

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

***Leonardo Teixeira Silveira***

*Estudo espectroeletróquímico das  
propriedades condutoras dos polímeros  
poli(sulfeto de fenileno fenilenamina) e poli(anilina)  
em líquido iônico*

São Paulo

06/09/2007

**LEONARDO TEIXEIRA SILVEIRA**

*Estudo espectroeletroquímico das  
propriedades condutoras dos polímeros  
poli(sulfeto de fenileno fenilenamina) e poli(anilina)  
em líquido iônico*

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Química da  
Universidade de São Paulo  
para obtenção do Título de  
Mestre em Ciências (Físico-  
Química)

*Orientador(a): Profa. Dra. Susana Inês Córdoba de Torresi*

São Paulo  
2007

Leonardo Teixeira Silveira

Estudo espectroeletroquímico das propriedades condutoras dos polímeros poli(sulfeto de fenileno fenilenamina) e poli(anilina) em líquido iônico

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Físico-Química

Aprovado em: \_\_\_\_\_

**Banca Examinadora**

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

*Dedico este trabalho aos meus  
pais Godofredo e Ana Maria, e aos meus  
irmãos Leandro, Lillian e Leonel  
por todo o carinho e compreensão dados  
a mim durante todos os dias da  
minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Professora Susana, por ter me dado a oportunidade de iniciar essa nova fase na minha carreira, pela orientação durante o meu Mestrado, pela grande amizade e pelos valiosos conselhos nos momentos que mais precisei.

Ao Prof. Dr. Roberto M. Torresi, pela convivência e pelas discussões sobre os experimentos de Resistência “in situ”.

À Fernanda F.C. Bazito, por toda atenção e paciência em me ajudar desde o início do meu Mestrado e pelas valiosas discussões, esclarecimentos e sugestões dados a mim durante esses dois anos de pesquisa no LME.

Aos grandes amigos do Laboratório de Materiais Eletroativos (LME) do Instituto de Química da USP, Ana Paula (*Ana Pabla*), Bárbara (*Barb Girl*), Eduardo (*Papito*), Fernanda (*Fer*), Gisela (*Ten. Ghysellis*), Lirian, Luiz Marcos, Marcelo, Márcio (*Mala Vidotti*), Mariana (*Mary Girl*), Pablo (*Pablito*), Renan (*Renanzito*), Rosângela (*Rô*), Simone (*Simonete*), Suélen (*Suéééélen*), Tânia (*Benedetti Primeira*), Vinícius (*Vina*) e Wendel (*Doctor Wendel*), por todo apoio, compreensão, pelas ajudas ao manusear alguns equipamentos, por todos os momentos de descontração durante os almoços no bandex, em viagens aos congressos, aos LME vai ao???, tornando o ambiente de trabalho o mais agradável possível.

À Carol Galego, Gabriela, Pamela, Patrícia e Vanessa por nossa amizade de tantos e tantos anos, e que vou fazer questão de levar para a vida toda.

Aos amigos que tive o prazer de conhecer durante a minha Graduação na Faculdade São Bernardo, sendo eles Evelin Sampaio, Evelin S., Renata, Henriqueta, Marlon, Daniel, Marcelo, Mariana, Carol Pires.

Aos funcionários da Central Analítica, da secretaria de pós-graduação, da biblioteca da Química e aos técnicos dos laboratórios do Instituto de Química da USP, por todo auxílio dado frente as minhas necessidades.

Ao CNPq pela bolsa de Mestrado concedida.

E a toda minha família.

## RESUMO

Silveira, L.T., **Estudo espectroeletroquímico das propriedades condutoras dos polímeros poli(sulfeto de fenileno fenilenamina) e poli(anilina) em líquido iônico**, 2007. 100p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho, serão apresentados o comportamento eletroquímico e espectro-eletroquímico dos polímeros condutores poli(sulfeto de fenileno fenilenamina) (PPSA) e poli(anilina) (PANI) no líquido iônico bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMITFSI). Os experimentos eletroquímicos em BMMITFSI mostram que o PPSA apresenta dois processos redox reversíveis sem sinais de perda de eletroatividade e mostram também a obtenção da PANI pela polimerização eletroquímica da anilina com os dois processos redox típicos das transformações em leucoesmeraldina ↔ esmeraldina ↔ pernigranilina, sem a necessidade de adição de ácidos e sem nenhum sinal de degradação em potenciais elevados. Os experimentos de UV-Vis e Raman Ressonante evidenciaram a estabilização das estruturas oxidadas formadas em líquido iônico tornando este fato a principal razão para o comportamento reversível dos processos redox de ambos os polímeros. Os experimentos de resistência *in situ* da PANI, demonstraram que a pernigranilina obtida em potenciais elevados é mantida na forma condutora. Estes fenômenos observados em ambos os polímeros indicam que a alta atmosfera iônica do BMMITFSI, estaria estabilizando as estruturas mais oxidadas (dicátions) em potenciais elevados, o que evita a degradação e perda de eletroatividade do PPSA e permite a condutividade da PANI na forma pernigranilina sal.

**Palavra Chave:** polímeros condutores, líquidos iônicos, polianilina, poli(sulfeto de fenileno fenilenamina), espectroeletroquímica.

## ABSTRACT

Silveira, L.T., **Spectroelectrochemical study of conductive properties of poly(phenylenesulfide phenyleneamine) and polyaniline polymers in ionic liquid**. 2007. 100p. Masters Thesis. Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work, the electrochemical and spectroelectrochemical behavior of Poly(phenylenesulfide phenyleneamine) (PPSA) and polyaniline (PANI) conducting polymers in a room temperature ionic liquids, 1-butyl-2-3-dimethylimidazolium bis(trifluorometanessulfonyl)imide (BMMITFSI) is presented. Electrochemical experiments of a PPSA in BMMITFSI show two reversible redox processes without loss of electroactivity. Aniline polymerization to obtain PANI films with typically two redox processes due to leucoemeraldine  $\leftrightarrow$  esmeraldine  $\leftrightarrow$  pernigraniline transformations was also carried out in the absence of acids, and even cycling till high positive potentials, no degradation signals were observed. UV-Vis and Resonance Raman studies show the stabilization of dication species in BMMITFSI as the main reason to the reversible redox behavior observed on both conducting polymers and the *in-situ* resistance measurements corroborated the stabilization of pernigraniline salt at high oxidation potentials in the conducting form of PANI. These results obtained in room temperature ionic liquid shows that the high ionic medium given by the BMMITFSI would shield the positive charges, which would stabilize the dication species at high potentials, avoiding the degradation and loss of electroactivity of PPSA and allowing charge transport on pernigraniline salt.

**Keywords:** conducting polymers, ionic liquids, polyaniline, poly(phenylenesulfide phenyleneamine), spectroelectrochemistry

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Valores de condutividade (em $S.cm^{-1}$ ) dos polímeros condutores trans-poli(acetileno) e Poli(anilina) de acordo com o grau de dopagem.....	17
Figura 2. Estrutura de polímeros condutores intrínsecos não dopados. ....	18
Figura 3. Representação das estruturas de bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) .....	19
Figura 4. Representação de estruturas de bandas do sóliton, pólaron e bipólaron, onde (a) banda polarônica de maior energia, (b) banda polarônica de menor energia, (c) banda bipolarônica de maior energia e (d) banda bipolarônica de menor energia. ....	20
Figura 5 .Estrutura da PANI .....	22
Figura 6. Representação esquemática das principais formas da PANI.....	23
Figura 7. Estrutura da PANI, PPS e PPSA.....	26
Figura 8. Número de publicações da última década, contendo a frase “ionic liquids” no título dos trabalhos. Fonte: SciFinder Scholar – 13.08.2007. *primeiro semestre de 2007 .....	28
Figura 9. Estruturas químicas de alguns cátions e ânions de líquidos iônicos.....	30
Figura 10. Modelo do eletrodo fotolitografado de ouro de 4 saídas, para análises de Resistência “in situ”.....	37
Figura 11. Esquema de preparação do Líquido Iônico BMMITFSI.....	39
Figura 12. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt utilizando BMPTFSI como solvente eletrolítico, partindo de -0.2 V até 1.70 V (veloc. de varredura $10 mV s^{-1}$ ). (E vs Ag).....	41



Figura 13. Voltamogramas cíclicos do PPSA depositado em eletrodo de Pt utilizando BMMITFSI como solvente eletrolítico, partindo de -0.2 V a 0.9 V (veloc. de varredura = 10 mV s <sup>-1</sup> ) .....	42
Figura 14. Voltamogramas cíclicos do PPSA em eletrodo de Pt utilizando BMMITFSI, no intervalo de -0,20 a 1,20V, (veloc. de varredura 10 mV s <sup>-1</sup> ). (E vs Ag) .....	43
Figura 15. Voltamograma cíclico do filme de PPSA depositado sobre Pt, utilizando solução 0,20 mol.L <sup>-1</sup> de Acetonitrila e LiClO <sub>4</sub> (veloc. de varredura = 10 mV.s <sup>-1</sup> ) (E vs Ag) (BAZITO & CÔRDOBA DE TORRESI, 2006).....	44
Figura 16. Espectro de UV-Vis do filme de PPSA em BMMITFSI durante a oxidação. (Veloc. de varredura de 10 mV.s <sup>-1</sup> )(E vs Ag).....	46
Figura 17. Espectro de UV-Vis do filme de PPSA em BMMITFSI durante a redução. (Veloc. de varredura de 10 mV.s <sup>-1</sup> )(E vs Ag).....	47
Figura 18. Espectro de UV-Vis do filme de PPSA em BMMITFSI durante a oxidação e redução do segundo ciclo. (Veloc. de varredura de 10 mV.s <sup>-1</sup> ).....	49
Figura 19. Espectro Raman do PPSA registrado em diferentes potenciais utilizando BMMITFSI (veloc. de varredura = 10mV.s <sup>-1</sup> ) (E vs Ag) .....	51
Figura 20. Esquema do mecanismo do processo redox do PPSA em BMMITFSI ....	54
Figura 21. Mecanismo do processo redox do PPSA em acetonitrila durante (1) primeiro ciclo e (2) segundo e subseqüentes ciclos. ....	55
Figura 22. Representação esquemática da reação de substituição eletrofílica aromática (SEA) com formação da matriz polimérica cruzada do PPSA, em solução 0,20mol.L <sup>-1</sup> LiClO <sub>4</sub> /Acetonitrila .....	57
Figura 23. Espectro de FTIR do PPSA prístino (a) e oxidado (b).....	59
Figura 24. Difrátogramas de raio-X do PPSA prístino (a) e oxidado (b) .....	60
Figura 25. Voltamograma da polimerização da Anilina em BMMITFSI (veloc. de varredura = 50 mV.s <sup>-1</sup> ) .....	63

Figura 26. (a) Curva carga/tempo ( $q/t$ ) obtido durante a formação da PANI em BMMITFSI + 0,1 mol.L <sup>-1</sup> de anilina ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ); (b) curva $dq_p/dt$ calculada pela diferenciação da curva (a).	65
Figura 27. Voltamograma da PANI depositado em eletrodo de Pt, utilizando BMPTFSI com veloc. de varredura de $50\text{mV.s}^{-1}$ . (E vs Ag)	67
Figura 28. Espectros de absorção UV-Vis característicos da PANI na forma, leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina base (KANG et al., 1998) e esmeraldina sal (IZUMI, 2007).	69
Figura 29. Espectro de absorção do filme de PANI registrado durante a primeira varredura, em BMMITFSI (veloc. de varredura de $10 \text{ mV.s}^{-1}$ ) (E vs Ag)	70
Figura 30. Espectros de absorção do filme de PANI em BMMITFSI oxidado a 0,90 V, com adição de piridina e adição de ácido (ácido difenil hidrogeno fosfônico). (E vs Ag)	73
Figura 31. Espectros Raman Ressonante da PANI na forma, esmeraldina sal, esmeraldina base e pernigranilina base. (IZUMI, 2007)	75
Figura 32. Espectros Raman do filme de PANI em diferentes valores de potencial em BMMITFSI puro.	76
Figura 33. Espectro Raman do filme de PANI medido a 1,00V em BMMITFSI puro(a); após a adição de piridina (base) (b); após adição do ácido ácido difenil hidrogeno fosfônico (c).	79
Figura 34. Transição ácido/base da PANI totalmente oxidada.	80
Figura 35. Perfil voltamérico (■) e $\log R \times E$ (▲) para o filme de PANI em BMMITFSI (velocidade de varredura de $1\text{mV.s}^{-1}$ )	81
Figura 36. Curva de resistência x tempo do filme de PANI oxidado a 0,90 V em BMMITFSI puro. As setas indicam a adição da piridina (base) e do ácido difenil hidrogeno fosfônico.	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. <i>Tabela de reagentes utilizados</i> .....	34
Tabela 2. <i>Atribuição das bandas vibracionais (<math>\text{cm}^{-1}</math>), observadas nos espectros Raman da PANI</i> . ....	75

## LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

BC – banda de condução

BMMIBr – brometo de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio

BMMITFSI - bis(trifluorometanosufonil)imideto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio

BV – banda de valência

DMF – N,N-dimetilformamida

DMSO – dimetilsulfóxido

Fec – ferroceno

FTIR – espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

ITO – óxido de estanho dopado com índio

LED – diodo emissor de luz

PA – poli(acetileno)

PANI – poli(anilina)

PCE – polímeros condutores extrínsecos

PCI – polímeros condutores intrínsecos

PPS – poli(sulfeto de fenileno)

PPSA – poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina)

PPP – poli(p-fenileno)

PPy – poli(pirrol)

RMN de  $^1\text{H}$  – ressonância magnética nuclear de próton

RMN de  $^{13}\text{C}$  – ressonância magnética nuclear de carbono-13

SEA – substituição eletrofílica aromática

THF – tetra-hidrofurano

X-RD – difração de Raio-X

$\eta$  – rendimento

# SUMÁRIO

## *CAPÍTULO I*

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
1.1. Polímeros Condutores .....	15
1.1.1. Condutividade em Polímeros Condutores .....	18
1.2. Poli(anilina) - PANI .....	21
1.3. Poli (sulfeto de fenileno-fenilenamina) - PPSA .....	25
1.4. Líquidos Iônicos.....	27
1.4.1. Propriedades dos Líquidos Iônicos.....	29

## *CAPÍTULO II*

<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>32</b>
---------------------------	-----------

## *CAPÍTULO III*

<b>3. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>33</b>
3.1. Eletrodos utilizados .....	33
3.2. Reagentes .....	34
3.3. Instrumentação .....	35
3.4. Preparação dos filmes poliméricos .....	37
3.5. Preparação sintética do Líquido iônico bis(trifluorometano-sufonil)imideto de 1- butil-2,3-dimetil-imidazólio (BMMITFSI).....	38

## ***CAPÍTULO IV***

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>40</b>
4.1. Caracterização eletroquímica do PPSA.....	41
4.1.1. Voltametria Cíclica.....	41
4.1.2. Caracterização espectroeletroquímica do PPSA.....	45
4.1.2.1. UV-Vis “in situ”.....	45
4.1.2.2. Espectroscopia Raman Ressonante .....	50
4.2. Caracterização eletroquímica da PANI.....	62
4.2.1. Voltametria Cíclica.....	63
4.2.2. Caracterização Espectroscópica “in situ” da PANI .....	68
4.2.2.1. UV-Vis .....	68
4.2.2.2. Espectroscopia Raman Ressonante .....	74
4.3. Resistência “in situ” .....	80

## ***CAPÍTULO V***

<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>85</b>
--------------------------------------	-----------

## ***CAPÍTULO VI***

<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>88</b>
--	-----------

<b>7. SÚMULA CURRICULAR .....</b>	<b>99</b>
-----------------------------------	-----------

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

A partir da Revolução Industrial iniciada na metade do século XVIII, a economia mundial deixava de ser agrícola e artesã e começava a entrar em uma nova fase, denominada a Era Industrial. Desde então, desencadeou-se um processo de desenvolvimento de novas tecnologias e, deste progresso, vem se obtendo produtos cada vez mais aprimorados, visando melhor qualidade e praticidade para o consumo. Notavelmente os polímeros foram uns dos materiais que mais se destacaram em aplicabilidade ao longo dos anos. Historicamente a popularização dos materiais plásticos (uma classe de polímeros) na indústria surgiu pela substituição dos convencionais enchimentos isolantes feitos à base de papel, graxas ou óleos. Estes materiais plásticos tiveram uma boa aceitação no ramo industrial devido o baixo custo de processamento e também por apresentarem propriedades interessantes tais como, flexibilidade, resistência mecânica, leveza e por serem altamente isolantes referentes á corrente elétrica (De PAOLI & MENESCAL, 1986). Em séculos passados, onde não havia tecnologia disponível, já se utilizava polímeros produzidos naturalmente e, atualmente com o amadurecimento da Química dos Polímeros tornou estes materiais dominantes em

---

nossa era e o encontramos freqüentemente em embalagens plásticas, peças automotivas, materiais isolantes entre outras.

De fato, os materiais poliméricos são comumente conhecidos por sua elevada resistividade elétrica, tanto que ainda nos tempo atuais, quando é necessário isolar um material condutor metálico, os polímeros são os mais utilizados. Porém nas últimas décadas, uma nova classe de polímeros orgânicos vem sendo estudada justamente por apresentarem um grau de condutividade comparáveis a de metais semicondutores ( $\sim 1 \text{ S.cm}^{-1}$ ) e próxima a dos metais condutores ( $\sim 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ ) quando tratados adequadamente. De acordo com o processo que torna um polímero isolante em condutor, eles são classificados como polímeros condutores extrínsecos (PCE), devido a espécies incorporadas que asseguram a condução eletrônica, ou polímeros condutores intrínsecos (PCI), que conferem o caráter condutor através da movimentação de cargas parcialmente deslocalizadas formadas na estrutura polimérica. (De PAOLI & ZOPPI, 1993).

A partir do momento que estes novos polímeros condutores orgânicos, atualmente obtidos em escala de laboratório de pesquisa, entrarem no mercado, teremos então uma infinidade de materiais condutores e semicondutores à disposição.

## 1.1. Polímeros Condutores

Polímeros condutores são materiais que oferecem a possibilidade de combinar as propriedades intrínsecas dos plásticos com o comportamento elétrico, magnético e óptico de metais e semicondutores. Estes materiais têm em comum ligações conjugadas, ou seja, ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia do polímero que permitem um aumento significativo da condutividade através

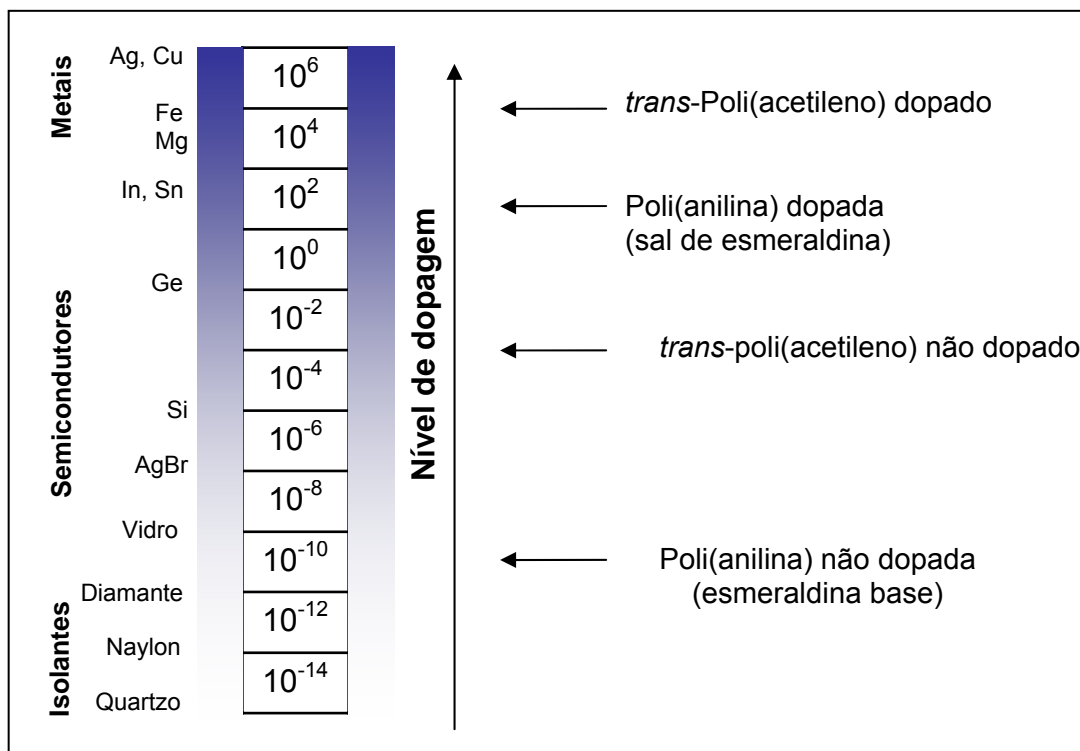


---

de processos de oxidação e redução (química ou eletroquímica) denominado dopagem.

O ponto inicial do desenvolvimento de polímeros condutores foi atribuída à obtenção do poli(sulfornitrito)  $(SN)_n$  no início dos anos 70, (WALATKA & LABES, 1973), como o primeiro material polimérico com propriedades metálicas, por apresentar condutividade elétrica. No entanto, o fato determinante está relacionado ao trabalho de Shirakawa e colaboradores pelo aumento da condutividade do poli(acetileno) que na forma isolante possui condutância de aproximadamente  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>, tornando-se um condutor intrínseco pela exposição do mesmo a agentes oxidantes e alcançando condutividade de  $10^5$  S.cm<sup>-1</sup> (SHIRAKAWA *et al.*, 1977). Apesar da alta condutividade obtida pelo poli(acetileno) dopado, sua instabilidade ao ar e na presença de substâncias químicas comuns limitaram o seu desenvolvimento em aplicações.

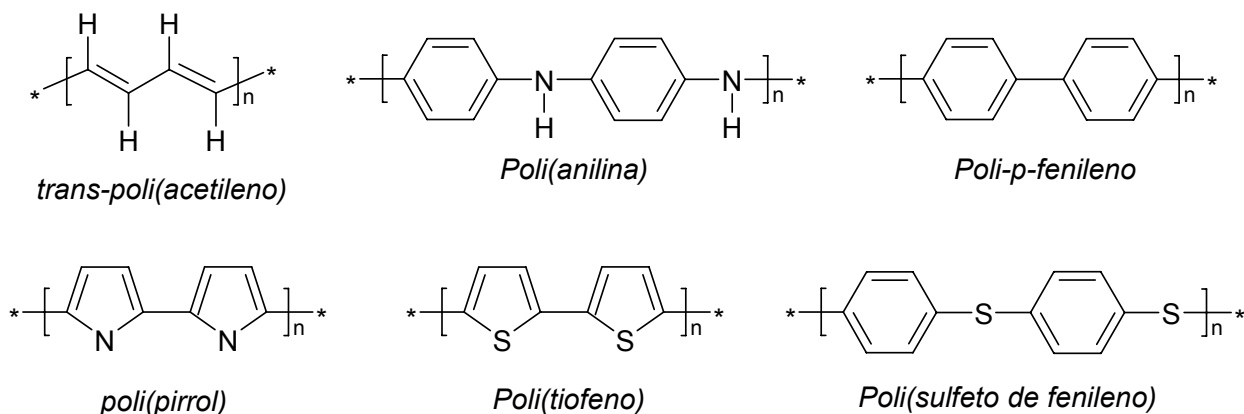
O processo que transforma os materiais poliméricos isolantes em um bom condutor elétrico é conhecido como dopagem, que pode ser do tipo-p ou tipo-n quando se trata de uma oxidação ou redução respectivamente. Na forma dopada, a cadeia polimérica apresenta cargas negativas ou positivas deslocalizadas, sendo que os dopantes (cátions e ânions) atuam como neutralizadores. A Figura 1 mostra exemplo do grau de condutividade de alguns polímeros na forma isolante e condutora (MACDIARMID, 2002).



**Figura 1.** Valores de condutividade (em  $S \cdot cm^{-1}$ ) dos polímeros condutores *trans*-poli(acetileno) e Poli(anilina) de acordo com o grau de dopagem.

Com a descoberta do poli(acetileno) dopado, os pesquisadores Hideki Shirakawa (Universidade de Tsukuba, Japão), Alan G. MacDiarmid (Universidade da Pensilvânia, Estados Unidos) e Alan J. Heeger (Universidade da Califórnia em Santa Bárbara, Estados Unidos) foram premiados com o Prêmio Nobel de Química do ano de 2000 por terem revolucionado a condutividade elétrica em polímeros dopados, que inicialmente eram considerados isolantes. Desde então, o conceito de “metais sintéticos” ocasionou uma nova frente de pesquisa em várias áreas como a química, engenharia, física e ciências dos materiais, a qual se passou a investigar a síntese e propriedade de outros materiais poliméricos intrinsecamente condutores. Dentro desta classe de materiais podemos destacar o poli(pirrol) (PPy), poli(anilina) (PANI), poli(*p*-fenileno) (PPP), poli(tiofeno), poli(sulfeto de fenileno) (PPS) entre outros

Figura 2.



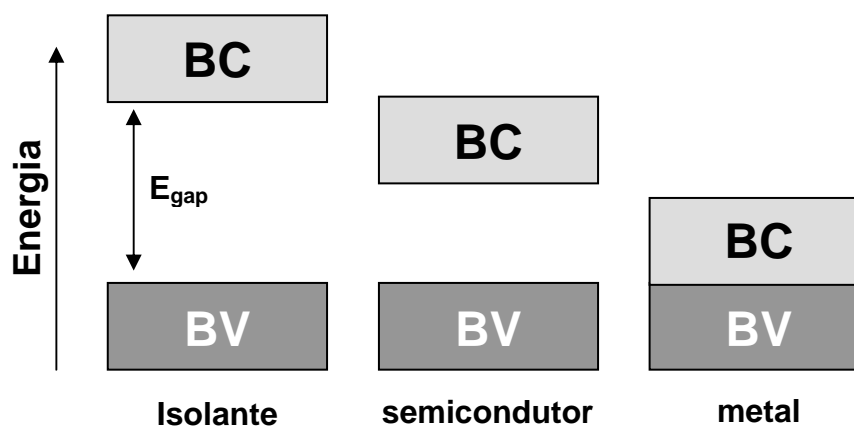
**Figura 2.** Estrutura de polímeros condutores intrínsecos não dopados.

Recentemente os polímeros condutores desempenharam um considerável interesse como uma nova classe de materiais funcionais. Devido a sua facilidade de obtenção muitas aplicações têm sido desenvolvidas baseadas em suas propriedades eletroativas, condutoras entre outras características físicas e químicas. Assim podemos citar algumas aplicações em dispositivos eletrocromicos (YILDIZ *et al.*, 2006), proteção a corrosão (WALLACE *et al.*, 2002a; WALLACE *et al.*, 2002b), eletrólitos para baterias (CHENG *et al.*, 2006; WEGNER, 2006; PONZIO *et al.*, 2007), biossensores (BARTLETT & BIRKIN, 1993; CONTRACTOR *et al.*, 1994; FIORITO *et al.*, 2006), dispositivos eletroquímicos, blindagem de radiações eletromagnéticas (FAEZ *et al.*, 2000), liberação controlada de drogas (LIRA & CÓRDOBA DE TORRESI, 2005), entre outras.

### 1.1.1. Condutividade em Polímeros Condutores

Como dito anteriormente, alguns polímeros condutores podem conduzir a corrente elétrica através do fluxo de partículas carregadas (íons) incorporadas em seu interior ou devido a transferência de cargas ao longo da cadeia polimérica

através dos processos reversíveis de oxidação e redução de sistemas  $\pi$  conjugados. O mecanismo de condução de eletricidade nos polímeros condutores é considerado complexo, porém pode ser baseado através do modelo teórico de bandas eletrônicas (BREDAS & STRRET, 1985). Uma banda eletrônica ocorre quando há sobreposições dos vários orbitais moleculares formados dos vários orbitais atômicos de cada átomo que compõem a macromolécula. A banda ocupada por elétrons de maior energia é denominada banda de valência (BV) e a banda não ocupada de menor energia é a banda de condução (BC). Entre estas duas bandas, existe uma diferença de energia, conhecida como “gap”, ou banda proibida, que determina as propriedades elétricas do material, sendo eles isolante, semicondutora ou metálica como representado na Figura 3.

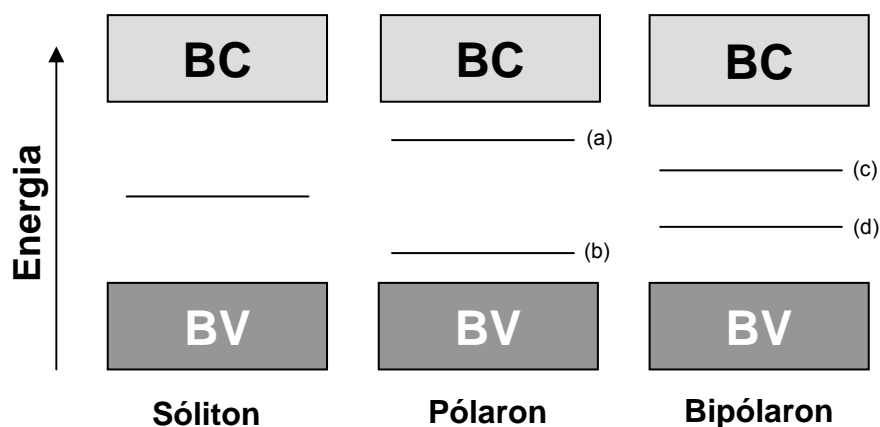


**Figura 3.** Representação das estruturas de bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC)

Em materiais isolantes a banda de valência pode se encontrar vazia ou totalmente preenchida por elétrons e como a diferença de energia ( $E_{gap}$ ) é elevada, nem uma excitação térmica ou luminosa é capaz de excitar os elétrons para a BC. Em materiais semicondutores o  $E_{gap}$  possui uma banda estreita, o que pode promover a excitação dos elétrons até a BC garantindo a condutividade nesses

materiais. A alta condutividade dos metais é atribuída à inexistência dessa banda proibida ou ainda à ocupação parcial das bandas de valência e condução.

No caso dos polímeros condutores a condução elétrica não é explicada suficientemente pela teoria clássica de bandas, pois não se trata somente da remoção de um elétron da BV ou da adição de outro na BC, mas também devido à ocorrência de fenômenos portadores de carga denominados pólarons, bipólarons e sólitons (BREDAS & STRRET, 1985; HEEGER *et al.*, 1988). Esses fenômenos ocorrem porque, durante o processo de dopagem, é favorável o aparecimento de cargas localizadas ao longo da cadeia, resultando em uma distorção no segmento polimérico. Devido a esta distorção, tem-se uma diferença de energia entre a cadeia que se encontra no estado fundamental com o seu estado dopado, proporcionando o surgimento de novas bandas eletrônicas dentro do “gap”, que possuem energia maior que a Banda de Valência e menor que a Banda de Condução, denominadas bandas polarônicas ou bipolarônicas como demonstrado na Figura 4 .



**Figura 4.** Representação de estruturas de bandas do sóliton, pólaron e bipólaron, onde (a) banda polarônica de maior energia, (b) banda polarônica de menor energia, (c) banda bipolarônica de maior energia e (d) banda bipolarônica de menor energia.

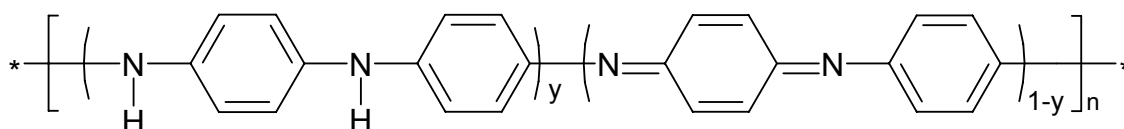
A formação de um pólaron se dá pela remoção de um elétron da cadeia polimérica ocasionando a formação de um radical cátion de spin  $\frac{1}{2}$  com distorção do seguimento. Ao proceder a dopagem, um segundo elétron é removido de um pólaron existente ocorrendo à formação de um bipólaron (SILVA & ACIOLI, 2001; SILVA & LIMA, 2006). Isto ocorre, pois a formação de um bipólaron é mais energeticamente favorável do que a formação de dois pólarons próximos. Por definição um bipólaron é um dicátion radical com carga  $+2e$  de spin zero associado a uma forte distorção do segmento polimérico (BREDAS & STRET, 1985).

Os pólarons e bipólarons ocorrem em polímeros, como por exemplo, PANI, PPy e PPP pois eles apresentam estado fundamental não-degenerado (BREDAS *et al.*, 1984; FURUKAWA, 1995). Ou seja, as estruturas aromáticas (estado fundamental) não possuem a mesma energia que as estruturas quinônicas (obtidas após dopagem) devido à diferença na geometria molecular. No caso dos sólitons, esta estrutura somente ocorre em moléculas com estado fundamental degenerado, como exemplo, o trans-PA (HEEGER *et al.*, 1979) que não apresenta diferença de energia entre as estruturas no estado fundamental e dopado. A formação de estruturas polarônicas e bipolarônicas é responsável pela condutividade dos materiais poliméricos.

## 1.2. Poli(anilina) - PANI

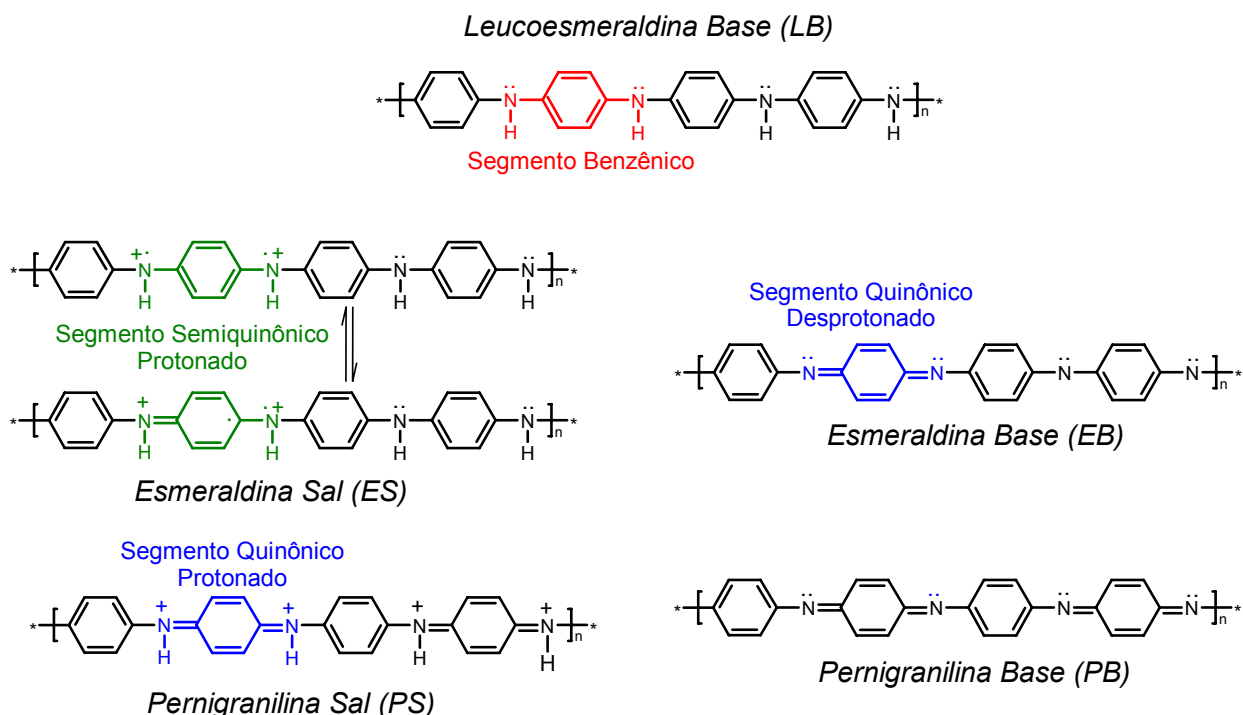
Entre os polímeros condutores a poli(anilina) (PANI) tornou-se um dos materiais mais estudados por apresentar propriedades vantajosas frente a outros polímeros tais como baixo custo de polimerização, fácil processabilidade, estabilidade química em condições ambientes, alta condutividade quando dopada entre outros. A condutividade da PANI varia progressivamente com seu estado de

oxidação, e por isso, é capaz de passar da forma reduzida-isolante ( $10^{-11}$  S.cm<sup>-1</sup>) para forma oxidada-condutor (com valores acima de 10 S.cm<sup>-1</sup>). Dependendo do grau de oxidação a Poli(anilina) apresenta diferentes estruturas, cuja composição química básica esta representada na Figura 5, e diferentes coloração que variam do amarelo ao verde e azul intenso, devido sua propriedade eletrocromica.



**Figura 5 .Estrutura da PANI**

De acordo com o estado de oxidação, o valor de  $y$  desta fórmula pode variar de 1 a 0. Para diferenciá-las são utilizados os termos: (i) leucoesmeraldina para a forma totalmente reduzida quando  $y$  é igual a 1; (ii) esmeraldina para a forma parcialmente oxidada (intermediária) para  $y$  igual a 0,5 e (iii) pernigranilina para a forma totalmente oxidada quando  $y$  é igual a 0 (SYED & DINESAN, 1991; POUGET *et al.*, 1992; PEKMEZ, *et al.*, 1994). Devido à presença de sítios de nitrogênio amino e imino em sua macromolécula, a PANI pode ser dopada por processos de protonação-desprotonação (SHIMANO & MACDIARMID, 2001), no qual o número de elétrons associado ao polímero permanece inalterado. Desta maneira, os estados oxidados da PANI acima citados, na condição desprotonada são conhecidos como forma base (isolante) e protonada como forma sal (condutora), sendo então, possível manipular de maneira reversível as propriedades condutoras da poli(anilina) (MATTOSO, 1996; POUGET *et al.*, 1992). A Figura 6 mostra as estruturas da PANI na forma reduzida, intermediária e oxidada tanto na forma base quanto na forma sal.



**Figura 6.** Representação esquemática das principais formas da PANI

Apesar destas diversas estruturas, a PANI apresenta o caráter condutor somente na forma sal (protonada). Das estruturas protonadas, a pernigranilina sal é a mais condutora. No entanto, a formação desta estrutura oxidada a altos valores de potencial, promove a degradação do polímero, não sendo possível aproveitar todo o caráter condutor da PANI. Desta forma, a maioria dos estudos sobre a condutividade da PANI são realizados onde somente o primeiro processo redox ocorre, pois a esmeraldina sal é a forma oxidada da PANI mais fácil de ser obtida, processada e a mais estável em condições normais.

A poli(anilina) pode ser facilmente preparada pela oxidação química ou eletroquímica do monômero anilina, sendo a polimerização em meio aquoso ácido o mais relatado (TRIVEDI & DHAWAN, 1993; LUX, 1994). GENIÉS *et al* (1990), descreveram um mecanismo de polimerização da PANI, baseando-se em vários autores, através do método oxidativo da anilina com formação de um radical cátion.



---

Para a polimerização da anilina através da síntese química, são aplicados agentes oxidantes adequados como iniciadores da polimerização e para a síntese eletroquímica, são utilizadas técnicas de corrente ou potencial controlados para a mesma finalidade (MATTOSO, 1996). Em ambos os casos, o baixo valor do pH (0-3) da solução é determinante no tipo da espécie a ser obtida (condutora ou isolante), pois a condutividade da PANI esta intimamente relacionada ao seu grau de protonação (OKAMOTO & KOTAKA, 1998; PATIL *et al.*, 2000). Além da concentração hidrogênio, outros fatores também influenciam na condutividade da PANI, tais como tamanho e morfologia dos filmes preparados, escolha do solvente e a natureza dos ânions usados como eletrólitos durante a polimerização. (PISTOIA & NUNZIANTE, 1989; ZOTTI & COMISSO, 1988).

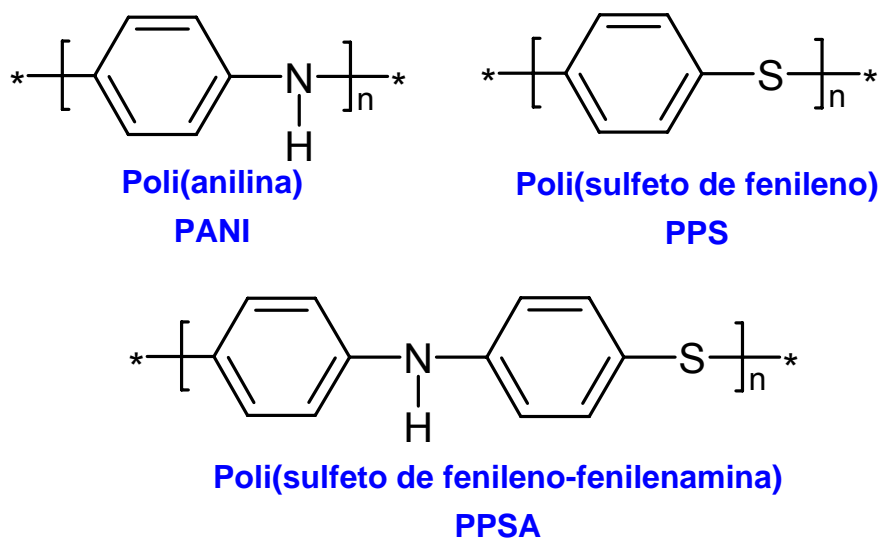
Para a preparação da PANI, o método eletroquímico apresenta algumas vantagens sobre a síntese química, pois além de não precisar de um agente oxidante e catalisador, tem-se a obtenção de filmes finos do polímero diretamente no eletrodo desejado, facilitando a caracterização “in situ” por técnicas espectroscópicas. Segundo DIAZ & LOGAN (1980), PANI sintetizada eletroquimicamente a potenciais constantes, apresenta baixa aderência sobre a superfície do eletrodo, enquanto, quando formada por ciclos contínuos de potencial proporcionam filmes mais aderentes e homogêneos, resultando em um polímero mais eletroativo e com propriedades eletrocromáticas mais reversíveis.

Apesar de suas ótimas qualidades, no entanto a PANI, possui uma desvantagem: o fato de não apresentar boa solubilidade em solventes aquosos e alguns solventes orgânicos.

### 1.3. Poli (sulfeto de fenileno-fenilenamina) - PPSA

Um dos fatores que tornam os materiais poliméricos de difícil processabilidade, esta relacionada com sua baixa solubilidade devido à linearidade e rigidez da macromolécula e a poli(anilina) é um dos materiais que se encaixa neste quadro. No entanto, muitos estudos vêm sendo realizados para tentar aumentar a solubilidade destes materiais, que visam à preparação de produtos derivados, tais como polímeros com cadeias substituídas, copolímeros e blendas. Partindo da idéia de criar um copolímero da PANI com um outro polímero condutor, MÜLLEN e colaboradores utilizaram o poli(sulfeto de fenileno) (PPS) como o segundo monômero e foram os primeiros a sintetizar o copolímero denominado poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina) (PPSA) (MÜLLEN *et al.*, 1996). O poli(sulfeto de fenileno) utilizado é um polímero que apresenta estrutura e condutividade próximas ao da PANI. Ele possui em sua cadeia um átomo de enxofre que esta conectado aos anéis benzênicos, conferindo a este material boa processabilidade mecânica, estabilidade química e térmica. Além do mais, o PPS também se torna condutor elétrico através de processos de dopagem adequada (TABOR *et al.*, 1971; HAY & LUCK, 2001;).

O poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina) (PPSA) é um polímero que possui unidades fenilenamina (da PANI) e unidades sulfeto de fenileno (do PPS) de forma alternada em sua macromolécula, como mostrado na Figura 7. Desta forma espera-se à combinação da boa propriedade eletrônica da poli(anilina) com a boa propriedade mecânica e térmicas do poli(sulfeto de fenileno).



**Figura 7.** Estrutura da PANI, PPS e PPSA.

A caracterização do PPSA por técnicas espectroscópicas demonstrou que este polímero apresenta estrutura bem definida, com ligações exclusivas do tipo 1-4 entre todas as unidades fenilênicas (GIRO & GALVÃO, 2003; LEUNINGER, et al., 1998), além de possuir boa estabilidade química e térmica. E diferentemente dos respectivos homopolímeros precursores o PPSA é mais flexível, extensível e mais solúvel em solventes como THF, ciclohexanona, DMSO e DMF. A rota sintética da obtenção do PPSA pode ser obtida na literatura científica partindo dos estudos realizados por Wang e Leuninger (WANG, et al., 1999; LEUNINGER, et al., 1999)

Quanto ao comportamento eletroquímico do PPSA, Li e colaboradores demonstraram que o processo de oxidação do polímero ocorre em dois estágios com formação de estruturas polarônicas e bipolarônicas, ou seja, formação de cátion radical e dicátion respectivamente. E também demonstraram num estudo de resistência, que a condutividade do material decresce em valores de potenciais elevados onde se tem a formação da estrutura bipolarônica. (LI *et al.*, 2001; Li *et al.*, 2002).

---

Em relação a uma aplicação tecnológica, TAK e colaboradores aproveitaram as características do PPSA como, baixo potencial de oxidação, estrutura amorfa e estabilidade em condições ambientes, e realizaram um estudo de uma possível aplicação do polímero como material condutor para LEDs (light emitting diodes) (TAK, et al., 1998).

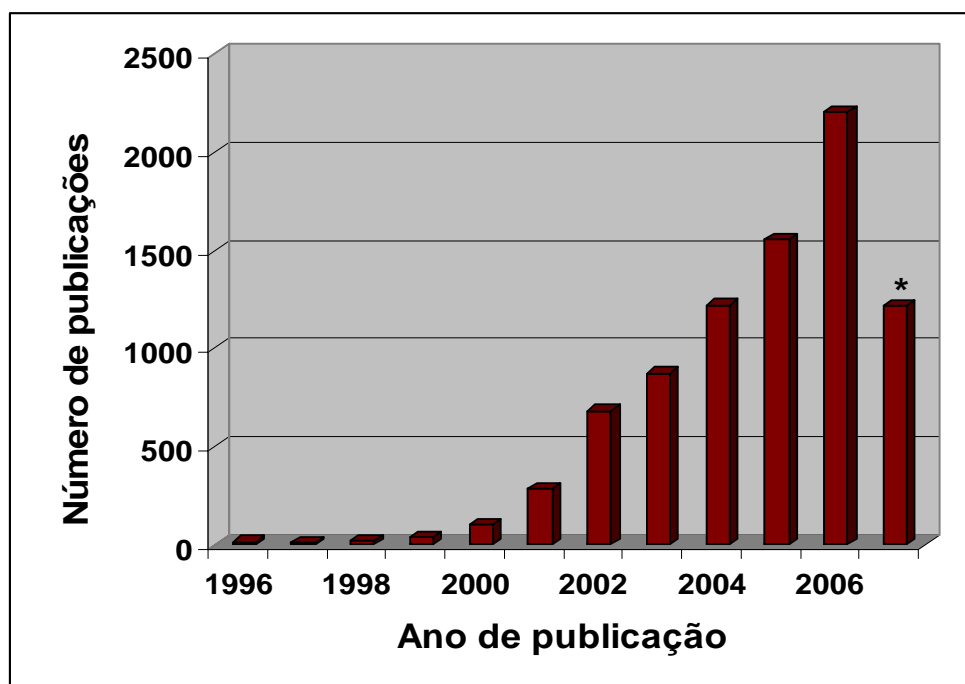
#### **1.4. Líquidos Iônicos**

Os líquidos iônicos são solventes muito peculiares, e recentemente estão recebendo uma grande atenção por diversos grupos de pesquisa, devido a suas interessantes características, sendo o fator atrativo principal a possível utilização como solventes alternativos para a substituição dos solventes orgânicos convencionais, que normalmente são agressivos ao meio ambiente (EARLE & SEDDON, 2000; DUPONT, et al., 2000; SCAMMELLS, et al., 2005; GALINSKI et al., 2006;).

Estes materiais são sais líquidos a temperatura ambiente constituídos exclusivamente por íons; mas diferentemente dos sais comuns, os líquidos iônicos apresentam uma fraca interação interiônica, resultando numa baixa energia de retículo cristalino e baixa temperatura de fusão (WILKES, 2002). Para comparar, o sal NaCl fica com seus íons livres na condição líquida, ou seja, somente na sua temperatura de fusão (801°C) enquanto que o líquido iônico possui seus íons livres na temperatura ambiente.

Inicialmente, os líquidos iônicos foram desenvolvidos para serem utilizados em reações químicas, pois devido a sua composição somente iônica, eles poderiam atuar como solventes, substituindo o uso de eletrólitos solúveis nos solventes convencionais. Desde então, despertou-se o interesse em explorar as

propriedades destes materiais, visando à aplicação dos líquidos iônicos em diversas áreas. Este interesse ocasionou um grande efeito na comunidade científica, o que resultou no acentuado aumento no número de publicações sobre a utilização destes materiais na última década, como demonstrado no histograma da Figura 8.



**Figura 8.** Número de publicações da última década, contendo a frase “ionic liquids” no título dos trabalhos. \*primeiro semestre de 2007 - Fonte: SciFinder Scholar 13.08.2007.

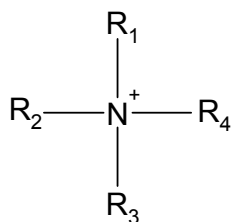
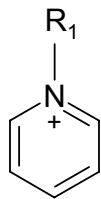
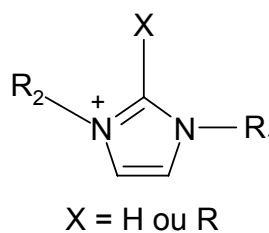
Apesar deste recente interesse, a história dos líquidos iônicos começou no início do século XX, com a descrição de um sal fundido a temperatura ambiente (WALDEN, 1914). WALDEN reportou as propriedades físicas do nitrato de etilamônio ( $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3] [\text{NO}_3]$ ), que possui ponto de fusão de  $12^\circ\text{C}$ , formado pela reação de etilamina com ácido nítrico concentrado. Apesar desta descoberta, somente em meados da década de quarenta, surgiu os primeiros indícios de aplicação destes materiais, devido à mistura de cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio, com formação de compostos com ponto de fusão abaixo de zero grau Celsius

(CONSORTI et al., 2001). No entanto, os líquidos iônicos a base de tricloreto de alumínio são muito sensíveis à umidade, o que limitou o desenvolvimento de novas aplicações. Porém o uso de cátions do tipo tetraalquilamonio, 1,3-dialquilimidazólio e piperidínios, abrangiu o campo de utilização, e os líquidos iônicos passaram a serem focos de estudos em diversas áreas do conhecimento.

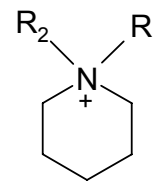
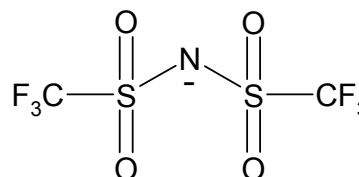
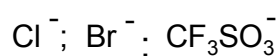
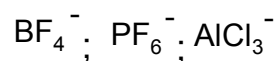
#### **1.4.1. Propriedades dos Líquidos Iônicos**

Atualmente, os líquidos iônicos estão sendo empregados no novo contexto da “química verde” devido as diferentes propriedades que eles apresentam em comparação com solventes orgânicos voláteis, como o fato destes materiais apresentarem baixíssima pressão de vapor e conseqüentemente não serem inflamáveis. Eles também são considerados “materiais designer”, pois se combinando adequadamente os cátions, seus substituintes e o ânion, é possível modular as suas propriedades físico-químicas, formando um líquido iônico com as características necessárias à aplicação desejada (OHNO, 2006).

Geralmente os líquidos iônicos são constituídos por cátions grandes com um baixo grau de simetria, sendo basicamente cátions de amina quaternária de fórmula geral ( $R_4N^+$ ), sob a forma de tetra-alquilamonio, cadeias cíclicas, aromáticas, saturadas entre outras; e os ânions são espécies com basicidade fraca podendo ser orgânico ou inorgânico. A Figura 9 apresenta os cátions mais comuns e ânions mais utilizados para a fabricação dos líquidos iônicos.

**CÁTIONS***Tetraquilamônio**Piridina*

X = H ou R

*Imidazol**Piperidíneo***ÂNIIONS***Bis(trifluorometanosulfonil)imideto (TFSI)***Figura 9.** Estruturas químicas de alguns cátions e ânions de líquidos iônicos.

Mesmo sendo constituídos apenas por íons, a condutividade iônica destes materiais não é tão elevada quando comparada com soluções de eletrólitos aquosos solúveis. Como se sabe, a condutividade iônica de uma substância não está relacionada com a quantidade de carga em si, mas sim com a mobilidade desta carga dentro da solução. E como os líquidos iônicos geralmente possuem íons volumosos e viscosidade acima da água, a mobilidade das cargas fica dificultada, refletindo diretamente na condutividade (ENDRES & ABEDIN, 2006). Por exemplo, a condutividade específica de uma solução aquosa de KOH 29% em massa é de 540  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , enquanto que a dos líquidos iônicos puros variam de 1 a 15  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , geralmente (GALINSKI et al, 2006). Em contrapartida, eles são classificados como materiais de condutividade considerável, quando comparados com o sistema solvente orgânico/eletrólito.

Normalmente, os líquidos iônicos são mais viscosos e mais densos que os solventes comuns. Estes parâmetros variam com a natureza dos íons que os

---

compõem, e influenciam diretamente na condutividade devido a capacidade de afetar na velocidade de transporte de carga dentro da solução. Os líquidos iônicos mais viscosos são aqueles que possuem cátions com substituintes de grandes cadeias alquílicas e ânions com maior afinidade em formar pontes de hidrogênio.

Eles também apresentam uma excelente estabilidade térmica, permanecendo estáveis até temperaturas de 400-450°C. Na eletroquímica, estes materiais estão sendo cada vez mais empregados, devido ao fato de apresentarem uma elevada janela eletroquímica. Uma janela eletroquímica é um intervalo de potencial eletroquímico onde nenhuma reação de redução ou oxidação ocorre no eletrodo. Deste modo, quanto maior for a janela eletroquímica mais estável é o líquido iônico frente à aplicação de potencial.

Devido as suas propriedades os líquidos iônicos estão sendo classificados como solventes promissores na substituição dos solventes orgânicos voláteis, e atualmente estes materiais estão sendo utilizados como solventes para em sínteses eletroquímicas e eletropolimerização de polímeros condutores (LU, et al., 2002; LI, et al., 2005; SEKIGUCHI et al., 2003; JUN-LING et al., 2005; DING et al., 2003; LU et al., 2005); eletrólitos para baterias de íon-lítio (GARCIA et al., 2004); biossensores (LIU et al., 2007); catálises e biocatálises (SHELDON, et al., 2002); materiais electrocrômicos (LU et al., 2004; BRAZIER et al., 2007), eletrodeposição de metais (ABEDIN & ENDRES, 2006; ABBOTT & MCKENZIE, 2006), extração de íons metálicos (ZHAO et al., 2005) entre outros. Além do mais, em 2003 a empresa BASF divulgou o primeiro processo industrial envolvendo líquidos iônicos no processo químico, sendo conhecido como processo BASIL. (SEDDON, 2003; WEYERSHAUSEN & LEHMANN, 2005).



## CAPÍTULO II

### 2. OBJETIVOS

Os objetivos desta presente dissertação consistem no estudo do comportamento eletroquímico e espectroeletroquímico dos polímeros condutores poli(sulfeto de fenileno fenilenamina) (PPSA) e poli (anilina) (PANI) utilizando como solvente líquido iônico. Para tal caracterização serão utilizadas técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica) combinadas com técnicas espectroscópicas “in situ” (UV-Vis e Raman Ressonante).

## CAPÍTULO III

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

O poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina) (PPSA) utilizado para todos os experimentos foi sintetizado em nosso grupo de pesquisa, o Laboratório de Materiais Eletroativos (LME) do Instituto de Química da USP, cuja caracterização por técnicas espectroscópicas comprovam a estrutura química e pureza do PPSA obtido (BAZITO, 2002).

#### 3.1. Eletrodos utilizados

Os eletrodos de trabalho de Platina (BAS, área geométrica = 0,03 cm<sup>2</sup>) e ouro (área geométrica = 0,06 cm<sup>2</sup>) foram limpos, antes do uso, através do polimento da parte metálica com uma superfície contendo alumina, sendo em seguida efetuadas lavagens com água e acetona. O eletrodo ITO, que consiste em um substrato de vidro recoberto por uma camada condutora de óxido de estanho dopado com índio e de resistência de 20 Ω/cm<sup>2</sup> (Delta Technologies Limited), foi colocado no banho de ultrassom por 5 minutos com acetona, antes de ser utilizado. Um contra-eletrodo de Platina foi utilizado na forma de uma chapa nos experimentos de voltametria cíclica e como um fio nos experimentos de UV-Vis e Raman “in situ”.

Esses eletrodos foram previamente limpos com a aplicação de uma chama na parte em que o eletrodo entra em contato com a solução. Como eletrodo (pseudo)referência foi utilizado um fio de prata, que foi lixado com lixa d'água antes de cada experimento. O fio de prata foi calibrado com um sistema redox do ferroceno ( $\text{Fec}/\text{Fec}^+$ ) em BMMITFSI, e foi utilizado como referência interna para todos os experimentos eletroquímicos realizados, baseando-se na recomendação da IUPAC (GRITZNER & KUTA, 1984).

### 3.2. Reagentes

A anilina (Aldrich), usada como monômero no preparo dos filmes poliméricos de PANI, foi previamente purificada por destilação sob pressão reduzida a uma temperatura aproximadamente de 70°C. O destilado foi então transferido para um frasco de vidro escuro e armazenado sob refrigeração.

Os reagentes listados na Tabela 1 foram utilizados sem purificação prévia.

**Tabela 1.** Tabela de reagentes utilizados.

<b>Reagente</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Massa Molar g.mol<sup>-1</sup></b>	<b>Teor %</b>	<b>Procedência</b>
Acetonitrila	$\text{CH}_3\text{CN}$	41,05	99,5	Synth
Ácido difenil hidrogeno fosfônico	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{P}$	250,19	99,0	Aldrich
1-Bromobutano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	137,03	99,0	Aldrich
Bis(trifluorometanosul- fonil)imideto de Lítio	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$	287,08	97,0	Aldrich
Diclorometano	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	84,93	99,5	Synth
1,2-dimetilimidazol	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$	96,13	98,0	Aldrich
Perclorato de Lítio	$\text{LiClO}_4$	106,39	99,9	Aldrich
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	79,10	99,9	Aldrich
Sulfato de Magnésio	$\text{MgSO}_4$ anidro	120,37	>97,0	Synth
Tetra-hidrofurano	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	72,11	99,9	Merck

### 3.3. Instrumentação

**VOLTAMETRIA CÍCLICA:** Nos experimentos de voltametria cíclica utilizou-se um potenciostato da Eco Chemie, Autolab PGSTAT 30. A cela eletroquímica utilizada para os experimentos de voltametria cíclica consistia em uma cela de vidro com tampa e entrada para três eletrodos com capacidade aproximada de 5mL.

**ULTRAVIOLETA-VISÍVEL:** Os experimentos de UV-Visível “in situ” foram realizados em um espectrômetro HEWLETT PACKARD 8453 acoplado a um potenciostato EG&G Modelo 362. Uma cubeta de vidro, com 1 cm de caminho óptico, foi utilizada como cela espectroeletroquímica. O ITO recoberto com os filmes poliméricos foi posicionado no caminho óptico do espectrômetro. A cubeta foi preenchida com o líquido iônico BMMITFSI e na sua tampa foram acoplados o eletrodo de referência de prata e um fio de platina como contra-eletrodo. Foram feitas varreduras cíclicas, com velocidade de varredura de 10 mV/s, registrando-se os espectros de absorvância de 300 nm até 950 nm, a cada 0,2 V.

**MICROSCOPIA RAMAN RESSONANTE:** Os espectros de Raman Ressonante foram realizados no equipamento RENISHAW Raman Imaging (System 3000), acoplado a um microscópio Olympus e detector CCD (Wright, 600 x 400 pixels). Foi utilizado como linha de excitação na região do visível um laser de He/Ne (Spectra Physics mod 127,  $\lambda_0=632,8\text{nm}$  (vermelho)). Para os experimentos de Raman “in situ” utilizou-se uma cela adequada, com entrada para o eletrodo de trabalho (Au) com o devido filme polimérico depositado, um contra eletrodo de Pt e um eletrodo de referência de prata, registrando-se os espectros a cada 0,10 V, com velocidade de varredura de  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Os espectros registrados tiveram a linha base

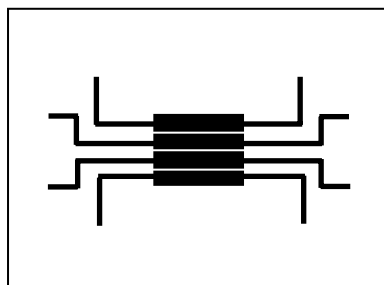
corrigida e foram normalizados segundo um padrão interno, utilizando a banda característica do solvente.

**INFRA-VERMELHO:** Os espectros no infravermelho foram obtidos num espectrômetro IV Bruker Vector 22 da Central Analítica do Instituto de Química da USP. Os espectros foram registrados no modo transmitância com amostra em pastilhas de KBr anidro.

**DIFRAÇÃO DE RAIOS-X:** Os ensaios de Difração de Raios-X do PPSA oxidado, foram realizados pela Central Analítica do Instituto de Química da USP, utilizando o difratograma Rigaku com fonte de radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), voltagem de 40 kV e corrente de 100 mA para obter os difratogramas no intervalo de 2-60° e velocidade de varredura de 0,2°/min.

**RESISTÊNCIA “in situ”:** Os experimentos de condutividade do filme de PANI foi realizada pela medida da resistência “in situ”, aplicando-se um intervalo de potencial pelo potenciostato Eco Chemie Autolab PGSTAT 30 e medindo a resistência ( $\Omega$ ) por um multímetro. O experimento consiste na formação do filme do PANI pelo método eletroquímico a partir de uma solução previamente preparada de anilina em BMMITFSI, sobre o um substrato fotolitografado com quatro eletrodos adjacentes de ouro separados por uma distância de 10 $\mu\text{m}$  sobre uma placa de vidro (Figura 10), similar ao utilizado na literatura (CSAHÓK et al., 2000).

O experimento foi realizado utilizando as duas primeiras saídas do eletrodo de ouro como eletrodo de trabalho, as outras duas foram conectadas ao multímetro, um eletrodo de Pt como contra-eletrodo e um fio de Ag como referência e velocidade de varredura de 1 mV.s<sup>-1</sup>.



**Figura 10.** Modelo do eletrodo fotolitografado de ouro de 4 saídas, para análises de Resistência “in situ”.

### 3.4. Preparação dos filmes poliméricos

Para a formação dos filmes de PPSA sobre os eletrodos de trabalho foi utilizado uma solução contendo 15,0 mg do poli(sulfeto de fenileno fenilenamina) (PPSA) dissolvidos em 10,0 mL de THF. A solução foi filtrada com o auxílio de um pequeno filtro contendo lã de vidro e posteriormente foi conservada na geladeira em um frasco escuro. Para os experimentos de voltametria cíclica e Raman, foram depositados sobre o eletrodo de trabalho (Pt e Au respectivamente) por “casting”, 2  $\mu\text{L}$  da solução polimérica com o auxílio de uma micropipeta. Após a secagem do filme, uma nova alíquota de 2  $\mu\text{L}$  era acondicionada sobre a superfície do eletrodo, e este procedimento foi repetido no total de 10 vezes. Após a completa remoção do solvente o eletrodo recoberto com o filme de PPSA foi utilizado. Para os experimentos de UV-Visível “in situ”, o eletrodo de trabalho utilizado era o ITO. Partindo da mesma solução de PPSA, foram adicionados 10  $\mu\text{L}$  da solução polimérica com o auxílio de uma micropipeta sobre uma área delimitada do eletrodo. Após a secagem do filme, mais 4 alíquotas de 10  $\mu\text{L}$  foram acondicionadas umas sobre a outras consecutivamente. Após a completa remoção do solvente o eletrodo recoberto com o filme polimérico foi utilizado.

Os filmes de PANI foram obtidos através da polimerização eletroquímica da anilina partindo de uma solução previamente preparada 0,10 mol.L<sup>-1</sup> de anilina em líquido iônico. Utilizando a técnica de voltametria cíclica, os filmes de PANI foram depositados sobre os substratos Pt, Au e ITO (eletrodo de trabalho), um fio de platina como contra-eletrodo e um fio de prata como eletrodo de referência. Para realizar esta polimerização foram ajustados os parâmetros para um intervalo de potencial de -0,20 a 2,00 V e velocidade de varredura de 50mV.s<sup>-1</sup>, onde o filme formado ficou aderido à superfície do eletrodo. Foram depositados os filmes de PANI em Pt, Au e ITO pois cada um dos eletrodos foi utilizado para os experimento de voltametria cíclica, Raman e UV-Vis respectivamente.

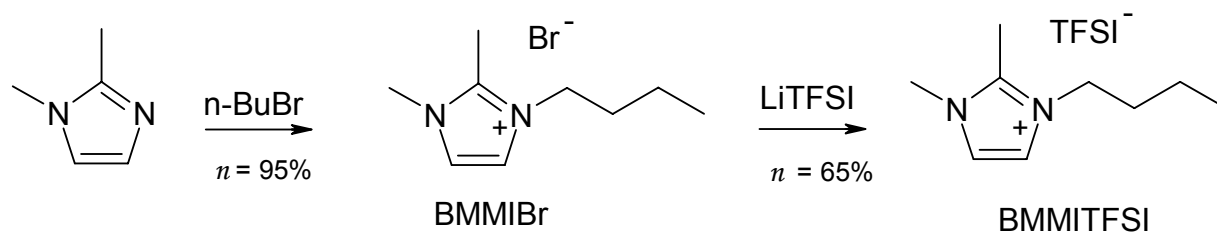
### **3.5. Preparação sintética do líquido iônico bis(trifluorometanosulfonil)imideto de 1-butil-2,3-dimetil-imidazólio (BMMITFSI)**

Em um balão de fundo redondo com conexão para um condensador de refluxo foram adicionados 10 mmol de 1,2-dimetilimidazólio e 10 mmol de 1-bromobutano. Após adição, a mistura foi deixada em agitação durante uma hora sob aquecimento a 100 °C em banho de óleo. Ao resfriar obteve-se um sólido branco que foi recristalizado em acetonitrila e seco a pressão reduzida, obtendo o brometo de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio (BMMIBr) como um cristal branco, com rendimento de 95%.

Em outro frasco, foram dissolvidos 5 mmol de BMMIBr obtido em 5 mL de água e foi adicionado a uma solução contendo 5 mmol de bis(trifluorometanosulfonil)imideto de lítio (LiTFSI) dissolvidos em 5 mL de água. A mistura reacional foi deixada em agitação por 3 horas onde foi observada a formação de duas fases

heterogêneas. A essa mistura foi adicionado 15 mL de diclorometano para auxiliar na separação dos compostos e em seguida foi colocado em um funil de separação. A fase contendo o líquido iônico foi lavada varias vezes com água, desprestando-se sempre a fase aquosa, pois ela contém as substâncias resultantes da reação (LiBr). Na fase orgânica foi adicionado sulfato de magnésio anidro, como secante, e em seguida efetuou-se uma filtração simples. Finalmente o diclorometano foi retirado via sistema de evaporação a pressão reduzida, e o líquido iônico BMMITFSI obtido foi colocado para secar em estufa a 100 °C á pressão reduzida por três dias.

O líquido iônico foi obtido com um rendimento de 65% e em seguida foi caracterizado espectroscopicamente por análises de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , Infra-Vermelho e Raman que comprovam a sua estrutura química e pureza (BAZITO et al., 2007). O esquema para a produção do líquido iônico esta demonstrada na Figura 11.



**Figura 11.** Esquema de preparação do Líquido Iônico BMMITFSI.

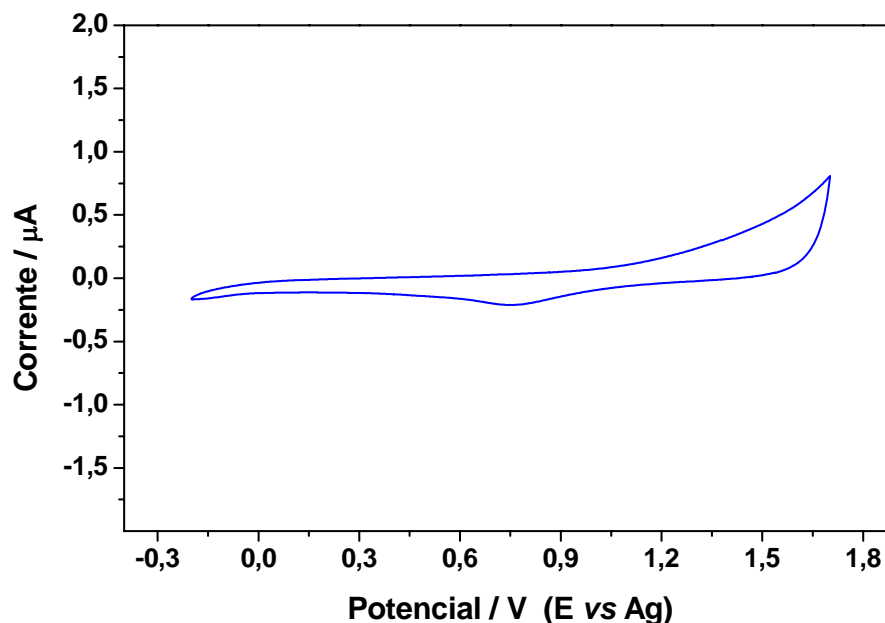


## **CAPÍTULO IV**

### **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Antes de se efetuar os voltamogramas cíclicos dos filmes polímeros em estudo, foram registrados os voltamogramas cíclicos do eletrodo de trabalho, sem depósito de material polimérico no eletrólito BMMITFSI, a fim de evidenciar a inexistência de processos redox na faixa de potencial analisada.

A Figura 12 mostra os voltamogramas com a janela de potencial eletroquímico para o eletrodo de trabalho de Pt, utilizando uma chapa de platina como contra eletrodo e um fio de prata (Ag) como pseudo-referência, utilizando BMMITFSI como solvente eletrolítico.



**Figura 12.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt utilizando BMPTFSI como solvente eletrolítico, partindo de -0,2 V até 1,70 V (veloc. de varredura =  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). (E vs Ag)

## 4.1. Caracterização eletroquímica do PPSA

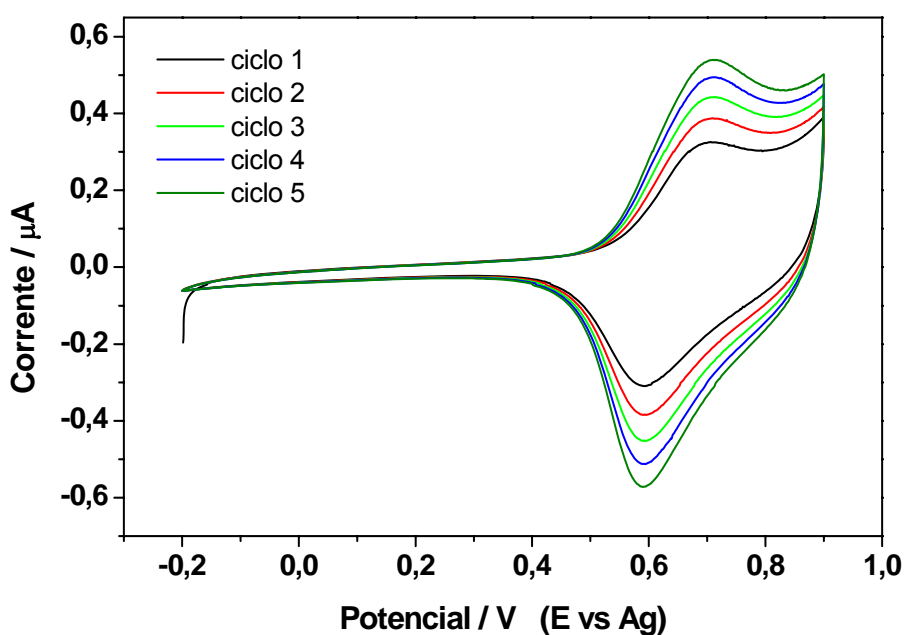
### 4.1.1. Voltametria Cíclica

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados em uma cela de vidro, com tampa, com entrada para três eletrodos, sendo utilizado platina como eletrodo de trabalho, uma chapa de platina como contra-eletrodo e um fio de prata como referência. O filme polimérico foi depositado sobre o eletrodo de trabalho por “casting” através de 10 deposições de  $2 \mu\text{L}$  da solução previamente preparada de 15mg de PPSA dissolvidos em 10 mL de tetrahidrofurano (THF). Como o eletrodo de trabalho possui área delimitada, a deposição em camadas e os volumes constantes garantiram a mesma quantidade de material em cada experimento realizado.

Após a montagem da cela, foram adicionados aproximadamente 2 mL do líquido iônico BMMITFSI, e iniciou-se os experimentos de caracterização do filme de PPSA neste solvente. Para analisar os processos redox do PPSA em BMMITFSI

foram inicialmente realizados diversos experimentos de voltametria cíclica variando-se os valores de potencial inicial e final. E devido ao grande número de experimentos realizados, serão apresentados nesta dissertação somente os voltamogramas relevantes do polímero em líquido iônico utilizado.

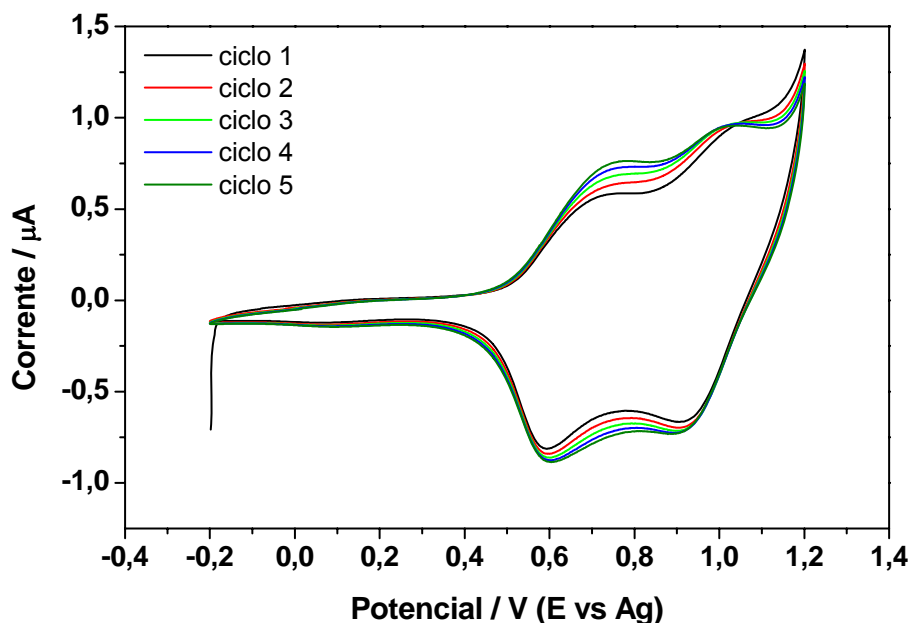
Ao realizar um experimento com intervalo de potencial de -0,20 V a 0,90 V com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , foi observado que o polímero apresenta um processo redox, com uma onda anódica em aproximadamente 0,70 V e uma catódica em aproximadamente 0,60 V, ambas reversíveis e com aumento de corrente após cada ciclo (Figura 13).



**Figura 13.** Voltamogramas cíclicos do PPSA depositado em eletrodo de Pt utilizando BMMITFSI como solvente eletrolítico, partindo de -0.2 V a 0.9 V (veloc. de varredura =  $10 \text{ mV s}^{-1}$ )

Uma vez que a corrente se estabilizou para este intervalo de potencial, foram realizados outros experimentos aumentando gradativamente o valor de potencial final a cada 0,10 V. Ao aplicar um intervalo de potencial de -0,20 a 1,20 V, foi observado no voltamograma (Figura 14) a presença de dois picos de corrente de

oxidação, um em 0,70 V e o segundo em aproximadamente 1,00 V, e no sentido reverso dois picos de corrente de redução, em 0,90 V e 0,60V.



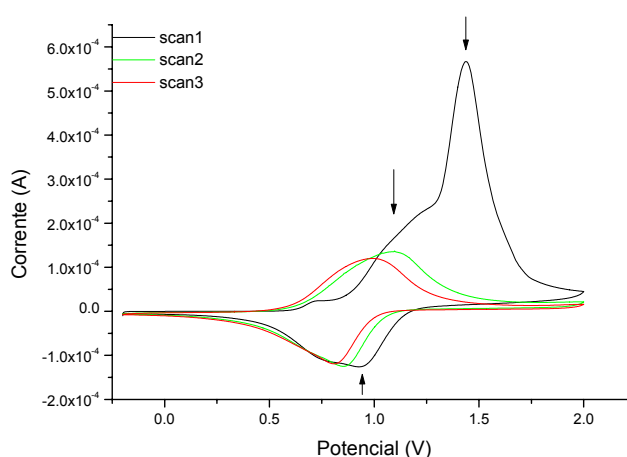
**Figura 14.** Voltamogramas cíclicos do PPSA em eletrodo de Pt utilizando BMMITFSI, no intervalo de -0,20 a 1,20V, (veloc. de varredura  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ). (E vs Ag)

Neste ponto vale ressaltar que houve aumento da corrente durante os 5 primeiros ciclos, e que mesmo após dezenas de ciclos, nenhum sinal de perda de eletroatividade do material é percebida. Ao contrário, os picos se mantêm estáveis e reversíveis quando nos baseamos na simetria dos picos redox e na quantidade de carga associada em ambos os processos.

A formação dos picos durante a oxidação do polímero, está relacionada com a remoção dos elétrons preferencialmente dos heteroátomos que compõem a macromolécula, pois estes possuem pares eletrônicos não compartilhados, sendo mais fáceis de serem removidos do que os elétrons  $\pi$  da cadeia aromática. Além do mais a remoção dos elétrons dos heteroátomos modificam o caráter da hibridização  $sp^3$  original para  $sp^2$ , que conseqüentemente aumentam a coplanaridade da

molécula, auxiliando na deslocalização dos elétrons permitindo a condutividade no polímero.

Surpreendentemente o comportamento eletroquímico do PPSA em BMMITFSI é completamente diferente do que fora obtido em outros meios eletrolíticos. BAZITO & CÓRDOBA DE TORRESI (2006) realizaram o estudo do comportamento espectroeletroquímico do PPSA em solvente orgânico (solução de acetonitrila e perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ) como eletrólito suporte) e demonstraram por voltametria cíclica, que o comportamento eletroquímico do PPSA é parcialmente reversível durante o primeiro ciclo, com a presença de dois picos anódicos e apenas um pico catódico (Figura 15). Além disso, a partir da segunda varredura, foi observado apenas um processo redox com onda de corrente de pico menores e mais reversíveis, quando comparados com a simetria entre os picos anódicos e catódicos. No entanto, ao proceder ciclos subsequentes, foi relatado que o polímero começa a perder sua capacidade eletroativa, pois a corrente medida após 10 ciclos chega a valores próximo de zero.



**Figura 15.** Voltamograma cíclico do filme de PPSA depositado sobre Pt, utilizando solução  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  de Acetonitrila e  $\text{LiClO}_4$  (veloc. de varredura =  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ ) (E vs Ag) (BAZITO & CÓRDOBA DE TORRESI, 2006)

Esta perda de eletroatividade foi atribuída à degradação sofrida pelo PPSA a partir da formação do segundo pico anódico logo no primeiro ciclo voltamétrico.

Em BMMITFSI a presença dos dois picos anódicos no voltamograma do PPSA (Figura 14), está em concordância com os picos de oxidação do polímero em meio orgânico e, são provenientes da oxidação dos heteroátomos. Entretanto, a formação dos dois picos catódicos, indicam que as estruturas oxidada formadas, são reduzidas totalmente e, ao analisarmos os ciclos subseqüentes vemos que o PPSA se comporta eletroquimicamente reversível, com formação dos picos redox em todas as varreduras realizadas.

A ausência de perda de eletroatividade apresentada pelo PPSA em BMMITFSI, indica que as cargas positivas formadas durante o processo de oxidação do polímero se mantém estáveis, mesmo em valores de potencial elevados, não ocasionando a degradação do material, como já havia sido percebido quando realizado o mesmo estudo em solventes orgânicos. A fim de comprovar tais suposições foram realizados experimentos espectroscópicos “in situ” do polímero no líquido iônico, como demonstrado a seguir.

#### **4.1.2. Caracterização espectroeletroquímica do PPSA**

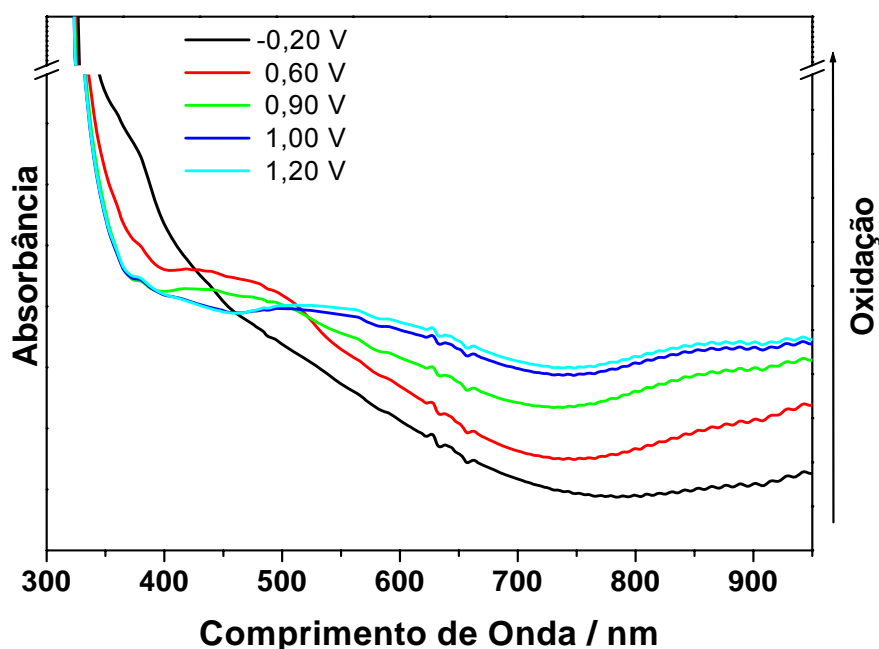
##### **4.1.2.1. UV-Vis “in situ”**

Os experimentos de UV-Vis “in-situ” do PPSA foram realizados em uma cubeta de vidro com 1 cm de caminho ótico e de capacidade aproximada de 3 mL. Foi utilizado o ITO como eletrodo de trabalho e como eletrodo de referência e contra eletrodo um fio de prata e um de platina respectivamente. Sobre o lado condutor do ITO foi depositado o filme de PPSA por 5 adições seguidas de 10  $\mu$ L da solução de

15mg do PPSA dissolvida em 10mL de THF, que em seguida foi colocado dentro da cubeta, posicionando-o no caminho ótico do espectrômetro. A área de aplicação da solução no eletrodo de trabalho e a quantidade de deposições foram delimitadas com finalidade de obter filmes do polímero com espessura semelhante para todos os ensaios.

Foram registrados os espectros de absorção dos filmes de PPSA no líquido iônico BMMITFSI aplicando-se um intervalo de potencial de -0,20 a 1,20 V, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  e região de comprimento de onda de 300 nm a 950 nm. Para uma melhor apresentação, somente os espectros necessários para a compreensão dos resultados serão mostrados, pois a cada 0,10V, um novo espectro era registrado.

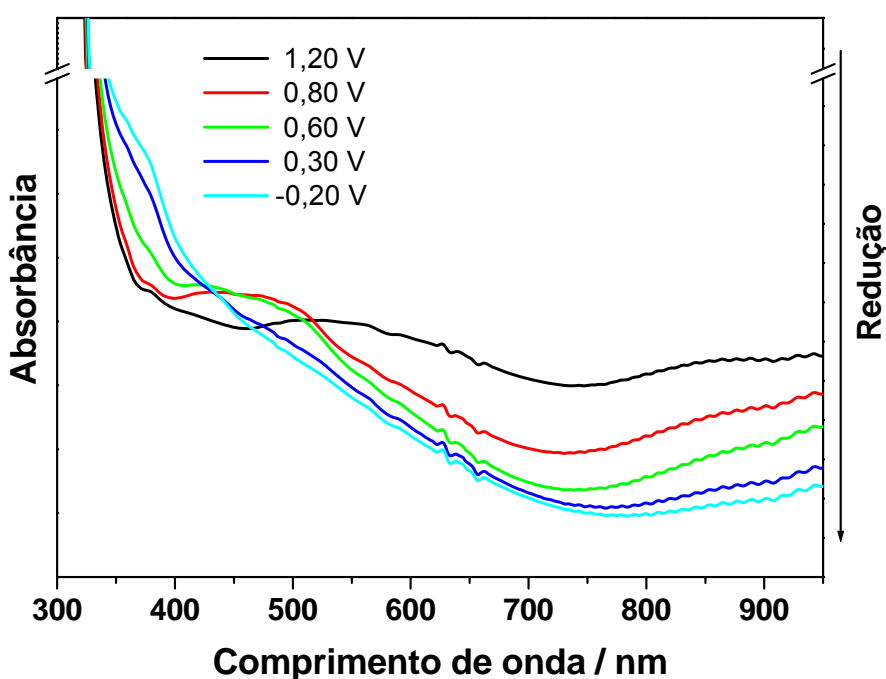
A Figura 16 mostra o espectro de absorção do PPSA durante o processo de oxidação, utilizando o BMMITFSI como solvente eletrolítico.



**Figura 16.** Espectro de UV-Vis do filme de PPSA em BMMITFSI durante a oxidação. (Veloc. de varredura de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )(E vs Ag).

O espectro do filme de PPSA registrado em  $-0,20$  V apresenta apenas uma única banda de  $\lambda_{\max}$  em aproximadamente  $350$  nm. Em  $0,60$  V, observa-se o surgimento de uma banda em  $460$  nm e o aumento de intensidade na região acima de  $870$  nm. Em  $0,90$  V observa-se o deslocamento da banda que se encontrava na região acima de  $870$  nm para valores menores de comprimento de onda, a presença da banda em  $460$  nm e uma banda de baixa intensidade em  $610$  nm. Quando o valor de potencial está em  $1,00$  V observa-se a diminuição da banda em  $460$  nm, o surgimento da banda em  $550$  nm e um deslocamento maior daquela banda com  $\lambda_{\max}$  em  $870$  nm para aproximadamente  $850$  nm. Ao registrar o espectro de absorção com valor de potencial de  $1,20$  V, não foram observadas mudanças daquelas observadas em  $1,00$  V.

Durante a redução, observa-se um comportamento geral inverso daquele apresentado durante a oxidação (Figura 17).



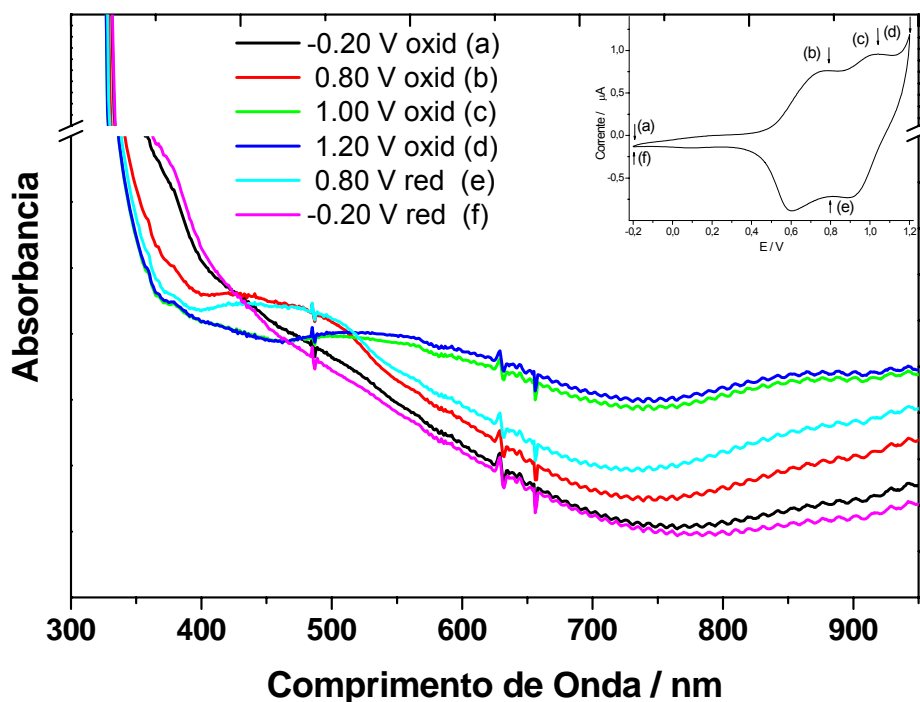
**Figura 17.** Espectro de UV-Vis do filme de PPSA em BMMITFSI durante a redução. (Veloc. de varredura de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (E vs Ag).



No espectro em 0,80 V observa-se o reaparecimento das bandas em 460 nm e 610 nm. Em 0,60 V observa-se o deslocamento da banda em 850 nm para valores maiores de comprimento de onda e, em 0,30 V o espectro apresenta-se bem semelhante ao espectro registrado em -0,20 V que mostra apenas a banda de  $\lambda_{\text{max}}$  em aproximadamente 350 nm, concluindo um ciclo voltamétrico.

As mudanças observadas nos espectros registrados mostram que dependendo do grau de oxidação, a excitação dos elétrons causada pela luz irradiada, ocorre de modo diferenciado.

Ao realizar a segunda varredura, foi observado que os espectros registrados eram idênticos ao primeiro ciclo. E pelo fato dos espectros obtidos serem semelhantes em ambas as varreduras, será utilizado a Figura 18 para atribuir as mudanças observadas nos espectros às principais transições eletrônicas ocorridas durante o processo redox do PPSA, baseando-se em artigos sobre o estudo espectroeletróquímico de UV-Vis da PANI (HUANG & MACDIARMID, 1993; KANG *et al.*, 1998; STEJSKAL *et al.*, 1993) e de outros polímeros condutores (BREDAS & BREDAS, 1985).



**Figura 18.** Espectro de UV-Vis do filme de PPSA em BMMITFSI durante a oxidação e redução do segundo ciclo. (Veloc. de varredura de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Como podemos observar, o espectro em  $-0,20\text{V}$  (Figura 18) apresenta apenas uma banda de  $\lambda_{\text{max}}$  em aproximadamente  $350 \text{ nm}$ , que corresponde à transição eletrônica  $\pi-\pi^*$  das unidades aromáticas. Ao registrar um espectro em  $0,80 \text{ V}$ , valor no qual onde se tem a formação do primeiro pico anódico, pode-se observar a presença da banda em  $460 \text{ nm}$ , de outra acima de  $870\text{nm}$ , e um aumento bem sutil na região de  $610 \text{ nm}$ . Estas bandas estão associadas com o a formação de cargas positivas no PPSA durante a oxidação, o que caracteriza o surgimento de cátions radicais na estrutura polimérica.

No espectro registrado em  $1,20\text{V}$  (Figura 18) pode ser observado o surgimento da banda em  $550\text{nm}$  e o deslocamento da banda em  $870 \text{ nm}$  para  $850 \text{ nm}$ . Neste valor de potencial, tem-se a formação do segundo pico anódico, e as mudanças observadas no espectro estão coerentes com o surgimento de dicátions na estrutura do PPSA.

Durante o processo de redução observamos em 0,80 V o reaparecimento das bandas em 460 nm e 610 nm e o deslocamento da banda de 850 nm para comprimento de ondas maiores (acima de 870 nm). Estas mudanças espectrais são inversas daquelas observadas durante a oxidação, indicando que o dicátion formado esta sendo reduzido ao cátion radical correspondente.

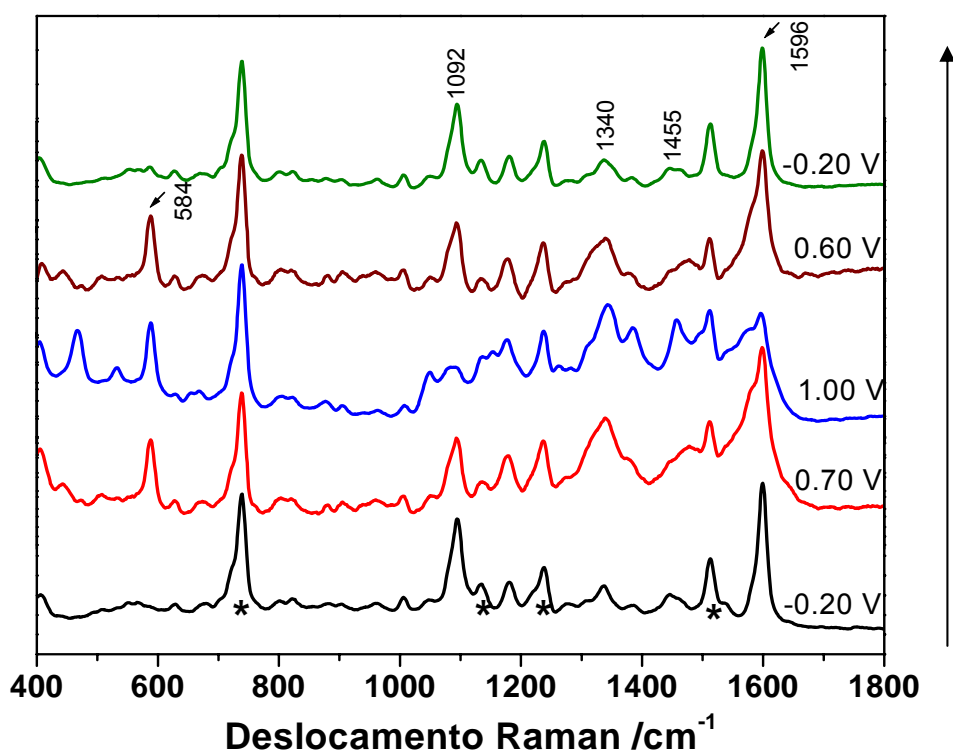
Ao final do ciclo eletroquímico em -0,20 V foi observado que o espectro obtido era semelhante ao espectro inicial da oxidação, indicando que o cátion radical se reduz totalmente, formando o polímero com sua estrutura inicial. Com esta coincidência dos espectros, podemos afirmar que as estruturas portadoras de cargas formadas se comportam de maneira estável tanto em relação ao líquido iônico utilizado como também ao potencial aplicado, não causando nenhuma degradação ao polímero. Sendo deste modo coerente com a reversibilidade obtida durante os resultados obtidos de voltametria cíclica.

#### 4.1.2.2. Espectroscopia Raman Ressonante

Para acompanhar as modificações estruturais que ocorrem durante a dopagem eletroquímica do PPSA, foram realizados experimentos de Raman Ressonante “in situ” do filme polimérico depositado por “casting” em eletrodo de ouro (trabalho), utilizando Ag como eletrodo referência e fio de Pt como contra-eletrodo, sendo todos os eletrodos conectados a um potenciostato. Os espectros obtidos tiveram a linha base corrigida e foram normalizados com base na intensidade da banda em aproximadamente  $740\text{ cm}^{-1}$  do modo  $\delta\text{C-F}$  do ânion TFSI, a fim de comparar as mudanças de intensidade observada em cada ciclo. Efetuaram-se as medidas de Raman do PPSA em líquido iônico BMMITFSI, utilizando radiação no

vermelho ( $\lambda_0=632,8$  nm) e registrando os espectros durante a oxidação e redução, apresentando somente os resultados necessários, pois a cada 0,10V uma medida era realizada.

A Figura 19 mostra os registros dos espectros Raman do PPSA obtidos durante a varredura de potencial. As bandas marcadas com um asterisco pertencem ao líquido iônico utilizado e são atribuídas às vibrações das ligações do tipo  $\delta\text{C-F}$  em  $740\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta\text{C-H}$  em  $1124\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{N-H}$  em  $1250\text{ cm}^{-1}$  e  $\nu\text{C=C}$  em  $1520\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 19.** Espectro Raman do PPSA registrado em diferentes potenciais utilizando BMMITFSI (veloc. de varredura =  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ( $E$  vs Ag)

Em  $-0.20\text{V}$  pode-se observar uma banda em  $1092\text{ cm}^{-1}$  e uma outra em aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$  que correspondem ao estiramento das ligações do tipo C-S e C=C aromático respectivamente. As bandas relacionadas às ligações C-N são de baixa intensidade e estão sobrepostas as bandas do líquido iônico em aproximadamente  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

Com o andamento da oxidação algumas mudanças são observadas. Ao analisar o espectro em 0,70 V, vemos uma banda ampla em  $1340\text{ cm}^{-1}$  referente às intensidades das ligações do tipo  $\text{C-N}^{+}$ . Devido a este caráter de ligação do nitrogênio, conseqüentemente são formadas unidades semiquinóides que corroboram com o surgimento de um ombro na banda em  $1574\text{ cm}^{-1}$ , devido à mudança no caráter da ligação do anel aromático. O surgimento da banda em  $584\text{ cm}^{-1}$  esta relacionada com a vibração de baixa energia associada à formação do radical cátion  $\text{C-N}^{+}$ , cuja banda também é observada no estagio inicial de oxidação da PANI. (PEREIRA DA SILVA et al., 2005). Vale ressaltar que a intensidade banda em  $1092\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-S) permanece sem alteração, indicando que até este valor de potencial os sítios de enxofre ainda não foram oxidados. Estas mudanças observadas indicam que nitrogênio é o primeiro heteroátomo a se oxidar, formando cátion radical.

Quando o potencial atinge 1,00 V, podemos observar a diminuição na intensidade da banda referente à ligação C-S (em  $1092\text{ cm}^{-1}$ ) provenientes da oxidação do átomo de enxofre. A diminuição da banda em  $1600\text{ cm}^{-1}$  e o surgimento de outra em  $1455\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao estiramento das ligações do tipo C-C de unidades quinóides. Estas mudanças ocorrem, pois devido à perda do elétron do átomo de enxofre as ligações do tipo C=S são estimuladas e conseqüentemente as estruturas semiquinóides são transformadas a quinóides formando assim, dicátions radical.

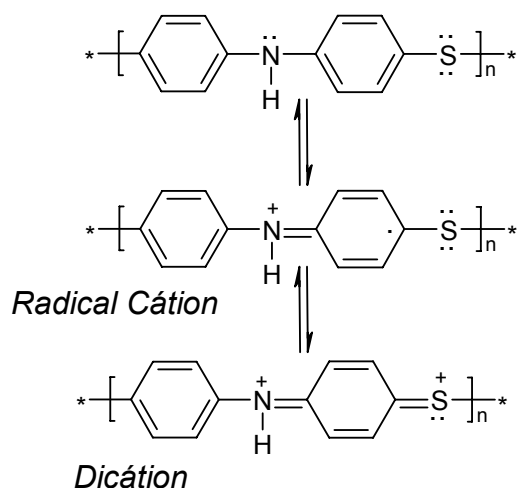
Durante o processo de redução, é observado em 0,60 V o reaparecimento da banda em  $1092\text{ cm}^{-1}$  devido o restabelecimento das ligações C-S. A queda em  $1455\text{ cm}^{-1}$  e o crescimento da banda em  $1600\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas ao estiramento de ligações C-C aromáticos que indicam que as estruturas quinóides

estão em menor quantidade devido a formação de unidades benzenóides. Um dado interessante está na não modificação da intensidade da banda relacionada à ligação C-N<sup>+</sup> (1340 cm<sup>-1</sup>), indicando que nesta etapa somente os dications estão sendo reduzido.

Em -0.20V podemos observar que a banda em 1340 cm<sup>-1</sup> diminui de intensidade e as bandas em 1092 cm<sup>-1</sup> e 1600 cm<sup>-1</sup> são restabelecidas formando um espectro muito semelhante ao espectro do início da oxidação. Estes dados corroboram com redução dos cátions radicais, regenerando o polímero na sua estrutura inicial com as ligações simples dos heteroátomos (C-N e C-S) e as ligações C=C dos anéis aromáticos. Ao realizar um novo ciclo, foi observado que o polímero possui um processo redox reversível, pois as mudanças observadas nas intensidades das bandas foram idênticas às observadas durante o primeiro ciclo.

Estes dados obtidos pela espectroscopia Raman indicam que o PPSA é oxidado a cátion radical, devido à oxidação dos átomos de nitrogênio e posteriormente em dicátion, quando os átomos de enxofre são oxidados. Estas transformações estão em concordância com as mudanças encontradas no caráter das ligações C-N, C-S e C-C das unidades aromáticas. E pelo fato dessas ligações serem regeneradas no final de cada ciclo eletroquímico realizado podemos afirmar que tais estruturas são formadas de forma reversível como antes fora comprovado por análises de voltametria cíclica e espectroscopia de UV-Vis.

A partir destes dados, foi possível propor um mecanismo para o processo de oxidação e redução do PPSA em BMMITFSI, cujo esquema está representado na Figura 20.

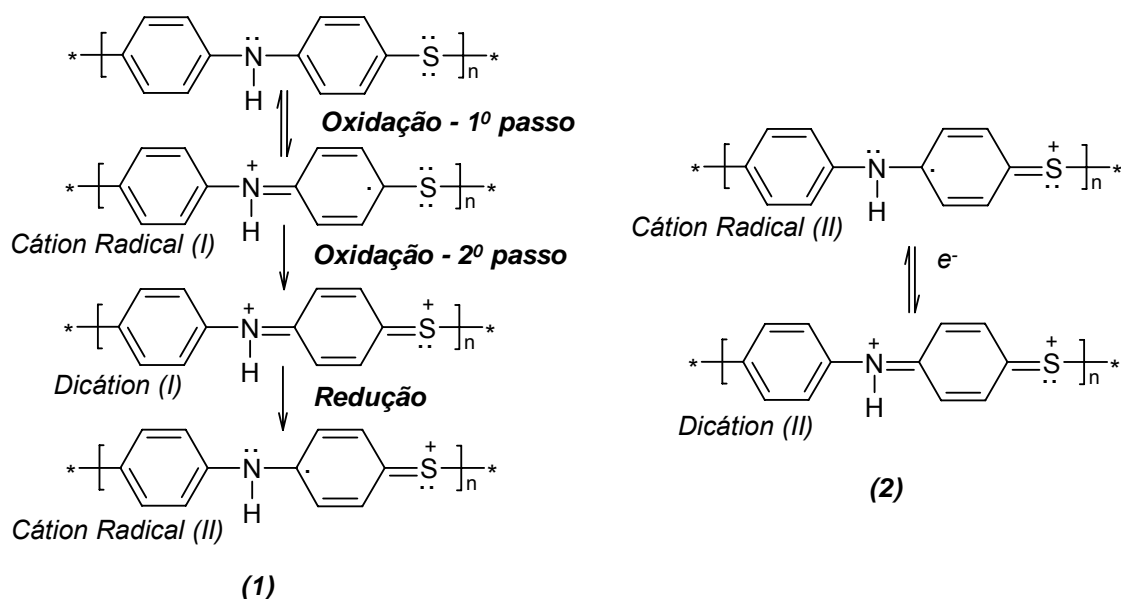


**Figura 20.** Esquema do mecanismo do processo redox do PPSA em BMMITFSI

Neste ponto, fica importante comparar o mecanismo da Figura 20 obtido em líquido iônico, com dados de trabalhos já publicados sobre a oxidação e redução do PPSA em meio orgânico.

Baseando-se nos dados de espectroscopia Raman Ressonante realizado por BAZITO & CORDOBA DE TORRESI (2006) sobre a oxidação e redução do PPSA em acetonitrila, foi observado que durante a oxidação do polímero, o espectro registrado onde somente o primeiro processo anódico ocorre tem-se a presença da banda características da ligação do tipo  $\text{C-N}^{++}$ , indicando que os átomo de nitrogênio estão sendo oxidados, e a banda característica do tipo de ligação  $\text{C-S}$  permanece inalterada. O espectro registrado no valor de potencial onde o segundo processo anódico ocorre, tem-se a diminuição da banda características de ligações do tipo  $\text{C-S}$ , indicando que neste ponto os átomos de enxofre foram oxidados. Ao proceder o processo inverso, foi observado que a banda da ligação do tipo  $\text{C-S}$  não é restabelecida durante a redução, indicando que uma vez oxidados, os sítios de enxofre não são reduzidos novamente, e por sua vez, somente as ligações carbono-nitrogênio são restabelecidas. Ao realizar espectros Raman durante a segunda

varredura, foi observado que as bandas relacionadas às ligações carbono-enxofre não sofrem mudanças, e que somente as bandas relacionadas às ligações de carbono-nitrogênio e ligações de unidades aromáticas são alteradas, o que indica que a partir do segundo ciclo, somente os átomos de nitrogênio se oxidam. Desse modo, o mecanismo proposto do processo redox do PPSA em acetonitrila, segue o esquema da Figura 21 abaixo.



**Figura 21.** Mecanismo do processo redox do PPSA em acetonitrila durante (1) primeiro ciclo e (2) segundo e subsequentes ciclos.

Ao comparar ambos os mecanismos propostos, foi observado que o átomo de nitrogênio é o primeiro a ser oxidado, formando o cátion radical, seguido do átomo de enxofre, que ao ser oxidado, forma o dicátion. Durante a redução, algumas mudanças são observadas entre os mecanismos propostos. Observa-se em líquido iônico (Figura 20) que a formação do radical cátion se dá pela redução do dicátion, que por sua vez, o radical cátion também se reduz formando o polímero com estrutura original. Já em acetonitrila (Figura 21) o processo inverso, promove somente a redução dos átomos de nitrogênio, permanecendo no estado mais

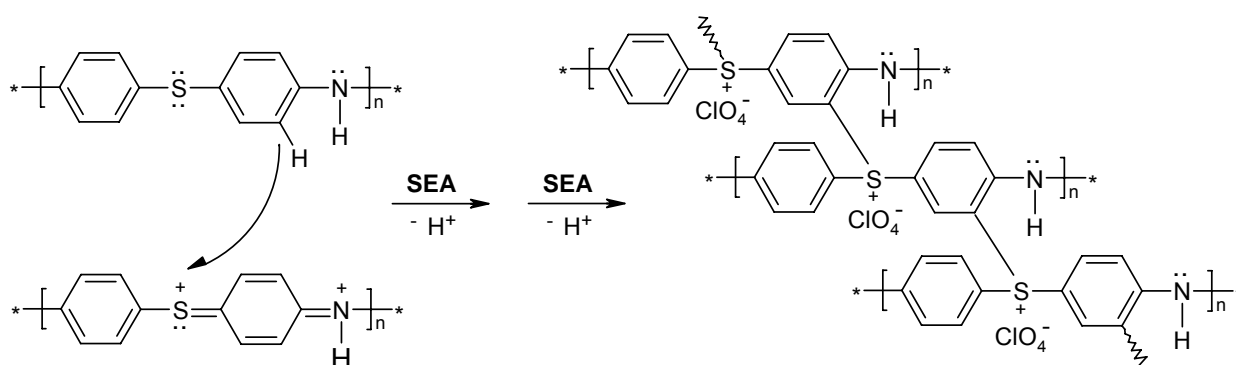


reduzido do polímero, o cátion radical (II) devido à presença da carga positiva sobre o átomo de enxofre. No entanto, a maior diferença a ser destacada, esta no modo de como o processo redox é realizado durante o segundo ciclo e nos posteriores. Em líquido iônico, foi observado que durante o segundo e nos demais ciclos realizados, o mesmo mecanismo de oxidação e redução dos heteroátomos repete de forma idêntica. Porém em acetonitrila, foi observado que a oxidação e redução só ocorrem nos átomos de nitrogênio, pois o átomo de enxofre ao ser oxidado durante o primeiro ciclo, permanece com a carga positiva e estaria promovendo a degradação do filme, como discutido logo adiante.

Teoricamente seria favorável a remoção dos elétrons do átomo de enxofre, já que este é menos eletronegativo que o átomo de nitrogênio. Uma explicação plausível para a remoção dos elétrons não compartilhados ocorrerem primeiramente no átomo de nitrogênio e não do enxofre, esta baseada na geometria da molécula do polímero. Dados de Raio-X de uma molécula composta por duas unidades de repetição do PPSA (LEUNINGER et al., 1998), mostram que os pares eletrônicos do nitrogênio se encontram em orbitais que estão em uma posição perpendicular em relação aos orbitais do anel aromático, permitindo a remoção dos mesmos. Fato que não é observado para os respectivos orbitais do átomo de enxofre, que permite um uma delocalização dos elétrons com o anel aromático, tornando-os menos disponíveis. Além disso, a configuração do cátion radical formado pela perda de elétrons sobre o átomo de nitrogênio acarreta em uma estrutura estável devido a delocalização mais efetiva do elétron entre o carbono e o nitrogênio.

Outro fato peculiar observado sobre a oxidação do PPSA em líquido iônico, esta relacionado com a regeneração da estrutura inicial do polímero,

provenientes da redução total das espécies portadoras de carga positiva. Dados sobre o comportamento eletroquímico do PPSA em acetonitrila mostram que o polímero não volta para o seu estado inicial após a oxidação, pois a partir do momento que os sítios de enxofre são oxidados, é detectado o início da perda de eletroatividade do material devido a uma reação química irreversível. Esta reação ocorre, pois a carga positiva formada sobre o átomo de enxofre estaria atuando como um forte eletrófilo, que por sua vez, ataca um sítio ativado do anel aromático de uma outra molécula do polímero devido ao favorecimento da reação de substituição eletrofílica aromática (SEA). Os sítios aromáticos mais ativos são os da posição 2 e 6 em relação ao nitrogênio no seguimento Ar-NH-Ar (onde Ar = grupos aromáticos) e o produto desta reação irreversível, é a formação de uma matriz polimérica cruzada, como representado no esquema da Figura 22.



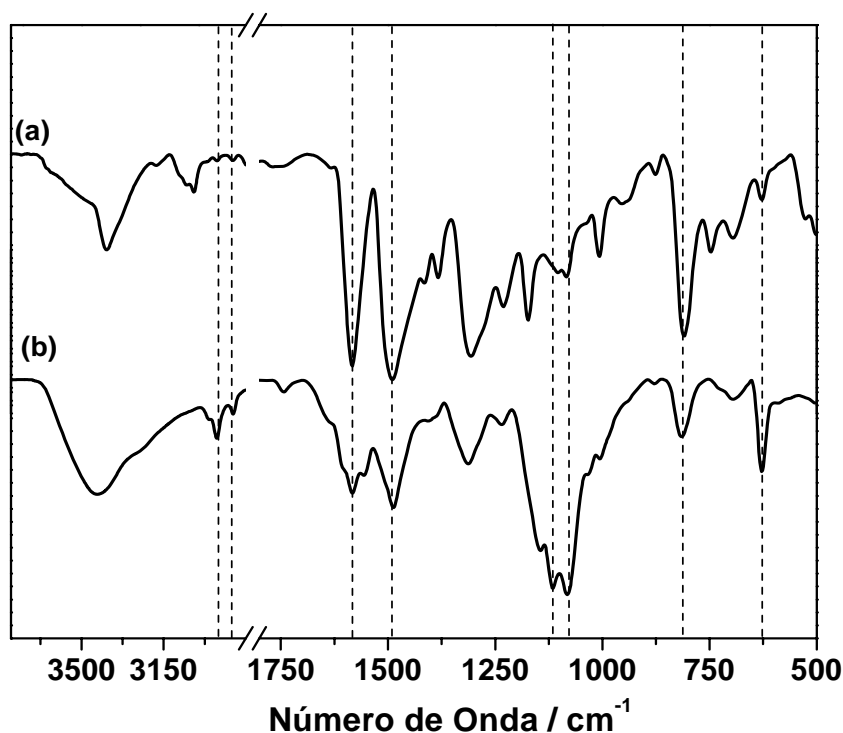
**Figura 22.** Representação esquemática da reação de substituição eletrofílica aromática (SEA) com formação da matriz polimérica cruzada do PPSA, em solução  $0,20\text{mol.L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4/\text{Acetonitrila}$

Este tipo de reação, é comumente realizado em sulfonação de anéis aromático, devido o caráter eletrófilo do átomo de enxofre quando o mesmo possui carga positiva (HAJIPOUR et al, 2004; YUE, et al., 1991).

Deste modo, a formação desta estrutura cruzada do PPSA, fica coerente com o fato do polímero se degradar após poucos ciclos voltamétricos realizados, formando um filme de coloração preta, insolúvel, infusível e não eletroativo.

Para confirmar a formação da matriz polimérica cruzada durante a oxidação do PPSA em acetonitrila, foram realizados experimentos de Infravermelho (FTIR) e difração de Raio-X (XRD) do polímero totalmente oxidado. A formação deste filme oxidado foi realizado por voltametria cíclica, onde o filme de PPSA foi depositado sobre o eletrodo de trabalho de platina, sendo utilizado uma solução  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{LiClO}_4$  em acetonitrila como solvente eletrolítico. Após a montagem da cela eletroquímica, foram realizados 10 ciclos, varrendo-se o potencial de  $-0,20$  a  $2,00\text{V}$ , com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ . Após a oxidação do filme, foi aplicado  $-0,20 \text{ V}$  de potencial no eletrodo de trabalho durante 10 minutos, e o polímero obtido na forma de um pó preto, foi colocado dentro de um recipiente fechado.

A Figura 23 mostra os espectros FTIR do PPSA prístino (Fig. 23a) e oxidado (Fig. 23b). No espectro do PPSA prístino, a banda em  $3433 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação N-H e as bandas em  $2900\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$  são características do estiramento C-H de grupos aromáticos. Também são observadas bandas em  $1583$  e  $1488 \text{ cm}^{-1}$  que correspondem às vibrações das ligações C=C dos anéis aromáticos, e a banda em  $1313 \text{ cm}^{-1}$  da vibração do modo C-N. O dubleto em  $1103$  e  $1081 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação C-S (ZIMMERMAN et al., 1995) e a banda em  $815 \text{ cm}^{-1}$  são características da deformação fora do plano da ligação C-H de anéis aromáticos 1,4-substituídos respectivamente.

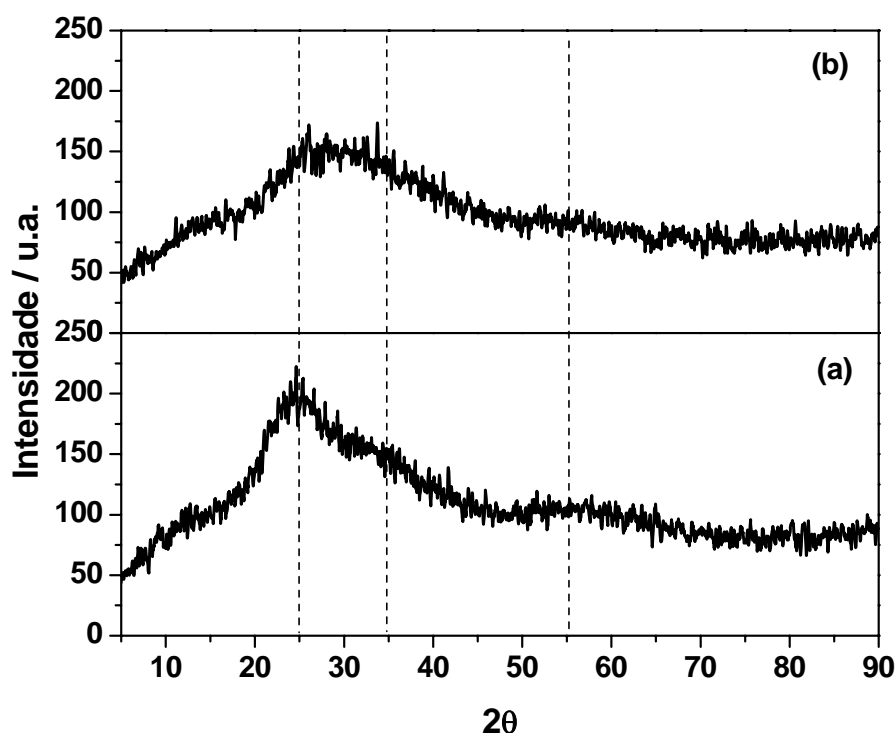


**Figura 23.** Espectro de FTIR do PPSA prístino (a) e oxidado (b).

Comparando o espectro FTIR do PPSA prístino (a) com o oxidado (b), é possível observar algumas mudanças importantes. Inicialmente foi observado que a região de absorção do estiramento da ligação C-H de anéis aromáticos (3100-2900  $\text{cm}^{-1}$ ) sofre um deslocamento, indicando a presença de anéis aromáticos com modo de substituição diferente ao polímero original. As bandas em 1305  $\text{cm}^{-1}$  e 3343  $\text{cm}^{-1}$  associadas às vibrações C-N e N-H respectivamente, não mudam significativamente, mostrando que o caráter destas ligações é mantido na oxidação do polímero. Diferentemente, as bandas associadas ao estiramento da ligação C-S (1103-1081  $\text{cm}^{-1}$ ) aumentam notavelmente. A região característica do estiramento das ligações C=C de anéis benzenóides (1583 e 1488  $\text{cm}^{-1}$ ) não é perdida, o que indica uma preservação do caráter aromático. A presença da banda de baixa intensidade em aproximadamente 750  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda em 628  $\text{cm}^{-1}$ , sugerem a formação de anéis aromáticos 1,2,4 trisubstituídos, no entanto não podemos desprezar a

presença de anéis aromáticos 1,4 dissubstituídos. Como se sabe, as bandas presente abaixo de  $900\text{ cm}^{-1}$  são bem sensíveis a mudanças, número e posição de substituintes em anéis aromáticos, sendo muito útil para identificar mudanças significativas. Deste modo podemos identificar que alguns anéis mudam de caráter em relação aos substituintes, estando coerente com a formação de estruturas cruzadas, como mostrada no esquema da Figura 22.

Partindo para os experimentos de difração de raio-x, a Figura 24 mostra os resultados obtidos do PPSA prístino e oxidado.



**Figura 24.** Difratogramas de raio-X do PPSA prístino (a) e oxidado (b)

O difratograma do PPSA prístino (Fig. 24a) apresenta um pico de difração Bragg em  $2\theta = 24^\circ$  e dois picos largos em aproximadamente  $2\theta = 35^\circ$  e  $55^\circ$ . No difratograma do PPSA oxidado (Fig. 24b) são observados algumas diferenças como a presença de um pico largo na região de  $2\theta = 25^\circ$ - $35^\circ$  e um pico de baixíssima intensidade em aproximadamente  $2\theta = 55^\circ$ . Esta irregularidade dos picos obtidos na

Figura 24b, apontam que o PPSA oxidado seja menos cristalino que o PPSA prístino, onde a formação de estruturas do tipo  $(Ar)_3S^+$  (onde Ar = aromático) estariam relacionadas como a principal razão da diminuição da linearidade da cadeia do polímero original, diminuindo a cristalinidade e conseqüentemente dificultando a solubilidade do mesmo. Além do mais a formação de unidades  $(Ar)_3S^+$  estaria interrompendo a conjugação dos sistemas  $\pi$  ao longo da cadeia, que corroboram para o fato da perda de condutividade do polímero após sucessivos ciclos de oxidação e redução em potenciais elevados.

Após todos os experimentos realizados, pode-se observar que o PPSA apresenta um comportamento eletroquímico diferenciado em meio iônico, sendo atribuída como uma das principais razões desta diferença, a capacidade que os líquidos iônicos têm em afetar os aspectos mecanísticos de reações orgânicas, devido à exclusiva composição iônica dos mesmos (CHIAPPE & PIERACCINI, 2005; DUPONT & SUAREZ, 2006). Para uma reação eletrofílica em solvente convencional, a formação de compostos intermediários iônicos não depende das propriedades do solvente, porém, o tempo de vida destes intermediários é dependente da natureza química do solvente utilizado. No caso de reações do mesmo tipo realizadas em líquidos iônicos, a formação dos compostos intermediários não é afetada, porém o tempo de vida pode ser alterado, chegando a aumentar a estabilidade destes compostos, proporcionando por exemplo, uma modificação do caráter eletrófilo.

Considerando todos estes aspectos, sugere-se que o processo redox do PPSA no líquido iônico BMMITFSI seja reversível, devido à estabilização das espécies portadoras de cargas, quando elas são formadas num ambiente totalmente iônico. Como foi observado em acetonitrila, a degradação do polímero é promovida pela oxidação do átomo de enxofre (formação do dicátion). Já em líquido iônico, esta

degradação é evitada, devido a uma proximidade dos ânions TFSI à carga positiva formada sobre os átomos de enxofre. Ou seja, esta espécie de “blindagem” formada pelos ânions TFSI, estabiliza e evita que os sítios positivos tenham a mesma tendência em agir como um forte eletrófilo, não permitindo o ataque a uma área ativada dos anéis aromáticos, o que resultaria na reação irreversível de formação da matriz polimérica cruzada (BAZITO et al., 2007b).

Deste modo, a redução reversível obtida em todos os experimentos eletroquímicos e espectroeletroquímicos realizados em líquido iônico, comprovam que os cátions radicais e principalmente os dicátions formados permanecem estáveis, permitindo o aproveitamento total do caráter condutor do PPSA sem sinais de degradação.

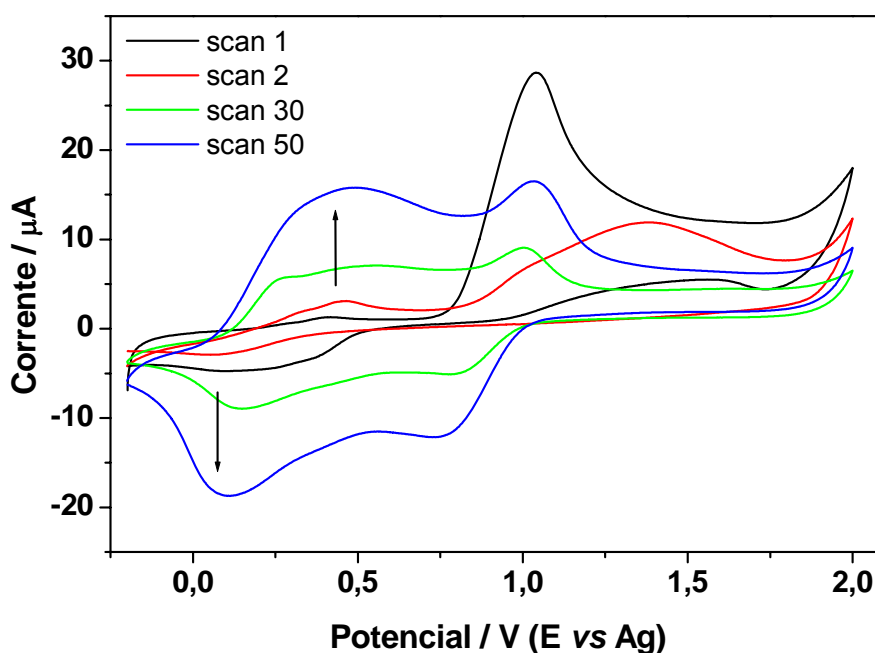
## **4.2. Caracterização eletroquímica da PANI**

Uma das principais razões que nos levaram a estudar o comportamento eletroquímico da PANI em líquidos iônicos, esta baseada em diversos estudos, recentemente publicados na comunidade científica, sobre o significativo aprimoramento da estabilidade eletroquímica do PANI em tal meio eletrolítico (LU et al., 2004; INNIS et al., 2004; WEI et al., 2006), sobre a polimerização de polímeros condutores, como o poli(pirol) (SEKIGUCHI et al., 2002; GEETHA & TRIVEDI, 2005; PRINGLE et al., 2004) e poli(tiofeno) (MAZURKIEWICZ et al., 2003; PRINGLE et al., 2005) e pelos interessantes resultados acima obtidos sobre a oxidação do PPSA em BMMITFSI.

### 4.2.1. Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico da poli(anilina) em líquido iônico foi realizado através da técnica de voltametria cíclica, onde um filme de PANI foi depositado sobre o eletrodo de trabalho, pelo método da polimerização eletroquímica da anilina partindo de uma solução  $0,10\text{mol.L}^{-1}$  de anilina em BMMITFSI puro. Foi utilizado platina como contra eletrodo e um fio de prata como pseudo-referência.

O voltamograma da Figura 25 mostra a polimerização da anilina em BMMITFSI, através da varredura de potencial de  $-0,20\text{ V}$  a  $2,00\text{ V}$  e velocidade de varredura de  $50\text{mV.s}^{-1}$ .



**Figura 25.** Voltamograma da polimerização da Anilina em BMMITFSI (veloc. Varredura =  $50\text{ mV.s}^{-1}$ )

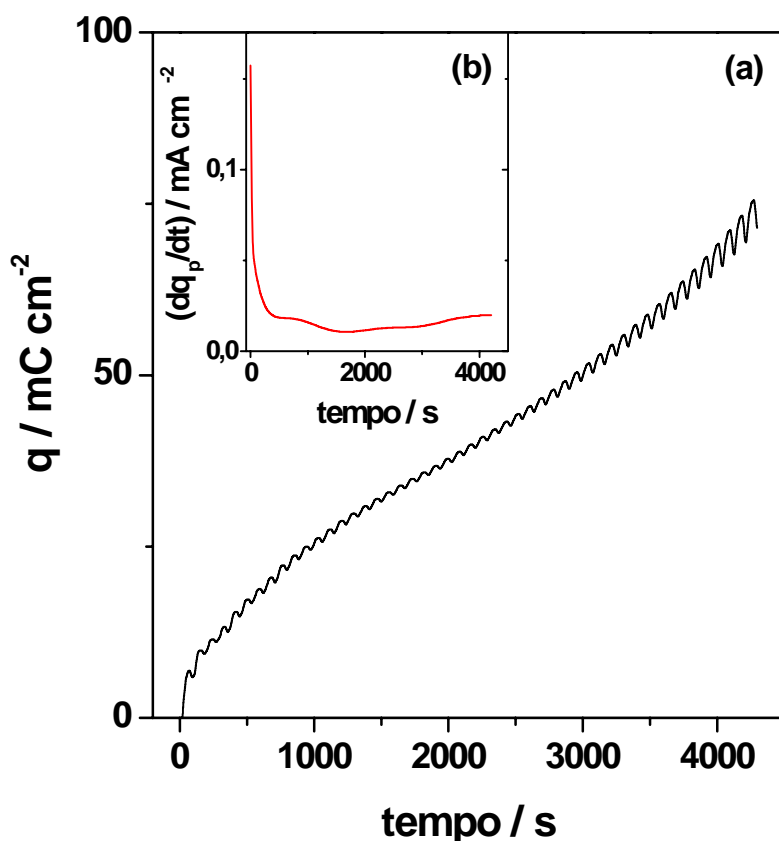
Pelo voltamograma, podemos observar no primeiro ciclo realizado, a presença de um pico anódico em aproximadamente  $1,0\text{V}$ , referente à oxidação da anilina ao monômero correspondente. Durante a segunda varredura observa-se o início da formação da poli(anilina), devido a presença do pico em aproximadamente



em 0,45 V e do deslocamento do segundo pico para valores maiores de potencial, cuja intensidade diminui consideravelmente. Ao proceder os ciclos subseqüentes, foi observado que a corrente aumentava gradativamente, com a presença de dois pares de picos redox bem distintos, sendo os picos anódicos localizados em 0,40 e 1,00 V e os picos catódico em 0,75 e 0,10V aproximadamente.

A polimerização eletroquímica da PANI durante os dois primeiros ciclos, apresenta um perfil de difusão lento, em relação às espécies monoméricas, devido à alta viscosidade do líquido iônico utilizado (BMMITFSI = 94cP – água = 0,89 cP), indicando que durante o primeiro estágio de crescimento do polímero, a formação da PANI não esteja seguindo um mecanismo autocatalítico (TANG & OSTERYOUNG, 1991), fato oposto observado durante a polimerização da anilina em meio aquoso. (SHIN & PARK, 1989; ALBUQUERQUE MARANHÃO & TORRESI, 1999).

Para avaliar este comportamento, foi montado o gráfico da Figura 26 (a), que relaciona a densidade de carga em função do tempo de crescimento de PANI.



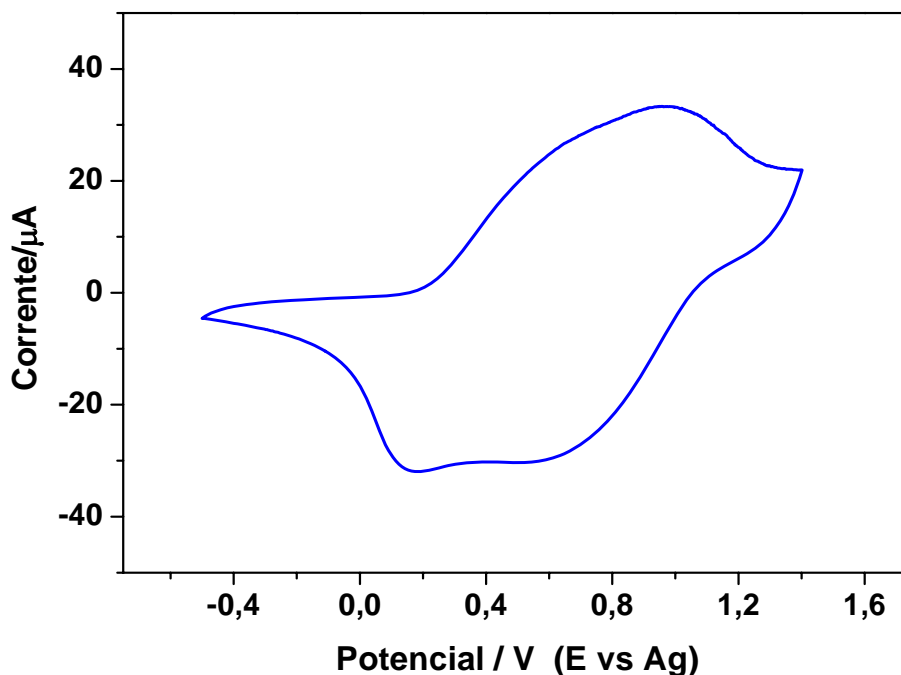
**Figura 26.** (a) Curva carga/tempo ( $q/t$ ) obtido durante a formação da PANI em BMMITFSI + 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de anilina ( $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$ ); (b) curva  $dq_p/dt$  calculada pela diferenciação da curva (a).

Pelo gráfico, podemos observar o aumento da carga positiva ( $q_p$ ) (relacionada à polimerização da anilina) e o aumento da pequena oscilação presente na curva. Estes parâmetros correspondem ao processo de oxidação e redução do filme polimérico formado, e eles aumentam de intensidade na medida em que a quantidade de material polimérico é depositada no eletrodo. Pensando em eliminar a contribuição da carga do processo redox do polímero, os dados da Figura 26a foram adaptados a uma equação polinomial, mantendo somente a carga correspondente ao processo de polimerização ( $q_p$ ). A velocidade de polimerização foi calculada pela diferenciação desta curva ( $dq_p/dt$ ), em função do tempo, obtendo o gráfico da Figura 26b. Esta curva mostra que após poucos segundos de polimerização, a velocidade de crescimento do filme fica praticamente constante, o que confirma que o

mecanismo de polimerização da PANI em BMMITFSI não é autocatalítico. Estes fenômenos estão relacionados ao lento processo de difusão das espécies monoméricas devido à viscosidade apresentada pelo líquido iônico,

Neste momento, fica importante mencionar que a polimerização eletroquímica da anilina em líquido iônico, foi realizada sem adição de qualquer quantidade de ácidos, fato completamente oposto ao observado nos estudos sobre a polimerização da PANI em meio aquoso ou em meio orgânico convencional. Além do mais a formação do filme de PANI com presença dos dois pares de picos redox, indica que os processos típicos de transformações da PANI em leucoesmeraldina ↔ esmeraldina ↔ pernigranilina estão ocorrendo em líquido iônico, e que mesmo indo para valores de potencial considerados elevados em todos os ciclos realizados, nenhum sinal de degradação do polímero foi observado.

Para verificar a estabilidade eletroquímica do filme de PANI formado, foram realizados experimentos de voltametria cíclica no BMMITFSI puro. Porém antes de realizar o experimento, o eletrodo de trabalho foi deixado em um recipiente com BMMITFSI puro, com finalidade de retirar o excesso de anilina que não se oxidou. Em seguida este eletrodo foi colocado em uma cela eletroquímica com o líquido iônico puro, juntamente com os eletrodos de referência e contra-eletrodo. Ao ajustar uma faixa de potencial de -0,50 a 1,40 V, realizou-se os experimentos de voltametria cíclica, com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , como demonstrado na Figura 27.



**Figura 27.** Voltamograma da PANI depositado em eletrodo de Pt, utilizando BMPTFSI com veloc. de varredura de  $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (E vs Ag)

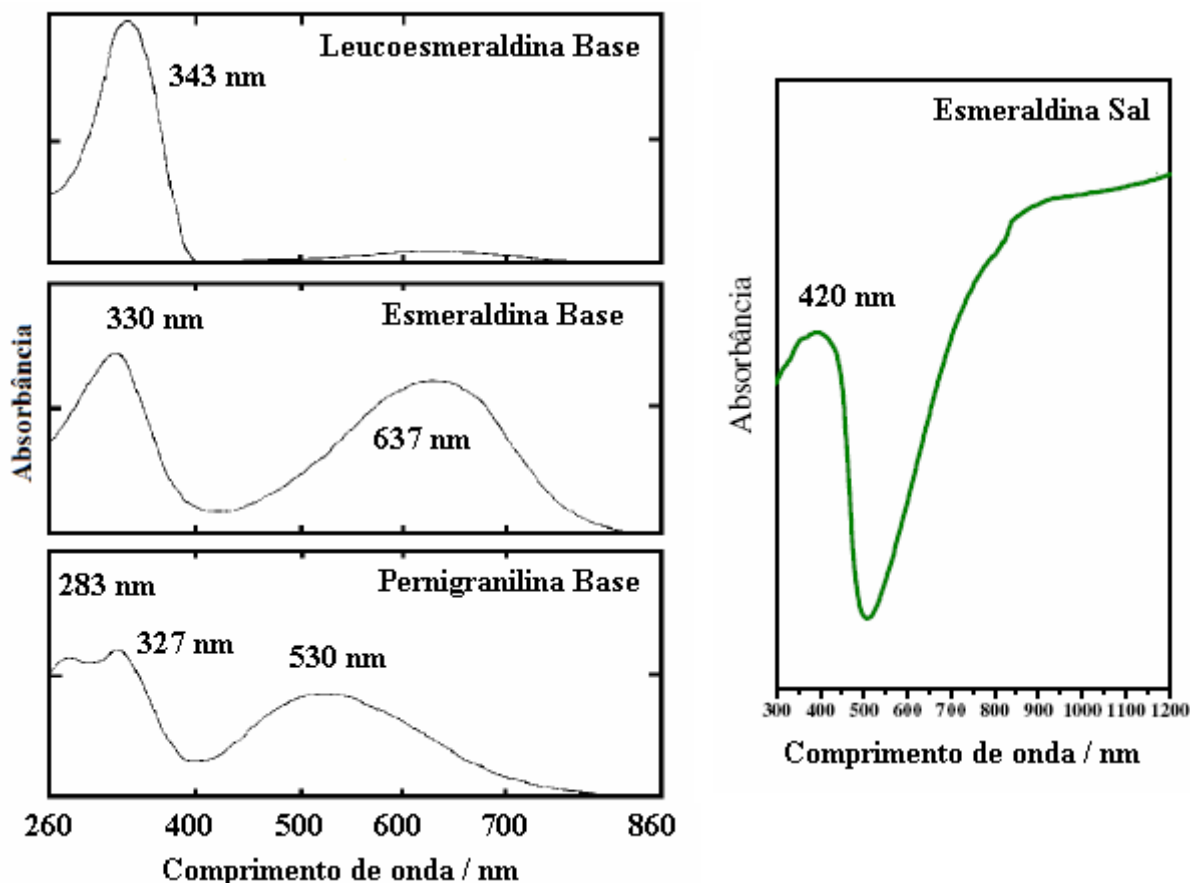
Pelo voltamograma obtido, observa-se durante a oxidação, uma onda bem ampla em aproximadamente 0,50 V e uma outra onda, um pouco mais definida, em 0,90V e durante o processo inverso, duas ondas catódicas em 0,70V e 0,15 V respectivamente. A presença destes picos durante a varredura cíclica, está em concordância com os processos típicos de oxidação e redução da PANI, devido às transformações em leucoesmeraldina  $\leftrightarrow$  esmeraldina  $\leftrightarrow$  pernigranilina. E que mesmo indo para valores de potenciais elevados, a corrente atribuída a transformações da PANI não se alteram durante os ciclos realizados, indicando que o filme de PANI produzido em BMMITFSI seja mais estável, do que já observado em outros meios eletrolíticos.

## 4.2.2. Caracterização Espectroscópica “in situ” da PANI

### 4.2.2.1. UV-Vis

Como a PANI apresenta uma variação de cor após a mudança do estado de oxidação, foram realizados experimentos de espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) acoplados à técnica potenciométrica, com finalidade de avaliar o comportamento eletrônico do filme da PANI em diferentes valores de potenciais.

Os espectros obtidos nos experimentos de UV-Vis da PANI em BMMITFSI serão comparados com os espectros de trabalhos publicados sobre as diferentes maneiras de absorção da radiação dependendo do grau de oxidação do polímero (HUANG & MACDIARMID, 1993; KANG *et al.*, 1998; STEJSKAL *et al.*, 1993; MALINAUSKAS & HOLZE, 1998; ALBUQUERQUE *et al.*, 2000), atribuindo-se as principais transições eletrônicas das estruturas oxidadas da PANI (Figura 28), a uma possível explicação para as mudanças obtidas nos experimentos realizados a seguir em BMMITFSI.



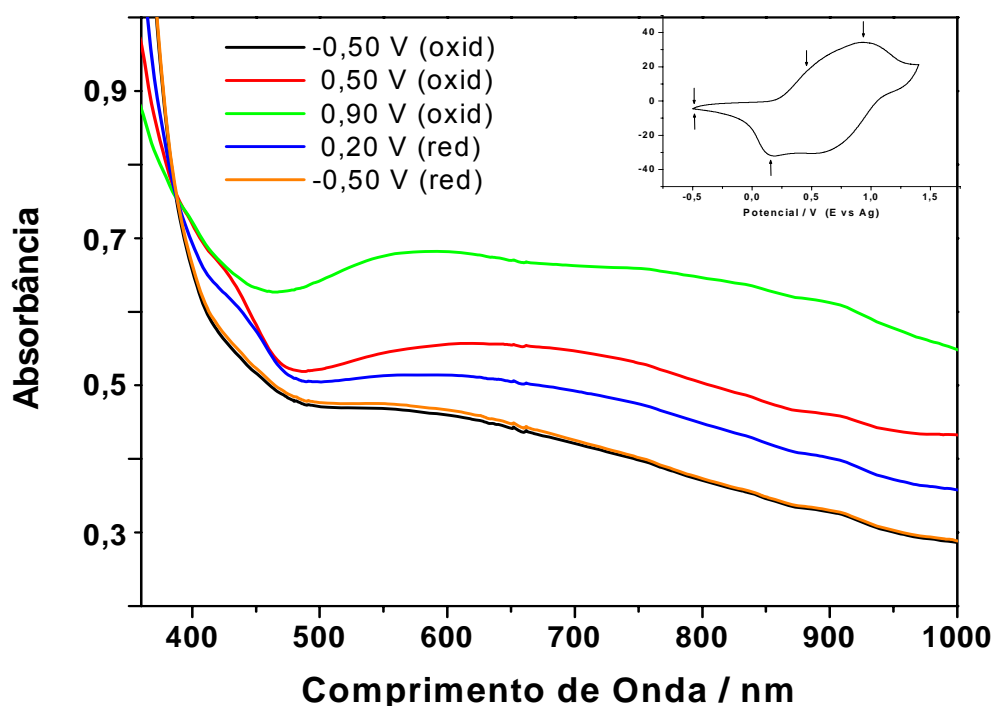
**Figura 28.** Espectros de absorção UV-Vis característicos da PANI na forma, leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina base (KANG et al., 1998) e esmeraldina sal (IZUMI, 2006).

Para realizar os experimentos de UV-Vis da PANI em BMMITFSI, um filme de poli(anilina) foi preparado sobre o eletrodo de trabalho ITO, utilizando à mesma metodologia citada para a formação do filme de PANI, por voltametria cíclica no eletrodo de platina. No equipamento de UV-Vis foi colocada uma cubeta de vidro com quantidade suficiente de BMMITFSI puro e, o ITO com o filme polimérico já depositado, foi posicionando no caminho óptico. O eletrodo de referência de prata e o contra eletrodo de platina, foram posicionados dentro da solução, mas fora do caminho ótico, e todos foram conectados ao potenciostato.

A priori foi aplicado um potencial de -0,50V durante 5 minutos com finalidade de deixar todo o filme na sua forma reduzida. Em seguida foram ajustados

os parâmetros do potenciostato para aplicar uma faixa de potencial de -0,50V a 1,20 V com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , onde a cada 0,10 V aplicado, um espectro de UV-Vis era registrado.

O espectro de UV-Vis “in situ” apresentado na Figura 29 mostra as mudanças na absorção da luz do filme a diferentes valores de potenciais durante a oxidação e redução da primeira varredura.



**Figura 29.** Espectro de absorção do filme de PANI registrado durante a primeira varredura, em BMMITFSI (veloc. de varredura de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (E vs Ag)

O espectro registrado em -0,50 V apresenta uma banda em valores de comprimento de onda menores que 400 nm e representa a transição  $\pi-\pi^*$  das unidades aromáticas do estado mais reduzido da PANI (leucoesmeraldina). Porém a presença da pequena banda de baixa intensidade localizada na região de 570 nm nos dá os primeiros indícios de que a PANI não se encontra totalmente reduzida. De acordo com a literatura essa banda em 570 nm surge em potenciais elevados (cerca de 0,6-0,8V) e representa o resultado da interação doador-aceptor entre um

fragmento quinônico da PANI com o contra-ânion (CAO, 1990; D'APRANO et al., 1992; NEKRASOV et al., 2000).

Quando o polímero começa a ser oxidado, a baixos potenciais anódico (0,50 V), observa-se o surgimento de uma banda em 430 nm, outra em aproximadamente 610 nm e uma elevação da intensidade de absorção na região acima de 900 nm. A presença destas bandas indica a formação dos segmentos semiquinônicos (radical cátions) e caracterizam a formação estrutura parcialmente oxidada da PANI, a sal esmeraldina (COCHET, et al., 2000).

Ao proceder a oxidação, o espectro registrado em 0,90 V apresentou uma banda em 580 nm e a permanência da intensidade de absorção na região de 750 nm. O espectro obtido neste valor de potencial é muito semelhante ao espectro da oxidação da PANI em meios extremamente ácidos, onde se tem a formação da estrutura pernigranilina protonada, também conhecida como pernigranilina sal. Deste modo, podemos observar que a oxidação da PANI em líquido iônico esta ocorrendo sem desprotonação das estruturas, pois caso houvesse a formação da pernigranilina base (estrutura oxidada desprotonada) o espectro seria completamente diferente, com a presença de apenas uma banda em 530nm (CHANDRAKANTHI & CAREEM, 2000)

Ao realizar experimentos durante o processo inverso, foi observado no espectro registrado em 0,20 V as mesmas bandas características daquelas obtidas em 0,50 V durante a oxidação, indicando que a forma mais oxidada da PANI é reduzida, formando a estrutura intermediária, a esmeraldina sal. No final da varredura, o espectro registrado em -0,50V é idêntico ao espectro do início do ciclo.

Após realizar novos espectros durante a segunda varredura e em ciclos posteriores, foi observado que o comportamento eletrônico da PANI frente à

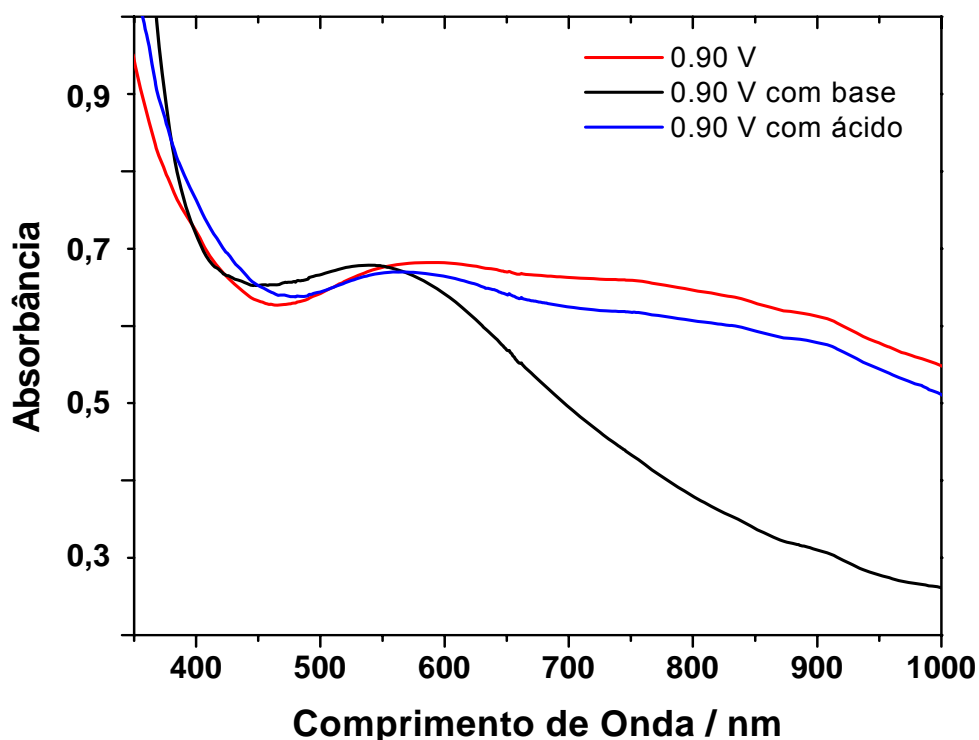


aplicação do potencial se mantém a mesma e, que sempre ao terminar uma varredura os espectros obtidos durante o início e fim de um ciclo são idênticos.

Esta reversibilidade das transformações das estruturas oxidadas da PANI observada em análises de UV-Vis estão em coerência com a reversibilidade do processo redox do polímero, como havia sido observado durante as análises de voltametria cíclica e, mostram que estas estruturas formadas permanecem estáveis neste meio eletrolítico.

Pelos dados obtidos até este momento sobre o processo redox da PANI, podemos observar que o polímero apresenta uma boa estabilidade em BMMITFSI quando analisado em valores de potencial elevado, indicando que a pernigranilina formada, esteja na sua forma ácida, ou seja, a pernigranilina sal.

Para demonstrar que a pernigranilina formada no líquido iônico se encontra na forma ácida, foram realizados novos experimentos de UV-Vis do filme de PANI, nas condições desprotonada e protonada. Para desprotonar a PANI, foi adicionada uma quantidade suficiente (10 mmol) de uma base de Lewis (piridina) e para protonar, foi adicionado uma alíquota suficiente de um ácido orgânico solúvel no líquido iônico (Ácido difenil hidrogeno fosfônico), que neutraliza a piridina utilizada e deixa o meio ácido. Todos os espectros obtidos na Figura 30 foram registrados no valor de potencial de 0.90V, garantindo que as estruturas obtidas estejam na forma mais oxidada da PANI.



**Figura 30.** Espectros de absorção do filme de PANI em BMMITFSI oxidado a 0,90 V, com adição de piridina e adição de ácido (ácido fenilfosfônico). (E vs Ag)

Como podemos observar, o espectro registrado com adição da piridina tem um perfil bem diferente daquele obtido inicialmente em 0,90 V, devido à presença de uma queda acentuada de absorção na região acima de 600 nm e da formação de apenas uma banda em 530 nm. Este perfil espectral coincide com o espectro UV-Vis característico da estrutura não condutora da PANI, a pernigranilina base (MACDIARMID et al., 1991; CHANDRAKANTHI & CAREEM, 2000), indicando que a adição da piridina provoca a desprotonação do filme de PANI.

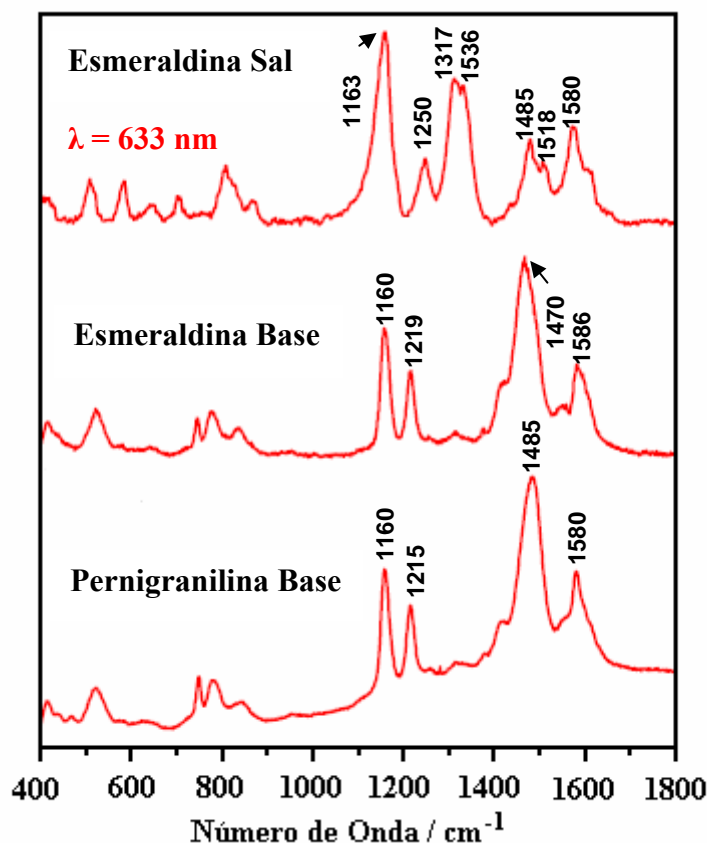
No entanto, quando se adicionou o ácido difenil hidrogeno fosfônico, foi observado que o espectro obtido apresentava o mesmo perfil daquele obtido inicialmente. Isto nos indicou que a PANI volta a ser protonada no meio ácido, evidenciando, que o espectro obtido em 0,90 V corresponde à forma ácida da pernigranilina.

#### 4.2.2.2. Espectroscopia Raman Ressonante

A fim de observar as modificações estruturais que ocorrem durante o processo redox da PANI, foram realizados experimentos Raman Ressonante “in situ” do filme do polímero, que previamente foi depositado sobre um eletrodo de ouro, de acordo com a metodologia utilizada para formação de filme de PANI nos experimentos de voltametria cíclica. Os eletrodos foram posicionados em uma cela adequada, e a radiação do laser foi posicionado sobre a amostra.

Para a poli(anilina), diversos estudos utilizando o Raman ressonante já foram realizados variando-se tanto o meio eletrolítico, como também a radiação incidente (LAPKOWSKI, et al., 1995; COCHET et al., 2000). Além do mais, o uso desta técnica com radiação vermelho ( $\lambda = 632,8$  nm), permite detectar facilmente as interconversões entre os diferentes estados da PANI envolvendo ambos os processos de oxidação e protonação (BERNARD et al., 1999).

A Figura 31 mostra os espectros Raman ressonante padrão das formas esmeraldina sal, esmeraldina base e pernigranilina base da PANI com suas respectivas bandas principais, obtidos a partir do uso da radiação monocromática vermelha ( $\lambda = 632,8$  nm) (IZUMI, 2007). Estas bandas serão utilizadas como referência no momento de atribuição das bandas vibracionais, dos espectros da PANI em BMMITFSI.



**Figura 31.** Espectros Raman Ressonante da PANI na forma, esmeraldina sal, esmeraldina base e pernigranilina base. (IZUMI, 2006)

A Tabela 2 apresenta as atribuições das bandas observada no espectro Raman da PANI da Figura 31.

**Tabela 2.** Atribuição das bandas vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ), observadas nos espectros Raman da PANI.

<i>Esmeraldina Sal</i>	<i>Esmeraldina Base</i>	<i>Pernigranilina Base</i>	<i>Atribuição</i>
	1160	1160	$\beta\text{C-H}$ (Q)
1163			$\beta\text{C-H}$ (SQ)
1250	1219	1215	$\nu\text{C-N}$ (B)
1317/1336			$\nu\text{C-N}$ (SQ)
1485	1470	1485	$\nu\text{C=N}$
1518			$\beta\text{N-H}$
	1586	1580	$\nu\text{C-C}$ (Q)
1580			$\nu\text{C-C}+\beta\text{C-H}$ (SQ)

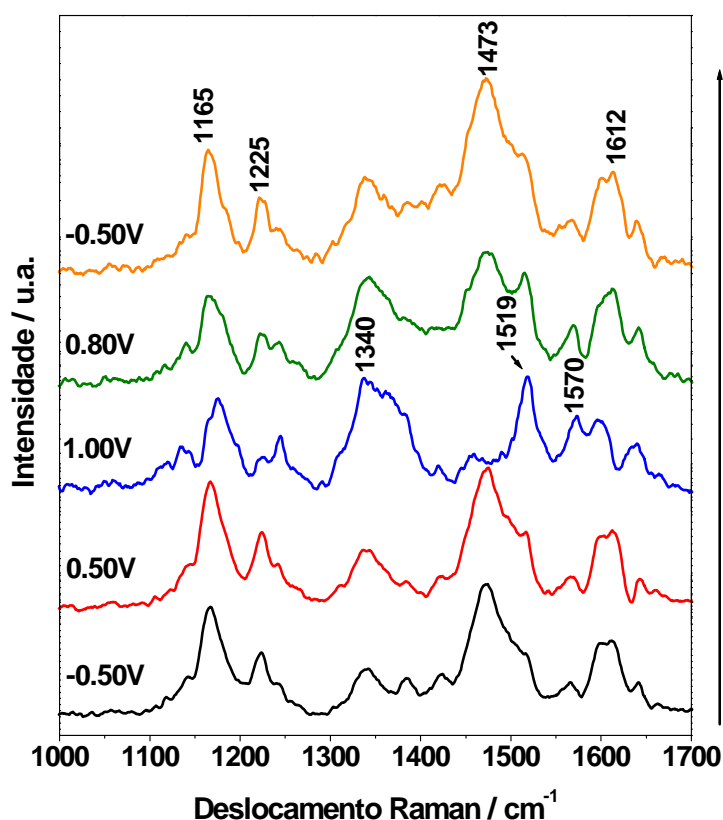
*B = segmento benzênico, SQ = segmento semiquinônico, Q = segmento quinônico*

*Referências das bandas: IZUMI, et al., 2006b; NASCIMENTO, et al., 2007; BOYER, et al., 1998; PEREIRA DA SILVA et al., 1999; PEREIRA DA SILVA et al., 2000;*

Após realizar os experimentos de Raman Ressonante da PANI em BMMITFSI, os espectros obtidos tiveram a linha base corrigida e foram normalizados

com base na intensidade da banda em aproximadamente  $740\text{ cm}^{-1}$  do modo  $\delta\text{C-F}$  do ânion TFSI, a fim de comparar as mudanças de intensidade observada em cada ciclo. Efetuaram-se as medidas de Raman da PANI em BMMITFSI, utilizando radiação no vermelho ( $\lambda_0=632,8\text{ nm}$ ) e registrando os espectros durante a oxidação e redução com velocidade de varredura de  $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , apresentando somente os resultados necessários, pois a cada  $0,10\text{V}$  uma medida era realizada.

A Figura 32 mostra os espectros Raman obtidos “in situ” em diferentes valores de potencial, durante a oxidação e redução, do filme de PANI.



**Figura 32.** Espectros Raman do filme de PANI em diferentes valores de potencial em BMMITFSI puro.

O espectro registrado em  $-0,50\text{V}$  apresenta bandas que indicam que a PANI não esteja totalmente na forma reduzida. Se baseado pelas bandas em  $1165\text{ cm}^{-1}$ ,  $1225\text{ cm}^{-1}$  e  $1612\text{ cm}^{-1}$  atribuídas às ligações do tipo  $\beta\text{C-H}$ ,  $\nu\text{C-N}$  e  $\nu\text{C-C}$

respectivamente, poderíamos dizer que a PANI estaria sob a forma leucoesmeraldina (QUILLARD et al., 1992). No entanto, a banda em  $1473\text{ cm}^{-1}$  associadas às ligações do tipo  $\nu\text{C}=\text{N}$  evidencia a presença de segmentos quinônicos da forma esmeraldina base (NASCIMENTO et al., 2006; BERNARD et al., 2006) e a banda característica do tipo de ligação  $\nu\text{C}-\text{N}^{++}$  em  $1340\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à formação de segmentos semiquinônicos, indicam um certo caráter ácido ao polímero. Deste modo, as bandas presentes neste espectro indicam uma mistura de segmentos oxidados e reduzidos e são coerentes com a formação da banda em  $570\text{ nm}$  observadas no espectro de UV-Vis (Figura 29) em  $-0,50\text{ V}$ .

Ao analisar o espectro registrado em  $0,50\text{ V}$ , observa-se uma grande similaridade com o espectro obtido anteriormente, sendo apenas diferenciado pelo leve aumento de intensidade relativa da banda em  $1340\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}-\text{N}^{++}$ ) e da banda em  $1612\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas estão associadas com a oxidação do polímero e indicam um aumento do caráter ácido do polímero, mesmo com a grande banda em  $1473\text{ cm}^{-1}$  associada com o estiramento  $\text{C}=\text{N}$  dos segmentos quinóides.

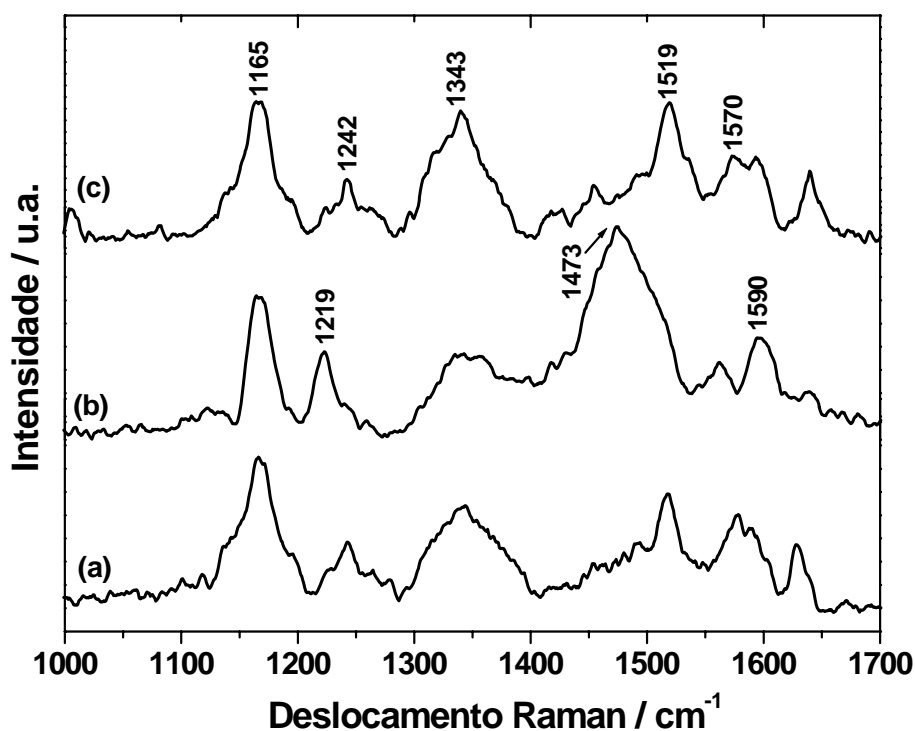
Com o avanço da oxidação, o espectro registrado em  $1,00\text{ V}$  apresentou algumas mudanças significativas. Pode-se observar a diminuição da banda em  $1473\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ); o aumento da banda  $1570\text{ cm}^{-1}$  associada ao estiramento de segmentos quinônicos, o grande aumento de intensidade da banda em  $1340\text{ cm}^{-1}$  relacionada à ligação tipo  $\nu\text{C}-\text{N}^{++}$  e o aumento da banda em  $1519\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída à ligação dos segmentos imina protonados ( $\text{N}-\text{H}$ ) (BOYER et al., 1999; BERNARD et al., 2001; BERNARD et al., 2006).

Surpreendentemente, este espectro possui um perfil único e totalmente inesperado quando comparado com outros espectros reportados na literatura em altos valores de potencial quando analisados em solventes convencionais

(QUILLARD et al., 1994). A queda da banda C=N ( $1473\text{ cm}^{-1}$ ), o aumento da banda C-N<sup>+</sup> ( $1340\text{ cm}^{-1}$ ) e a presença da banda em  $1519\text{ cm}^{-1}$ , comprovam a não formação da pernigranilina base, e o espectro Raman obtido a altos valores potenciais no líquido iônico corresponde a pernigranilina sal da PANI, que até este momento não se tinha conhecimento na literatura científica.

Durante a redução, observa-se no espectro registrado em  $0,50\text{ V}$  o surgimento da banda em  $1473\text{ cm}^{-1}$  e a queda das bandas em  $1342\text{ cm}^{-1}$  e  $1519\text{ cm}^{-1}$ . E ao registrar o espectro em  $-0,50\text{V}$ , foi observado que o perfil espectral é semelhante ao espectro obtido durante o início da varredura. Isto nos indica que o processo redox da PANI é completamente reversível em líquido iônico, mostrando que as estruturas oxidadas formadas durante o processo de oxidação se mantêm estáveis neste meio eletrolítico, pois nenhum sinal de degradação foi observado.

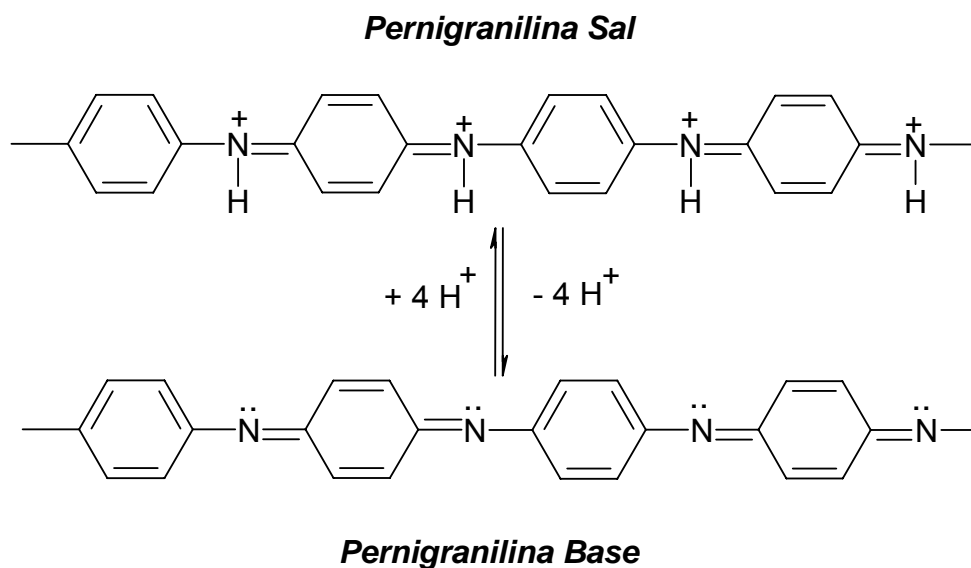
Para demonstrar que a PANI se encontra na forma pernigranilina sal em valores elevado de potencial, foi realizado um experimento Raman, variando-se o pH do meio para desprotonar e protonar o polímero, partindo da mesma ideologia dos experimentos de UV-Vis. A Figura 33 mostra o espectro Raman do filme de PANI, no valor de potencial de  $1,00\text{ V}$ , com adição da base (piridina) e do ácido (difênol hidrogeno fosfônico).



**Figura 33.** Espectro Raman do filme de PANI medido a 1,00V em BMMITFSI puro(a); após a adição de piridina (base) (b); após adição do ácido fenil fosfônico (c).

Pelo espectro Raman obtido após a adição da base (piridina) (Fig 31b), observa-se claramente os picos em 1165 cm<sup>-1</sup>, 1219 cm<sup>-1</sup>, 1473 cm<sup>-1</sup> e 1590 cm<sup>-1</sup>, cujo perfil é similar ao espectro característico da PANI na forma pernigranilina base (Figura 31). Após adicionar o ácido difenil hidrogeno fosfônico (Fig 31c), observa-se a formação de bandas idênticas daquelas observadas no espectro inicial, indicando que as estruturas oxidadas voltam a ser protonadas, formando a pernigranilina sal. Este processo de desprotonação/protonação se manteve estável em todos os experimentos realizado, indicando que a formação de pernigranilina base/sal, como demonstrado no esquema da Figura 34 se comporta reversivelmente. Além do mais este comportamento é totalmente coerente com os dados obtidos nos experimentos de UV-Vis.





**Figura 34.** Transição ácido/base da PANI totalmente oxidada.

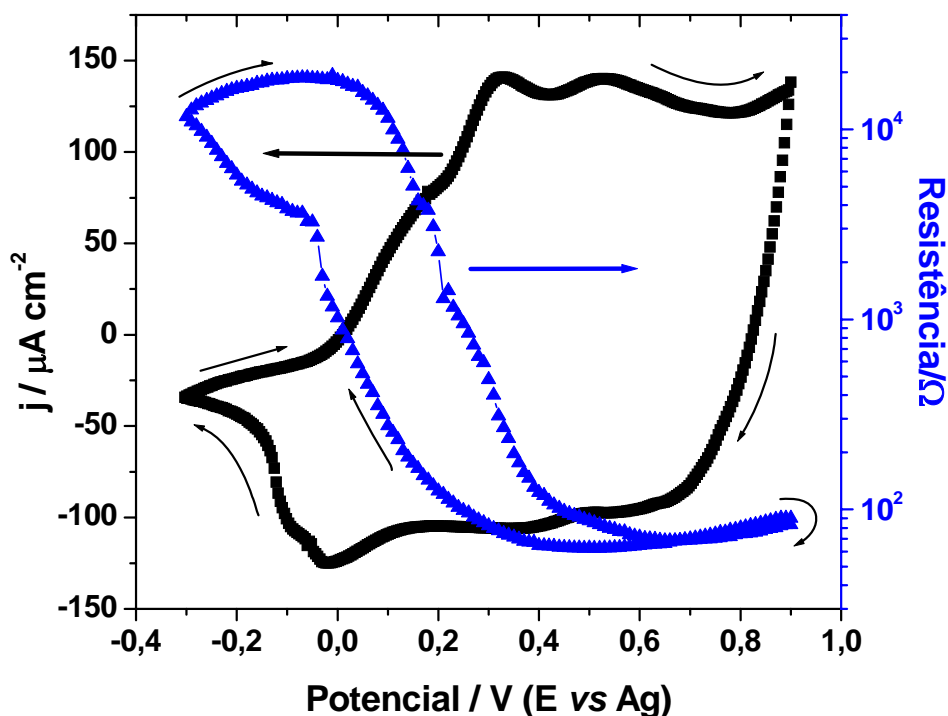
### 4.3. Resistência “in situ”

A poli(anilina) é um material polimérico bastante peculiar quanto a sua condutividade, pois dependendo do grau de oxidação a PANI pode se apresentar tanto como um material isolante como condutor (OFER et al., 1990). Pensando em estudar a variação da condutividade da PANI, foram realizados experimentos que mediam a resistência “in situ” do filme polimérico em BMMITFSI em função do potencial aplicado.

O filme de PANI foi depositado sobre o eletrodo de ouro fotolitografado de 4 saídas, pelo método eletroquímico, seguindo a mesma metodologia citada para formação do filme polimérico para análises de voltametria cíclica. O experimento foi realizado utilizando as duas primeiras saídas do eletrodo de ouro como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Pt como contra-eletrodo, um fio de Ag como referência e fazendo a varredura do potencial a uma velocidade de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . As outras duas

saídas do eletrodo de ouro foram conectadas ao multímetro, nos informando os valores da resistência ( $\Omega$ ) que o filme adquiria de acordo com o potencial aplicado.

A Figura 35 mostra as medidas de resistência “in situ” (em logaritmo) obtidas simultaneamente com o voltamograma do filme de PANI em BMMITFSI.



**Figura 35.** Perfil voltamérico (■) e  $\log R \times E$  (▲) para o filme de PANI em BMMITFSI (velocidade de varredura de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

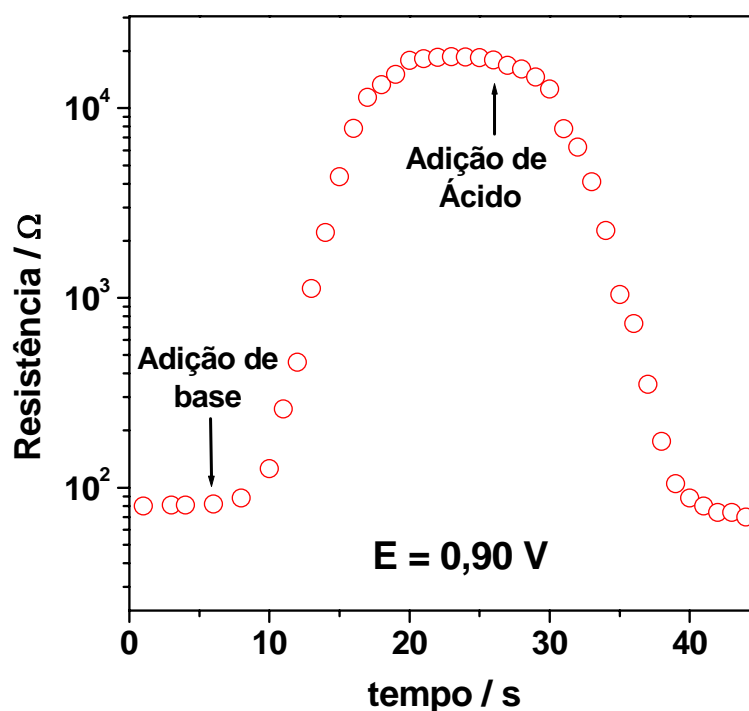
Pela figura podemos observar que os valores de resistência apresentado pelo filme, mudam simultaneamente com os processos típicos de transformação da PANI em leucoesmeraldina  $\leftrightarrow$  esmeraldina  $\leftrightarrow$  pernigranilina. Os valores elevados de resistência medidos no início do experimento, corroboram para o fato da PANI ser isolante, sob a forma mais reduzida, como leucoesmeraldina. Na medida em que o primeiro processo redox ocorre, observa-se a diminuição da resistência, indicando que neste estágio o filme se encontra com um caráter condutor, confirmando a formação de uma das formas condutoras da PANI, a esmeraldina sal.

Surpreendentemente, ao prosseguir a oxidação, foi observado que não se teve nenhum aumento da resistência, como era comumente observado em estudos utilizando solventes aquosos convencionais, devido a formação da estrutura pernigranilina base (isolante) (GENIES et al., 1988). Ao contrário, a resistência continua a decair para valores bem baixos, indicando que nesta etapa, o estado mais oxidado a PANI obtido no líquido iônico utilizado, se encontra na forma condutora, sob a forma de pernigranilina sal.

Durante a redução, observa-se que a resistência volta a aumentar na medida em que o estado isolante da PANI é formado, chegando aos valores obtidos inicialmente, confirmando que o caráter condutor da PANI varia de acordo com o seu estado de oxidação.

Para comparar os diferentes valores de condutividade da PANI no estado mais oxidado (sal e base), foram realizados experimentos de resistência do filme de PANI em meio ácido e meio básico, mantendo-se o potencial aplicado em 0,90 V, como demonstrado na Figura 36.

O valor de resistência medido em altos potenciais com valores em aproximadamente  $10^2 \Omega$ , indica que a PANI se encontra na forma condutora, como pernigranilina sal. Ao adicionar a piridina (base de Lewis), foi observado um aumento significativo da resistência. Este comportamento confirma que a estrutura formada no início do experimento estava protonado, pois como se tem conhecimento, a forma mais oxidada da PANI desprotonada (pernigranilina base) é isolante.



**Figura 36.** Curva de resistência x tempo do filme de PANI oxidado a 0,90 V em BMMITFSI puro. As setas indicam a adição da piridina (base) e do ácido (difênil hidrogeno fosfônico)

Porém ao adicionar uma quantidade suficiente de ácido difênil hidrogeno fosfônico, capaz de neutralizar a piridina utilizada e tornando a solução ácida, foi observado que a resistência diminuiu acentuadamente, chegando-se a valores obtidos inicialmente antes da adição de base. Neste ponto, o meio ácido provoca a protonação das estruturas oxidadas, tornando-as condutoras novamente, resultando na diminuição da resistência.

Ao repetir as adições ácido/base foi observado que os valores de resistência mudavam reversivelmente, de acordo com o pH do meio, indicando que a PANI na forma totalmente oxidada se mantém estável, sendo possível manipular a condutividade do polímero no líquido iônico utilizado.

Este fenômeno é único em líquido iônico, pois alguns estudos sobre a resistência do filme de PANI oxidado a altas potências em solventes convencionais,

mostraram que a pernigranilina sal é isolante (PAUL et al., 1985). A condutividade elétrica de polímeros conjugados está relacionada com a alta mobilidade das cargas ao longo e entre as cadeias poliméricas. E pelo que parece, a formação da pernigranilina sal em solvente convencionais não estaria facilitando a mobilidade das cargas formadas ao longo da cadeia, devido a uma forte interação Coulombiana entre os dicátions. Deste modo proporciona-se uma forte localização das cargas, o que evita a sua movimentação ao longo da cadeia, resultando na queda da condutividade (D'APRANO et al., 1992). Em líquido iônico, isto não parece estar acontecendo, pois a alta atmosfera iônica apresentada pelo meio, estaria “blindando” os dicátions formados, diminuindo as interações Coulombianas entre as cadeias poliméricas, o que permite uma maior mobilidade destas estruturas carregadas, resultando na alta condutividade apresentada pelo estado mais oxidado da Poli(anilina).

Com base nestes dados de resistência somados aos dados espectroscópicos, foi observado que o polímero formado em BMMITFSI se mantém estável e com um caráter ácido (protonado-condutor) mesmo em valores de potencial elevado. A não desprotonação das estruturas oxidadas formadas esta relacionada ao fato dos ânions TFSI possuírem características de uma base fraca de Lewis, não sendo capaz de remover o próton das estruturas. E a não degradação do filme de PANI estaria relacionado com a estabilização das estruturas oxidadas pelos íons volumosos do líquido iônico, pelas mesmas razões apresentadas para a não degradação do PPSA em tal meio eletrolítico.

## CAPÍTULO V

### 5. Considerações Finais

Os resultados da caracterização eletroquímica do PPSA no líquido iônico bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio (BMMITFSI), mostraram que o polímero apresenta dois processos redox reversíveis, não sendo observado nenhum sinal de degradação do filme, mesmo realizando diversos ciclos voltamétricos.

Os experimentos espectroscópios (UV-Vis e Raman) mostraram que os processos redox do PPSA estão relacionados com as transições reversíveis dos radicais cátions para dicátions, provenientes da oxidação inicial dos átomos de nitrogênio seguido dos átomos de enxofre.

Este comportamento observado pelo PPSA em líquido iônico é completamente diferente daquele observado sobre o estudo do polímero em meio aquoso ou orgânico, onde os resultados apontavam que a forma mais oxidada do polímero, ou seja, a formação dos dicátions resultava na queda da eletroatividade do material devido a uma degradação irreversível, promovendo a formação de uma matriz polimérica cruzada.

Os experimentos de infravermelho e de difração de raio-X do PPSA totalmente oxidado em meio orgânico, corroboram para a formação da matriz polimérica cruzada, evidenciando o ataque eletrofílico do átomo de enxofre com carga positiva ao anel aromático, formando uma estrutura não eletroativa.

Deste modo, a reversibilidade observada em todos os experimentos eletroquímicos e espectroeletroquímicos do PPSA em BMMITFSI, comprovam que os cátions radicais e principalmente os dicátions formados permanecem estáveis, permitindo o aproveitamento total do caráter condutor do PPSA sem sinais de degradação.

Os resultados obtidos sobre a caracterização eletroquímica e espectro-eletroquímica da PANI em líquido iônico são bem interessantes, quando comparados com os resultados da literatura sobre o estudo do polímero em outros meios eletrolíticos. Inicialmente foi constatado que a polimerização da anilina para a formação do filme de poli(anilina) sobre eletrodo foi realizada sem a adição de qualquer quantidade de ácidos e que o mecanismo de crescimento do filme não seguia uma cinética autocatalítica, geralmente observado em meio aquoso.

Os dados potenciométricos do filme polimérico, mostraram que os processos típicos de transformações da PANI em leucoesmeraldina ↔ esmeraldina ↔ pernigranilina estão ocorrendo em líquido iônico, e que mesmo indo para valores de potencial considerados elevados, o filme não se degrada, indicando uma estabilidade das estruturas oxidadas neste meio eletrolítico.

Através do uso da espectroscopia no UV-Vis e Raman ressonante foi possível observar a conversão de segmentos quinônicos em radicais cátions após o processo de dopagem, evidenciando a formação do estado mais oxidado da PANI,

---

na forma pernigranilina sal. Além do mais, a coincidência obtida no perfil dos espectros obtidos durante o início e final do processo redox da PANI, evidenciaram a estabilidade das estruturas oxidadas formadas, sem nenhum sinal de degradação. Os resultados espectroscópicos da PANI na forma mais oxidada, mostraram que a adição da base de Lewis (piridina) provocou uma desprotonação das espécies oxidadas e a adição do ácido solúvel em líquido iônico (ácido difenil hidrogeno fosfônico) teve-se a formação de um espectro muito semelhante daquele obtido antes da adição da base, evidenciando a formação da pernigranilina sal em líquido iônico.

Através da medida de resistência “in situ” da PANI, foi demonstrado que a pernigranilina sal formada é mantida na forma condutora, indicando que o meio eletrolítico totalmente iônico estaria diminuindo as interações coulombiana entre as cargas positivas ao longo da cadeia, evitando a localização das cargas. Deste modo, estes sítios positivos poderiam transportar cargas, resultando a condução na forma mais oxidada da Poli(anilina).

Com base nestes experimentos, foi possível aproveitar todo caráter condutor do PPSA e PANI, devido à estabilização das espécies mais oxidadas de ambos os polímeros no líquido iônico BMMITFSI.



## CAPÍTULO VI

### 6. Referências Bibliográficas

- ABBOTT, A.P., MCKENZIE, K.J., "Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 p.4265-4279; **2006**
- ABEDIN, S.Z., ENDRES, F., "Electrodeposition of metals and semiconductors in air and water stable ionic liquids" *Chem. Phys. Chem.*, 7 p.58-61; **2006**
- ALBUQUERQUE, J.E., MATTOSO, L.H.C., BALOGH, D.T., FARIA, R.M., MASTERS, J.G., MACDIARMID, A.G., "A simple method to estimate the oxidation state of polyaniline" *Synth. Met.*, 113 p.19-22; **2000**
- ALBUQUERQUE MARANHÃO, S.L., TORRESI, R.M., "Anion and solvent exchange as a function of the redox states in polyaniline films" *J. Electrochem. Soc.*, 146 (11) p.4179-4182; **1999**
- BARTLETT, P.N., BIRKIN, P.R., "The application of conducting polymer in biosensors" *Synth. Met.*, 61 p.15-21; **1993**
- BAZITO, F.F.C., "Estudo espectroeletróquímico de um copolímero alternado de PANI e PPS: PPSA – poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina)" Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, **2002**
- BAZITO, F.F.C., CORDOBA DE TORRESI, S.I., "Identification of charge carriers in the conduction mechanism of an alternated copolymer of poly(aniline) and poly(phenylene sulfide)" *Polymer*, 47(4) P.1259-1266; **2006**
- 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, *Electrochim. Acta*, 52( 23) p.6427-6437; **2007**

- BAZITO, F.F.C., SILVEIRA, L.T., TORRESI, M.R., CÓRDOBA DE TORRESI, S.I., "Spectroelectrochemical study of a soluble derivative of poly(aniline) in a room temperature ionic liquid" *Electrochim. Acta*, doi:10.1016/j.electacta.2006.12.055 ; **2007**
- BERNARD, M.C., CORDOBA DE TORRESI, S.I., HUGOT-LE GOFF, A., "In situ Raman study of sulfonate-doped polyaniline" *Electrochimica Acta*, 44 p.1989-1997; **1999**
- BERNARD, M.C., JOIRET, S., HUGOT-LE GOFF, A., PHONG, P.V., "Protection of iron against corrosion using a polyaniline layer III. Spectroscopic analysis of the mechanism accompanying the breakdown" *J. Electrochem. Soc.*, 148 (8) p.B304-B306; **2001**
- BERNARD, M.C., HUGOT-LE GOFF, A., "Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy I: Polaron lattice and bipolaron" *Electrochim. Acta*, 52 p.595-603; **2006**
- BOYER, M.I., QUILLARD, S., REBOURT, E., LOURAN, G., BUISSON, J.P., MONKMAN, A., LEFRANT, S., "Vibrational analysis of polyaniline: A novel compound approach" *J. Phys. Chem. B*, 102 p.7382-7392; **1998**
- BOYER, M.I., QUILLARD, S., COCHET, M., LOURAN, G., LEFRANT, S., "RRS characterization of selected oligomers of polyaniline in situ spectroelectrochemical study", *Electrochim. Acta*, 44 p.1981-1987; **1999**
- BRAZIER, A., APPETECCHI, G.B., PASSARINI, S., VUK, A.S., OREL, B., DONSANTI, F., DECKER, F., "Ionic liquid in electrochromic devices" *Electrochim. Acta*, 52 p.4792-4797; **2007**
- BREDAS, J.L., SCOTT, J.C., YAKUSHI, K., PFLUGER, P., STREET, G.B., "The evidence for bipolarons in pyrrole polymers" *Synth. Met.*, 9 p.165-172; **1984**
- BREDAS, J.L., STREET, G.B., "Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers" *Acc. Chem. Res.*, 18 p.309-315; **1985**
- CAO, Y., "Spectroscopic studies of acceptor and donor doping of polyaniline in the emeraldine base and pernigraniline forms" *Synth. Met.*, 35 p.319-332; **1990**
- CHANDRAKANTHI, N., CAREEM, M.A., "Preparation and characterization of fully oxidized form of polyaniline" *Polymer Bulletin*, 45 p.113-120; **2000**
- CHENG, F., TANG, W., LI, C., CHEN, L., LIU, H., SHEN, P., DOU, S., "Conducting poly(aniline) nanotubes and nanofibers: controlled synthesis and application in

- lithium/poly(aniline) rechargeable batteries” *Chem. Eur. J.*, 12 p.3082-3088; **2006**
- CHIAPPE, C., PIERACCINI, D., “Review Commentary. Ionic liquids: solvents properties and organic reactivity” *J. Phys. Org. Chem.*, 18 p.275-297; **2005**
- COCHET, M., LOURAN, G., QUILLARD, S., BUISSON, J.P., LEFRANT, S., “Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II” *J. Raman Spectrosc.*, 31 p.1041-1049; **2000**
- CONSORTI, C.S., SOUZA, R.F., DUPONT, J., SUAREZ, P.A.Z., “Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: Estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução” *Química Nova*, 24(6) p.830-837; **2001**
- CONTRACTOR, A.Q., SURESHKUMAR, T.N., NARAYANAN, S., SUKERTHI, S., SRINIVASA, R.S., “Conducting polymer-based biosensors” *Electrochim. Acta.*, vol. 39 no. 8/9 p.1321-1324; **1994**
- CSAHÓK, E., INZELT, G., VIEIL, E., “In situ dc conductivity study of the redox transformations and relaxation of polyaniline films” *J. Electroanal. Chem.*, 42 p.168-177; **2000**
- D’APRANO, G., LECLERC, M., ZOTTI, G., “Stabilization and characterization of pernigraniline salt: The “Acid-doped” form of fully oxidized polyanilines” *Macromolecules*, 25 p.2145-2150; **1992**
- De PAOLI, M.A., MENESCAL, R.K. “Polímeros orgânicos condutores de corrente elétrica: uma revisão” *Química Nova*, 9(2) p.133-140; **1986**
- De PAOLI, M.A., ZOPPI, R.A., “Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais” *Química Nova*, 18(6) p.560-569; **1993**
- DIAZ, A.P., LOGAN, J.A., “Electroactive polyaniline films” *J. Electroanal. Chem.*, 111 p.111-114; **1980**
- DING, J., ZHOU, D., SPINKS, G., WALLACE, G.G., FORSYTH, S., FORSYTH, M., MACFARLANE, D., “Use of ionic liquids as electrolytes in electrochemical actuator systems based on inherently conducting polymers” *Chem. Mater.*, 15 p. 2392-2398; **2003**
- DUPONT, J., CONSORTI, C., SPENCER, J., “Room temperature molten salts: neoteric green solvents for chemical reactions and processes” *J. Braz. Chem. Soc.*, 11(4) p.337-344; **2000**

- DUPONT, J., SUAREZ, P.A.Z., "Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 p.2441-2452; **2006**
- EARLE, M.J., SEDDON, K.R., "Ionic liquids. Green solvents for the future" *Pure Appl. Chem.*, 72(7) p.1391-1398; **2000**
- ENDRES, F., ABEDIN, S.Z., "Air and water stable ionic liquids in physical chemistry" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 p.2101-2116; **2006**
- FAEZ, R., REZENDE, M.C., MARTIN, I.M., De PAOLI, M.A., "Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas" *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 10 (3) p.130-137; **2000**
- FIORITO, P.A., BRETT, C.M.A., CORDOBA De TORRESI, S.I., "Polypyrrole/copper hexacyanoferrate hydrid as redox mediator for glucose biosensors" *Talanta*, 69 p.403-40; **2006**
- FURUKAWA, Y., "Reexamination of the assignments of electronic absorption bands of polarons and bipolarons in conducting polymers" *Synth. Met.*, 69 p.629-632; **1995**
- GALINSKI, M., LEWANDOWSKI, A., STEPNIAK, I., "Ionic liquids as electrolytes" *Electrochim. Acta*, 51 p.5567-5580; **2006**
- GARCIA, B., LAVALLEE, S., PERRON, G., MICHOT, C., ARMAND, M., "Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte" *Electrochim. Acta.*, 49 p.4583-4588; **2004**
- GEETHA, S., TRIVEDI, D.C., "Electrochemical synthesis and characterization of conducting polymers using room temperature melt as an electrolyte" *Synth. Met.*, 155 p.306-310; **2005**
- GENIES, E.M., HANY, P., LAPKOWSKI, M., SANTIER, C.H., OLMEDO, L., "In situ conductivity and photoconductivity measurements of polyaniline films" *Synth. Met.*, 25 p.29-37; **1988**
- GENIÉS, E.M., BOYLE, A., LAPKOWSKI, M., TSINTAVIS, C., "Polyaniline: a historical survey", *Synth. Met.*, 36 p.139-182; **1990**
- GIRO, R., GALVÃO, D.S., "Semiempirical studies of the electronic structure of polyphenylene sulfide phenyleneamine" *Int. J. Quantum Chem.*, 95 p.252-259; **2003**
- GRITZNER, G., KUTA, J., "Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents" *Electrochim. Acta*, 29 (6) p.869-873; **1984**

- HAJIPOUR, A.R., MIRJALILI, B.F., ZAREI, A., KHAZDOOZ, L., RUOHO, A.E., "A novel method for sulfonation of aromatic rings with silica sulfuric acid" *Tetrahedron Lett.*, 45 p.6607-6609; **2004**
- HAY, J.N., LUCK, D.A., "The conformation of crystalline poly(phenylene sulphide)" *Polymer Comm.*, 42 p.8297-8301; **2001**
- HEEGER, A.J., SU, W.P., SCHRIFFER, J.R., "Solitons in polyacetylene" *Phys. Rev. Lett.*, 42 (25) p.1698-1701; **1979**
- Heeger 1988
- HUANG, W., MACDIARMID, A.G., "Optical properties of polyaniline" *Polymer*, 34 (9) p.1833-1845; **1993**
- INNIS, P.C., MAZURKIEWICZ, J.H., NGUYEN T., WALLACE, G.G., MACFARLENE, D., "Enhanced electrochemical stability of polyaniline in ionic liquid" *Curr. Appl. Phys.*, 4 p.389-393; **2004**
- IZUMI, C.M.S., "Caracterização espectroscópica da polianilina em diferentes ambientes químicos" Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil **2006**
- IZUMI, M.S.C., CONSTANTINO, V.R.L., FERREIRA, A.M.C., TEMPERINI, M.L.A., "Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts" *Synth. Met.*, 156 p.654-663; **2006**
- JUN-LING, Z., XIAO-GANG, Z., FANG, X., FENG-PING, H., "Effect of polar solvent acetonitrile on the electrochemical behavior of polyaniline in ionic liquid electrolytes" *J. Colloid Interfaces Sci.*, 287 p.67-71; **2005**
- KANG E.T., NEOH, K.G., TAN, K.L., "Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states" *Prog. Polym. Sci.*, 23 p.277-234; **1998**
- LAPKOWSKI, M., BERRADA, K., QUILLARD, S., LOURAN, G., LEFRANT, S., PRON, A., "Electrochemical oxidation of polyaniline in nonaqueous electrolytes: In situ Raman spectroscopic studies" *Macromolecules*, 28 p.1233-1238; **1995**
- LEUNINGER, J., WANG, C., GUTH, T.S., ENKELMANN V., PAKULA, T., MÜLLEN, K., "Poly(phenylene sulfide-phenileneamine) (PPS): the first hybrid structure of poly(phenylene sulfide) and polyaniline" *Macromolecules*, 31 p.1720-1727; **1998**

- LEUNINGER, J., UEBE, J., SALBECK, J., GHERGHEL, L., WANG, C., MÜLLEN, K., "Poly(phenylene sulfide-phenileneamine-phenileneamine) (PPSAA) – a soluble model for polyaniline" *Synth. Met.*, 100 p.79-88; **1999**
- LI, G., JOSOWICZ, M., JANATA, J., "Structural, electronic and morphological changes in Poly(phenylene sulfide-phenileneamine) upon electrochemical doping" *J. Phys. Chem. B*, 105 p.2191-2196; **2001**
- LI, G., JOSOWICZ, M., JANATA, J., "Electrochemical modulation of electronic properties in conducting Poly(phenylene sulfide-phenileneamine)" *Synth. Met.*, 125 p.273-278; **2002**
- LI, M.C., AN MA, C., LIU, B.Y., MIN JIN, Z., "A novel electrolyte 1-ethylimidazolium trifluoroacetate used for electropolymerization of aniline" *Electrochem. Commun.*, 7 p.209-212; **2005**
- LIRA, L.M., CÓRDOBA DE TORRESI, S.I., "Conducting polymer-hidrogel composites for electrochemical release devices: Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polyaniline-polyacrylamide networks", *Electrochem. Comm.*, 7(7) p.717-723; **2005**
- LIU, Y., LIU, L., DONG, S., "Electrochemical characteristics of glucose oxidase adsorbed at carbon nanotubes modified electrode with ionic liquid as binder" *Electroanalysis*, 19 (1) p.55-59; **2007**
- LU, W., FADEEV, A.G., QI, B., SMELA, E., MATTES, B.R., DING, J., SPINKS, G.M., ZHOU, D., WALLACE, G.G., MACFARLANE, D.R., FORSYTH, S.A., FORSYTH M., "Use of ionic liquids for  $\pi$  conjugated polymer electrochemical devices" *Science*, 297 p.983-987; **2002**
- LU, W., FADEEV, A.G., QI, B., MATTES, B.R., "Fabricating conducting polymer electrochromic devices using ionic liquids" *L. Electrochem. Soc.*, 151(2) p.H33-H39; **2004**
- LU, W., NORRIS, I.D., MATTES, B.R., "Electrochemical actuator devices based on polyaniline yarns and ionic liquids electrolytes" *Aust. J. Chem.*, 58 p.263-269; **2005**
- LUX, F., "Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings" *Polymer*, 35 (14) p.2915; **1994**

- MACDIARMID, A.G., MANOHAR, S.K., MASTERS, J.G., SUN, Y., WEISS, H., "Polyaniline: synthesis and properties of pernigraniline base" *Synth. Met.*, 41-43 p.621-626; **1991**
- MACDIARMID, A.G., "Synthetic metals: a novel role for organic polymers" *Synth. Met.*, 125 p.11-22; **2002**
- MALINAUSKAS, A., HOLZE, R., "In Situ UV-Vis spectroelectrochemical study of polyaniline degradation" *J. Appl. Polym. Sci.*, 73 p.287-294; **1998**
- MATTOSO, L.H.C., "Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades" *Química Nova*, 19 (4) p.388; **1996**
- MAZURKIEWICZ, J.H., INNIS, P.C., WALLACE, G.G., "Conducting polymer electrochemistry in ionic liquids" *Synth. Met.*, 31-32 p.135-136; **2003**
- MULLEN, K., WANG, L.X., GUTH, T., HAVINGA, E., "Poly(phenylenesulfide phenyleneamine) (PPSA) – the compound of poly(phenylene sulfide) with polyaniline" *Ang. Chem. Int. Edit. Eng.*, 35 (13-14) p.1495-1497; **1996**
- NASCIMENTO, G.M., SILVA, C.H.B., TEMPERINI, M.L.A., "Electronic structure and doping behavior of PANI-NSA nanofibers investigated by resonance raman spectroscopy" *Macromol. Rapid. Commun.*, 27 p.255-259; **2006**
- NASCIMENTO, G.M., KOBATA, P.Y.G., MILLEN, R.P., TEMPERINI, M.L.A., "Raman dispersion in polyaniline base forms" *Synth. Met.*, 157 p.247-251; **2007**
- NEKRASOV, A.A., IVANOV, V.F., VANNIKOV, A.V., "Analysis of the structure of polyaniline absorption spectra based on spectroelectrochemical data" *J. Electroanal. Chem.*, 482 p.11-17; **2000**
- OFER, D., CROOKS, R.M., WRIGHTON, M.S., "Potential dependence of the conductivity of highly oxidized polythiophenes, polypyrroles and polyaniline: finite windows of high conductivity" *J. Am. Chem. Soc.*, 112 p.7869-7879; **1990**
- OHNO, H., "Functional design of ionic liquids" *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 79 (11) p.1665-1680; **2006**
- OKAMOTO H., KOTAKA, T., "Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization. I: Effect of pH in electrochemical polymerization media on the primary structure and acid dissociation constant of products polyaniline films" *Polymer*, 39 (18) p.4349-4358; **1998**

- PATIL, R.C., PATIL, S.F., MULLA, I.S., VIJAYAMOHANAN, K., "Effect of protonation media on chemically and electrochemically synthesized polyaniline" *Polym. Int.*, 49 p.189-196; **2000**
- PAUL, E. W., RICCO, A.J., WRIGHTON, M.S., "Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic devices" *J. Phys. Chem.*, 89 p.1441-1447; **1985**
- PEKMEZ, N., PEKMEZ, K., YILDIZ, A., "Electrochemical behavior of polyaniline films in acetonitrile" *J. Electroanal. Chem.*, 370 p.223-229; **1994**
- PEREIRA DA SILVA, J.R., TEMPERINI, M.L.A., CORDOBA DE TORRESI, S.I., "Secondary doping of polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy" *Electrochim. Acta*, 44 p.1887-1891; **1999**
- PEREIRA DA SILVA, J.R., FARIA, D.L.A., TEMPERINI, M.L.A., CORDOBA DE TORRESI, S.I., "Influence on thermal treatment on doped polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy" *Macromolecules*, 33 p.3077-3083; **2000**
- PEREIRA DA SILVA, J.E., CORDOBA DE TORRESI, S.I., TEMPERINI, M.L.A., "Characterization of conducting polyaniline blends by resonance Raman spectroscopy" *J. Braz. Chem. Soc.*, 16(3A) p.322-327; **2005**
- PISTOIA, G., NUNZIANTE, P., "Factors affecting the growth of thick polyaniline films by the cyclic voltammetry technique" *Electrochim. Acta*, 34 (2) p.223-228; **1989**
- PONZIO, E.A., BENEDETTI, T.M., TORRESI, R.M., "Electrochemical and morphological stabilization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanofibers by the addition of polyaniline" *Electrochim. Acta.*, 52 p.4419-4427; **2007**
- POUGET, J.P., LARIDJANI, M., JOZEFOWICZ, M.E., EPSTEIN, A.J., SCHERR, E.M., MACDIARMID, A.G., "Structural aspects of the polyaniline family of electronic polymers" *Synth. Met.*, 57 p.95-101; **1992**
- PRINGLE, J.M., EFTHIMIADIS, J., HOWLETT, P.C., EFTHIMIADIS, J., MACFARLANE, D.R., CHAPLIN, A.B., HALL, S.B., OFFICER, D.L., WALLACE, G.G., FORSYTH, M., "Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids" *Polymer*, 45 p.1447-1453; **2004**
- PRINGLE, J.M., FORSYTH, M., MACFARLANE, D.R., WAGNER, K., HALL, S.B., OFFICER, D.L., "The influence of the monomer and the ionic liquid on the electrochemical preparation of polythiophene" *Polymer*, 46 p.2047-2058; **2005**



- QUILLARD, S., LOURAN, BUISSON, J.P., LEFRANT, S., MASTERS, J., MACDIARMID, A.G., "Vibrational analysis of the reduced form of polyaniline: the leucoemeraldine base" *Synth. Met.*, 49-50 p.525-530; **1992**
- QUILLARD, S., LOURAN, G., LEFRANT, S., MACDIARMID, A.G., "Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoesmeraldine, emeraldine and pernigraniline base" *Physical Review B*, 50 (17) p.12496-12508; **1994**
- SCAMMELLS, P.J., SCOTT, J.L., SINGER, R.D., "Ionic liquids: The neglected issues" *Aust. J. Chem.*, 58 p.155-169; **2005**
- SEDDON, K.R., "Ionic liquids: A taste of the future" *Nature Materials*, Vol.2 p.363; **2003**
- SEKIGUCHI, K., ATOBE, M., FUCHIGAMI, T., "Electropolymerization of pyrrole in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate room temperature ionic liquid" *Electrochem. Comm.*, 4 p.881-885; **2002**
- SEKIGUCHI, K., ATOBE, M., FUCHIGAMI, T., "Electrooxidative polymerization of aromatic compounds in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate room temperature ionic liquid" *J. Electroanal. Chem.*, 557 p.1-7; **2003**
- SHELDON, R.A., LAU, R.M., SORGEDRAGER, M.J., RANTWIJK, F., SEDDON, K.R., "Biocatalysis in ionic liquid" *Green Chemistry*, 4 p.147-151; **2002**
- SHIMANO, J.Y., MACDIARMID, A.G., "Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity" *Synth. Met.*, 123 p.251-262; **2001**
- SHIN, Y., PARK, S., "Electrochemistry of conductive polymers VII. Autocatalytic rate constant for polyaniline growth" *Synth. Met.*, 29 p.E169-174; **1989**
- SHIRAKAWA, H., LOUIS, E.I., MACDIARMID, A.G., CHIANG, C.K., HEEGER, A.J., "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>" *J.C.S. Chem. Comm.*, p.578-580; **1977**
- SILVA, G.M., ACIOLI, P.H., "Dynamical effects on the competition between polarons and bipolarons in conjugated polymers" *J. Mol. Struct.*, 539 p.45-53; **2001**
- SILVA, G.M., LIMA, M.P., "Dynamical evolution of polaron to bipolaron in conjugated polymers" *Phys. Rev. B.*, 74 p.224304; **2006**
- STEJSKAL, J., KRATOCHVIL, P., RADHAKRISHNAN, N., "Polyaniline dispersion.2. UV-Vis absorption spectra" *Synth. Met.*, 61 p.225-231; **1993**
- SYED, A.A., DINESAN, M.K., "Review: Polyaniline – A novel polymeric material" *Talanta* 38 (8) p.815-837; **1991**

- TABOR, B.J., MAGRÉ, E.P., BOON, J., "The crystal structure of poly-p-phenylene sulphide" *Eur. Polym. J.*, 7 p.1127-1133; **1971**
- TAK, Y.H., BÄSSLER, H., LEUNINGER, J., MÜLLEN, K., "Devices performance of light-emitting diode with poly(phenylenesulfidephenyleneamine) as a promoter of hole injection" *J. Phys. Chem. B*, 102 p.4887-4891; **1998**
- TANG, J.T., OSTERYOUNG, R.A., "Formation and electrochemistry of polyaniline in ambient temperature molten salts" *Synth. Met.*, 45 p.1-13; **1991**
- TRIVEDI, D.C., DHAWAN, S.K., "Investigations on the effect of 5-sulfosalicylic acid on the properties of polyaniline" *Synth. Met.*, 58 p.309-324; **1993**
- WALATKA, V.V., LABES, M.M., "Polysulfur Nitride – a one-dimensional chain with a metallic ground state" *Phys. Rev. Lett.*, vol.31(18) p.1139-1142; **1973**
- WALDEN, P., "Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts" *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, p. 405-422; **1914**
- WALLACE, G.G., SPINKS, G, DOMINIS, A., TALLMAN, E.D., "Electroactive conducting polymer for corrosion control. Part 1. General introduction and a review of non-ferrous metals", *J. Solid. State Electrochem.*, 6, p.73-84; **2002**
- WALLACE, G.G., SPINKS, G, DOMINIS, A., TALLMAN, E.D., "Electroactive conducting polymer for corrosion control. Part 2. Ferrous metals", *J. Solid. State Electrochem.*, 6, p.85-10; **2002**
- WANG, L.X., JING, X.B., WANG, F.S., ZHANG, J.P., WANG, R.S., GUTH, T.S., MÜLLEN, K., "Synthesis of Poly(phenylene sulfide-phenyleneamine) by self-polycondensation of methyl-(4-anilinophenyl) sulfide with antimony pentachloride" *Synth. Met.*, 101 p.320; **1999**
- WEGNER, G., "Polymers as functional components in batteries and fuel cells" *Polym. Adv. Technol.*, 17 p.705-708; **2006**
- WEI, D., KVARNSTRÖM, C., LINDFORS, T., IVASKA, A., "Polyaniline nanotubes obtained in room temperature ionic liquids" *Electrochem. Comm.*, 8 p.1563-1566; **2006**
- WEYERSHAUSEN, B., LEHMANN, K., "Industrial application of ionic liquids as performance additives" *Green Chemistry*, 7 p.15-19; **2005**
- WILKES, J.S., "A short history of ionic liquids – from molten salts to neoteric solvents" *Green Chemistry*, 4 p.73-80; **2002**

- 
- YILDIZ, U.H., SAHIN, E., AKHMEDOV, I.M., TANYELI,C., TOPPARE, L., “A new soluble conducting polymer and its electrochromic devices” *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 44(7) p.2215-2225; **2006**
- YUE, J., WANG, Z.H., CROMACK, K.R., EPSTEIN, A., MACDIARMID, A.G., “Effect of sulfonic acid group on polyaniline backbone” *J. Am. Chem. Soc.*, 113 p.2665-2671; **1991**
- ZHAO, H., XIA, S., MA, P., “Use of ionic liquids as green solvents for extractions” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80 p.1089-1096; **2005**
- ZIMMERMAN, D.A., KOENIG, J.L., ISHIDA, H., “Infrared spectroscopic analysis of poly(p-phenylene sulfide)” *Spectrochimica Acta Part A*, 51 p.2397-2409; **1995**
- ZOTTI, G., COMISSO, N., “Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline. The role of anions in the polymerization mechanism” *J. Electroanal. Chem.*, 239 p.387-396; **1988**

## 7. SÚMULA CURRICULAR

### **DADOS PESSOAIS**

#### **Leonardo Teixeira Silveira**

Data do Nascimento: 08 de Outubro de 1981

Local: São Bernardo do Campo, São Paulo – Brasil

### **EDUCAÇÃO**

- Técnico: Colégio Leonor Mendes de Barros – São Bernardo do Campo  
Curso Técnico em Química (1997-2000)  
‡ Com prêmio Lavoisier cedido pelo CRQ 4º Região
- Graduação: Faculdade São Bernardo – FASB – São Bernardo do Campo  
Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas e Licenciatura  
(2001-2004)
- Pós-Graduação Universidade de São Paulo – Instituto de Química  
Mestrado em Química – Área: Físico-química (2005-2007)

### **OCUPAÇÃO**

Bolsista de Mestrado pela Agência Financiadora CNPq (ago/2005-jul/2007)

### **EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL**

- Fevereiro 2007 – julho 2007 Estágio no Programa de Apoio ao Ensino (PAE),  
junto à disciplina: QFL 2636 – Eletroquímica e  
Eletroanalítica – IQ/USP
- Fevereiro 2006 – julho 2006 Estágio no Programa de Apoio ao Ensino (PAE),  
junto à disciplina: QFL 314 – Química Orgânica  
Experimental – IQ/USP
- Fev/Jun 2004 – Ago/Nov 2004 Monitor junto à disciplina: Físico-Química I e II  
Faculdade São Bernardo
- Fev/Jun 2003 – Ago/Nov 2003 Monitor junto à disciplina: Físico-Química I e II  
Faculdade São Bernardo
- Fevereiro 2001 – Agosto 2005 Analista Químico  
Empresa: Houghton do Brasil Ltda.  
Mauá, São Paulo – Brasil
- Abril 1999 – Janeiro 2001 Estagiário Técnico Químico  
Empresa: Unioil Lubrificantes Ltda.  
Diadema, São Paulo – Brasil

## **PUBLICAÇÕES**

2. Bazito, F.C.C., **Silveira, L.T.**, Córdoba de Torresi S.I., Torresi R.M., “On the stabilization of pernigraniline salt by the synthesis and oxidation of polyaniline in hydrophobic ionic liquids” *Macromolecules*, No prelo, 2007
1. Bazito, F.C.C., **Silveira, L.T.**, Córdoba de Torresi S.I., Torresi R.M., “Spectroelectrochemical study of a soluble derivative of poly(aniline) in a room temperature ionic liquid” *Electrochimica Acta*, 2007, doi:10.1016/j.electacta.2006.12.055

## **PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO**

- **Silveira, L. T.**, Bazito, F.F.C., Córdoba de Torresi, S.I., “*Comportamento eletroquímico de um copolímero solúvel de poli(anilina) e poli(sulfeto de fenileno) em um novo líquido iônico*”, 29<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Águas de Lindóia, Brasil, Maio de 2006.
- Bazito, F.C.C., **Silveira, L.T.**, Córdoba de Torresi S.I., Torresi R.M., “*Electropolymerization and spectroelectrochemical behavior of polyaniline in an ionic liquid*”, Macro 2006 – World Polymer Congress/ 41<sup>st</sup> International Symposium on Macromolecules. Rio de Janeiro, Brasil, Julho de 2006.
- Bazito, F.C.C., **Silveira, L.T.**, Córdoba de Torresi S.I., Torresi R.M., “*Electrochemical behavior of poly(aniline) and poly(phenylene sulfide) copolymer in ionic liquids*”, 56<sup>th</sup> Meeting of the International Society of Electrochemistry. Edimburgo, Escócia. Agosto de 2006.
- Torresi, R.M., Bazito, F.F.C., **Silveira, L.T.**, Córdoba de Torresi, S.I., “*Redox behavior of Polyaniline in a room temperature ionic liquid*”, 206<sup>th</sup> Electrochemical Society Meeting. Cancun, México. Novembro de 2006.
- **Silveira, L.T.**, Bazito, F.F.C., Córdoba de Torresi, S.I., Torresi, R.M., “*Obtenção da pernigranilina sal do polímero poli(anilina) em líquido iônico*”, XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – SIBEE, Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil. Abril de 2007.

## **CURSOS**

- Espectroscopia Vibracional Prof. Oswaldo Sala – VIBROS I  
Instituto de Química/USP – Julho de 2006 – Duração: 30 h