

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” – (UNESP)
FACULDADE DE ENGENHARIA CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA – (FEIS)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS – (PPGCM)
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA (DFQ)



Síntese e Caracterização de Polipirrol (PPy) obtido pelo processo químico convencional e microemulsão

Ricardo Hidalgo Santim

Ilha Solteira – SP

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

“Síntese e Caracterização de Polipirrol (PPy) obtido pelo processo químico convencional e microemulsão”

RICARDO HIDALGO SANTIM

Orientador: Prof. Dr. Hermes Adolfo de Aquino

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia -
UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do
título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada

Ilha Solteira – SP
Fevereiro/2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

S235s Santim, Ricardo Hidalgo.
Síntese e caracterização de polipirrol (PPy) obtido pelo processo químico convencional e microemulsão / Ricardo Hidalgo Santim. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2011.
79 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2011

Orientador: Hermes Adolfo de Aquino
Inclui bibliografia

1. Polipirrol (PPy). 2. Pólarons. 3. Bipólarons. 4. Polímeros condutores. 5. Polímeros condutores intrínsecos (PCIs).

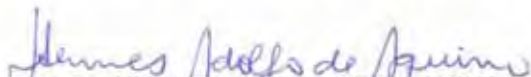
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Síntese e Caracterização de Polipirrol (PPy) obtido pelo processo químico convencional e microemulsão

AUTOR: RICARDO HIDALGO SANTIM

ORIENTADOR: Prof. Dr. HERMES ADOLFO DE AQUINO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais ,
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. HERMES ADOLFO DE AQUINO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. RINALDO GREGÓRIO FILHO

Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar / São Carlos-SP

Data da realização: 18 de fevereiro de 2011.

“Peçam, e lhes será dado; busquem, e encontrarão; batam, e a porta lhes será aberta. Pois todo o que pede, recebe; o que busca, encontra; e àquele que bate, a porta será aberta.”
Mateus 7,7-8

Ofereço essa dissertação ao meu Pai do céu e aos meus pais da Terra.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus pela minha vida e pelas oportunidades a mim concedidas, pela fé, pela força, pela calma, ou seja, por tudo.

A minha família que desde muito tempo me incentivam: meu pai Sebastião, minha mãe Neusa, meu irmão Adalberto, minha irmã Jaqueline, tios, primos e avós.

A minha namorada Máira que me incentivou e acompanhou durante toda essa etapa de minha vida, esteve comigo nos momentos difíceis e de alegria.

A CAPES pela bolsa concedida.

Aos meus amigos e colegas do programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais: Paulo Rebeque, Vivian, Elton, Gisele, Michael Jones, Guilherme, Gilberto, Poliane, Laiciane, Suelino, Angelo, Giovana, Milena, Rafael, Luiz Gustavo, Gustavo, Fernanda, Lilian, Alex, Alexandre e Glauco.

Aos meus amigos do GOU e GPP em especial o Leandro, a Silvia e suas filhas.

Ao professor Dr. Hermes Adolfo de Aquino pela orientação e motivação.

Aos técnicos: Gilberto, Levi e Mário que sempre estavam dispostos a ajudar.

Aos professores do DFQ que deram suporte físico e intelectual: José A. Malmonge, Haroldo N. Nagashima, Darcy H. F. Kanda, Ednilton M. Cavalcante, Luiz F. Malmonge, Walter Sakamoto, João C. S. Morais, João M. Cordeiro, Claudio L. Carvalho, Rafael Zadorosny e Éder P. de Camargo.

As secretárias do DFQ Mary e Solange.

A todos que contribuíram direta e indiretamente com meu trabalho: biblioteca, sessão de pós-graduação, funcionários da UNESP e colegas em geral.

RESUMO

Os polímeros são muito conhecidos por serem materiais de fácil processamento, leveza, isolantes elétricos e até mesmo térmicos. Essas propriedades viabilizaram várias aplicações tecnológicas desde utensílios domésticos à indústria. No fim do século passado as pesquisas voltaram-se em busca de energias renováveis e novos materiais que associassem as vantagens dos polímeros com as propriedades elétricas dos metais. Com essas pesquisas surgiu uma nova classe de polímeros chamada de Polímeros Condutores Intrínsecos (PCIs) que dispõem de boas propriedades de condução elétrica inerente ao material. Esses PCIs podem ser sintetizados em forma de fibras ou filmes, sozinhos ou com vários outros polímeros para formar blendas com diferentes propriedades. O polipirrol (PPy) é um PCI que proporciona altas condutividades elétricas e boa estabilidade oxidativa, algo difícil de se conseguir com essa classe de polímeros. Esse trabalho teve como objetivo sintetizar amostras de PPy por dois métodos de síntese química: convencional (em solução aquosa) e microemulsão com dodecil sulfato de sódio (SDS – surfactante e dopante). No primeiro método foi variada a razão molar de monômero/oxidante e no segundo variou-se as razões molares de monômero/oxidante/dopante. Para o estudo dessas amostras foram realizadas análises estruturais, morfológicas, térmicas, ópticas e elétricas. De maneira geral, as amostras que apresentaram melhores características morfológicas, ópticas e de condutividade elétrica, foram as obtidas no processo químico em microemulsão, de tal maneira que, quanto maior a quantidade de SDS e menor a temperatura, menor foi o tamanho das partículas de PPy, maior a conjugação das cadeias e maior a dopagem com SDS.

Palavras-Chave: Polipirrol (PPy). Pólaron. Bipólaron. Polímeros condutores intrínsecos (PCIs).

ABSTRACT

The polymers are known to be materials easy processed, slight, electrical insulators and even heat. These properties made possible many technological applications, from household items to the industry. At the end of last century the polls turned in search of renewable energy and new materials that combines the benefits of polymers with the electrical properties of metals. With these studies emerged a new class of polymers called Intrinsic Conducting Polymers (PICs) that have good electrical conduction properties inherent to the material. These PICs can be synthesized in the form of fibers or films, either alone or with various other polymers to form blends with different properties. The polypyrrole (PPy) is a PIC that provides high electrical conductivity and good oxidative stability, something difficult to achieve with this class of polymers. This study aimed to synthesize PPy samples by two methods of chemical synthesis: conventional (aqueous solution) and microemulsion SDS (dodecylsulfate of sodium – surfactant and dopant). In the first method was varied the molar ratio of monomer/oxidant and the second was varied molar ratios of monomer/oxidant/dopant. For the study of these samples were performed structural analyses, morphological, thermal, optical and electrical. In general, samples that showed better morphological characteristics, optical and electrical conductivity were obtained in the chemical process of microemulsion, such a way that the larger the amount of SDS and the lower the temperature, the smaller the particle size of PPy, the greater the conjugation of chains and the higher the doping with SDS.

Keywords: Polypyrrole (PPy). Polaron. Bipolaron. Intrinsic conducting polymers (PICs).

Lista de Figuras

Figura 1.1: Produção científica sobre os semicondutores orgânicos nos últimos 50 anos ^[5] ...	17
Figura 2.1.1: Possíveis aplicações de polímeros condutores.....	19
Figura 2.1.2: Escala de condutividade elétrica de materiais que vão de isolantes a supercondutores ^[20]	20
Figura 2.2.1: Condutividade elétrica de polímeros conjugados ^[26]	21
Figura 2.2.2: Configuração da ligação dupla carbono-carbono ^[26]	21
Figura 2.2.3: Esquema da formação das ligações π e σ , através de dois átomos de carbono com hibridização sp^2 ^[5]	22
Figura 2.2.4: Diagrama de orbitais moleculares ligantes e antiligantes de uma ligação dupla entre carbonos ^[27]	22
Figura 2.3.1: Formação de bandas de energia em sólidos a partir da combinação de OAs – uma analogia com as interações intramoleculares das cadeias poliméricas ^[5]	23
Figura 2.4.1: Estrutura de bandas da cadeia de um polímero condutor elétrico: (a) estado pólaron, (b) estado bipólaron e (c) banda bipolarônica ^[4, 31]	25
Figura 2.5.1: Estrutura aromática do polipirrol ^[34]	26
Figura 2.5.2: Estruturas para o polipirrol: (a) polímero neutro, forma aromática; (b) polarons e (c) bipolarons, formas quinóides ^[7]	27
Figura 2.6.1: Representação de uma molécula de surfactante.....	30
Figura 2.6.2: Polimerização pelo processo químico em microemulsão com micelas esféricas ^[34]	30
Figura 2.6.3: A condutividade elétrica de uma solução de surfactante ^[47]	31
Figura 2.6.4: Estrutura química do dodecil sulfato de sódio (SDS) ^[48]	31
Figura 4.2.1: Etapas da síntese química convencional do PPy.....	35
Figura 4.2.2: Etapas da síntese química do PPy em microemulsão.	35
Figura 4.2.3: Centrífuga de origem Alemã Hermle Labortechnik Siemensstr. 25 78564 Wehingen utilizada para lavar as amostras de PPy obtidas pelo processo químico em microemulsão.	37
Figura 4.3.1: Etapas do estudo da síntese de PPy.....	38
Figura 4.4.1: Espectrofotômetro NEXUS 670, Nicolet Instrument Corporation.....	39
Figura 4.4.2: Ponta ultrassônica para dispersão das amostras.....	40
Figura 4.4.3: Preparação das amostras em forma de pó para as medidas de MEV-FEG.....	40
Figura 4.4.4: Imagem do aparelho FEG-MEV.....	41

Figura 4.4.5: Equipamento de medidas térmicas MDSC da TA Instruments, modelo MDS2920.	42
Figura 4.4.6: Espectrofotômetro da marca Varian modelo CARY.	43
Figura 4.4.7: Esquema ilustrativo do sistema usado em medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas ^[53]	43
Figura 4.4.8: Fonte de tensão e corrente programável da Keithley modelo 236 acoplado a um computador para aquisição de dados.	44
Figura 4.4.9: Pastilha de PPy feita na prensa para medidas de condutividade elétrica.	44
Figura 4.4.10: Prensa hidráulica MA 098 da MARCONI utilizada para fazer as pastilhas de PPy para medidas de condutividade elétrica.	44
Figura 5.1.1: Espectros de FT-IR das amostras de PPy: (a) 2Py1APS, (b) 1Py1APS e (c) 1Py2APS.	47
Figura 5.1.2: Espectros de FT-IR das amostras de PPy: (a) 211, (b) 212 e (c) 213.	48
Figura 5.1.3: Espectros de FT-IR das amostras de PPy: (a) 111, (b) 112 e (c) 113.	48
Figura 5.1.4: Espectros de FT-IR das amostras de PPy: (a) 121, (b) 122 e (c) 123.	49
Figura 5.1.5: Espectros de FT-IR das amostras de PPy: (a) BT211, (b) BT112 e (c) BT122. Todas sintetizadas a temperatura de 0 °C.	49
Figura 5.2.1: Volume total obtido ao fim do processo de síntese química convencional para as amostras (a) 2Py1APS, (b) 1Py1APS e (c) 1Py2APS.	51
Figura 5.3.1: MEV da amostra 2Py1APS: (A) Partículas dispersas e (B) aglomerado.	53
Figura 5.3.2: MEV da amostra 1Py1APS: (A) parte de um aglomerado e (B) aglomerado. ...	54
Figura 5.3.3: MEV da amostra 1Py2APS: (A) Partículas dispersas e (B) aglomerado.	54
Figura 5.3.4: Fotos de MEV das amostras de PPy com a mesma razão monômero/oxidante e diferentes dopagens (A) 111, (B) 112 e (C) 113. Todas sintetizadas a temperatura ambiente (28 °C).	55
Figura 5.3.5: MEV das amostras de PPy com a mesma quantidade de dopante e diferentes razões de monômero/oxidante: (A) 212, (B) 112 e (C) 122. Todas sintetizadas a temperatura ambiente (28 °C).	56
Figura 5.3.6: MEV das amostras de PPy sintetizadas a pelo processo de microemulsão a baixa temperatura (0 °C) para mesma quantidade de dopante e diferentes razões de monômero/oxidante: (A) BT212, (B) BT112, (C) e (D) BT122.	57
Figura 5.4.1: Termograma de DSC das amostras 2Py1APS, 1Py1APS e 1Py2APS de polipirrol sintetizadas pelo processo químico convencional.	59
Figura 5.4.2: Termograma de DSC da amostra 2Py1APS de polipirrol com três rampas com taxa de 10 °C/min.: (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento. .	60

Figura 5.4.3: Termograma de DSC de duas amostras com as mesmas razões molares (122), porém em temperaturas diferentes: 122 a 28 °C e BT122 0 °C.....	61
Figura 5.5.1: Espectro no UV-Vis da amostra 2Py1APS obtida pelo processo químico convencional.....	62
Figura 5.5.2: Espectro no UV-Vis da amostra 1Py1APS obtida pelo processo químico convencional.....	63
Figura 5.5.3: Espectro no UV-Vis da amostra 1Py2APS obtida pelo processo químico convencional.....	63
Figura 5.5.4: Espectro no UV-Vis das amostras de PPy sintetizado pelo processo químico em microemulsão a temperatura ambiente (28 °C) (a) 211, (b) 212 e (c) 213.....	64
Figura 5.5.5: Espectro no UV-Vis das amostras de PPy sintetizado pelo processo químico em microemulsão a temperatura ambiente (28 °C) (a) 111, (b) 112 e (c) 113.....	65
Figura 5.5.6: Espectro no UV-Vis das amostras de PPy sintetizado pelo processo químico em microemulsão a temperatura ambiente (28 °C) (a) 121, (b) 122 e (c) 123.....	65
Figura 5.5.7: Espectro no UV-Vis das amostras de PPy sintetizado pelo processo químico em microemulsão a 0 °C (a) BT212, (b) BT112 e (c) BT122.....	66

Lista de Tabelas

Tabela 2.1.1: Estruturas dos PCIs mais estudados e as respectivas condutividades.	18
Tabela 2.6.1: Condutividade elétrica de metais e polímeros dopados.....	28
Tabela 4.4.1: Massa de cada amostra que foi colocada nas respectivas painéis.....	42
Tabela 5.1.1: Comparação entre os picos característicos de absorção no Infravermelho das partículas de PPy obtidas pelo processo químico convencional.....	47
Tabela 5.1.2: Comparação dos picos característicos de absorção no Infravermelho das partículas de PPy obtidas pelo processo químico em microemulsão.	48
Tabela 5.1.3: Comparação dos picos característicos de absorção no Infravermelho das partículas de PPy obtidas pelo processo químico em microemulsão.	48
Tabela 5.1.4: Comparação dos picos característicos de absorção no Infravermelho das partículas de PPy obtidas pelo processo químico em microemulsão.	49
Tabela 5.1.5: Comparação dos picos característicos de absorção no Infravermelho das partículas de PPy obtidas pelo processo químico em microemulsão a temperatura de 0 °C...	50
Tabela 5.2.1: Massa total das amostras obtidas pelo processo químico convencional.	51
Tabela 5.6.1: Condutividade Elétrica das amostras de Polipirrol obtido por síntese química convencional.....	67
Tabela 5.6.2: Condutividade Elétrica das amostras de Polipirrol obtido por microemulsão a temperatura ambiente (28 °C).....	68
Tabela 5.6.3: Condutividade elétrica das amostras de polipirrol obtido por microemulsão a baixa temperatura (0 °C).....	69
Tabela 5.6.4: Comparação entre as condutividades elétricas das amostras de polipirrol obtido por microemulsão a temperatura ambiente (28 °C) e a baixa temperatura (0 °C).....	69

Lista de Abreviações

PCIs: Polímeros Condutores Intrínsecos

MAR: Materiais Absorvedores de Radiação

PPy: Polipirrol

Py: Pirrol

SDS: Dodecil Sulfato de Sódio

APS: Persulfato de Amônio

CMC: Concentração Micelar Crítica

FT-IR: Infravermelho por Transformada de Fourier

MEV-FEG: Microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo.

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

UV-Vis: Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Polímeros Condutores Intrínsecos (PCIs) e suas perspectivas	18
2.1.1 O Polipirrol (PPy)	19
2.2 Estrutura dos PCIs	21
2.3 Modelo de Bandas para os PCIs	23
2.4 Pólarons e Bipólarons	24
2.5 Estrutura do Polipirrol e Dopagem	26
2.6 Fatores que influenciam a Condução em PPy.....	28
2.6.1 Síntese química convencional	28
2.6.2 Síntese química em microemulsão.....	29
3. OBJETIVOS	33
4. MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1 Materiais Utilizados	34
4.2 Síntese de Polipirrol (convencional e microemulsão)	34
4.2.1 Polimerização química convencional.....	34
4.2.2 Polimerização química em microemulsão.....	35
4.3 Detalhamento do estudo.....	38
4.4 Técnicas experimentais para análise.....	39
4.4.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	39
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG)	40
4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	41
4.4.4 Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)	42
4.4.5 Medidas de condutividade elétrica – Método quatro pontas.....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	46
5.1.1 Síntese química convencional	46
5.1.2 Síntese química em microemulsão.....	47
5.2 Evidencias macroscópicas das cadeias poliméricas.....	51
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG).....	53
5.3.1 Síntese química convencional	53
5.3.1 Síntese química em microemulsão.....	55
5.4 Espectroscopia Exploratória de Varredura (DSC).....	59
5.4.1 Síntese química convencional	59
5.4.2 Síntese química em microemulsão.....	60
5.5 Espectroscopia no Ultravioleta na região do Visível.....	62
5.5.1 Síntese química convencional	62

5.5.2 Síntese química em microemulsão.....	64
5.6 Condutividade Elétrica obtida pelo método de quatro pontas	67
5.6.1 Síntese química convencional	67
5.6.2 Síntese química em microemulsão.....	67
6. CONCLUSÃO.....	70
7. PESPECTIVAS.....	72
8. REFERÊNCIAS	73

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros são muito conhecidos por suas características físicas e estruturais: leves, flexíveis e isolantes. Os que foram desenvolvidos até a metade do século passado tinham essas características bem consolidadas por serem materiais que possuíam ligações covalentes fortes e direcionais entre seus átomos impossibilitando a movimentação dos portadores de cargas. A estrutura dos polímeros geralmente é constituída por macromoléculas hidrocarbônicas, de alto peso molecular e repetição de unidades químicas simples chamadas meros ^[1, 2].

A produção dos polímeros pode ser observada na natureza ou sinteticamente em laboratório. A ocorrência natural inclui muitos materiais conhecidos como algodão, couro, madeira, seda, entre outros materiais que já são produzidos há milhares de anos. Enquanto que os sintéticos podem ser obtidos por diversas reações chamadas de polimerização baseadas nas observações dos processos naturais. Os plásticos utilizados no dia a dia são exemplos característicos de polímeros sintéticos ^[3, 4].

Em 1862 Henry Letheby sintetizou pela primeira vez a polianilina, chamada na época por *aniline black* (anelina preta), condutora e com comportamento eletrocromico, propriedades que foram identificadas com estudos realizados no século seguinte. Com experimentos realizados por Goppelsroeder em 1876 possibilitou a estabilização dos oligômeros formados pela oxidação da anelina ^[5].

No início do século XX surgem os primeiros estudos empíricos com polímeros, quando se obtiveram alguns resultados pouco satisfatórios devido à falta de informações sobre o fenômeno da polimerização. Pouco antes da Segunda Guerra Mundial a comunidade científica começou a se empenhar em pesquisas de novos materiais. A partir de então, os polímeros se destacaram com suas propriedades: leves, flexíveis e ótimos isolantes térmicos e elétricos. Então, somente na década de 1950 surgiu a idéia de associar as vantagens dos polímeros com a propriedade condutora dos metais adicionando cargas condutoras à matriz polimérica, esses trabalhos motivaram estudos de “polímeros condutores extrínsecos” (extrínsecos por causa da adição de carga) ^[4].

Por volta de 1958, Giulio Natta sintetizou o poliacetileno, o que na época foi mais um polímero com característica isolante, porém uma descoberta importantíssima que anos mais tarde daria início a uma nova classe de materiais: os polímeros condutores intrínsecos (PCIs) ^[5].

No início da década de 1970, um aluno de Hideki Shirakawa tentava reproduzir a síntese do poliacetileno, mas cometeu um erro nos cálculos da reação e notou que havia adicionado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior do que o necessário. Com essa síntese obteve-se um material brilhante, prateado e flexível, que despertou a curiosidade do grupo. Em 1977, a convite de Alan G. MacDiarmid, Shirakawa foi até a Universidade da Pensilvânia para entender melhor o comportamento elétrico desse material. Lá eles contaram com a ajuda de outro americano que contribuiu com a modelagem do comportamento elétrico desse material: Alan J. Heeger. Os primeiros filmes de poliacetileno apresentaram condutividade entre 10^{-13} e 10^{-3} S/cm, dependendo da rota de síntese. Ao submeterem o poliacetileno a vapores de iodo, o filme prateado se transformou em um filme dourado, que aumentou a condutividade para valores da ordem de até 10^5 S/cm. Essa variação de dezoito ordens de grandeza depende da rota de síntese, das condições experimentais e do processo de dopagem. Os estudos desse polímero renderam o prêmio Nobel de química no ano de 2000 para esses três pesquisadores. Essas descobertas foram um avanço importante para se obter e entender os vários polímeros condutores atuais ^[3, 4].

A Figura 1.1 mostra um levantamento dos artigos publicados nos últimos 50 anos sobre assuntos relacionados a semicondutores orgânicos. No ano das publicações dos resultados do poliacetileno, 1977, foram registradas 93 publicações. Em 1991 observa-se um salto para 2071 artigos motivados pelo trabalho de Shirakawa, MacDiarmid e Heeger e outros dois estudos: um de Tang e Van Slyke em 1987 e outro de Burroughes e col. em 1990 que mostraram a possibilidade de obter condutividade e luminescência a partir de matrizes orgânicas. Esses novos materiais eram chamados de “metais sintéticos” ^[5]. Os primeiros resultados obtidos a partir desses materiais mostraram ser inferiores quando comparados aos inorgânicos, além da descoberta dos nanotubos de carbono em 1991. Isso levou a uma diminuição abrupta da produção científica de semicondutores orgânicos a partir de 1992. Um novo aumento da produção científica foi registrado em 1998, que se confirma em anos posteriores, devido a busca de novas fontes de energias ^[5].

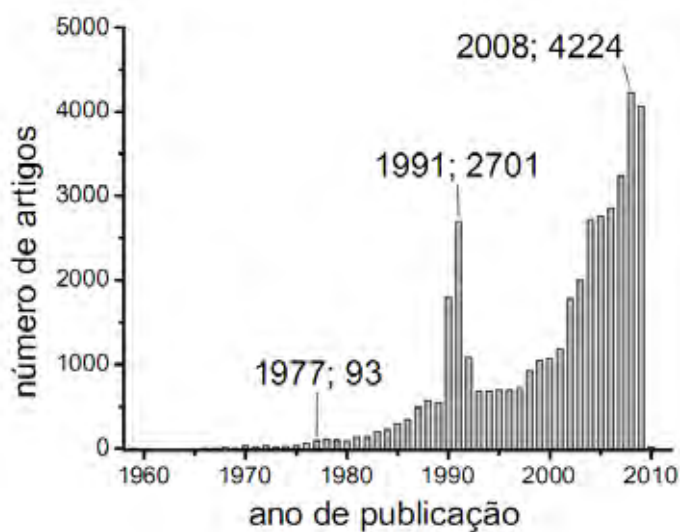


Figura 1.1: Produção científica sobre os semicondutores orgânicos nos últimos 50 anos ^[5].

Assim, depois de vários artigos e desenvolvimentos científicos é possível encontrar aplicações em várias áreas envolvendo tanto compostos orgânicos moleculares quanto poliméricos.

O polipirrol (PPy) é um dos materiais poliméricos que surgiu diante desses avanços científicos e que vem sendo estudado com boas perspectivas em aplicações tecnológicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA


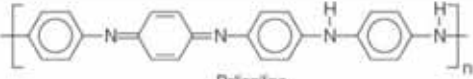
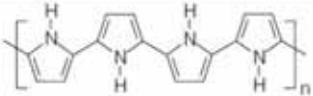
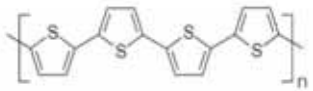
2.1 Polímeros Condutores Intrínsecos (PCIs) e suas perspectivas

Os PCIs é uma classe de polímeros condutores que está sendo bastante estudada nos últimos anos devido as boas propriedades de condução elétrica inerente ao material.

Como já discutido o poliacetileno apresenta altas condutividades, comparadas até com a do cobre, mas o que compromete a aplicações desse polímero são a sua baixa estabilidade química e suas propriedades mecânicas que deixam a desejar. O potencial tecnológico dos polímeros condutores é muito alto, por isso as pesquisas nessa área são cada vez mais intensas em busca de novos materiais que tenham alta condução elétrica como também estabilidade química, propriedades mecânicas e processabilidade superior a do poliacetileno ^[6].

Alguns exemplos mais conhecidos de PCIs além do poliacetileno são: polianilina, polipirrol e politiofeno. A Tabela 2.1.1 apresenta a estrutura molecular e a condutividade desses polímeros ^[4]. Esses PCIs podem ser sintetizados em forma de fibras ou filmes, sozinhos ou com vários outros polímeros para formar blendas com diferentes propriedades ^[7].

Tabela 2.1.1: Estruturas dos PCIs mais estudados e as respectivas condutividades.

Polímero condutor	Condutividade (S.m ⁻¹)
 Poliacetileno	10 ⁵ a 10 ⁸
 Polianilina	10 ³ a 10 ⁵
 Polipirrol	6·10 ⁴
 Polítiofeno	2·10 ⁴

Com essas propriedades os PCIs se enquadram em possíveis aplicações tecnológicas como sensores químicos e biológicos, camadas de proteção a corrosão, diagnósticos e tratamentos na biomedicina, microeletrônica, entre outras áreas ^[8, 9]. Nos últimos anos alguns PCIs foram muito estudados a fim de se conseguir Materiais Absorvedores de Radiação (MAR) como absorção de microondas e na área de interferência eletromagnética por serem

materiais de alta estabilidade, baixa densidade e fácil preparação. Os MAR proporcionam ótimos equipamentos que evitam a interferência de radiação gerada por motores ou redes de alta tensão ^[10, 11]. Na Figura 2.1.1 apresenta-se um esquema das principais aplicações almeçadas pelo estudo de polímeros condutores.

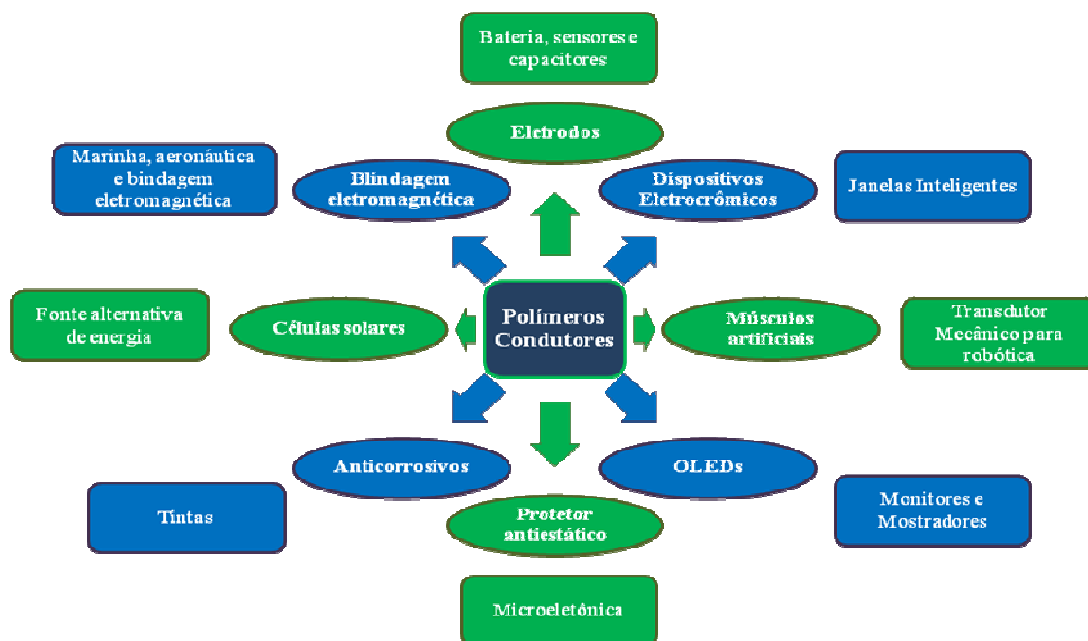


Figura 2.1.1: Possíveis aplicações de polímeros condutores.

Grandes avanços na pesquisa desses materiais permitem uma grande variedade de aplicações desses polímeros como fabricação de displays finos (monitores de TV, celulares, câmeras digitais, etc.) e de células fotovoltaicas orgânicas. A aplicação destes compostos para a construção de OLEDs (do inglês, organic light emitting diode, que significa diodos orgânicos emissores de luz) já tem produtos nas prateleiras das lojas como câmera fotográfica digital (Kodak, 2003) bem como televisor (Sony XEL-1-11 OLED-TV, 2008) e laptop (Samsung, 2008) com imagens melhores do que o monitor de plasma ^[5].

2.1.1 O Polipirrol (PPy)

O polipirrol (PPy) foi sintetizado pela primeira vez em 1916 pela oxidação do pirrol em água oxigenada (H_2O_2) ^[12], originando um pó amorfo chamado “pirrol *black*”. Em 1968, foi sintetizado, eletroquimicamente, pelo físico nuclear francês Atílio Dall'olio em solução de ácido sulfúrico ^[13]. Porém, somente em 1979 os filmes de PPy crescidos eletroquimicamente pelo americano A. F. Diaz receberam certa atenção devido a obtenção de melhores condutividades, aderência ao substrato e estabilidade ^[12]. Em 1973 o químico italiano Gian Piero Gardini foi o primeiro a obter o PPy pela síntese química ^[14]. Para os dois estudos foi

Ricardo Hidalgo Santim *Dissertação de Mestrado*

obtido como produto final PPy em forma de pó preto insolúvel e infusível devido as interações inter e intramolecular e também a formação de ligações cruzadas.^[6, 15, 16]

Existem duas principais maneiras de sintetizar o PPy: com a polimerização química e a eletroquímica. A primeira permite a produção em larga escala por um baixo custo, facilidade na preparação de blendas com outros polímeros e melhor processabilidade. Com a síntese eletroquímica é possível a polimerização *in situ* (importante na confecção de biossensores), maior condutividade elétrica, porém a produção em grande escala é limitada pela área do eletrodo. Embora o produto final seja o mesmo e os mecanismos de polimerização semelhantes, a morfologia depende da rota de síntese ^[15].

Uma rota de síntese do PPy que permite a obtenção de um polímero condutor através de um processamento mais fácil e melhor controle de suas propriedades como condução, estrutura e morfologia é a síntese na presença de surfactantes ^[17, 18]. Por isso, esse trabalho utiliza da síntese química e compara processos com e sem surfactantes.

Nos últimos anos há pesquisas voltadas a uma novo tipo de síntese para o PPy conhecida como síntese fotoquímica. Esse método é muito interessante numa perspectiva ecológica pelo fato de que é possível poupar o uso de alguns reagentes que podem ser prejudiciais ao ser humano e a natureza se não manuseados corretamente. Porém, a condutividade ainda é muito baixa em relação aos dois métodos de síntese discutidos acima ^[19].

Atualmente vários estudos são realizados com PPy na tentativa de viabilizar algumas aplicações tecnológicas em diversas áreas da ciência, por ser um polímero com boa estabilidade química e alta condutividade comparada com outros materiais, Figura 2.1.2.

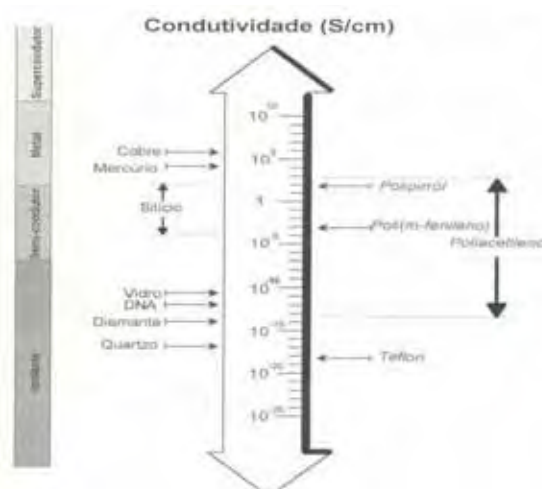


Figura 2.1.2: Escala de condutividade elétrica de materiais que vão de isolantes a supercondutores ^[20].

Na medicina, por exemplo, o PPy tem recebido uma atenção considerável devido as suas potencialidades em aplicações como biossensores que possibilitam diagnosticar doenças *in vivo* como o câncer que apresenta diferentes respostas elétricas em relação as células saudáveis, detecção de glicose e colesterol [8, 9, 15]; imobilização de enzimas, anticorpos e ácido nucléicos; e liberação controlada de medicamentos [21, 22].

Entre outros polímeros condutores o polipirrol é bastante citado em perspectivas tecnológicas como telecomunicações, protegendo os sinais de interferências eletromagnéticas, armazenamento de energia com baterias orgânicas e diodos poliméricos eletrônicos emissores de luz na microeletrônica. [23, 24, 25].

2.2 Estrutura dos PCIs

Os PCIs são conhecidos como “polímeros conjugados” por apresentarem ligações duplas e simples alternadamente. A presença de ligações químicas simples e duplas é a principal responsável pelas propriedades ópticas e eletrônicas dos polímeros conjugados. Em determinadas condições esse tipo de conformação da estrutura molecular proporciona elevadas condutividades desses materiais poliméricos, como representa a Figura 2.2.1 [26].

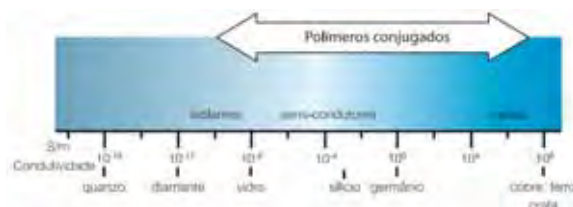


Figura 2.2.1: Condutividade elétrica de polímeros conjugados [26].

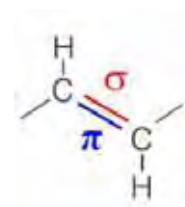


Figura 2.2.2: Configuração da ligação dupla carbono-carbono [26].

As ligações entre carbonos são as principais ligações presentes numa cadeia polimérica e que influenciam diretamente nas propriedades desses polímeros. No caso da ligação dupla carbono-carbono existe pelo menos uma ligação “sigma” (σ), que forma uma ligação química forte, e uma ligação “pi” (π) mais fraca, conforme a Figura 2.2.2 [27].

A configuração eletrônica do carbono isolado em seu estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$, porém em sistemas conjugados a configuração de menor energia é aquela onde o átomo de carbono apresenta três orbitais híbridos sp^2 (com três elétrons por átomo) e um orbital remanescente p_z que se localiza perpendicularmente ao plano que contém os orbitais sp^2 , como mostrado na Figura 2.2.3. Este fenômeno de hibridização ocorre devido à diferença de energia ser muito pequena entre os orbitais $2s$ e $2p$. Com a sobreposição desses orbitais ocorre a formação de orbitais híbridos com configurações: sp , sp^2 e sp^3 [28].

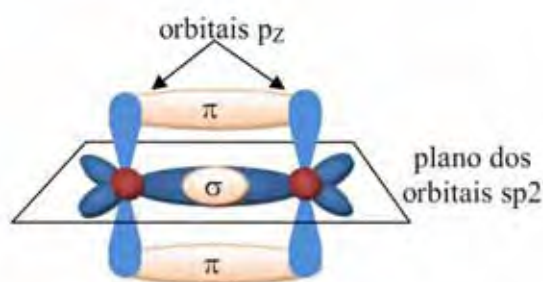


Figura 2.2.3: Esquema da formação das ligações π e σ , através de dois átomos de carbono com hibridização sp^2 [5].

De acordo com o diagrama de orbitais ligantes e antiligantes da Figura 2.2.4 as ligações π são mais fracas que as σ devido à menor sobreposição dos orbitais atômicos (OA) do tipo p em comparação aos OA do tipo s, durante a formação dos respectivos orbitais moleculares (OM) π e σ . No caso da formação da ligação do tipo π a sobreposição dos orbitais p ocorre lateralmente, enquanto que naquela do tipo σ a sobreposição ocorre no eixo internuclear (lembrando que orbitais p também podem formar ligação do tipo σ). A diferença de energia entre os OM ligante (π) e antiligante (π^*) numa ligação π é inferior àquela da ligação σ , e por essa razão, as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ precisam de menos energia para ocorrerem se comparadas com as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$. A nomenclatura encontrada nos livros para esses orbitais mais afastados é HOMO (do inglês *highest occupied molecular orbital*), para o orbital molecular ocupado de maior energia, e LUMO (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*), para o orbital molecular desocupado de menor energia. A diferença de energia entre HOMO e LUMO é conhecida como *gap* (intervalo de energia). Em compostos contendo somente ligações do tipo σ (onde o HOMO = σ e LUMO = σ^*) o *gap* será grande, mas naqueles contendo ligações π (onde o HOMO = π e LUMO = π^*) o *gap* dependerá de como essas ligações estiverem dispostas [5]. A configuração mais estável é aquela em que dois elétrons ocupam os orbitais moleculares σ e π [29].

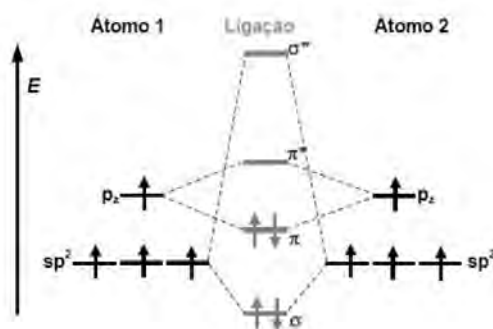


Figura 2.2.4: Diagrama de orbitais moleculares ligantes e antiligantes de uma ligação dupla entre carbonos [27].

No caso de moléculas cíclicas a energia é menor devido a estabilização da molécula. Esta estabilidade é explicada pela deslocalização das duplas ligações formadas pelos orbitais p_z dos átomos de carbono, por exemplo, em um anel benzeno com o rearranjo das ligações π . Além disso, com o aumento da deslocalização, menor será a energia relativa ao *gap*, podendo alcançar, como em muitos casos, emissões de energia na região do visível no espectro eletromagnético, como é o caso dos materiais luminescentes [5].

2.3 Modelo de Bandas para os PCIs

Uma banda de energia é formada a partir da combinação linear de um número N de OAs, formando N OMs, que estarão uniformemente espalhados por uma faixa de energia, que será finita quando N aumentar infinitamente [1].

Os polímeros são muito conhecidos pela sua desordem estrutural, porém as repetições de unidades chamadas meros os tornam organizados a nível molecular, o que possibilita estudar a condutividade dos PCIs pelo modelo de bandas. As interações intramoleculares, dos átomos de carbono ao longo da cadeia polimérica, formam um sistema com N ligações do tipo π que estão deslocalizadas ao longo dessa cadeia, provocam a formação de bandas eletrônicas. As bandas formadas pelos orbitais mais afastados do núcleo recebem o nome de banda de valência (BV, formada a partir dos orbitais ligantes, ou níveis eletrônicos ocupados de maior energia – HOMOs) e banda de condução (BC, formada a partir dos orbitais antiligantes, ou níveis eletrônicos desocupados de menor energia – LUMOs), conforme mostra a Figura 2.3.1. Esses níveis são separados por um intervalo de energia proibida (E_g) chamado *band gap*. A largura dessa faixa proibida determina as propriedades elétricas intrínsecas do material, ou seja, quanto mais espaçada mais isolante é o material, e à medida que o espaçamento diminui o material passa a ter condutividade cada vez maior [4, 30]. Em termos de energia, quando o *gap* é maior que 5 eV o material é considerado um isolante, entre 1 eV e 5 eVs é semicondutor e quando há a sobreposição das bandas BV e BC, ou seja, *gap* zero, temos um condutor [1].

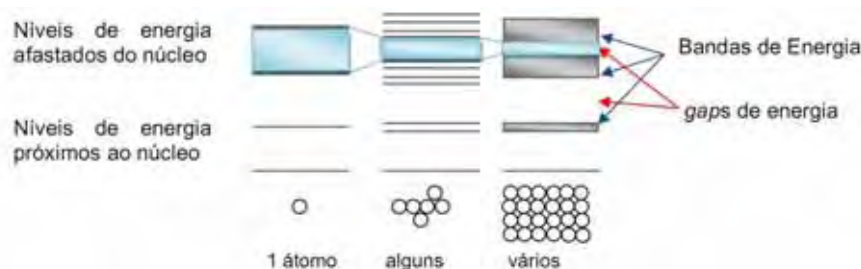


Figura 2.3.1: Formação de bandas de energia em sólidos a partir da combinação de OAs – uma analogia com as interações intramoleculares das cadeias poliméricas [5].

2.4 Pólarons e Bipólarons

No caso dos PCIs, o modelo de bandas não é suficiente para explicar o fato de o polipirrol apresentar boa condutividade. Outro modelo baseia-se na existência de defeitos estruturais, como distorções ocasionadas durante a polimerização, com formação de radicais no estado não dopado. Na maioria dos polímeros condutores, como o polipirrol, o processo de dopagem ocorre simultaneamente com a oxidação da cadeia ^[4, 7].

Elétrons são retirados da cadeia durante a oxidação e há a inserção de contraíons (dopantes) para balancear a carga da cadeia polimérica. Os aceptores e doadores de elétrons mais conhecidos são: AsF₅, I₂, Br₂, BF₃, HF, Li, Na e K. A dopagem pode ocorrer por métodos químicos ou pela exposição dos PCIs a vapores desses agentes de transferência de carga elétrica ^[4].

A remoção de um elétron da estrutura polimérica por oxidação ocasiona a formação de um pólaron, definido como um íon radical com carga unitária $\pm e$ e $spin = 1/2$, associado a distorção do retículo e a presença de estados localizados no *band gap* (Figura 2.4.1 (a)). Este pode ser interpretado como a redistribuição dos elétrons π , que polariza a cadeia polimérica localmente, produzindo uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos, algo em torno de quatro meros. Ao remover um segundo elétron da cadeia polimérica pode originar um novo estado pólaron ou ainda um estado bipólaron, Figura 2.4.1 (b), caso o elétron for removido de um estado pólaron já existente. O bipólaron é definido como um par de cargas iguais $\pm 2e$, dicátions de $spin = 0$, associadas a uma forte distorção da rede ^[4].

A sobreposição de estados bipólarons leva a formação de bandas bipolarônicas no interior do *gap*, Figura 2.4.1 (c). Com isso, há um aumento da largura do *band gap* no estado dopado em relação ao estado fundamental. No caso de uma alta concentração de dopante, essa estrutura da banda justifica o fato de que, ao aplicar um campo elétrico, os bipólarons (que possui duas cargas) podem tornar-se móveis, devido à atração coulômbica em resposta ao campo elétrico aplicado. Os bipólarons podem ser entendidos como portadores de cargas *spinless* ($spin = 0$), por não apresentarem um momento de dipolo resultante em regime de alta condutividade (Figura 2.4.1 (b)). Assim, se as bandas estão totalmente preenchidas ou vazias, o transporte de corrente acontecerá pela mobilidade dos bipolarons e não simplesmente dos elétrons que estamos acostumados a atribuir ^[31].

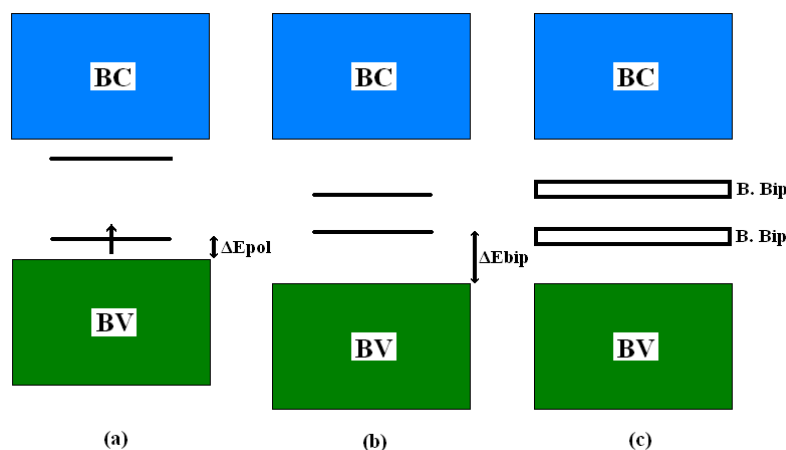


Figura 2.4.1: Estrutura de bandas da cadeia de um polímero condutor elétrico: (a) estado pólaron, (b) estado bipólaron e (c) banda bipolarônica ^[4, 31].

Com o aumento da dopagem em PCIs observa-se a ausência de paramagnetismo (que é a tendência dos dipolos magnéticos atômicos se alinharem sob ação de um campo magnético externo), devido a predominância de bipólarons duplamente carregados (spinless) como portadores de cargas gerando corrente ^[23, 32].

Dessa forma, quando se trata de PICs os portadores de carga não são apenas elétrons ou buracos localizados no interior de bandas, e sim defeitos carregados, os pólaron e bipólarons, localizados no *gap* devido às distorções da cadeia polimérica.

Essa deformação local da cadeia associada a um pólaron ou bipólaron consiste do alongamento das ligações duplas e encurtamento das ligações simples. O alongamento da dupla ligação faz com que a ligação π , que é mais fracamente ligada, fique suscetível a uma perturbação externa e encontre outra forma de ressonância para a cadeia polimérica, de tal maneira que a outra ligação σ (simples), mais curta, acomodará a ligação π como π^* , esse processo é conhecido como o aparecimento das transições $\pi - \pi^*$, ou seja, a excitação de orbitais ligantes π para orbitais antiligantes π^* . Quando aumenta a dopagem há um aumento da intensidade das transições $\pi - \pi^*$, detectado em espectros ópticos associados a essas energias de transição, algo em torno de 2,7eV ^[23].

Existem muitas controvérsias a respeito da predominância de pólaron e bipólarons como portadores de cargas em PCIs. Porém, muitos experimentos elétricos, magnéticos e ópticos já foram realizados, a fim de evidenciar as previsões teóricas para esses portadores de cargas em polímeros condutores no estado fundamental não degenerado. Com isso, fica claro que a diferença entre pólaron e bipólaron é a ocupação de níveis localizados no *band gap* em função dos diferentes níveis de dopagem, de tal maneira que, para altos níveis de dopagem os bipólarons são dominantes. De acordo com o modelo de Brasovskii-Kirova (BK) os

Ricardo Hidalgo Santim *Dissertação de Mestrado*

bipólarons são energeticamente mais estáveis do que dois pólarons separadamente, uma vez que o ganho de energia devido a interação de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal ^[4, 33].

2.5 Estrutura do Polipirrol e Dopagem

O PPy é um tipo de polímero cíclico que possui duas possíveis formas de ressonância: aromática e quinônica que não são energeticamente equivalentes, conhecidas como não-degenerados. Assim, a condução do polipirrol no estado não-degenerado, se dá via pólarons e bipólarons ^[33]. A Figura 2.5.1 apresenta a estrutura aromática do polipirrol.

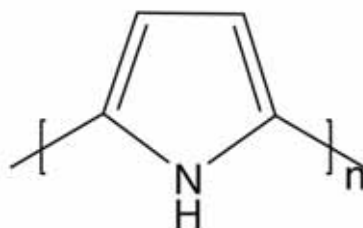


Figura 2.5.1: Estrutura aromática do polipirrol ^[34].

Assim, para que o PPy torne-se condutor é necessário que ele passe por processos reversíveis de remoção de elétrons (oxidação) ou inserção de elétrons (redução) do sistema π conjugado. Esse processo é conhecido como dopagem que equivale a retirada de elétrons da banda de valência, na oxidação, ou a inserção de elétrons na banda de condução no processo de redução ^[26].

Vamos supor uma dopagem por oxidação da cadeia aromática neutra do polipirrol, Figura 2.5.2 (a). A remoção inicial de um elétron da cadeia leva à formação de um estado eletrônico denominado pólaron, associado a distorção da cadeia e redistribuição dos elétrons π , produzindo uma modificação na distribuição espacial dos elétrons ao longo de quatro meros, Figura 2.5.2 (b) ^[7].

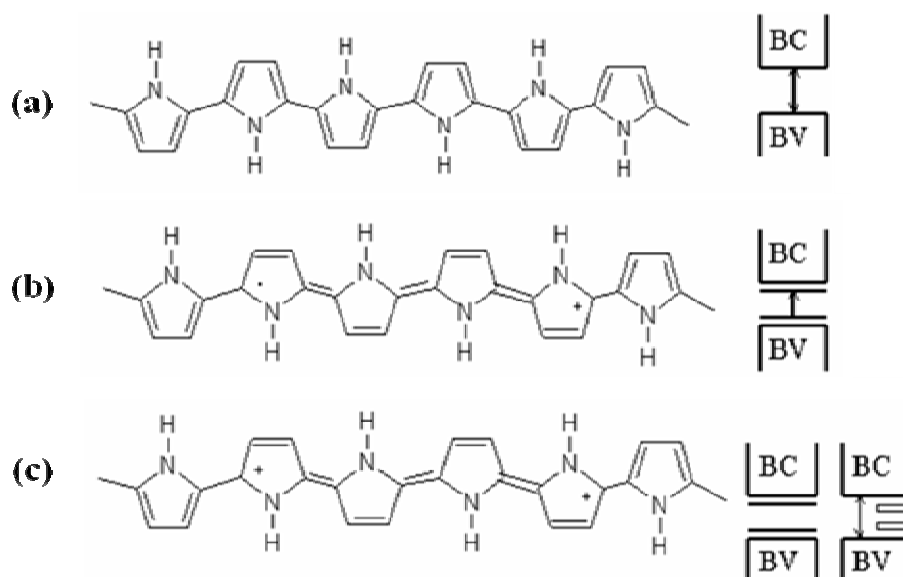


Figura 2.5.2: Estruturas para o polipirrol: (a) polímero neutro, forma aromática; (b) polarons e (c) bipolarons, formas quinóides ^[7].

À medida que mais elétrons são retirados da cadeia principal do PPy, próximo a região do estado pólaron, mais provável será criar um estado bipólaron (Figura 2.5.2 (c)) do que um novo pólaron, pois a estrutura quinônica possui energia de ionização menor e mais afinidade eletrônica do que a aromática.

Assim, utilizando o conceito de defeitos carregados como portadores de carga do polipirrol na forma quinônica, quando se aplica uma diferença de potencial elétrico em uma amostra obtém-se como resposta uma corrente gerada com movimento dos pólaron e/ou bipólaron ao longo das cadeias pelo rearranjo das ligações duplas e simples. O movimento de cargas elétricas entre as cadeias de PPy por *hoppings* (saltos) intermoleculares também contribuem para a corrente elétrica ^[10, 35, 36].

2.6 Fatores que influenciam a Condução em PPy

Quando maior o nível de dopagem do material maior será a condutividade elétrica resultante. No caso do PPy já obteve-se condutividade de até 10^3 S/cm em amostras dopadas [30]. A Tabela 2.6.1 apresenta uma comparação da condutividade elétrica de polímeros condutores dopados e alguns metais [18].

Tabela 2.6.1: Condutividade elétrica de metais e polímeros dopados.

<i>Material</i>	<i>Condutividade (S/cm)</i>
Cobre	$5,8 \times 10^5$
Ouro	$4,1 \times 10^5$
Poliacetileno	10^3-10^5
Poli(nitreto de enxofre)	10^3-10^4
Poli(<i>p</i> -fenileno)	10^3
Poli(<i>p</i> -fenilenovinileno)	10^3
Polianilina	10^2-10^3
Polipirrol	10^2-10^3
Politiofeno	10^2

A condutividade elétrica desses polímeros condutores é uma propriedade que depende de três fatores principais: as condições de síntese como a temperatura de polimerização, o iniciador, o dopante e o estabilizador da cadeia polimérica. A temperatura influencia diretamente no tamanho das partículas por causa agitação termodinâmica da solução, a quantidade de iniciador provoca variações estruturais quanto ao tamanho de cadeia, o dopante que também funciona como surfactante fornece contraíons aos defeitos carregados do polímero, além de controlar a morfologia da amostra pela emulsificação, e os estabilizadores que, uns são utilizados como co-surfactante melhorando a condutividade elétrica, outros utilizados como matriz, de tal maneira que a contribuição é significativa nas propriedades mecânicas, porém compromete a condutividade elétrica [37].

2.6.1 Síntese química convencional

É muito comum observar na literatura a síntese do PPy utilizando o cloreto férrico (FeCl_3) como iniciador (agente oxidante). Existem muitos trabalhos que estudam as influências da concentração de FeCl_3 na condutividade elétrica e até mesmo na morfologia do polipirrol. De maneira geral, a condutividade obtida através de processos químicos em

solução ácida, utilizando FeCl_3 como iniciador, está entre 10^{-3} a 10^{-2} S/cm e as partículas apresentam uma morfologia na forma de pequenos bastões^[38].

Existem trabalhos que utilizaram o persulfato de amônio (APS) como agente iniciador para sintetizar PPy em solução ácida com 0,2 M de HCl e foram obtidas condutividades da ordem de 10^{-2} a 10^{-1} S/cm com razão molar de oxidante/monômero em torno de 1,25^[39]. Na polimerização química convencional o agente oxidante, além de ser o iniciador da polimerização, atua também como dopante, melhorando a condutividade até determinada concentração. Dessa forma, a razão molar influencia diretamente na formação das cadeias. Por exemplo, quando há excesso de iniciador na polimerização, ocorre muito frequentemente a formação e interrupção de muitos segmentos de cadeia. Quando a quantidade de iniciador é relativamente baixa as moléculas formadas na polimerização são de grande extensão, pois não há interrupções para a formação de outras cadeias. Assim, para altas concentrações de iniciador é muito provável a formação de cadeias com tamanho médio menor do que para baixas concentrações. Essas variáveis experimentais influenciam diretamente nas alterações da condutividade elétrica^[39].

A maioria dos artigos trabalha com a temperatura ambiente devido à facilidade do processamento dessa rota de síntese comparada com outras temperaturas. Porém, quando se deseja um controle morfológico mais rigoroso é interessante trabalhar a baixas temperaturas.

2.6.2 Síntese química em microemulsão

O processo de polimerização em microemulsão pode ser ajustado para sintetizar nanocápsulas, nanopartículas, nanocompósitos e estruturas mesoporosas de polímeros condutores devido o controle da auto-montagem gerada pelas micelas^[17].

Nesse processo de microemulsão existem três principais fatores que influenciam a condutividade elétrica do PPy: dopante, condições de polimerização e estabilizador (ou matriz)^[30].

A concentração de dopante é um fator determinante para a preparação de amostras de polímeros de alta condutividade elétrica^[40]. Na polimerização em emulsão o surfactante tem duas funções: de emulsificante para controlar o tamanho das partículas com as dimensões e formas das micelas e ao mesmo tempo de dopante, fornecendo contraíons para balancear a cadeia do PCI.

Os surfactantes ou tensoativos são compostos orgânicos, constituídos por moléculas anfifílicas contendo partes polares (cabeça) e apolares (cauda), como ilustra a Figura 2.6.1, Ricardo Hidalgo Santim

com propriedades de atividade superficial e interfacial de substâncias que emulsificam matérias orgânicas devido a propriedade de suas moléculas possuírem uma parte hidrófila, que atrai moléculas de água, e uma parte hidrófoba, que não tem afinidade com as moléculas de água ^[41].

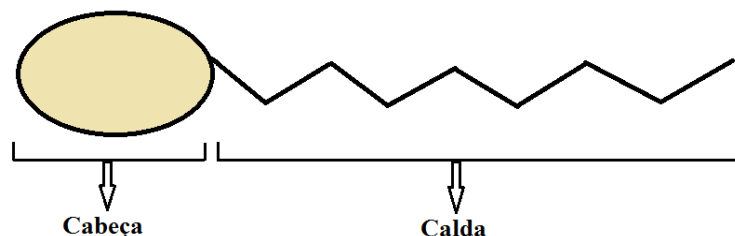


Figura 2.6.1: Representação de uma molécula de surfactante.

Uma propriedade fundamental dos surfactantes é a tendência de formar agregados chamados micelas ^[34]. A concentração mínima de moléculas de surfactante, na qual inicia-se a formação de micelas, chama-se concentração micelar crítica (CMC) ^[42, 43]. Esse comportamento tem uma função fundamental na polimerização, pois as micelas envolvem os monômeros e quando adicionado o oxidante há interação desses com as micelas. Então a polimerização é iniciada dentro da micela. Assim, as partículas do polímero tomam a forma da geometria das micelas. A Figura 2.6.2 representa esse processo com micelas esféricas ^[34, 44, 45].

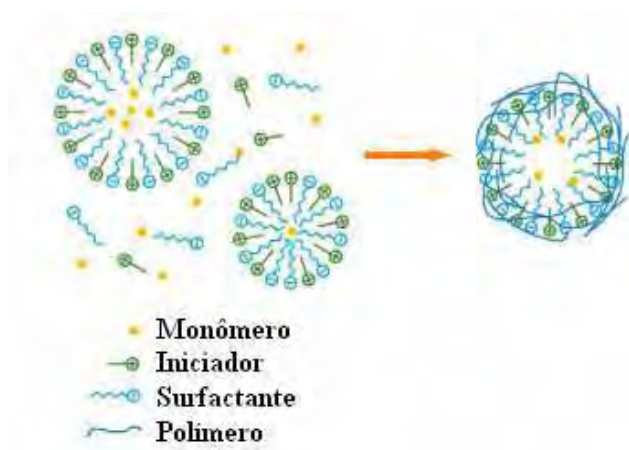


Figura 2.6.2: Polimerização pelo processo químico em microemulsão com micelas esféricas ^[34].

O processo de síntese em microemulsão proporciona uma polimerização bastante efetiva e com produção de partículas com tamanho controlado com diâmetros entre 5 e 100 nm ^[46]. O surfactante em solução pode gerar algumas formas distintas de micelas como: esféricas, cilíndricas ou fitas. Essas geometrias dependem de dois fatores básicos como o tamanho e a forma do surfactante. Outra influencia direta na morfologia dos polímeros é dada pela razão molar surfactante/monômero. Assim, além do oxidante, o surfactante tem um papel fundamental na condutividade elétrica do PPy ^[34].

A Figura 2.6.3 destaca a influência da quantidade de surfactante em dois principais fatores da síntese de PCIs: a CMC para a formação de micelas e a condutividade que é favorecida pelo aumento da quantidade de íons na solução. Outro ponto importante a ser destacado é que a formação de micelas influencia diretamente na taxa condutividade/surfactante que é reduzida a partir da CMC, pois parte dos íons são absorvidos pelas micelas.

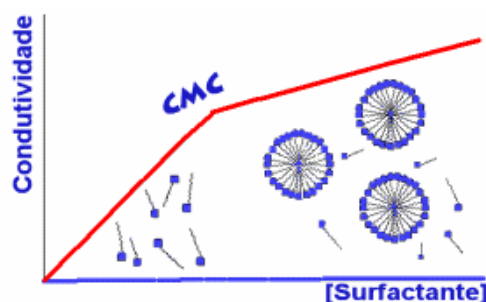


Figura 2.6.3: A condutividade elétrica de uma solução de surfactante ^[47].

O surfactante utilizado neste trabalho foi o dodecil sulfato de sódio (SDS, $C_{12}H_{25}NaSO_4$), cuja estrutura química é apresentada na Figura 2.6.4, um surfactante aniônico, que fornece a solução aquosa íons Na^+ para balancear os defeitos carregados na cadeia do PPy.

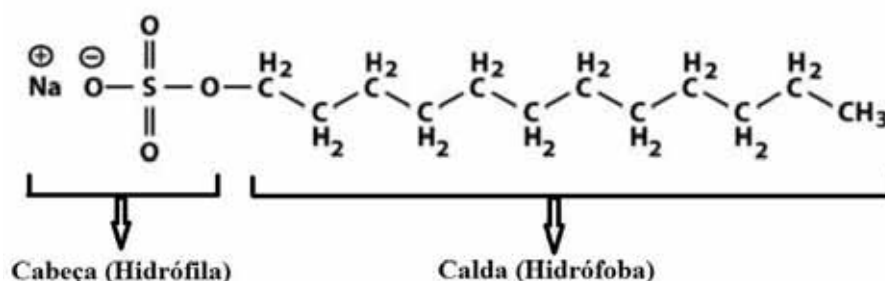


Figura 2.6.4: Estrutura química do dodecil sulfato de sódio (SDS) ^[48].

A cabeça hidrofílica desse surfactante é composto por $NaSO_4$ e a calda hidrófoba é composta por uma cadeia hidrocarbônica $C_{12}H_{25}$. Essa estrutura favorece a formação de micelas esféricas em solução aquosa com a concentração de surfactante (SDS) acima da CMC, que é de $0,08M$ ^[37, 48]. O formato esférico das micelas influencia diretamente na morfologia das partículas. Com isso, as partículas se acomodam mais proximamente uma das outras, o que favorece a condução elétrica.

A mobilidade dos portadores de carga de um polímero dopado é um fator limitante no processo de condução elétrica. Assim, qualquer mudança estrutural na cadeia polimérica afetará as propriedades condutoras. O tamanho do contraíon, por exemplo, define a distância

intermolecular. Se tal distância for grande dificultará o salto eletrônico (*hopping*) entre as cadeias, prejudicando a condução elétrica ^[24].

A temperatura é outro fator importante quando se trata de polimerização em emulsão, pois o tamanho da micela é influenciado pela temperatura da síntese, sendo que, quanto maior a temperatura, maior a agitação das micelas e, assim, maior será o tamanho destas. Consequentemente haverá um aumento do tamanho médio das partículas do polímero ^[37].

Existem vários estabilizadores que são utilizados como matriz ou como co-surfactante. As matrizes geralmente contribuem para um melhoramento das propriedades mecânicas do compósito ou blenda resultante. Os co-surfactantes geralmente possuem grupos hidroxilas que interage com a cadeia principal do polímero condutor, aumentando o nível de dopagem e consequentemente a condutividade elétrica ^[37].

3. OBJETIVOS

Sintetizar partículas de PPy por dois processos químicos: convencional e microemulsão. Estudar as influências da quantidade de iniciador (persulfato de amônio – APS) na síntese química convencional do PPy. Analisar os diferentes níveis de dopagem com dodecil sulfato de sódio (SDS) e as influências da temperatura no PPy obtido pelo processo químico de microemulsão. Fazer um estudo estrutural, morfológico, térmico, óptico e elétrico das amostras de PPy obtidas pelos dois processos de síntese química.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais Utilizados

Os reagentes utilizados para realizar as sínteses de PPy foram: o monômero Pirrol 99,98% (Py, Sigma-Aldrich), insolúvel em água, com estrutura química C_4H_5N , temperatura de fusão $-23\text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de ebulição $131\text{ }^\circ\text{C}$; o iniciador persulfato de amônio (APS) 98,0% da Merck, com estrutura química $(NH_4)_2S_2O_8$, solúvel em água e temperatura de fusão em torno de $120\text{ }^\circ\text{C}$; o dopante e surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) 98,5% da Sigma-Aldrich, solúvel em água, com estrutura química $C_{12}H_{25}NaSO_4$, temperatura de fusão em torno de $205\text{ }^\circ\text{C}$ e decomposição térmica a partir de $380\text{ }^\circ\text{C}$, álcool metílico 99,8% e acetona 99,5% ambos da Dinâmica.

4.2 Síntese de Polipirrol (Convencional e microemulsão)

4.2.1 Polimerização química convencional

Inicialmente preparou-se uma solução aquosa com monômeros de Py (solução 01) e outra solução aquosa com iniciador (oxidante) APS (solução 02). Ambas ficaram sob agitação, por 15 min à temperatura ambiente, aproximadamente $28\text{ }^\circ\text{C}$, para obter uma boa dispersão. Em seguida a solução 02 foi adicionada lentamente com um contagotas na solução 01 para iniciar a polimerização, que foi evidenciada pela mudança sutil de coloração, do verde para um verde muito escuro e por fim a solução ficou negra. A solução resultante ficou sob agitação por volta de 1 hora. Após esse tempo, a polimerização foi interrompida e o PPy foi precipitado com a adição de metanol obtendo-se um pó preto disperso na solução. Essa solução foi filtrada e o filtrado foi lavado várias vezes com metanol, água destilada e acetona, e então levado para secar na estufa a $75\text{ }^\circ\text{C}$ durante 9 h. As etapas do processo estão destacadas na Figura 4.2.1:

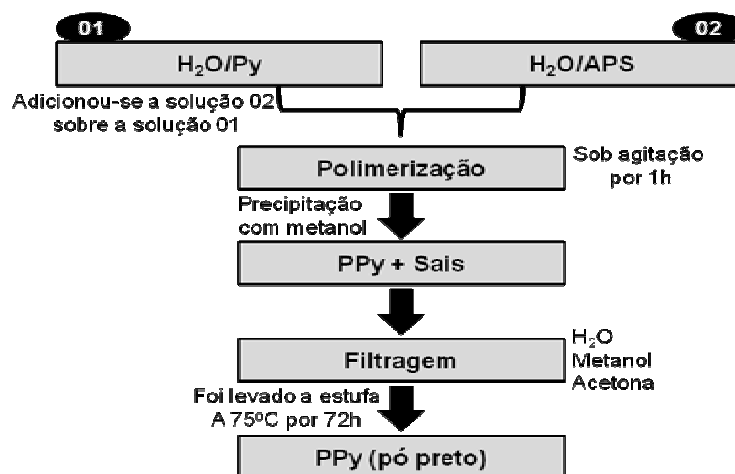


Figura 4.2.1: Etapas da síntese química convencional do PPy.

Com essa síntese a pretensão foi fazer um estudo da quantidade de iniciador, persulfato de amônio (APS), na polimerização e analisar as possíveis influências na morfologia e condutividade elétrica.

4.2.2 Polimerização química em microemulsão

A polimerização pelo processo de microemulsão consistiu também do mesmo procedimento básico da polimerização química convencional, exceto pela adição do dopante SDS e pela centrifugação ao invés de filtragem [9, 10, 37]. Nesse caso, a filtragem não foi conveniente, porque a maioria das partículas obtidas de PPy eram de dimensões inferiores aos diâmetros médios dos poros do filtro, que eram de 14,0 μm . As etapas da polimerização em microemulsão estão ilustradas na Figura 4.2.2.

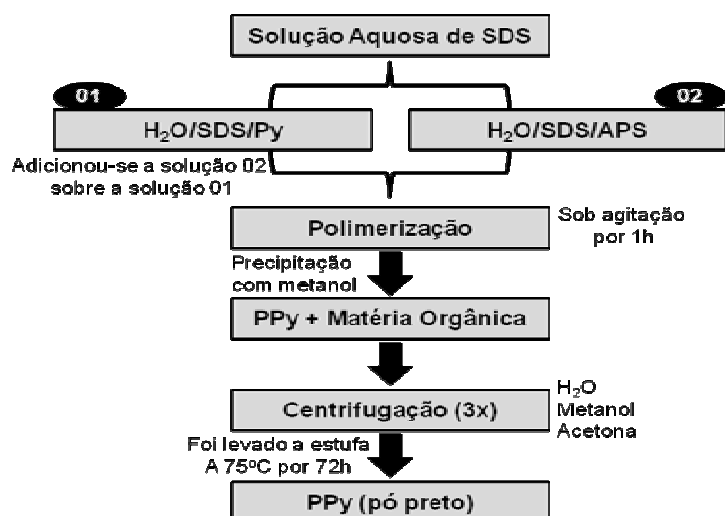


Figura 4.2.2: Etapas da síntese química do PPy em microemulsão.

Inicialmente preparou-se uma solução aquosa com SDS, a partir da CMC, que ficou sob agitação por 30 min. Essa solução foi dividida em duas partes, soluções (01 e 02). Na solução 01 adicionaram-se monômeros de Py, para serem envolvidos pelas micelas. A outra parte, solução 02, foi adicionada iniciador APS que interagiu fisicamente com as micelas, como discutido na sessão 2.6.2. Ambas as soluções ficaram sob agitação mecânica por 15 min. para homogeneização a 350rpm.

Em seguida, a solução 02 foi adicionada lentamente com um contagotas na solução 01 para iniciar a polimerização, que supostamente ocorre dentro da micela a fim de controlar o tamanho das partículas do polímero e garantir a morfologia esférica das partículas de PPy. Durante a adição da solução 02 houve mudança de coloração do verde para uma cor âmbar e depois para um azul escuro durante a síntese. A solução resultante ficou sob agitação mecânica durante 1 h a 500 rpm. Após esse período o processo de polimerização foi interrompido e o PPy precipitado com a adição de 20 ml de Metanol, obtendo-se um pó preto em solução. Em seguida, ainda sob agitação, foram adicionados 20 ml de acetona para a desestabilização da emulsão. Isso provocou a quebra da emulsão com a dispersão do surfactante, que estava em forma de micela, por meio de interações físicas com o metanol e a acetona. Essa solução ficou sob agitação por mais 30 min.

Depois disso, essa solução final foi centrifugada a 10000 rpm, a 25 °C durante 10 min. Na Figura 4.2.3 é apresentada uma foto da centrífuga utilizada. Com a centrifugação houve a separação de fase, ficando o pó preto de PPy no fundo do recipiente. Assim, foi possível separar o polímero da solução, mas para garantir que o precipitado final era somente polipirrol dopado com SDS, foi adicionado a esse pó de PPy 20 ml de metanol, 20 ml de acetona e 25 ml de H₂O destilada. Essa solução foi agitada por 20 min. e depois levada a centrífuga pela segunda vez, com as mesmas configurações da primeira. Ao fim da segunda centrifugação foi observada a separação de fase novamente, porém desta vez a parte líquida apresentou-se num tom amarelo. Com essa aparência achamos necessária uma terceira lavagem do pó com mais 20 ml de acetona e 40 ml de H₂O destilada, e novamente uma terceira centrifugação nas mesmas condições da primeira. E por fim, com a separação de fase a parte líquida estava mais límpida de tal maneira que garantisse a retirada dos resíduos da polimerização.



Figura 4.2.3: Centrífuga de origem Alemã Hermle Labortechnik Siemensstr. 25 78564 Wehingen utilizada para lavar as amostras de PPy obtidas pelo processo químico em microemulsão.

O PPy obtido foi levado a estufa para secar a 75 °C por 72 h para minimizar a umidade na amostra para as técnicas de caracterização.

4.3 Detalhamento do estudo

A pretensão desse trabalho foi fazer um estudo de três fatores básicos que influenciam a condutividade elétrica do PPy: quantidade de iniciador (APS), concentração do dopante/surfactante (SDS) e temperatura de síntese.

No estudo da quantidade de APS, na síntese de PPy pelo processo químico convencional, foi utilizada a razão molar 1:1 de Py/APS sugerida pela literatura ^[37] e as razões molares 2:1 e 1:2. Verificou-se a formação de PPy para todas as razões de Py/APS e qual das razões proporcionou melhor condutividade.

Aproveitou-se as informações do primeiro estudo para fazer uma avaliação da dopagem do PPy com SDS, utilizando da polimerização química em microemulsão para as seguintes razões molares de Py/APS/SDS: 2:1:1, 2:1:2, 2:1:3, 1:1:1, 1:1:2, 1:1:3, 1:2:1, 1:2:2, 1:2:3. Considerando a quantidade mínima de SDS como surfactante devido à concentração micelar crítica (CMC), que é de 0,08M, para cada razão molar avaliou-se a estrutura, a morfologia e o comportamento térmico, óptico e elétrico.

Outro fator importante avaliado foi a temperatura de polimerização química em microemulsão, pois esta influencia diretamente na morfologia do polímero. Para isso foi reproduzida as sínteses em microemulsão para as razões molares 2:1:2, 1:1:2 e 1:2:2 a temperatura de 0 °C.

Na Figura 4.3.1 é apresentado um organograma do estudo proposto para a dissertação com todas as razões molares sintetizadas, os processos químicos e as temperaturas de síntese.

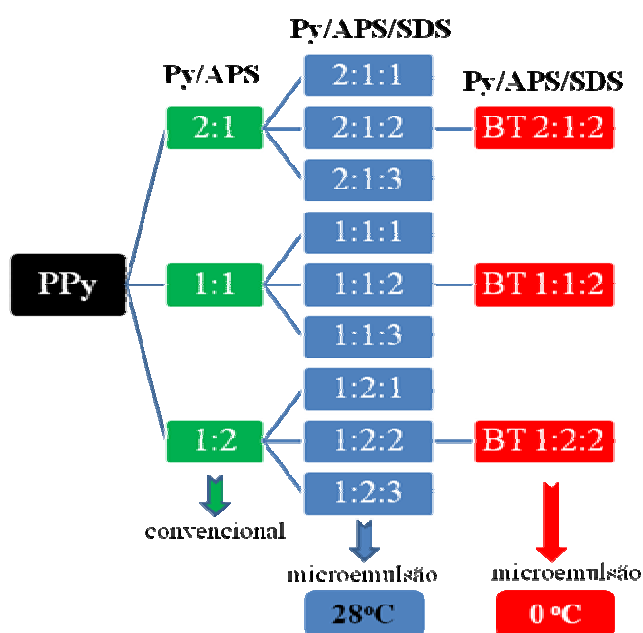


Figura 4.3.1: Etapas do estudo da síntese de PPy.

4.4 Técnicas Experimentais para análise

Para os estudos estruturais, morfológicos, térmicos, ópticos e elétricos foram utilizadas as seguintes técnicas: espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) e medidas de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas.

4.4.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Na técnica de FT-IR um feixe de radiação eletromagnética infravermelha é incidido na amostra. Sempre que a radiação tiver a mesma frequência de modos de vibração normal da molécula, a radiação será absorvida. Dessa forma, o espectro de absorção da amostra no infravermelho é obtido fazendo a razão da intensidade de radiação absorvida para cada frequência.

As bandas dos espectros de absorção de FT-IR podem ser apresentadas em transmitância ou absorbância. A transmitância é definida como a razão entre o feixe de radiação transmitido pela amostra e o feixe de radiação emitido pela fonte de infravermelho. A definição de absorbância é dada pelo logaritmo de base 10 do inverso da transmitância. Por questões de facilidade, os picos de absorção são indicados no espectro em número de onda (cm^{-1}), que é dado por $1/\lambda$.

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos com um espectrofotômetro NEXUS 670, Nicolet Instrument Corporation com faixa de análise de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} em 64 varreduras, Figura 4.4.1. As amostras foram preparadas em pastilhas prensadas com brometo de potássio (KBr), pois esta substância é transparente nesta região do infravermelho. Para se obter bons espectros das amostras de polímeros foi utilizada a proporção em massa de 200/1 (KBr/Polímero) ^[49].



Figura 4.4.1: Espectrofotômetro NEXUS 670, Nicolet Instrument Corporation.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG)

As análises morfológicas foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG – Zeiss, modelo Supra 35) que permite obter imagens com resolução maior do que um MEV convencional.

O microscópio eletrônico apresenta alta resolução, da ordem de 2 a 5 nm para o MEV, com altas energias, e 1 nm para o MEV-FEG, com baixa energia, que permite obter imagens com uma boa precisão e sem comprometer a estrutura do polímero, indispensável para as análises de nanoestruturas ^[50].

As imagens de MEV-FEG são ideais para análises de homogeneidade, dispersão, aglomerados e defeitos macroscópicos das amostras.

Para obter as imagens das amostras de PPy foi necessário primeiramente fazer um tratamento com a ponta ultrassônica para dispersar as partículas do pó em solução de álcool metílico, Figura 4.4.2.



Figura 4.4.2: Ponta ultrassônica para dispersão das amostras.

Em seguida com um contagotas essa amostra dispersa foi colocada sobre o substrato de silício que estava fixado sobre um cilindro metálico, Figura 4.4.3. Foram preparadas seis amostras pro vez, pois essa era a capacidade do porta amostra. Elas foram levadas para secar a vácuo em temperatura ambiente por aproximadamente 12h. Essas condições foram adotadas para se obter imagens das amostras de PPy em forma de pó.

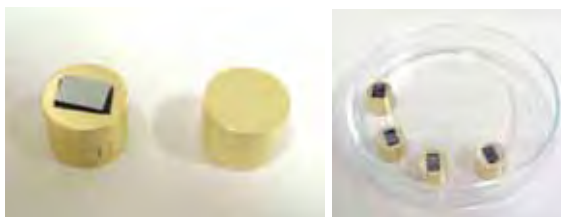


Figura 4.4.3: Preparação das amostras em forma de pó para as medidas de MEV-FEG.

Em seguida as amostras foram encaixadas no porta amostra que foi inserido no aparelho MEV-FEG, Figura 4.4.4. As amostras ficaram sob vácuo e logo em seguida as medidas foram realizadas.

Como as amostras de PPy são condutoras não foi necessário fazer deposição de carbono sobre a superfície, além de que correria o risco de mascarar as imagens.



Figura 4.4.4: Imagem do aparelho FEG-MEV.

4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC é utilizada para medir o fluxo de calor em função da temperatura ou do tempo, sob atmosfera inerte. Essas medidas fornecem informações quantitativas e qualitativas sob mudanças químicas e físicas, envolvendo processos endotérmicos, exotérmicos e mudança de capacidade calorífica. Com os termogramas de DSC é possível verificar processos físicos e químicos como: transição vítrea, pontos de fusão e ebulição, temperatura e cinética de cristalização, porcentagem de cristalinidade, transição de capacidade calorífica, pureza, desidratação, degradação oxidativa, reações redox, polimerização, entre outras informações. Com as amostras desse trabalho espera-se verificar alguns desses processos como: liberação de água e ou até mesmo monômeros que foram utilizados em excesso em algumas amostras e curvas de degradação relacionadas com as características morfológicas de cada amostra ^[51].

O equipamento utilizado para o estudo térmico foi o MDSC da TA Instruments, modelo MDS2920, Figura 4.4.5. As medidas foram realizadas a partir da temperatura próxima a ambiente (20 °C) até 450 °C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob fluxo de gás nitrogênio entre 50 e 60 mL min⁻¹. Nesse método foram realizadas duas rampas de aquecimento e uma de resfriamento. Em uma das amostras (2Py1APS) foi realizado

novamente o mesmo procedimento, exceto pelo intervalo de temperatura que foi de 20 °C a 250 °C, para confirmar algumas hipóteses.



Figura 4.4.5: Equipamento de medidas térmicas MDSC da TA Instruments, modelo MDS2920.

Foram selecionadas cinco amostras de PPy, em forma de pó, para as análises de DSC. Essas amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 75 °C durante 30min. para eliminar parte da água e possíveis resíduos voláteis como acetona e metanol. As amostras foram adicionadas em panelas (ou capsulas) de alumínio e em seguida foram colocadas as tampas sobre as panelas com amostra e assim seladas com uma prensa específica. A Tabela 4.4.1 apresenta a quantidade de massa que foi colocada em cada panela.

Tabela 4.4.1: Massa de cada amostra que foi colocada nas respectivas panelas.

Amostras	2Py1APS	1Py1APS	1Py2APS	122	BT122
Massa (mg)	12,0	12,0	12,0	30,0	30,0

4.4.4 Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

A espectrometria no ultravioleta visível é geralmente limitada a sistemas conjugados, pois depende da estrutura eletrônica da molécula. Quando exposta a essa radiação a molécula absorve energia quantizadamente, o que leva a passagem de elétrons do estado fundamental para o estado excitado.

As transições dos elétrons de valência da molécula produzem modificações da energia eletrônica da molécula. Essas modificações estão associadas a excitação eletrônica de um orbital molecular totalmente ocupado (orbital ligante ou orbital π ligante) a um orbital de energia superior (na maioria das vezes o primeiro orbital antiligante π^* ou σ^*)^[52].

A energia absorvida pela molécula é quantizada, porém o espectro obtido não é uma linha discreta para cada transição, pois a absorção eletrônica sobrepõe os subníveis rotacionais e vibracionais que são de menor energia. Dessa forma, são obtidas bandas de absorção ao longo do espectro e a largura destas depende no nível de complexidade da molécula. Nas

moléculas com maiores números de átomos, a grande quantidade de subníveis vibracionais e a proximidade destes subníveis provocam a superposição das bandas discretas, resultando em bandas largas de absorção. Associado a isso o alargamento das bandas também pode ser atribuído aos altos níveis de dopagem da amostra ^[52].

Os espectros de ultravioleta na região do visível e infravermelho próximo foram obtidos com um espectrofotômetro da marca Varian modelo CARY na faixa de 300 e 1100 nm, Figura 4.4.6.



Figura 4.4.6: Espectrofotômetro da marca Varian modelo CARY.

As amostras de PPy foram analisadas em solução ao fim da polimerização, logo após a precipitação. Para que não houvesse absorção total de radiação pelas partículas de PPy, as amostras foram diluídas em água destilada até se obter uma transparência razoável. Foi utilizada uma razão volumétrica de 1:9 de amostra/água.

4.4.5 Medidas de condutividade elétrica – Método quatro pontas

Para fazer as medidas de condutividade elétrica pelo método de quatro pontas foi necessário um sistema de quatro pontas constituído de um material condutor e disposto em linha sobre a amostra, como apresentado na Figura 4.4.7:

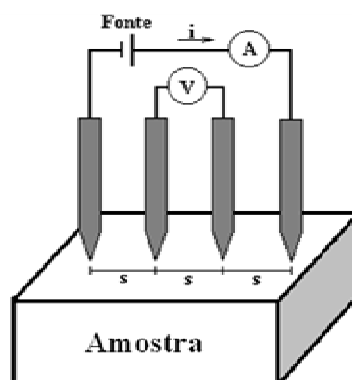


Figura 4.4.7: Esquema ilustrativo do sistema usado em medidas de condutividade elétrica pelo método quatro pontas ^[53].

Esse sistema estava acoplado a uma fonte de tensão e corrente programável da Keithley modelo 236. Este, por sua vez, estava conectado a um computador para a aquisição dos dados, Figura 4.4.8.



Figura 4.4.8: Fonte de tensão e corrente programável da Keithley modelo 236 acoplado a um computador para aquisição de dados.

O que esse sistema faz é aplicar correntes nas pontas externas num determinado intervalo, como por exemplo, de 10 a 500 nA. Em resposta a corrente aplicada é observado uma diferença de potencial entre as duas pontas internas. Assim, com a equação I ^[53] foi possível determinar a condutividade do material.

$$\sigma = (0,22/d).(i/V) \quad (I)$$

onde i é a corrente aplicada, V a tensão medida e d a espessura da amostra. A constante 0,22 está relacionada ao dimensionamento da amostra, que leva em conta alguns fatores de correção associados a espessura, efeitos de fronteira e efeitos de localização da pontas ^[53].

As amostras de PPy em forma de pó (após secagem) foram compactadas, Figura 4.4.9, em um pastilhador com uma prensa hidráulica MA 098 da MARCONI aplicando 6 toneladas durante 5 min., Figura 4.4.10. Após esse tempo a amostra obtida em forma de pastilha foi cuidadosamente levadas ao equipamento para realização das medidas de condutividade elétrica.



Figura 4.4.9: Pastilha de PPy feita na prensa para medidas de condutividade elétrica.



Figura 4.4.10: Prensa hidráulica MA 098 da MARCONI utilizada para fazer as pastilhas de PPy para medidas de condutividade elétrica.
Dissertação de Mestrado

A condutividade elétrica (σ) é expressa em unidades de Siemens (S) por centímetro (cm) ou por metro (m). Os materiais são considerados isolantes quando $\sigma < 10^{-8}$ S/cm, semicondutores quando σ estiver entre 10^{-7} e 10^2 S/cm e condutor para $\sigma > 10^2$ S/cm^[18].

A condutividade elétrica do polipirrol depende de vários fatores já discutidos, de tal maneira que é possível chegar a valores da ordem de até 10^3 S/cm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa sessão estão apresentados os dados experimentais obtidos a partir das técnicas experimentais da sessão “4. Material e Métodos”. As análises foram realizadas a fim de identificar o método de síntese mais adequado aos nossos propósitos e relacionar conceitos teóricos com os resultados experimentais.

5.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

5.1.1 Síntese química convencional

As Figuras 5.1.1 a 5.1.5 apresentam espectros característicos de PPy independentemente do método de síntese, embora ocorra alguns deslocamentos entre as bandas devido as variáveis de síntese como a quantidade de iniciador e a utilização ou não de dopante que podem influenciar nos tamanhos das cadeias e morfologia das amostras de PPy. Ao analisar os espectros de FT-IR foi possível identificar a vibração por alongamento da ligação C=C em torno de 1550 cm^{-1} e da C-C próximo de 1475 cm^{-1} . Ao redor de 1313 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} devido a deformação no plano das ligações dos grupos =C-H e N-H, respectivamente. Por volta de 1190 cm^{-1} atribuída a vibração por “respiração” do anel pirrol (C-N) e em 895 cm^{-1} a banda =C-H que vibra fora do plano que indica a polimerização do pirrol [37, 46, 54].

A intensidade relativa das bandas das ligações C=C em 1550 cm^{-1} pode ser associada a medidas efetivas da conjugação da cadeia polimérica [46], para isso é necessário fazer medias quantitativas de FT-IR, porém os espectros desse trabalho foram obtidos de maneira qualitativa.

O número de onda das principais bandas da Figura 5.1.1, indicadas na Tabela 5.1.1, confirmam a formação do PPy para o processo de síntese química convencional, principalmente a banda em torno de 920 cm^{-1} . Essa banda teve deslocamento para números de ondas maiores em função do processo de síntese. Alguns deslocamentos relativos de bandas foram observados e que provavelmente podem estar relacionados com a única variável desse processo de síntese: a quantidade de iniciador [39].

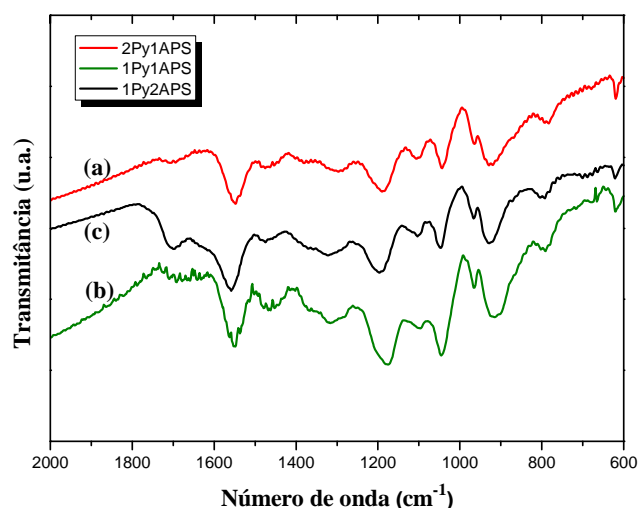


Figura 5.1.1: Espectros de FT-IR das amostras de PPy: (a) 2Py1APS, (b) 1Py1APS e (c) 1Py2APS.

Tabela 5.1.1: Comparação entre os picos característicos de absorção no Infravermelho das partículas de PPy obtidas pelo processo químico convencional.

Amostras	Número de onda (cm^{-1})					
	$\bar{\nu}$ (C=C)	$\bar{\nu}$ (C-C)	$\bar{\nu}$ (=C-H)	$\bar{\nu}$ (C-N)	$\bar{\nu}$ (N-H)	$\bar{\nu}$ (=C-H)
2Py1APS	1549	1475	1300	1189	1043	929
1Py1APS	1552	1468	1315	1180	1045	916
1Py2APS	1558	1473	1321	1197	1047	929

5.1.2 Síntese química em microemulsão

Com os espectros de FT-IR das amostras de PPy obtido pelo processo químico em microemulsão a temperatura ambiente foi possível registrar os números de ondas das bandas características de PPy, confirmando a formação do polímero com a banda em torno de 889 cm^{-1} . De maneira geral, esses espectros apresentaram deslocamentos das bandas para número de ondas menores, Tabelas 5.1.2 a 5.1.4, em relação aos espectros de FT-IR das amostras obtidas pela síntese química convencional. Esses dados podem ser justificados pela presença dos contraíons fornecidos pelo surfactante na polimerização. Os contraíons ocupam espaços entre as cadeias e acabam limitando a amplitude de vibração das principais bandas do PPy.

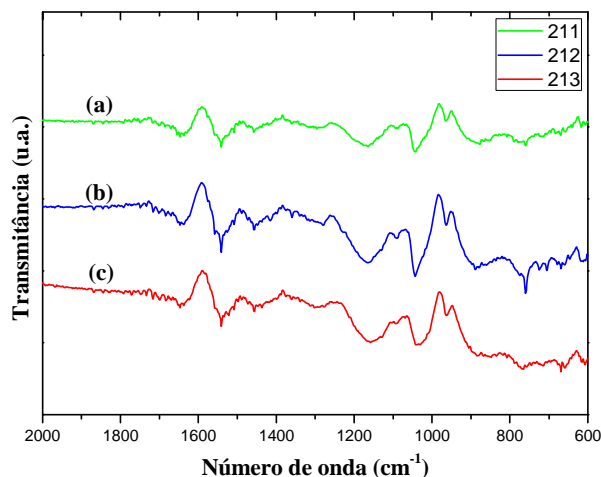


Figura 5.1.2: Espectros de FT-IR das amostras de PPy: (a) 211, (b) 212 e (c) 213.

Tabela 5.1.2: Comparação dos picos característicos de absorção no Infravermelho das partículas de PPy obtidas pelo processo químico em microemulsão.

Amostras	Número de onda (cm ⁻¹)					
	$\bar{\nu}$ (C=C)	$\bar{\nu}$ (C-C)	$\bar{\nu}$ (=C-H)	$\bar{\nu}$ (C-N)	$\bar{\nu}$ (N-H)	$\bar{\nu}$ (=C-H)
211	1541	1458	1284	1169	1043	877
212	1541	1458	1281	1167	1043	887
213	1541	1456	1302	1159	1037	883

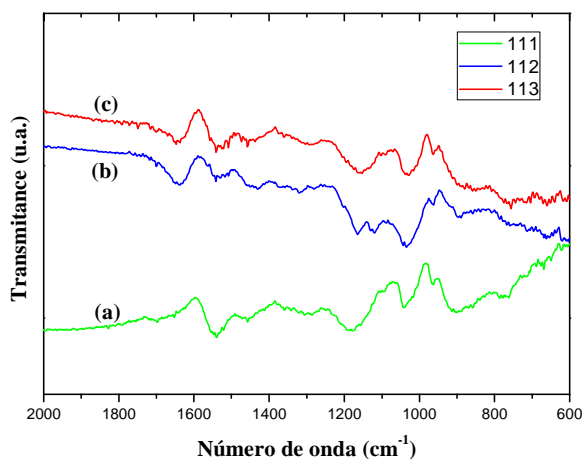


Figura 5.1.3: Espectros de FT-IR das amostras de PPy: (a) 111, (b) 112 e (c) 113.

Tabela 5.1.3: Comparação dos picos característicos de absorção no Infravermelho das partículas de PPy obtidas pelo processo químico em microemulsão.

Amostras	Número de onda (cm ⁻¹)					
	$\bar{\nu}$ (C=C)	$\bar{\nu}$ (C-C)	$\bar{\nu}$ (=C-H)	$\bar{\nu}$ (C-N)	$\bar{\nu}$ (N-H)	$\bar{\nu}$ (=C-H)
111	1539	1458	1306	1167	1043	897
112	1541	1431	1319	1167	1034	896
113	1541	1457	1292	1153	1032	880

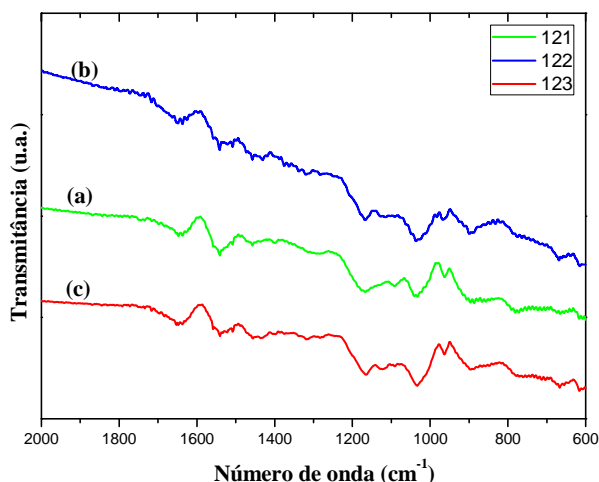


Figura 5.1.4: Espectros de FT-IR das amostras de PPy: (a) 121, (b) 122 e (c) 123.

Tabela 5.1.4: Comparação dos picos característicos de absorção no Infravermelho das partículas de PPy obtidas pelo processo químico em microemulsão.

Amostras	Número de onda (cm ⁻¹)					
	$\bar{\nu}$ (C=C)	$\bar{\nu}$ (C-C)	$\bar{\nu}$ (=C-H)	$\bar{\nu}$ (C-N)	$\bar{\nu}$ (N-H)	$\bar{\nu}$ (=C-H)
121	1541	1458	1292	1167	1034	897
122	1541	1458	1319	1167	1036	895
123	1541	1458	1317	1165	1034	897

Nos espectros de FT-IR para as amostras de PPy sintetizadas pelo processo químico em microemulsão a 0 °C da Figura 5.1.5 são observadas as bandas características do PPy. Os números de onda dos picos das bandas estão registrados na Tabela 5.1.5. No caso dessas amostras, também é importante destacar a presença da banda 885 cm⁻¹ que confirma a polimerização dos monômeros.

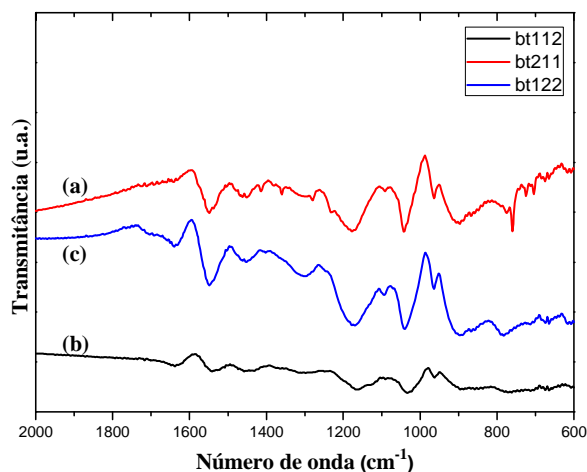


Figura 5.1.5: Espectros de FT-IR das amostras de PPy: (a) BT211, (b) BT112 e (c) BT122. Todas sintetizadas a temperatura de 0 °C.

Tabela 5.1.5: Comparação dos picos característicos de absorção no Infravermelho das partículas de PPy obtidas pelo processo químico em microemulsão a temperatura de 0 °C.

Amostras	Número de onda (cm ⁻¹)					
	$\bar{\nu}$ (C=C)	$\bar{\nu}$ (C-C)	$\bar{\nu}$ (=C-H)	$\bar{\nu}$ (C-N)	$\bar{\nu}$ (N-H)	$\bar{\nu}$ (=C-H)
BT211	1549	1450	1305	1176	1043	897
BT112	1541	1458	1307	1167	1034	895
BT122	1549	1452	1303	1172	1041	895

5.2 Evidências macroscópicas das cadeias poliméricas

Uma evidência da morfologia do polipirrol está relacionada com a massa e o volume obtido para as três razões molares da síntese química convencional. Considerando o mesmo procedimento experimental para as três amostras, ou seja, o mesmo índice de perda de amostra ao longo do processo, as massas obtidas foram aproximadamente iguais para as duas amostras com maior quantidade de APS, porém volumes diferentes. A Figura 5.2.1 apresenta uma foto do volume aproximado das amostras obtidas:

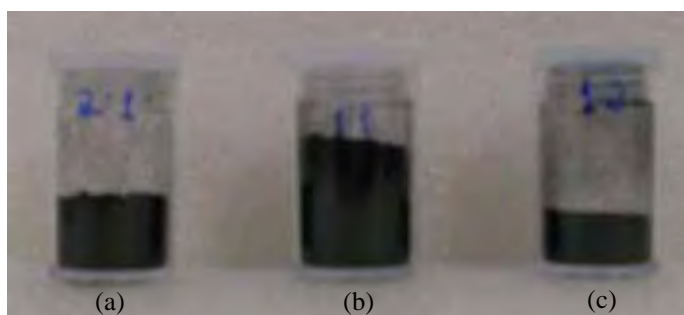


Figura 5.2.1: Volume total obtido ao fim do processo de síntese química convencional para as amostras (a) 2Py1APS, (b) 1Py1APS e (c) 1Py2APS.

A Tabela 5.2.1 destaca os valores das massas obtidas para cada amostra. Essas informações são de grande importância para confirmar algumas hipóteses com respeito ao tamanho médio relativo e arranjo das cadeias.

Tabela 5.2.1: Massa total das amostras obtidas pelo processo químico convencional.

Amostras	(a) 2Py1APS	(b) 1Py1APS	(c) 1Py2APS
Massa (mg)	137	292	325

Comparando os volumes das amostras na Figura 5.2.1 com as massas da Tabela 5.2.1 observa-se que a densidade aparente da amostra 2Py1APS é a menor de todas, seguida pela amostra 1Py1APS e, por fim, com maior densidade a amostra 1Py2APS. Ao comparar as massas dessas amostras percebe-se que com a redução de monômero da amostra (a) para a amostra (b), que possuem a mesma quantidade de oxidante, favoreceu um rendimento relativamente maior em (b). Analisando as massas de (b) e (c), mesma quantidade de monômero, porém aumento de oxidante, ocorreu um rendimento ainda maior para (c). Isso leva a crer que a amostra (a) da Figura 5.2.1 pode ter tamanho médio de cadeias maior que resultou em maiores espaços vazios entre as moléculas, o que a torna menos densa, e o baixo rendimento associado a alta razão monômero/oxidante que provocou uma polimerização mais

organizada e limitada a baixa quantidade de oxidante ^[39]. Essas informações podem ser confirmadas com as medidas de condutividade elétrica.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

5.3.1 Síntese química convencional

Nas Figuras 5.3.1, 5.3.2 e 5.3.3 são observadas partículas dispersas e aglomerados. Ficou evidente que nessa situação de síntese não há um controle morfológico do tamanho e nem do crescimento das partículas.

Na amostra 2Py1APS observa-se partículas de tamanhos bastante distintos que variam de 10 a 100 nm, como mostra a Figura 5.3.1 (A). Até mesmo nos aglomerados, Figura 5.3.1 (B), as partículas são de tamanhos variados. Nesse caso há uma concentração de partículas maiores com tamanhos de até 200 nm. Assim, a grande concentração de monômeros favoreceu a formação predominante de partículas relativamente menores do que das duas amostras seguintes.

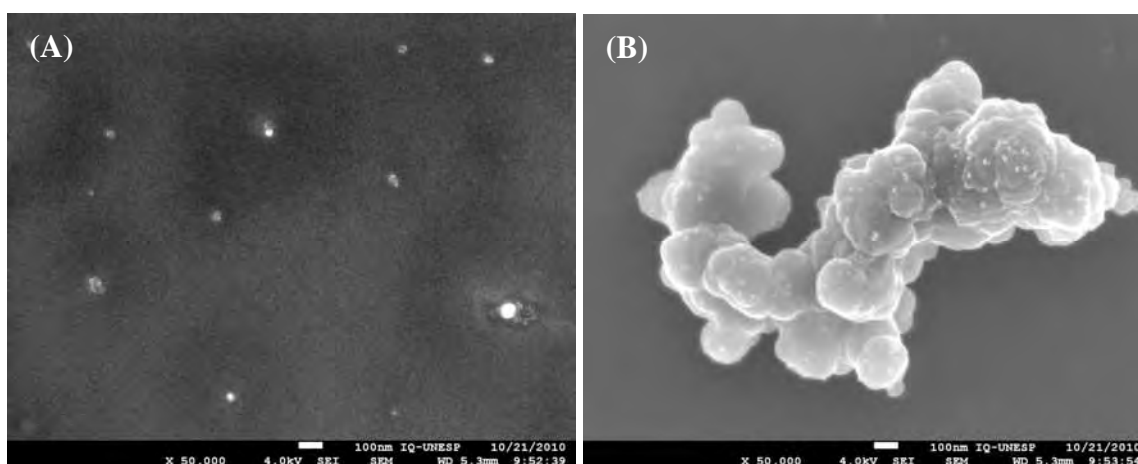


Figura 5.3.1: MEV da amostra 2Py1APS: (A) Partículas dispersas e (B) aglomerado.

Observou-se na amostra 1Py1APS vários tamanhos de partículas que superam o tamanho máximo em relação à amostra anterior, chegando a tamanhos de até 300 nm. A razão molar de monômero/oxidante para essa amostra proporcionou reações que desencadearam interações maiores entre as cadeias e grandes partículas como na foto (B) da Figura 5.3.2.

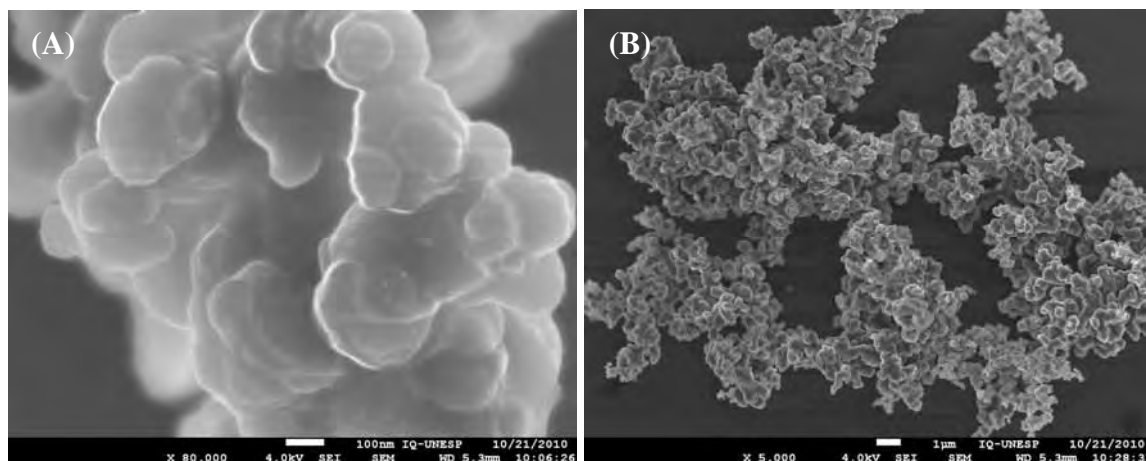


Figura 5.3.2: MEV da amostra 1Py1APS: (A) parte de um aglomerado e (B) aglomerado.

Ao fazer um levantamento de tamanho das partículas dispersas da Figura 5.3.3 (A) obteve-se valores entre 15 e 40 nm. No aglomerado da Figura 5.3.3 (B) observa-se partículas com diâmetros de até 300 nm. Nesse caso, a grande quantidade de iniciador provocou uma polimerização mais desordenada, pois as fotos ilustram que a variação de tamanho das partículas foi maior para essa amostra.

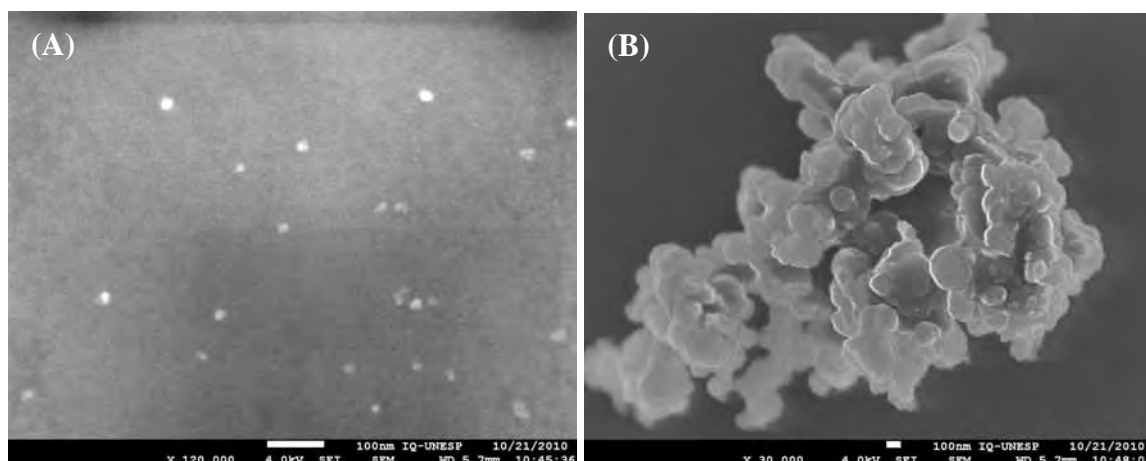


Figura 5.3.3: MEV da amostra 1Py2APS: (A) Partículas dispersas e (B) aglomerado.

De maneira geral observou-se que na síntese química convencional não há uma influência significativa na geometria das partículas de PPy em função da variação da razão monômero/oxidante e sim no tamanho dessas. Em todas as amostras desse processo de síntese a maioria das partículas apresentou geometria aproximadamente esférica.

Quanto maior a quantidade relativa de iniciador mais favorável foi a variação de tamanho de partículas, pois o excesso de iniciador provocou oxidação mais desordenada e interações maiores entre as cadeias (entrelaçamentos) do PPy.

5.3.1 Síntese química em microemulsão

Com a síntese química em microemulsão era esperado obter partículas dispersas, com geometria esférica e de tamanhos uniformes. Porém, em algumas amostras todas essas características não foram verificadas. Por exemplo, na Figura 5.3.4 (A) observa-se um aglomerado de bastonetes que é característico em toda a extensão da amostra 111. Essa morfologia pode ser explicada por algumas irregularidades no processo de síntese. Essa amostra, em especial, foi preparada com a razão molar mínima de surfactante, limite para a formação de micelas (CMC). Assim, em função da margem de erro dos instrumentos utilizados para a síntese e eventuais erros experimentais podem ter comprometido a formação das micelas. Problema este que pode ter sido agravado pela variação da temperatura ambiente que não foi exatamente constante ao longo de todo o processo de síntese, que pode ter contribuído com a dispersão do surfactante.

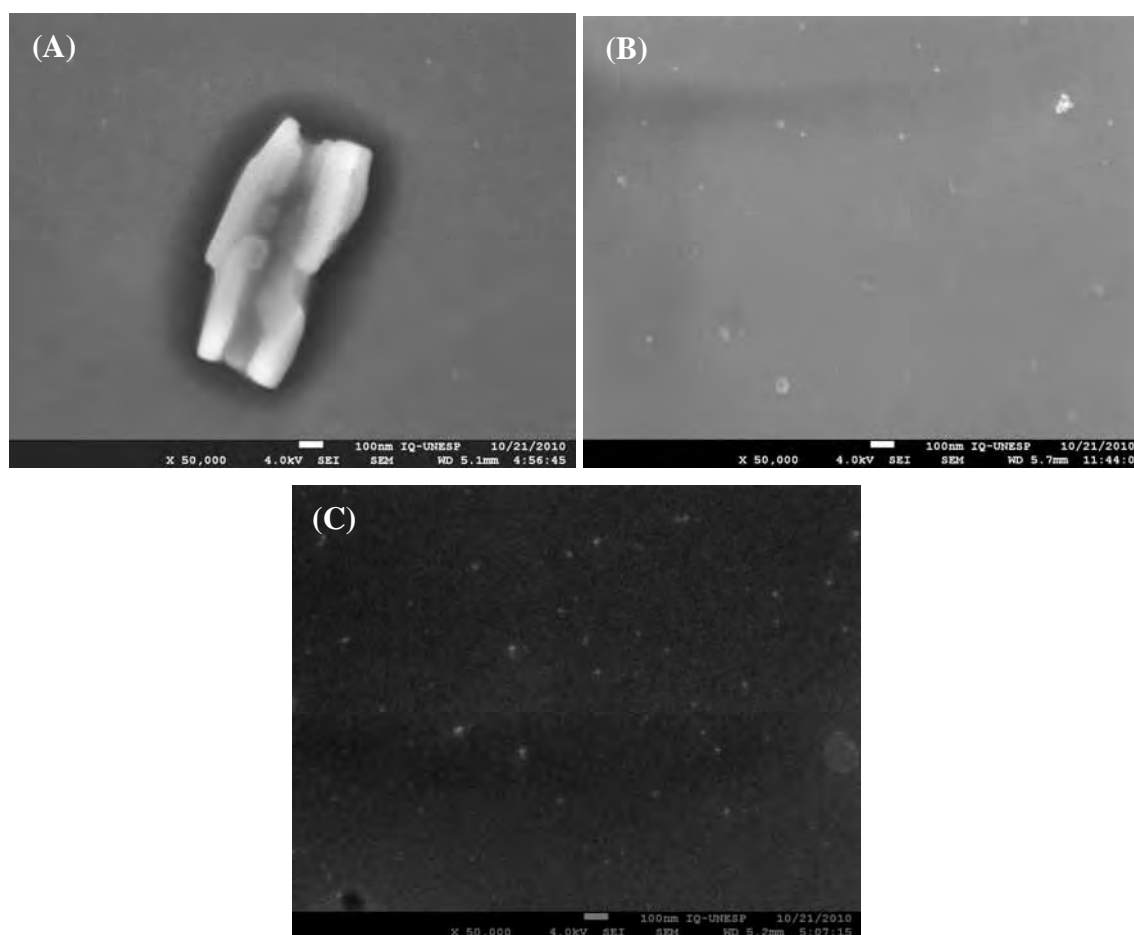


Figura 5.3.4: Fotos de MEV das amostras de PPy com a mesma razão monômero/oxidante e diferentes dopagens (A) 111, (B) 112 e (C) 113. Todas sintetizadas a temperatura ambiente (28 °C).

Nas Figuras 5.3.4 (B) e (C) verificou-se maior dispersão das partículas, de formatos aproximadamente esféricos e de dimensões mais uniformes em relação a síntese

química convencional. Em relação às três amostras, a 113 (C) possui a maior quantidade de surfactante o que garantiu a formação de micelas. A formação de uma quantidade maior de micelas contribuiu para uma quantidade média de monômeros menor dentro das micelas, que levou a formação de partículas com tamanhos médios menores em relação a amostra 112 (B).

Na Figura 5.3.5 comparou-se os efeitos da razão monômero/oxidante na síntese química em microemulsão para a mesma razão de surfactante. No caso da amostra 212, foto A, foi utilizada quantidade de monômeros em excesso. Esse fato, juntamente com a temperatura, contribuiu para que a quantidade intermediária de surfactante não fosse suficiente para envolver todos os monômeros, ou pelo menos a sua maioria, pelas micelas.

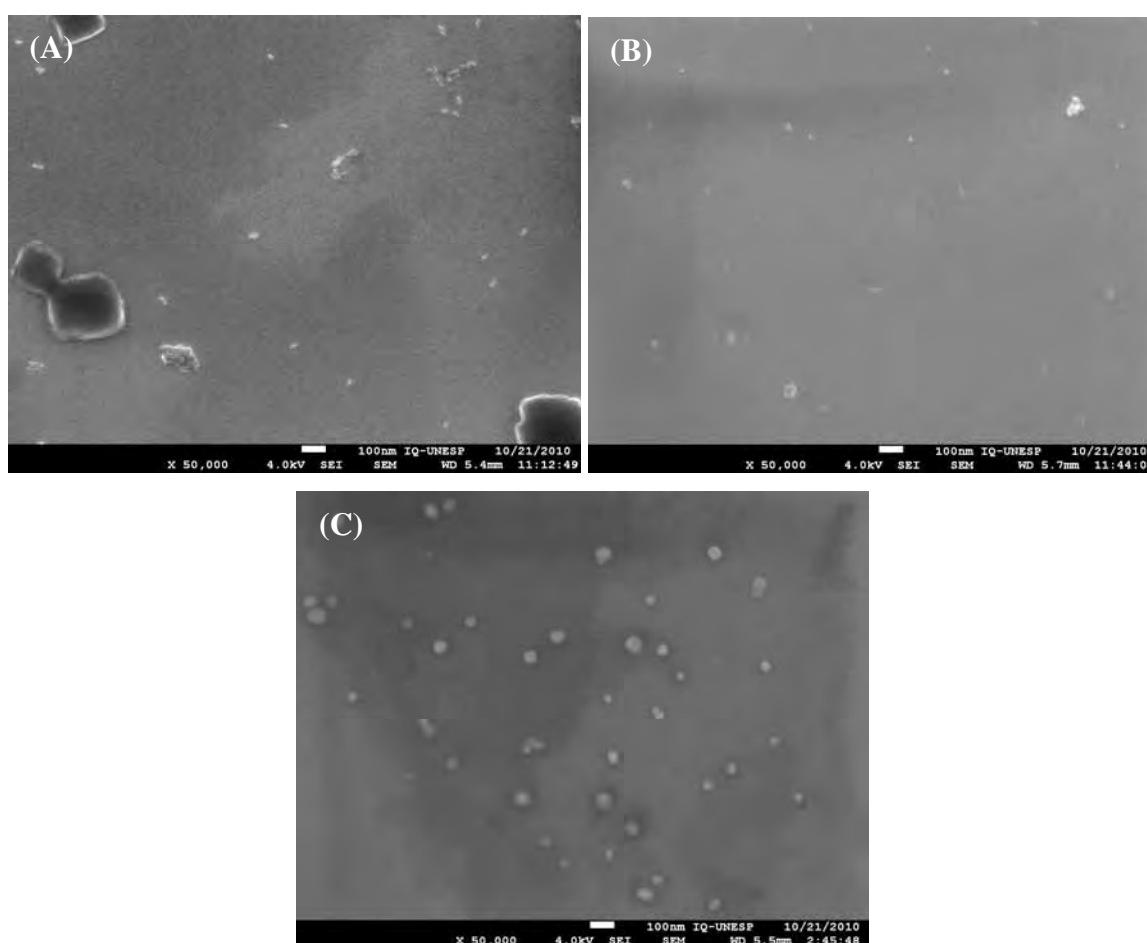


Figura 5.3.5: MEV das amostras de PPy com a mesma quantidade de dopante e diferentes razões de monômero/oxidante: (A) 212, (B) 112 e (C) 122. Todas sintetizadas a temperatura ambiente (28 °C).

Na Figura 5.3.5 (A) foram observadas diferentes geometrias e tamanhos de partículas de PPy que vão desde pequenos grãos estendendo até paralelepípedos de grande extensão. A foto B da amostra 112 ilustra partículas dispersas com geometria mais próxima de esferas e menor variação de tamanhos. Já a amostra 122, preparada com excesso de oxidante, apresentou partículas com geometria esférica bem definida. Uma foto característica dessa

amostra está apresentada na Figura 5.3.5 (C) com partículas bastantes dispersas, porém a homogeneidade de tamanho também foi comprometida nessa amostra devido à temperatura ambiente que influenciou na agitação térmica das micelas.

Quando a síntese química em microemulsão foi realizada em baixas temperaturas esperava-se que houvesse um controle mais refinado do tamanho médio das micelas dispersas na solução, e assim, obter partículas de PPy com tamanho menor, mais uniforme e geometria regular.

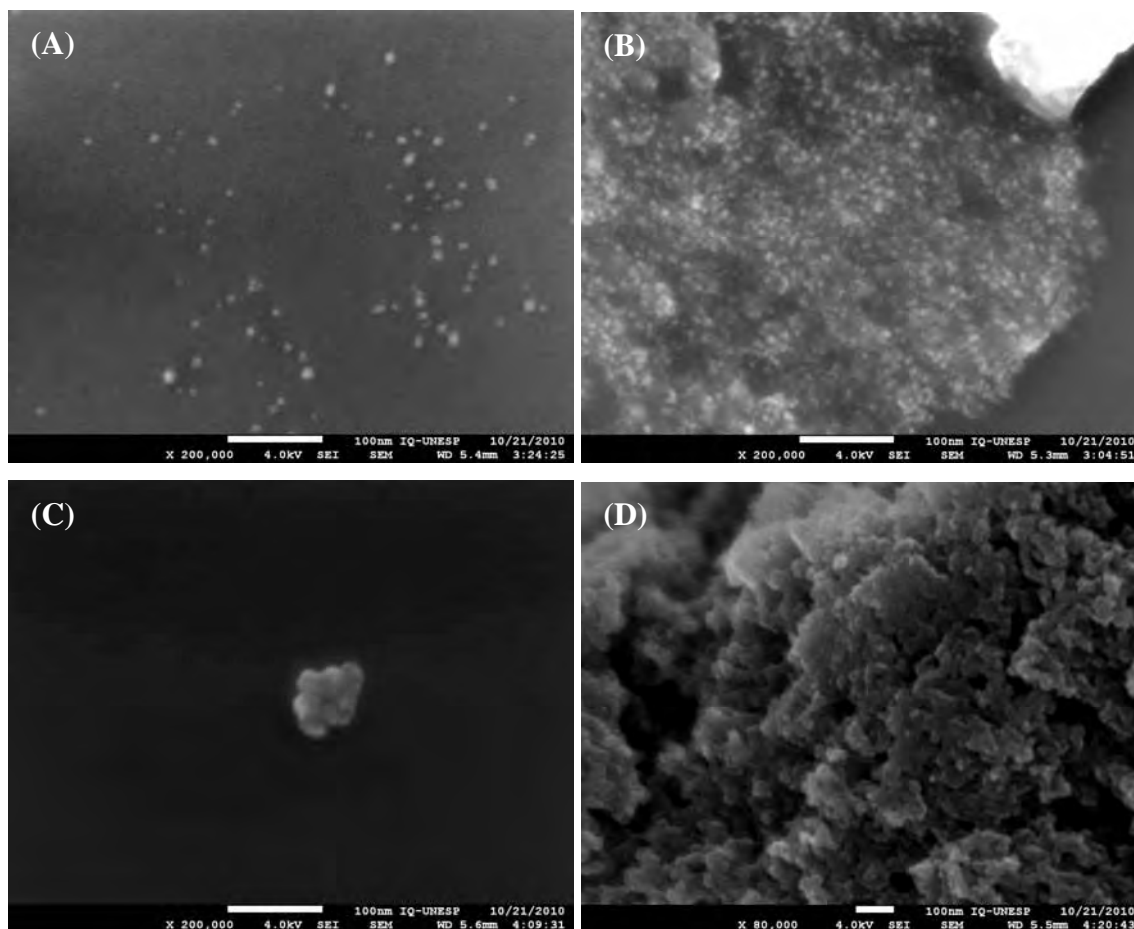


Figura 5.3.6: MEV das amostras de PPy sintetizadas a pelo processo de microemulsão a baixa temperatura ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) para mesma quantidade de dopante e diferentes razões de monômero/oxidante: (A) BT212, (B) BT112, (C) e (D) BT122.

A Figura 5.3.6 faz uma comparação entre três amostras de PPy sintetizadas a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ com diferentes razões molares de monômero/oxidante e para a mesma concentração de surfactante. Na amostra BT212 (A) observou-se que há partículas de PPy com tamanho médio de 10 nm, provavelmente a influência térmica foi minimizada, porém a quantidade intermediária de surfactante não envolveu totalmente os monômeros em excesso. Nesse caso, a polimerização ocorreu também na parte externa da micela com a formação de algumas partículas maiores, mas os tamanhos não superaram os valores médios, devido à baixa temperatura de síntese. Na

Ricardo Hidalgo Santim *Dissertação de Mestrado*

Figura 5.3.6 (B) as partículas são ainda menores o que não possibilitou fazer um levantamento do tamanho médio, mas o tamanho estimado dessas partículas de PPy ficou em torno de 5 nm. Nas fotos (C) e (D) da Figura 5.3.6 esperava-se partículas ainda menores ou pelo menos mais homogêneas, porém na foto (C) observou-se um pequeno aglomerado com partículas relativamente grandes em torno de 30 a 40 nm. Na foto (D) a distribuição das partículas pela amostra está em forma de grandes aglomerados. Essa morfologia pode ser explicada por uma situação particular que aconteceu no decorrer da síntese. Nesse caso, houve certa dificuldade de manter a temperatura a 0 °C, pois o sistema sofreu uma desestabilização na agitação mecânica da solução, que também pode ter influenciado, e provocou variação na temperatura da solução na tentativa de estabilizar novamente a agitação. Assim, quanto maior a agitação térmica mais provável é a formação de partículas maiores.

5.4 Espectroscopia Exploratória de Varredura (DSC)

5.4.1 Síntese química convencional

Um breve estudo térmico foi realizado com as amostras obtidas pelo processo de síntese química convencional. O termograma de DSC da Figura 5.4.1 apresenta algumas pequenas variações em função da razão monômero/oxidante. No caso da amostra com monômero em excesso (2Py1APS) foi observado um pico endotérmico em 160 °C e logo em seguida um ombro exotérmico de maior intensidade em relação as outras amostras no intervalo de 190 a 270 °C. Esse ombro ficou cada vez menos intenso a medida que a concentração de monômero foi reduzida na síntese, sendo quase que imperceptível na amostra (1Py2APS). De acordo com os dados técnicos da Sigm-Aldrich, os monômeros de pirrol apresentam ponto de ebulição a 131 °C [55]. Como a amostra (2Py1APS) é a única que apresentou um pico endotérmico logo acima dessa temperatura, provavelmente está relacionado com o excesso de monômeros envolvidos pela estrutura do PPy. Esse fato justifica o deslocamento do pico para a temperatura de 160 °C. Assim, as amostras com baixa razão molar de monômero/oxidante apresentaram uma estabilidade térmica melhor, pois as variações de fluxo de calor foram menores com o aumento da temperatura.

A intensidade maior do ombro exotérmico na amostra (2Py1APS) pode estar relacionada à acomodação das moléculas do polipirrol após a saída dos monômeros que provavelmente geram alguns pontos de tensão entre elas.

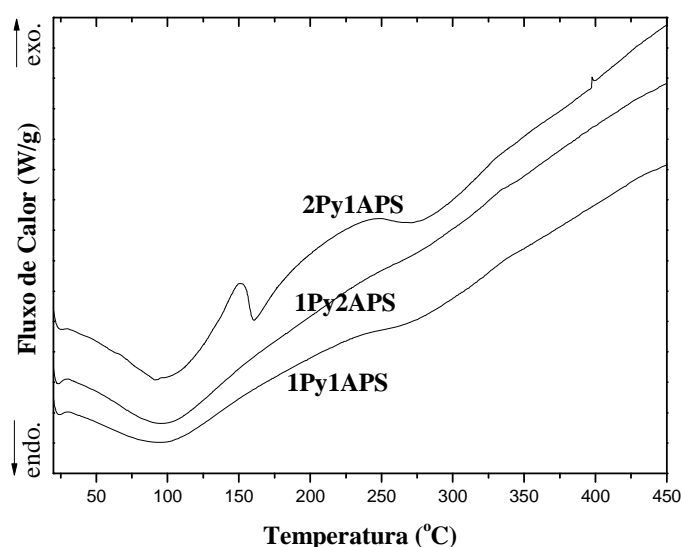


Figura 5.4.1: Termograma de DSC das amostras 2Py1APS, 1Py1APS e 1Py2APS de polipirrol sintetizadas pelo processo químico convencional.

Para confirmar essas informações térmicas da amostra 2Py1APS, foi realizado um método diferente para essa amostra. Criou-se um método com três rampas, duas de aquecimento e uma de resfriamento, ambas a taxa de 10 °C/min., que variavam entre as temperaturas de -50 e 250 °C. Com essas medidas, apresentadas na Figura 5.4.2, observou-se que o ombro exotérmico não está associado a cristalização, pois a rampa de resfriamento não apresentou nenhum pico associado a esse fenômeno. O pico endotérmico em torno de 160 °C provavelmente estava associado a liberação dos monômeros em excesso na amostra e nenhum pico exotérmico foi identificado na rampa de resfriamento em torno da temperatura de condensação do pirrol e nem na temperatura de fusão que é em torno de -23 °C.

Na segunda rampa de aquecimento a amostra 2Py1APS começa a absorver calor acima de 100 °C com intensidade máxima de absorção em torno de 130 °C, provavelmente associada a liberações de tensões das cadeias que não mais estão intermediadas com monômeros. Esse comportamento das cadeias em torno de 115 °C, transição de segunda ordem, alguns poucos artigos atribuem a temperatura de transição vítrea (T_g) do PPy. Nessa segunda rampa não aparece o pico endotérmico largo e definido em torno de 100 °C que apareceu na primeira rampa. Como essa amostra foi aquecida até 250 °C provavelmente esse pico estava associado a presença de água na amostra que não aparece mais na segunda rampa.

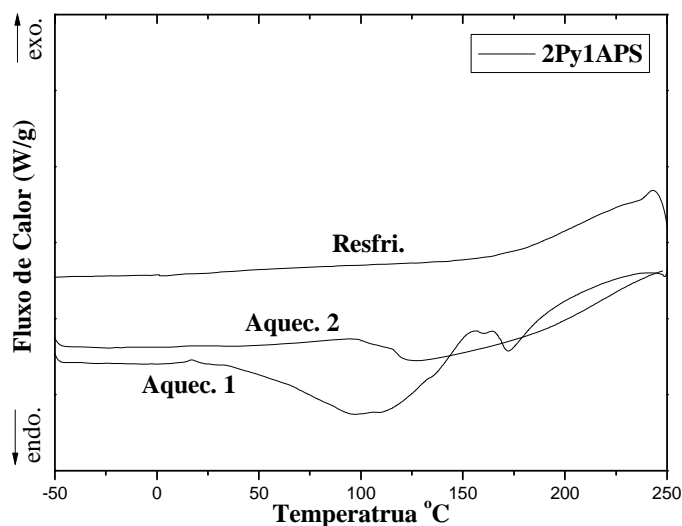


Figura 5.4.2: Termograma de DSC da amostra 2Py1APS de polipirrol com três rampas com taxa de 10 °C/min.: (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.

5.4.2 Síntese química em microemulsão

Como já discutido anteriormente, a síntese química em microemulsão foi realizada para obter o polipirrol dopado. Essa dopagem acontece com a interação dos íons Na^+ com os

defeitos carregados: pólarons e bipólarons [4, 8]. Quando se aquece o elemento sódio (Na), há uma transição de fase em torno de 97 °C, relativa ao ponto de fusão [56]. Quando esse elemento está na forma iônica Na⁺, ele fica mais estável do que o elemento Na, pois a última camada do cátion Na⁺ está completa. Assim, quando esse íon é submetido a um aquecimento é de se esperar as variações térmicas sejam deslocadas para temperaturas maiores.

Ao analisar os termogramas de DSC da Figura 5.4.3 observou-se uma transição endotérmica em torno de 260 °C para a amostra 122 (sintetizada a temperatura ambiente) e outro pico endotérmico mais intenso e deslocado para 250 °C para a amostra BT122 (sintetizada a 0 °C). Esse pico provavelmente está relacionado com absorção de energia pelos íons Na⁺. E o deslocamento relativo entre as duas amostras deve estar relacionado com a morfologia das amostras.

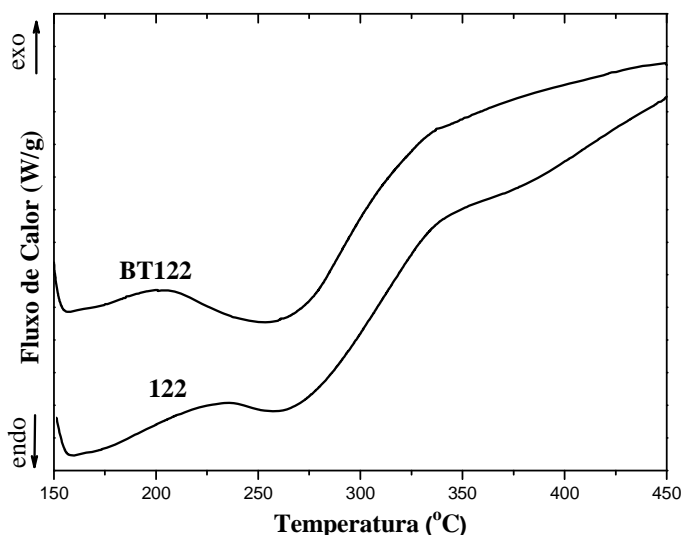


Figura 5.4.3: Termograma de DSC de duas amostras com as mesmas razões molares (122), porém em temperaturas diferentes: 122 a 28 °C e BT122 0 °C.

5.5 Espectroscopia no Ultravioleta na região do Visível

O espectro no UV-Vis são medidas ópticas que fornecem informações importantes correspondentes aos efeitos da dopagem.

5.5.1 Síntese química convencional

A Figura 5.5.1 apresenta o espectro no UV-Vis da amostra 2Py1APS com uma forte absorção da banda característica das transições $\pi-\pi^*$ em 460 nm (2,70 eV). Isso indica que essa amostra apresentou boa conjugação das cadeias e que energia relativamente baixa é necessária para ocorrer essas transições. Uma forte e larga absorção em torno de 980 nm (1,27 eV) é atribuída a sobreposição dos estados bipólarons do PPy, um grande número em que foram gerados com essa síntese [37]. Isso se deve a baixa quantidade de iniciador utilizada na polimerização que favoreceu a formação de longas cadeias com boa conjugação e certamente bastante distorcidas.

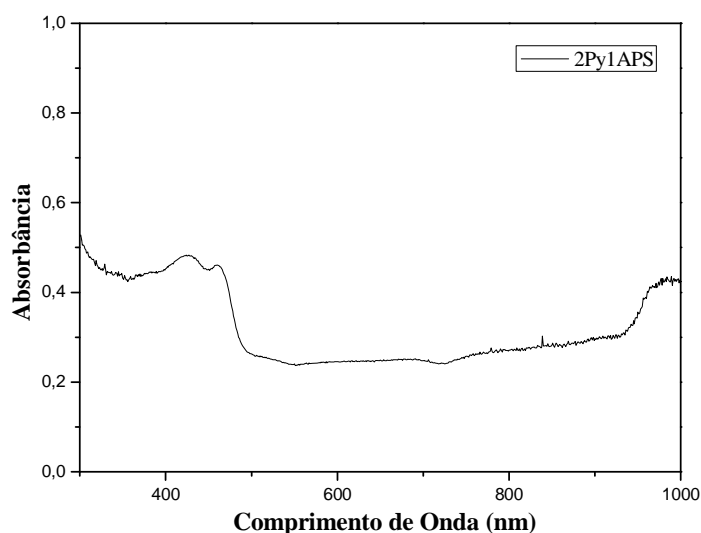


Figura 5.5.1: Espectro no UV-Vis da amostra 2Py1APS obtida pelo processo químico convencional.

O espectro no UV-Vis da amostra 1Py1APS está apresentado na Figura 5.5.2. Em torno de 417 nm é observado um pico intenso de absorção. Isso significa que energias mais altas (2,97 eV) são necessárias para ocorrer as transições $\pi-\pi^*$. A larga banda de absorção em torno de 990 nm é devido os estados bipolarônicos. A baixa intensidade dessa banda significa que o número de defeitos carregados é menor em relação à amostra anterior.

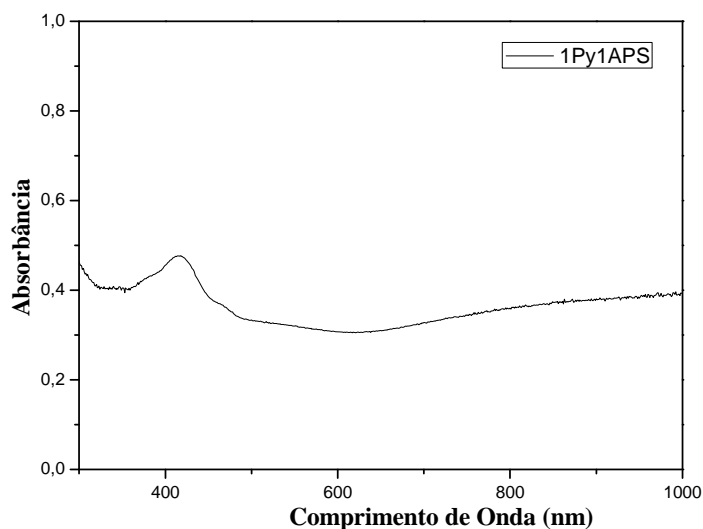


Figura 5.5.2: Espectro no UV-Vis da amostra 1Py1APS obtida pelo processo químico convencional.

A Figura 5.5.3 apresenta um espectro no UV-Vis da amostra 1Py2APS de PPy. Nesse caso uma fraca banda de absorção das transições $\pi-\pi^*$ está deslocada para comprimento de onda ainda menor, em torno de 360 nm (3,45eV), indicando que energias maiores ainda são necessárias para as transições. Esse deslocamento pode ser explicado pela sobreposição dos subníveis vibracionais e rotacionais das moléculas que, no caso dessa amostra, deve ter cadeia polimérica menor em função da razão molar de monômero/oxidante utilizada na síntese. A banda de absorção relativo a sobreposição de estados bipolarônicos, além de baixa intensidade, também é uma banda estreita em torno de 1000 nm (1,24eV), ou seja, essa amostra apresenta números ainda menores de defeitos carregados e que deve implicar em uma baixa condutividade.

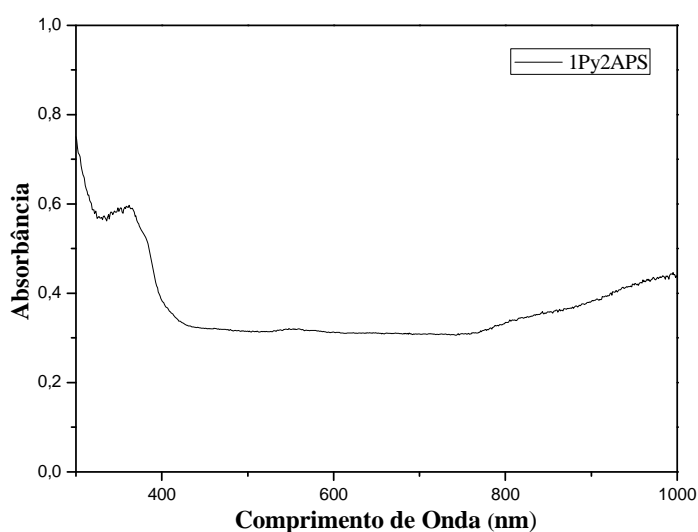


Figura 5.5.3: Espectro no UV-Vis da amostra 1Py2APS obtida pelo processo químico convencional.

5.5.2 Síntese química em microemulsão

A maioria dos espectros no UV-Vis obtidos nas Figuras 5.5.4 a 5.5.7 são característicos de amostras de PPy com boas propriedades condutoras. As transições $\pi-\pi^*$ são identificadas pelas bandas mais definidas em torno de 460 nm (2,70eV). Uma ampla banda em torno de 950 nm (1,31eV) é atribuída a sobreposição de estados bipolarons e extensa distorção das cadeias de PPy, enroladas, de tal maneira que, quanto maior a dopagem maior será a contorção das cadeias, podendo chegar em forma de espiras, indicando estar bem conjugada e, além do mais, alta dopagem (com SDS), devido os íons Na^+ [4, 37]. Dessa maneira é de se esperar que a condutividade seja maior nesse processo de síntese.

Na Figura 5.5.4 observou-se que as bandas referentes às transições $\pi-\pi^*$ (em torno de 490 nm) são de média intensidade de absorção, em relação a outros espectros de outras figuras, indicando que essas amostras estão com conjugação parcial da cadeia polimérica. As bandas de absorção bipolarônicas, em torno de 980 nm, são largas indicando a sobreposição dos estados bipolarônicos, ou seja, a quantidade de portadores de cargas nesse caso é significativamente maior do que nas amostras obtidas pelo processo de síntese química convencional. De maneira geral, essas amostras não apresentam deslocamentos relativos significativos.

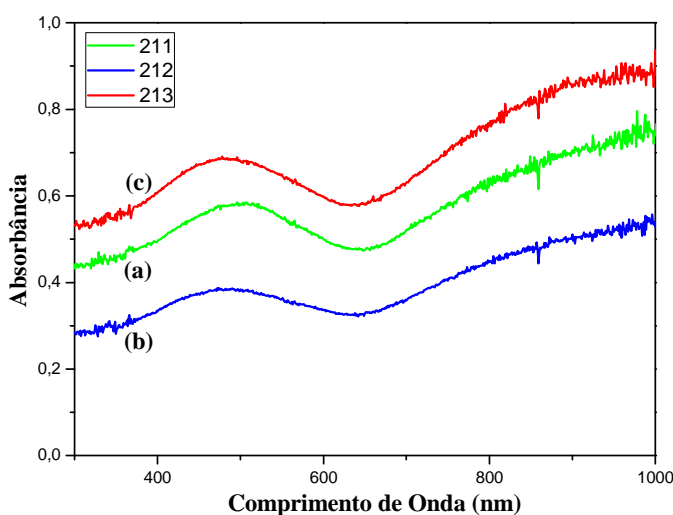


Figura 5.5.4: Espectro no UV-Vis das amostras de PPy sintetizado pelo processo químico em microemulsão a temperatura ambiente (28 °C) (a) 211, (b) 212 e (c) 213.

Os espectros no UV-Vis da Figura 5.5.5 são também característicos de amostras de PPy que apresentam boa condutividade. Um dos motivos é a intensidade dos picos de absorção, em torno de 460 nm, das bandas referentes as transições $\pi-\pi^*$. Outra razão é as largas bandas referentes as bandas bipolarônicas. Nessa amostra, foi observado deslocamento

dessas bandas para energias menores com o aumento da concentração de dopante (SDS). Por exemplo, a amostra 111 apresenta intensidade maior da banda em torno de 1,35 eV (920 nm), já a amostra 112 o pico está localizado em 1,32 eV (940 nm) e a amostra 113 apresenta intensidade máxima da banda em 1,30 eV (950 nm).

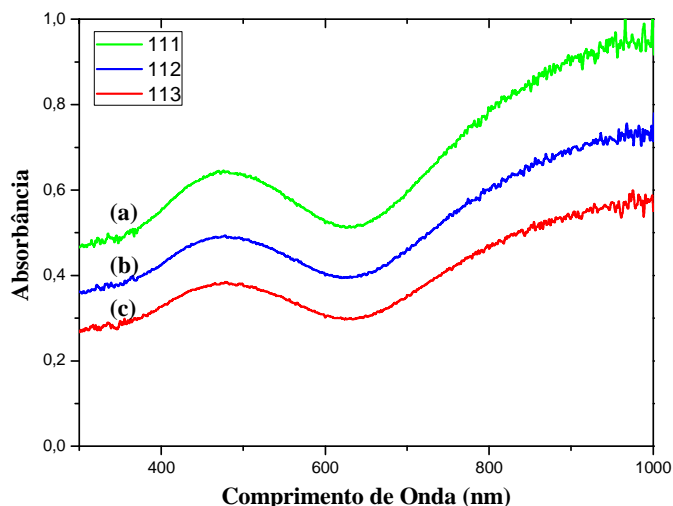


Figura 5.5.5: Espectro no UV-Vis das amostras de PPy sintetizado pelo processo químico em microemulsão a temperatura ambiente (28 °C) (a) 111, (b) 112 e (c) 113.

Na Figura 5.5.6 os espectros no UV-Vis apresentam bandas de baixa intensidade das transições $\pi - \pi^*$ em torno de 460 nm. Isso significa que houve uma baixa conjugação da cadeia polimérica no processo de síntese. As largas bandas referentes as sobreposição dos estados bipolarônicos apresentam intensidade máxima em torno de 960 nm. O que difere os espectros dessas três amostras é a largura das bandas bipolarônicas, de tal maneira que, quanto maior foi a quantidade de dopante utilizada na síntese, mais larga é a banda, ou seja, a dopagem da amostra foi maior.

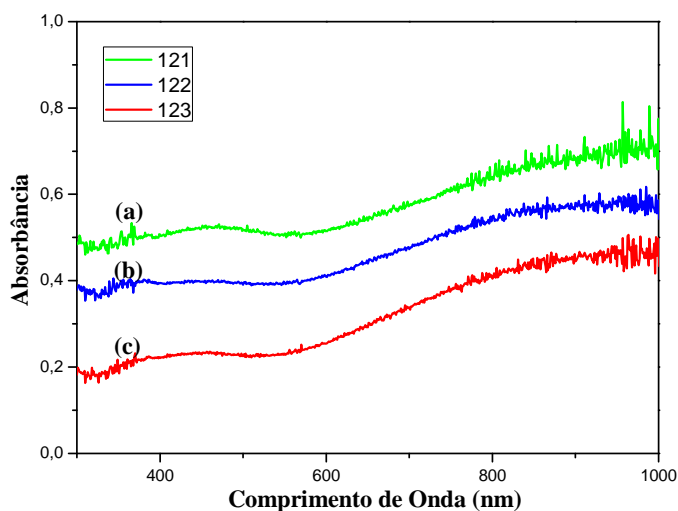


Figura 5.5.6: Espectro no UV-Vis das amostras de PPy sintetizado pelo processo químico em microemulsão a temperatura ambiente (28 °C) (a) 121, (b) 122 e (c) 123.

Ao comparar os espectros das Figuras 5.5.5 e 5.5.6 observou-se que com o aumento da quantidade de iniciador no processo de síntese química em microemulsão, para a mesma quantidade de monômero, houve redução das intensidades das bandas em 460 nm e 950 nm, devido a influencia direta na conjugação e nível de oxidação das cadeias de polipirrol, respectivamente.

A Figura 5.5.7 apresenta os espectros no UV-Vis das amostras de PPy sintetizadas a 0 °C pelo processo químico em microemulsão. O espectro da amostra BT122 apresentou baixa absorção da banda referente as transições $\pi - \pi^*$, devido a baixa conjugação das cadeias. As amostras BT112 e BT212 apresentam bandas de absorção mais intensas, em torno de 450 nm, dessas transições, isso significa maior conjugação das cadeias dessas amostras de PPy. Largas bandas de absorção referentes a banda bipolarônica foi observada para o espectro das três amostras. Porém, o que distingue as características ópticas dessas amostras é a largura da banda bipolarônica que, como no caso das amostras anteriores, quanto maior a dopagem utilizada na síntese mais larga é a banda, ou seja, maior é o número de defeitos carregados (bipólarons).

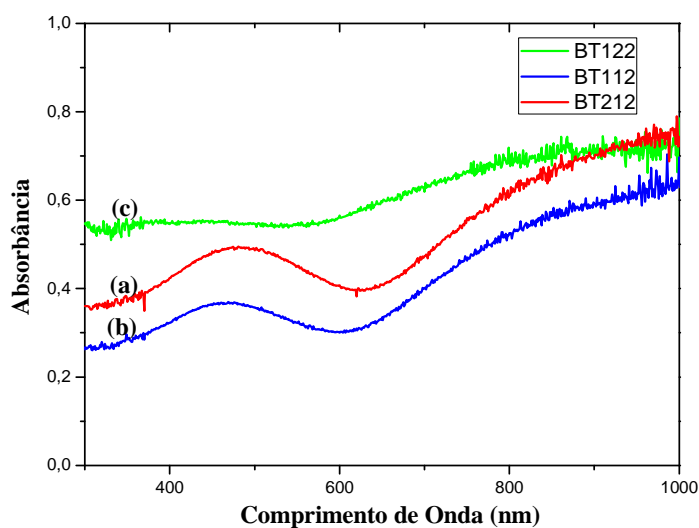


Figura 5.5.7: Espectro no UV-Vis das amostras de PPy sintetizado pelo processo químico em microemulsão a 0 °C (a) BT212, (b) BT112 e (c) BT122.

5.6 Condutividade Elétrica obtida pelo método de quatro pontas

Para calcular as condutividades foi utilizada a equação I da sessão 4.4.5. Para padronizar as medidas, foram adotadas as condutividades calculadas para um valor fixo de corrente, 200 nA, que equivale a uma região estável da condutividade para essas amostras.

Os dados das medidas elétricas permitiram confirmar vários dos argumentos destacados acima com outras técnicas.

5.6.1 Síntese química convencional

A Tabela 5.6.1 apresenta as condutividades elétricas obtidas pelo método de quatro pontas das amostras de PPy sintetizadas pelo processo químico convencional. Ao comparar os dados observa-se que quanto menor a quantidade de iniciador maior a condutividade. Esses resultados confirmam as hipóteses anteriores com respeito a conjugação e tamanho da cadeia polimérica. Observou-se que no caso de cadeias poliméricas maiores a condutividade é maior, pois a corrente se da predominantemente pelo movimento de pólarons e bipólarons ao longo da cadeia polimérica, que necessita baixa energia de absorção. No caso de cadeias poliméricas menores a condutividade foi menor, pois acontece, de forma mais significativa, via *hopping* intermolecular, nesse caso a energia de absorção é maior [10, 35, 36].

Tabela 5.6.1: Condutividade Elétrica das amostras de Polipirrol obtido por síntese química convencional.

Amostra	Condutividade (S/cm)
2Py1APS	$3,49 \times 10^{-4}$
1Py1APS	$3,34 \times 10^{-5}$
1Py2APS	$7,89 \times 10^{-6}$

5.6.2 Síntese química em microemulsão

Na Tabela 5.6.2 estão dispostos, de forma comparativa, os resultados das condutividades de todas as amostras obtidas pelo processo de síntese química em microemulsão a temperatura ambiente. De maneira geral, o aumento da concentração de SDS em cada razão molar de monômero/oxidante proporcionou aumento da condutividade, sem exceção. Esse fato confirmou a atuação do SDS como surfactante para emulsificar a solução,

e controlar a polimerização, e como dopante com o fornecimento de contraíons Na^+ para balancear os defeitos carregados: pólarons e bipólarons.

Outra informação importante da Tabela 5.6.2 é que mesmo com a dopagem (SDS) a quantidade de iniciador continua a influenciar na condutividade. Observa-se nessa Tabela que a partir de razões molares de monômero/oxidante menores que 1 a condutividade passa a ser menor. Dessa forma, a melhor condição para obter mais alta condutividade foi com a razão 113, que utilizou dopante em excesso para a razão intermediária de monômero/oxidante.

Tabela 5.6.2: Condutividade Elétrica das amostras de Polipirrol obtido por microemulsão a temperatura ambiente (28 °C).

Amostra	Condutividade (10^{-3} S/cm)
211	0,58
212	5,8
213	9,3
111	20,4
112	72,3
113	88,0
121	2,3
122	2,7
123	7,1

A Tabela 5.6.3 faz uma comparação da condutividade das amostras obtidas pelo processo de microemulsão a 0 °C para amostras com diferentes razões molares de monômero/oxidante, porém, mesma concentração de dopante. Observa-se que a condutividade medida foi maior para a amostra BT112 que apresentou menor tamanho de partícula nas imagens de MEV-FEG e uma banda definida e mais intensa em torno de 460 nm relativo as transições $\pi - \pi^*$. A amostra BT212 apresentou a banda das transições $\pi - \pi^*$, com menor intensidade, e o tamanho médio de partícula foi relativamente maior, isso explica a condutividade intermediária. Quanto a amostra BT122 a condutividade medida foi menor devido ao tamanho médio de partículas serem maiores e bandas das transições $\pi - \pi^*$ com baixa intensidade de absorção.

Tabela 5.6.3: Condutividade elétrica das amostras de polipirrol obtido por microemulsão a baixa temperatura (0 °C).

Amostra	Condutividade (10^{-3} S/cm)
BT212	21,2
BT112	95,3
BT122	12,5

Na Tabela 5.6.4 foi feita comparações entre as condutividades das amostras com as mesmas razões molares e diferentes temperaturas de síntese, 28 e 0 °C. Observou-se que o aumento da condutividade foi significativo com a redução da temperatura de síntese, pois de acordo com as imagens de MEV-FEG, a baixas temperaturas as partículas obtidas apresentaram diâmetros médios menores, o que favoreceu melhor empacotamento de partículas e aumentando assim a condutividade.

Tabela 5.6.4: Comparação entre as condutividades elétricas das amostras de polipirrol obtido por microemulsão a temperatura ambiente (28 °C) e a baixa temperatura (0 °C).

Amostra	Condutividade (10^{-3} S/cm)
212	5,8
BT212	21,2
112	72,3
BT112	95,3
122	2,7
BT122	12,5

6. CONCLUSÃO

A síntese de PPy pelo método convencional e por microemulsão foi confirmada pelas bandas características desse polímero com as análises de FT-IR, além da mudança de coloração durante a polimerização. As informações macroscópicas das amostras de polipirrol obtidas pelo processo químico convencional proporcionaram levantar algumas hipóteses com respeito ao tamanho médio das cadeias de PPy em função da concentração de Py/APS.

As análises morfológicas usando as micrografias obtidas com MEV-FEG apresentaram informações muito importantes para confirmar algumas hipóteses. As imagens das amostras do processo de síntese química convencional mostraram que o crescimento dessas partículas foi desordenado e os tamanhos foram distintos. Através da análise das micrografias das amostras de PPy obtidas pela síntese química em microemulsão foi possível confirmar um maior controle do tamanho (nanoestruturadas) e geometria (esférica) das partículas do polipirrol. Outro resultado importante observado foi com respeito ao efeito da temperatura da emulsão na morfologia das partículas, sendo que para baixas temperaturas o tamanho das partículas foram menores e empacotamento das nanopartículas de PPy maior.

Os termogramas de DSC mostraram a existência de possíveis resíduos de reagentes após a síntese do polímero. No caso da amostra 2Py1APS sintetizada pelo processo químico convencional, o termograma apresentou um pico endotérmico, em torno de 160 °C, devido a presença dos monômeros de Py em excesso. Outra informação importante foi os deslocamentos relativos dos picos endotérmicos das amostras polimerizadas em temperaturas diferentes no processo químico em microemulsão devido à morfologia. Esses picos apareceram exclusivamente no termograma das amostras dopadas com SDS e foram atribuídos a presença de Na⁺.

As análises dos espectros de UV-Vis forneceram várias informações da conjugação e dopagem das cadeias de PPy. Nas amostras obtidas pelo método convencional a conjugação e concentração de defeitos carregados, foram maiores em amostras com maior concentração de monômeros (Py). Na polimerização em microemulsão os espectros de UV-Vis foram característicos de amostras de PPy com boas propriedades condutoras de eletricidade. Esses espectros apresentaram variações compatíveis com o aumento da dopagem das amostras, ou seja, quanto maior foi a quantidade de dopante (SDS) utilizada, maior foi a conjugação e sobreposição dos estados bipolarônicos. Com a redução da temperatura de síntese esses efeitos ficaram ainda mais evidentes.

A condutividade elétrica das amostras obtidas pelo processo químico convencional diminuiu com o aumento da concentração de iniciador utilizada na polimerização. Isso se deve ao nível de conjugação e tamanhos médios maiores das cadeias poliméricas, com condução elétrica predominantemente intramolecular, via pólarons e bipólarons. Na polimerização em microemulsão a condutividade foi significativamente maior devido a conjugação e dopagem das cadeias terem sido maiores. O dopante forneceu contraíons (Na^+) para balancear os defeitos carregados (pólarons e bipólarons) e a baixa temperatura contribuiu para a formação de nanopartículas menores com maior empacotamento.

Assim, como era de se esperar, as amostras que apresentaram morfologia homogênea, geometria esférica regular e comportamento óptico com bandas de transições intensas e deslocadas para baixas energias apresentaram as melhores condutividades elétricas. Essas amostras foram obtidas pelo processo químico em microemulsão usando a razão molar 1:1 monômero/oxidante e dopagem com SDS. Portanto, quanto maior a quantidade de SDS e menor a temperatura; menor foi o tamanho das nanopartículas de PPy e maior foi a conjugação e a dopagem das cadeias de PPy

7. PESPECTIVAS

Realizar essas sínteses utilizando monômeros de Py destilados e também em solução de ácido hidrocloreídrico para melhorar a condutividade.

Utilizar de outras técnicas experimentais como TGA e MET para complementar as discussões levantadas nesse trabalho.

Espera-se com esse trabalho obter informações mais precisas com respeito ao processo de síntese química do PPy e as influências na condução desse polímero para uma eventual aplicação tecnológica.

Utilizar essas informações do PPy no doutorado para incorporá-lo em matrizes com boas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas e viabilizar eventuais aplicações tecnológicas sugeridas nesse trabalho.

8. REFERÊNCIAS

- ¹ CALISTER, W. D. Estruturas dos polímeros. In:____. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p.355-379.
- ² CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Estrutura molecular dos polímeros. In:____. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2.ed. São Paulo: Artliber, 2002. p.35–62.
- ³ DE PAOLI, M. A. Plásticos inteligentes. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, São Paulo, n.2, p.9-12, 2001. Edição especial.
- ⁴ FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v.11, n.11, p.13-18, 2000.
- ⁵ DEICHMANN, V. A. F. **Síntese e caracterização de polímeros conjugados contendo grupamentos 2,2'-Bipiridina na cadeia principal**. 2010. 124f. Tese (Doutorado em Química)– Departamento de Química do setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- ⁶ CANOBRE, S. C. **Preparação e caracterização de compósitos de polianilina (DMcT – Cu(II)/Fibra de carbono como catodos em baterias secundárias**. 2004. 161f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- ⁷ ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: Perspectivas Atuais. **Química Nova**, São Paulo, v.16, n.6, p.560-569, 1993.
- ⁸ MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L. et al. Revisão. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.2, p.204-215, 2000.
- ⁹ ATEH, D. D. et al. Impedimetric sensing of cells on polypyrrole-based conducting polymers **InterScience**, Wilmington, v.83A, n.2, p.391-400, Abr., 2007.
- ¹⁰ OLIVEIRA, H. P. de; ANDRADE, C. A. S.; MELO, C. P. de. Electrical impedance spectroscopy investigation of surfactant-magnetite-polypyrrole particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.319, n.2, p.441-449, 2008.

-
- ¹¹ TRUONG, V. T.; RIDDELL, S. Z.; MUSCAT, R. F. Polypyrrole based microwave absorbers. **Journal of Materials Science**, v.33, n.20, p.4971–4976, 1998.
- ¹² DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K.; GARDINI, G. P. Electrochemical polymerization of pyrrole. **J.C.S. Chem. Commun**, London, v.14, p.635-656, 1979.
- ¹³ DALL’OLIO, A.; DASCOLA, Y.; VARACCA, V.; BOCCHI, V. C. R. **Academic Sci. Ser. C.**, v.267, p.433, 1968.
- ¹⁴ GARDINI, G. P., Advances in heterocyclic chemistry. **Academic Press**, New York and London, v. 15, p. 67, 1973.
- ¹⁵ ATEH, D. D.; NAVSARIA, H. A.; VADGAMA, P. Review polypyrrole-based conducting polymers and interactions with biological tissues. **Journal of the Royal Society Interface**, v.3, n.11, p.741-752, 2006.
- ¹⁶ LEE, J. Y.; KIM, D. Y.; KIM, C.Y. Synthesis of soluble polypyrrole of the **doped state** in organic solvents. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.74, p.103-106, 1995.
- ¹⁷ PAN, L. et al.. Review conducting polymer nanostructures: template synthesis and applications in energy storage. **International Journal of Molecular Sciences**, v.11, n.7, p.2636-2657, 2010.
- ¹⁸ RAMOS, J. C. **Polímeros quirais: polipirróis e politiofenos modificados com R-(-) ou S-(+)-N-(3,5-Dinitrobenzoil)- α - fenilglicina**. 2007. 116f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Fundamental do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.
- ¹⁹ NETO, J. F.; CAMPOS, J. S. C. Estudo do polímero polipirrol (PPy) obtido via síntese fotoquímica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA- COBEQ, 13. Águas de São Pedro, 2000, p.1-8.
- ²⁰ LIRA, L. F. B. **Nanocompósito montmorilonita/polipirrol: preparação, caracterização e aplicação como sensores de voláteis**. 2006. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Departamento de Química Fundamental Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Recife, 2007.
- ²¹ AHUJA, T. et al. Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications. **Biomaterials**, v.28, n.5, p.791-805, 2007.

-
- ²² GEETHA, S.; RAO, C. R. K.; VIJAYAN, M. Biosensing and drug delivery by polypyrrole. **Anal. Chim. Acta**, v.568, [s.n.], p.119-125, 2006.
- ²³ BRÉDAS, J. L. et al. Polarons and bipolarons in polypyrrole: evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. **Physical Review B**, New York, v.30, n.2, p. 1023-1025, 1984.
- ²⁴ FAEZ, R. et al. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiação eletromagnética. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.10, n.3, p.130-137, 2000.
- ²⁵ MORTIMER, R. J.; DYER, A. L.; REYNOLDS, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for displays applications. **Displays**, v.27, n.1, p.2-18, 2006.
- ²⁶ ROCHA-FILHO, R. C. Nobel 2000 – polímeros condutores: descoberta e aplicações. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v.11, n.12, p.11-14, 2000.
- ²⁷ MACHADO, W. S. **Caracterização elétrica de uma mistura à base de polianilina e pó de borracha de pneu**. 2008. 101f. Dissertação (Ciências em Materiais para Engenharia)- Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2008.
- ²⁸ LEVINE, I. A. **Quantum chemistry**. 15.ed. New Jersey: Prentice Hall, 2000, 739p.
- ²⁹ ATKINS, P. W. **Physical chemistry**. 8.ed. New York: Oxford University Press, 2006, 1064p.
- ³⁰ DE ABREU, M. M. S. P. **Polímeros condutores: fundamentos e aplicações**. 2010. 14 f. LOM 3009 – Eletrônica e Instrumentação (Prof. Dr. Carlos Yujiro Shigue) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.
- ³¹ BRÉDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v.18, n.10, p.309–315, 1985.
- ³² BRAZOVSKII, A. S.; KIROVA, N. N. Excitons, polarons, and bipolarons in conducting polymer. **JETP Lett**, Moscow, v.33, n. 1, p.6-10, 1981.

- ³³ SILVA, G. M. Electric-field effects on the competition between polarons and bipolarons in conjugated polymer. **Physical Review B**, New York, v.61, n.16, p.777-781, 2000.
- ³⁴ XIA, L.; WEI, Z.; WAN, M. Conducting polymer nanostructure and their application in biosensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.341, n.1, p.1-11, 2010.
- ³⁵ QUEIROZ, J. R. O., SILVA, G. M. e. Interchain interaction effects on polaron-bipolaron transition on conducting polymers. **Journal Materials Science**, v.43, [s.n.], p.585-590, 2008.
- ³⁶ WEN, L. et al. Dynamics of interchain delocalized polarons in polymers. **Science China: Physics, Mechanics and Astronomy**, v.53, n.2, p.315-320, 2010.
- ³⁷ REUNG-U-RAI, A. et. al. Synthesis of highly conductive polypyrrole nanoparticles via microemulsion polymerization. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v.18, n.2, p.27-31, 2008.
- ³⁸ VASQUES, C. T.; DOMENECH, S. C.; BARRETO, P. L. M. Polypyrrole-modified starch films: structural, thermal, morphological and electrical characterization. **e-Polymer**, v.26, [s.n.], p.1-17, 2010.
- ³⁹ BLINOVA, N. V. et. al. Polyaniline and polypyrrole: a comparative study of the preparation. **European Polymer Journal**, New York, v.43, n.6, p.2331-2341, 2007.
- ⁴⁰ OLIVEIRA, H. P. Preparation and electrical and dielectric characterization of PVA/PPy blends. **Materials Characterization**. New York, v.50, p.223-226, 2003.
- ⁴¹ VERANI, C. N.; GONÇALVES, D. R.; NASCIMENTO, M. G. Sabões e detergente como tema organizador de aprendizagem no ensino médio. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v.12, p.15-19.
- ⁴² GUYTON, ATHUR C. **Surfactante**. In: WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Surfactante>>. Acesso em: 2 set. 2010.
- ⁴³ WEBBER, S. E. Polymer micelles: an example of self-assembling polymers. **J. Phys. Chem. B**, Lugar de Publicação, v.102, n.115, p.2618-2626, 1998.
- ⁴⁴ WU, A.; KOLLA, H.; MANOHAR, S. K. Chemical synthesis of highly conducting polypyrrole nanofiber Film. **Macromolecules**, v.38, n.19, p.7873-7875, 2005.

-
- ⁴⁵ CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Síntese de polímeros. In: _____. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2.ed. São Paulo: Artliber, 2002. p.107–128.
- ⁴⁶ YAN, F.; XUE, G.; ZHOU, M. Preparation of electrically conducting polypyrrole in oil/water microemulsion. **Journal of Applied Polymer Science**, v.77, n.1, p.135-140, 2000.
- ⁴⁷ DEBACHER, N. **Micelas**. In: A Revista Eletrônica do Departamento de Química da UFSC: A primeira revista brasileira de Química na internet. Disponível em: <<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/micela/>>. Acesso em: 2 set. 2010.
- ⁴⁸ DA SILVA, E. A. **Desenvolvimento e caracterização de blendas de polímeros biodegradáveis e polipirrol**. 2009. 99f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- ⁴⁹ MARTIN, E. S. **Síntese e caracterização de blendas de polianilina com látex de borracha natural**. 2008. 67f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2008.
- ⁵⁰ MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Santa Catarina: Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. 98p. Apostila.
- ⁵¹ WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análises térmicas**. Santa Catarina: UFSC, 2005. Apostila. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2011.
- ⁵² SILVERSTEIN, R. M. 5 Espectrometria no ultravioleta. In: _____. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979. p.203-224.
- ⁵³ GIROTTO, E. M. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuar-las corretamente. **Química Nova**, São Paulo, v.25, n.04, p.639-647, 2002.
- ⁵⁴ VISHNUVARDHAN, T. K. et. al. Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/Y₂O₃ composites. **Bulletin of Materials Science**, v. 29, n.1, p.77–83, 2006.

⁵⁵ SIGMA-ALDRICH. Pyrrole. In: SIGMA-ALDRICH Brazil. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=pt&N4=W338605|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC>. Acesso em: 16 jan. 2011.

⁵⁶ WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre. tabela periódica: sódio. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/S%C3%B3dio>>. Acesso em: 15 jan. 2011.