; Hao, X. Generation and Cyclization of Acyl Radicals from Thiol Esters Under Nonreducing, Tin-Free Conditions. *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 5982–5988.
79. Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G. Optical Properties of Polyaniline. *Polymer* **1993**, *34*, 1833–1845.
80. Kang, E. Polyaniline: A Polymer with Many Interesting Intrinsic Redox States. *Progress in Polymer Science* **1998**, *23*, 277–324.
81. Wang, J.; Greaves, T. L.; Kennedy, D. F.; Weerawardena, A.; Song, G.; Drummond, C. J. Amino Acid-derived Protic Ionic Liquids: Physicochemical Properties and Behaviour as Amphiphile Self-assembly Media. *Australian Journal of Chemistry* **2011**, *64*, 180.
82. Zhao, C.; Burrell, G.; Torriero, A. A. J.; Separovic, F.; Dunlop, N. F.; MacFarlane, D. R.; Bond, A. M. Electrochemistry of Room Temperature Protic Ionic Liquids. *The journal of physical chemistry. B* **2008**, *112*, 6923–36.
83. Burrell, G. L.; Burgar, I. M.; Separovic, F.; Dunlop, N. F. Preparation of Protic Ionic Liquids with Minimal Water Content and (15)N NMR Study of Proton Transfer. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2010**, *12*, 1571–7.
84. Genies, E. M.; Hany, P.; Lapkowski, M.; Santier, C.; Olmedo, L. In Situ Conductivity and Photoconductivity Measurements of Polyaniline Films. *Synthetic Metals* **1988**, *25*, 29–37.
85. Tang, J.; Osteryoung, R. A. Formation and Electrochemistry of Polyaniline in Ambient-temperature Molten Salts. *Synthetic Metals* **1991**, *45*, 1–13.
86. Geniès, E. M.; Lapkowski, M.; Penneau, J. F. Cyclic Voltammetry of Polyaniline: Interpretation of the Middle Peak. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1988**, *249*, 97–107.
87. Albuquerque Maranhão, S. L. de Anion and Solvent Exchange as a Function of the Redox States in Polyaniline Films. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146*, 4179.
88. Wei, Y.; Hariharan, R.; Patel, S. A. Chemical and Electrochemical Copolymerization of Aniline with Alkyl Ring-substituted Anilines. *Macromolecules* **1990**, *23*, 758–764.
89. MOTHEO, A. Effect of Monomer Ratio in the Electrochemical Synthesis of Poly(aniline-co-o-methoxyaniline). *Solid State Ionics* **2004**, *171*, 91–98.

90. Zhang, J.; Shan, D.; Mu, S. Electrochemical Copolymerization of Aniline with M-aminophenol and Novel Electrical Properties of the Copolymer in the Wide pH Range. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 4262–4270.
91. Chen, C.; Sun, C.; Gao, Y. Electrosynthesis of Poly(aniline-co-p-aminophenol) Having Electrochemical Properties in a Wide pH Range. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 3021–3028.
92. Yang, Y.; Mu, S. Synthesis and High Electrochemical Activity of Poly(aniline-co-2-amino-4-hydroxybenzenesulfonic Acid). *Electrochimica Acta* **2008**, *54*, 506–512.
93. Mu, S. Synthesis of Poly(aniline-co-5-aminosalicylic Acid) and Its Properties. *Synthetic Metals* **2011**, *161*, 1306–1312.
94. Mu, S.; Zhang, Y.; Zhai, J. The Electrochemical Copolymerization of Aniline with 2,4-diaminophenol and the Electric Properties of the Resulting Copolymer. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 3923–3929.
95. Koval'chuk, E. P.; Whittingham, S.; Skolozdra, O. M.; Zavalij, P. Y.; Zavaliy, I. Y.; Reshetnyak, O. V.; Błazejowski, J. Copolymers of Aniline and Nitroanilines. *Materials Chemistry and Physics* **2001**, *70*, 38–48.
96. Saranga Pani, M.; Arjun, M.; Sridhar, D.; Srinivas, K.; Raviprasad, T. N-Substituted Benzoxazolyl Ureas and Thioureas in Biginelli Reaction Promoted by Trifluoromethane Sulfonic Acid: An Efficient and Convenient Synthesis of Substituted Benzoxazolyl 3,4-dihydropyrimidine (1H)-(thio)-ones. *Chinese Chemical Letters* **2009**, *20*, 909–912.
97. Sivakumar, R.; Saraswathi, R. Redox Properties of poly(N-methylaniline). *Synthetic Metals* **2003**, *138*, 381–390.
98. Lindfors, T.; Ivaska, A. Potentiometric and UV–vis Characterisation of N-substituted Polyanilines. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *535*, 65–74.
99. Pekmez, N. et al The Effect of Monomer and Acid Concentrations on Electrochemical Polyaniline Formation in Acetonitrile. **1993**, *353*, 237–246.
100. Pekmez, N.; Pekmez, K.; Yildiz, A. Electrochemical Behavior of Polyaniline Films in Acetonitrile. **1994**, *370*, 223–229.
101. Wei, Y.; Focke, W. W.; Wnek, G. E.; Ray, A.; MacDiarmid, A. G. Synthesis and Electrochemistry of Alkyl Ring-substituted Polyanilines. *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93*, 495–499.

102. Mattoso, L. H. C.; Manohar, S. K.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J. Studies on the Chemical Syntheses and on the Characteristics of Polyaniline Derivatives. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1995**, *33*, 1227–1234.
103. Leclerc, M.; Guay, J.; Dao, L. H. Synthesis and Characterization of Poly(alkylanilines). *Macromolecules* **1989**, *22*, 649–653.
104. Cattarin, S.; Doubova, L.; Mengoli, G.; Zotti, G. Electrosynthesis and Properties of Ring-substituted Polyanilines. *Electrochimica Acta* **1988**, *33*, 1077–1084.
105. Furukawa, Y.; Ueda, F.; Hyodo, Y.; Harada, I.; Nakajima, T.; Kawagoe, T. Vibrational Spectra and Structure of Polyaniline. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1297–1305.
106. Furukawa, Y.; Hara, T.; Hyodo, Y.; Harada, I. Vibrational Spectra of Polyaniline and Its 15N- and 2H-substituted Derivatives in As-polymerized, Alkali-treated and Reduced States. *Synthetic Metals* **1986**, *16*, 189–198.
107. Louarn, G.; Lapkowski, M.; Quillard, S.; Pron, A.; Buisson, J. P.; Lefrant, S. Vibrational Properties of Polyanilines/Isotope Effects. *J. Phys. Chem* **1996**, *100*, 6998–7006.
108. Boyer, M.-I.; Quillard, S.; Rebourt, E.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Monkman, A.; Lefrant, S. Vibrational Analysis of Polyaniline: A Model Compound Approach. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 7382–7392.
109. Quillard, S.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Lefrant, S.; Masters, J.; MacDiarmid, A. G. Vibrational Analysis of the Reduced Form of Polyaniline: The Leucoemeraldine Base. *Synthetic Metals* **1992**, *50*, 525–530.
110. Boyer, M. I.; Quillard, S.; Louarn, G.; Froyer, G.; Lefrant, S. Vibrational Study of the FeCl₃-Doped Dimer of Polyaniline; A Good Model Compound of Emeraldine Salt. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 8952–8961.
111. Colombari, P.; Gruger, A.; Novak, A.; Régis, A. Infrared and Raman Study of Polyaniline Part I. Hydrogen Bonding and Electronic Mobility in Emeraldine Salts. *Journal of Molecular Structure* **1994**, *317*, 261–271.
112. Sun, Y.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. Polyaniline: Synthesis and Characterization of Pernigraniline Base. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1990**, 529.
113. Sariciftci, N. S.; Kuzmany, H.; Neugebauer, H.; Neckel, A. Structural and Electronic Transitions in Polyaniline: A Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, *92*, 4530.

114. Harada, I.; Furukawa, Y.; Ueda, F. Vibrational Spectra and Structure of Polyaniline and Related Compounds. *Synthetic Metals* **1989**, *29*, 303–312.
115. Hasegawa, K.; Ono, T.; Noguchi, T. Vibrational Spectra and Ab Initio DFT Calculations of 4-Methylimidazole and Its Different Protonation Forms: Infrared and Raman Markers of the Protonation State of a Histidine Side Chain. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 4253–4265.
116. Malek, K.; Puc, A.; Schroeder, G.; Rybachenko, V. I.; Proniewicz, L. M. FT-IR and FT-Raman Spectroscopies and DFT Modelling of Benzimidazolium Salts. *Chemical Physics* **2006**, *327*, 439–451.
117. Palgunadi, J.; Sik, K. H. The Vibrational Infrared Spectra of 1-Methyl-3-methylimidazolium Dimethylphosphate. Is the Dispersion-Corrected Functional Important in Intermolecular DFT Calculation of Ionic Liquids? *Spectroscopy Letters* **2010**, *43*, 513–522.
118. Kassim, A.; Davis, F. J.; Mitchell, G. R. The Role of the Counter-ion During Electropolymerization of Polypyrrole-camphor Sulfonate Films. *Synthetic Metals* **1994**, *62*, 41–47.
119. Bidan, G.; Genies, E. M.; Penneau, J. F. Poly(2-propylaniline): An Electroactive Polymer, Soluble in Organic Medium in the Reduced State. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1989**, *271*, 59–68.
120. Kitani, A.; Yano, J.; Sasaki, K. ECD Materials for the Three Primary Colors Developed by Polyanilines. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1986**, *209*, 227–232.
121. Koziel, K.; Łapkowski, M.; Lefrant, S. Spectroelectrochemical Investigations of the Memory Effect in Polyaniline. *Synthetic Metals* **1995**, *69*, 217–218.
122. Torresi, S. I. C. de The Effect of Manganese Addition on Nickel Hydroxide Electrodes with Emphasis on Its Electrochromic Properties. *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 1101–1107.
123. Malta, M.; Gonzalez, E. R.; Torresi, R. M. Electrochemical and Chromogenic Relaxation Processes in Polyaniline Films. *Polymer* **2002**, *43*, 5895–5901.
124. Daifuku, H.; Kawagoe, T.; Matsunaga, T.; Yamamoto, N.; Ohsaka, T.; Oyama, N. Quartz Crystal Microbalance Study on Redox Reaction Mechanism of Polyaniline. *Synthetic Metals* **1991**, *43*, 2897–2900.

125. Ayad, M. M.; A Zaki, E. Quartz Crystal Microbalance and Spectroscopy Measurements for Acid Doping in Polyaniline Films. *Science and Technology of Advanced Materials* **2008**, 9, 015007.
126. Ayad, M. M.; Gemaey, a. H.; Salahuddin, N.; Shenashin, M. a. The Kinetics and Spectral Studies of the in Situ Polyaniline Film Formation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 263, 196–201.
127. Albuquerque Maranhão, S. L. de; Torresi, R. M. Quartz Crystal Microbalance Study of Charge Compensation Process in Polyaniline Films Doped with Surfactant Anions. *Electrochimica Acta* **1999**, 44, 1879–1885.
128. Varela, H.; Malta, M.; Torresi, R. M. Microgravimetric Study of the Influence of the Solvent on the Redox Properties of Polypyrrol Modified Electrodes. *Journal of Power Sources* **2001**, 92, 50–55.
129. Varela, H.; Malta, M.; Torresi, R. M. Técnicas in Situ De Baixo Custo Em Eletroquímica: A Microbalança a Cristal De Quartzo. *Quim. Nova* **2000**, 23, 664–679.

7. Currículo

Fernando Reinoldo Scremin

frscremin@usp.br / screminfr@gmail.com

Data de Nascimento: 17/12/1985

Av. Eng Antônio Heitor Eiras Garcia, 943 ap 131 bl 07 – São Paulo – SP

Formação Acadêmica:

2008-2013: Doutorado em Química no Instituto de Química – Universidade de São Paulo com trabalho intitulado: Líquidos Iônicos Eletropolimerizáveis, sob orientação do Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi

2004-2007: Bacharelado em Química Tecnológica com ênfase em Química Ambiental, Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Estágios e Monitorias:

2008: Monitoria Projeto PAE no curso de Físico Química Experimental do curso de Engenharia Química da USP.

2009: Monitoria Projeto PAE no curso de Eletroquímica e Eletroanálítica do curso de Química da USP.

2009: Monitoria Projeto PAE no curso de Físico Química I do curso de Química da USP.

2010: Monitoria Projeto PAE no curso de Eletroquímica e Eletroanálítica do curso de Química da USP.

2007: Estagiário Bunge Fertilizantes, filial de Ponta Grossa – Pr, trabalhando no setor de gestão ambiental

Bolsas Recebidas:

2005: Bolsa de Iniciação Científica Fundação Araucária

2006: Bolsa de Iniciação Científica CNPQ

2007: Bolsa de Iniciação Científica CNPQ

Principais Participações em Congressos e Reuniões Científicas.

2012: 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Electrochemical Polymerization of a New Polymerizable Ionic Liquid Based on Aniline in Protic Ionic Liquid

2011: 220th ECS Meeting and Electrochemical Energy Summit, Synthesis and electropolymerization of a new Ionic Liquid Electropolymerizable.

2011: XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, Polimerização Química e Eletroquímica de um novo líquido iônico polimerizável baseado em anilina.