

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Escola de Engenharia**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica  
e de Materiais - PPGEM**

**SÍNTESE QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DO**  
**POLI 1,5-DIAMINONAFTALENO**

**Miguel Angelo Basso**

**Dissertação para obtenção do título de**  
**Mestre em Engenharia**

**Porto Alegre**

**2001**

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Escola de Engenharia**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica  
e de Materiais - PPGEM**

**SÍNTESE QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DO**  
**POLI 1,5-DIAMINONAFTALENO**

Miguel Angelo Basso

Químico Industrial

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2001

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coorientador: Dr. Alvaro Meneguzzi

Banca Examinadora:

Prof. Dr . Ivo Alexandre Hümmelgen – CPGIF/UFPR

Prof<sup>a</sup>. Dra. Emilse Maria Agostini Martini – CPGIQ/UFRGS

Prof<sup>a</sup>. Dra. Jane Zoppas Ferreira – PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe

Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho a todas as pessoas que de alguma forma contribuem para a manutenção da pesquisa científica neste país.

## **AGRADECIMENTOS**

A todos aqueles que acreditaram na minha capacidade e de alguma forma contribuíram para o término deste trabalho, muito obrigado.

Ao Doutor Carlos Arthur Ferreira, responsável pelo Laboratório de Materiais Poliméricos – LAPOL – UFRGS, pela acolhida, confiança e orientação, sem os quais este trabalho não se realizaria, o meu profundo agradecimento.

Aos órgãos públicos de financiamento, em especial ao CNPq e a FAPERGS que financiaram este trabalho e este estudante.

A UFRGS e ao PPGEM que propiciam condições de trabalho e ensino de alta qualidade.

Aos sinceros amigos do LAPOL pela acolhida, respeito e colaboração neste trabalho, em especial aos colegas Giovane, Vinícius, Emerson, Rigon e Franco.

Ao Doutor Alvaro Meneguzzi pela colaboração na realização dos ensaios e discussão dos resultados e por realizar os testes com o PDAN-1,5 na UFPR.

Ao Doutor Ivo Alexandre Hümmelgen por permitir que os ensaios com o PDAN-1,5 fossem realizados em seu laboratório no Departamento de Física na UFPR.

A minha querida namorada Cristina Machado pela colaboração, compreensão e por me aturar nestes meses tão “agitados”.

Aos meus pais e aos meus “sogros” por colaborarem de várias maneiras para a concretização deste sonho.

A todos **MUITO OBRIGADO!**

## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>XIV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XVI</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XVII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
<b>3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....</b>	<b>4</b>
<b>3.2. POLÍMEROS DERIVADOS DAS NAFTILAMINAS SUBSTITUÍDAS.....</b>	<b>5</b>
<b>3.2.1. Mecanismo de formação e estrutura.....</b>	<b>7</b>
<b>3.2.2. Síntese dos polímeros condutores.....</b>	<b>9</b>
<b>3.2.2.1. Síntese eletroquímica.....</b>	<b>9</b>
<b>3.2.2.2. Síntese química.....</b>	<b>10</b>
<b>3.2.3. Dopagem.....</b>	<b>11</b>
<b>3.2.4. Modelo de condução eletrônica.....</b>	<b>12</b>
<b>3.2.5. Caracterização dos polímeros condutores.....</b>	<b>13</b>
<b>3.2.5.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....</b>	<b>14</b>
<b>3.2.5.2. Espectroscopia Raman.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2.5.3. Eletroatividade dos filmes poliméricos.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2.5.3.1. Voltametria Cíclica.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2.5.3.2. Estabilidade a Ciclagem repetitiva.....</b>	<b>19</b>
<b>3.2.5.3.3. Eletrocromismo.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.5.4. Condutividade.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2.5.5. Análise Térmica.....</b>	<b>23</b>
<b>3.2.5.6. Morfologia.....</b>	<b>25</b>
<b>3.3. EFEITO DE CHAVEAMENTO DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA.....</b>	<b>25</b>
<b>3.3.1.1. Dispositivo de proteção.....</b>	<b>29</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>31</b>

4.1.	MONÔMERO.....	31
4.2.	ELETRÓLITOS.....	31
4.3.	AGENTES OXIDANTES.....	31
4.4.	SOLVENTES.....	31
4.5.	ELETRODOS.....	31
4.6.	EQUIPAMENTO ELETROQUÍMICO.....	32
4.7.	EQUIPAMENTO DE ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA.....	32
4.7.1.	Espectroscopia infravermelho.....	32
4.7.2.	Espectroscopia Raman.....	32
4.8.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	33
4.9.	ANÁLISE TÉRMICA.....	33
4.9.1.	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	33
4.9.2.	Termogravimetria.....	33
4.10.	MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE.....	34
4.11.	DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE CHAVEAMENTO.....	35
4.11.1.	Confecção dos contatos metálicos.....	35
4.11.2.	Curva característica Corrente <i>versus</i> Tensão ( $I \times V$ ).....	36
4.12.	DISPOSITIVOS DO TIPO JANELA INTELIGENTE.....	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1.	O MONÔMERO.....	39
5.2.	SÍNTESE DO POLI 1,5-DIAMINONAFTALENO.....	43
5.2.1.	Síntese Eletroquímica.....	43
5.2.2.	Síntese Química.....	46
5.2.3.	Síntese.....	47
5.2.3.1.	Influência do agente oxidante.....	51
5.2.3.2.	Análise do valor da razão K.....	52
5.2.3.3.	Análise da concentração do dopante.....	53
5.2.3.4.	Análise da temperatura e do tempo.....	54
5.2.3.5.	Análise do meio reacional.....	56
5.2.4.	Testes de solubilidade.....	58
5.2.5.	Caracterização Espectroscópica do PDAN-1,5.....	60
5.2.5.1.	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). .....	60
5.2.5.2.	Espectroscopia Raman.....	68
5.2.6.	Caracterização Térmica do PDAN-1,5.....	71
5.2.6.1.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	71
5.2.6.2.	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	79
5.2.7.	Caracterização Eletroquímica do PDAN-1,5.....	80
5.2.8.	Morfologia.....	84

<b>5.3. POTENCIALIDADES DE APLICAÇÕES DO PDAN-1,5.....</b>	<b>86</b>
<b>5.3.1. Eletrocromismo .....</b>	<b>87</b>
<b>5.3.2. Chaveamento em dispositivos construídos com PDAN-1,5 .....</b>	<b>90</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>93</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>95</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>96</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do 1,5-diaminonaftaleno.....	5
Figura 2 - Estrutura do 5-amino 1-naftol. ....	5
Figura 3 – Mecanismo de formação dos radicais cátions na oxidação anódica do 1,5-DAN (47).....	6
Figura 4 – Estrutura esquemática do poli 5-amino 1-naftol (PAN-5,1) (41). ....	6
Figura 5 – Estrutura esquemática do poli 1,5-diaminonaftaleno (PDAN-1,5) (44).....	7
Figura 6 - Mecanismo de formação da PANi (60). ....	8
Figura 7 – Fórmula estrutural geral da PANi (19). ....	8
Figura 8 – estruturas (ideais) da PANi (20). ....	9
Figura 9 - Representação esquemática da teoria das bandas nos condutores(metals), isolantes e semicondutores. ....	12
Figura 10 – Espectro MIRFTIRS <i>in situ</i> do poli 1,5-diaminonaftalelo sintetizado eletroquimicamente por Pham <i>et al.</i> (45). ....	14
Figura 11 – Espectros de Infravermelho do poli 1,5-diaminonaftaleno (—) e do monômero 1,5-diaminonaftaleno (-----) em pastilhas de KBr (56).....	15
Figura 12 – Possibilidades de estrutura molecular para o poli 1,5-diaminonaftaleno (56).....	16
Figura 13 – Proposta de mecanismo de oligomerização do 1,5-diaminonaftaleno (57).....	17
Figura 14 – Espectro Raman <i>in situ</i> do poli 1,5-diaminonaftaleno sintetizado eletroquimicamente sobre eletrodos de ouro em contato com uma solução 0,1M de LiClO <sub>4</sub> em diferentes potenciais: -0,4V (●—●), 0V (—), 0,2V (x—x). Espectro Raman do monômero 1,5-diaminonaftaleno (—) nas mesmas condições (56). ....	18
Figura 15 –Resposta da voltametria cíclica para um filme de PDAN-1,5 sobre eletrodo de carbono vítreo em solução de acetonitrila contendo 0,1M NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> + 0,2M HClO <sub>4</sub> (46). ....	19
Figura 16 - Resposta da voltametria cíclica de um filme de PAN-5,1 aplicado sobre um eletrodo de Pt a 50 mV.s <sup>-1</sup> entre -0,2 e +0,45 V/ECS. Meio: HClO <sub>4</sub> 1M (49). ....	20
Figura 17 – Espectro de UV-Vis de um filme de poli 1,5-diaminonaftaleno polimerizado eletroquimicamente sobre placas de ITO. (a) filme oxidado a 0,9V/ECS, (b) filme reduzido a 0V/ECS (48).....	22
Figura 18 – Curvas de Tga da PANi para diferentes concentrações de anilina e agente oxidante (1000 – K = 4,8; 500 – K = 0,8; 250 – K = 0,3). Análise realizada em atmosfera de argônio com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto (85).....	24
Figura 19 – Comportamento da corrente em função da tensão sobre um dispositivo comerciais de ruptura bilateral (diac). V <sub>crit</sub> é a tensão onde ocorre a transição do dispositivo de um estado de resistência elétrica alta (desligado), para um de resistência menor (ligado) (88). ....	26

Figura 20 – Comportamento $I \times V$ de um dispositivo comercial de ruptura bilateral, diac. O dispositivo foi submetido a um sinal de 130 Vpp (88). .....	27
Figura 21 – Dependência $I \times V$ de um dispositivo TO/PAN-5,1/Ag. $V_{crit.}$ é o valor da tensão na qual a amostra diminui abruptamente sua resistência elétrica. O ponto $V_{est.}$ é o valor em que a amostra entra novamente em um estado de resistência elétrica alta (24). ....	28
Figura 22 – Um circuito qualquer (retângulo) conectado em paralelo com um dispositivo de ruptura de PDAN-1,5 (círculo). (a) O circuito não se encontra em sobrecarga e o dispositivo está desligado ( $V_{12} < V_{crit.}$ ). (b) Condição de sobrecarga ( $V_{12} \geq V_{crit.}$ ) o dispositivo de PDAN-1,5 chaveia e desvia uma parcela de corrente ( $I_{PDAN}$ ), protegendo o circuito da sobrecarga (88). ....	29
Figura 23 – Esquema representativo do medidor de condutividade de quatro pontas. ....	34
Figura 24 – Seqüência da confecção dos dispositivos de chaveamento do tipo linear.....	36
Figura 25 – Esquema do sistema de medida do comportamento da corrente elétrica ( $I$ ) em relação a tensão ( $V$ ) para amostras de PDAN-1,5 (88) .....	37
Figura 26 – FTIR <i>ex-situ</i> por transmissão do 1,5-diaminonaftaleno em pastilha de KBr.....	39
Figura 27 – Espectro Raman do 1,5-diaminonaftaleno na forma de pastilha.....	40
Figura 28 – Calorimetria diferencial de varredura do 1,5-diaminonaftaleno. Curva de aquecimento a 10°C/minuto em atmosfera inerte. ....	41
Figura 29 – Análise termogravimétrica do 1,5-diaminonaftaleno. Aquecimento realizado a uma taxa de 20°C por minuto em atmosfera inerte de nitrogênio. ....	42
Figura 30 - Voltamograma cíclico da formação do PDAN-1,5 a 50 mV.s <sup>-1</sup> entre -0,10 e +0,90 V/ECS sobre eletrodo de Pt para as quatro primeiras varreduras. Meio, HClO <sub>4</sub> 1M + 1,5-diaminonaftaleno 10 <sup>-3</sup> M. Área do eletrodo 1cm <sup>2</sup> .....	44
Figura 31 - Voltamograma cíclico da formação do PDAN-1,5 a 50 mV.s <sup>-1</sup> entre -0,10 e +0,90 V/ECS sobre eletrodo de Pt. Meio, HClO <sub>4</sub> 1M + 1,5-diaminonaftaleno 10 <sup>-3</sup> M. Área do eletrodo 1cm <sup>2</sup> .....	45
Figura 32 – Gráfico do rendimento do polímero dopado para os diversos sistemas de sínteses. ....	50
Figura 33 – Rendimento versus a temperatura para tempos distintos de síntese.....	55
Figura 34 – Rendimento do polímero dopado em função do meio reacional utilizado. Agente oxidante cloreto férrico, 24 horas a 5°C e K=1. ....	57
Figura 35 - Rendimento do polímero não dopado em função do meio reacional utilizado. Admite-se protonação total, demais condições inalteradas. ....	57

Figura 36 - FTIR ex-situ por transmissão do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso/ácido e dedopado (PDAN10dd). Análise em pastilhas de KBr. ....	60
Figura 37 - Estrutura esquemática do poli 1,5-diaminonaftaleno (PDAN-1,5) com os diversos tipos de grupos químicos identificados (44). ....	62
Figura 38 - FTIR ex-situ por transmissão do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio orgânico/ácido, para diferentes tempos de síntese do polímero. Análise em pastilhas de KBr. ....	62
Figura 39 - FTIR ex-situ por transmissão do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso/ácido, com diferentes agentes oxidantes. Análise em pastilhas de KBr. ....	64
Figura 40 - FTIR ex-situ por transmissão do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso/ácido, com diferentes valores de razão K. Análise em pastilhas de KBr. ....	65
Figura 41 - FTIR ex-situ por transmissão do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso/ácido, para diferentes tempos e temperaturas de síntese. Análise em pastilha de KBr.....	65
Figura 42 - FTIR ex-situ por transmissão do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso/ácido, para diferentes meios de síntese. Análise em pastilhas de KBr. ....	66
Figura 43 - Espectro Raman do poli 1,5-diaminonaftaleno sintetizado em meio aquoso/ácido (PDAN10). Amostra analisada na forma de pó e em pastilha. ....	68
Figura 44 - Espectro Raman do PDAN-1,5 sintetizado em meio aquoso/ácido, orgânico neutro e orgânico/ácido. Amostra analisada na forma de pastilha. ....	70
Figura 45 - Termograma do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso ácido (PDAN10) com uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto, em atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	72
Figura 46 - FTIR ex-situ por transmissão do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso/ácido, para diferentes temperaturas de análise em TGA. ....	73
Figura 47 - Termograma do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso ácido (PDAN10) com uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto, em atmosfera de N <sub>2</sub> da temperatura ambiente até 400°C e desta temperatura até aproximadamente 1000°C com atmosfera oxidante de ar.....	75
Figura 48 - Termograma do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso ácido (PDAN10) com uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto, em atmosfera de N <sub>2</sub> e em atmosfera de N <sub>2</sub> /ar. ....	76
Figura 49 - Termograma do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio orgânico neutro (PDAN11) com uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto, em atmosfera de N <sub>2</sub> até 400°C e atmosfera oxidante de ar desta temperatura até 1000°C. ....	77
Figura 50 - Termograma do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio orgânico ácido com tempo de síntese de 24 horas (PDAN12). Taxa de	

aquecimento de 20°C/minuto, em atmosfera de N <sub>2</sub> até 400°C e atmosfera oxidante de ar desta temperatura até 1000°C .....	78
Figura 51 - Termograma do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio orgânico ácido com tempo de síntese de 4 horas (PDAN12 – 4 horas). Taxa de aquecimento de 20°C/minuto, em atmosfera de N <sub>2</sub> até 400°C e atmosfera oxidante de ar desta temperatura até 1000°C.....	79
Figura 52 – Calorimetria Diferencial de Varredura do polímero sintetizado em meio orgânico/ácido (PDAN12). Aquecimento a 10°C por minuto em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	80
Figura 53 – Voltametria cíclica de um filme de PDAN-1,5 sintetizado quimicamente em meio aquoso/ácido (PDAN10) aplicado sobre Pt a 50 mV.s <sup>-1</sup> .....	81
Figura 54 - Resposta da voltametria cíclica de um filme de PDAN-1,5 (PDAN10) sobre eletrodo de Pt em HClO <sub>4</sub> 1M entre -200 e +700 mV.s <sup>-1</sup> a várias velocidades de varredura.....	82
Figura 55 - Variação da intensidade do pico de corrente anódica pela raiz quadrada da velocidade de varredura dos voltamogramas apresentados na Figura 54.....	83
Figura 56 - Resposta da voltametria cíclica de um filme de PDAN-1,5 sobre eletrodo de Pt a 50 mV.s <sup>-1</sup> entre -200 e + 550 mV. Meio: HClO <sub>4</sub> . ....	84
Figura 57 - Imagem MEV de um filme de PDAN-1,5 sintetizado quimicamente em meio aquoso/ácido (PDAN10). Aumento de 1400 vezes aproximadamente.....	85
Figura 58 - Imagens MEV de um filme de PDAN-1,5 sintetizado quimicamente em meio aquoso/ácido (PDAN10) com aumentos de a) 3500 e b) 10000 vezes respectivamente.....	85
Figura 59 - Imagem MEV de um filme de PDAN-1,5 preparado a 50 mV.s <sup>-1</sup> entre +0,35 e +0,90 V/ECS sobre eletrodo de Pt em HClO <sub>4</sub> 1M durante 30 minutos de síntese. Aumento de 5000 vezes aproximadamente...	86
Figura 60 - Voltamograma cíclico a 50 mV.s <sup>-1</sup> de um filme de PDAN-1,5 sintetizado quimicamente em meio aquoso/ácido (PDAN10) de 1 μm de espessura entre -200 e +700 mV/ECS em HClO <sub>4</sub> 1M.....	88
Figura 61 – Desenho esquemático de um dispositivo tipo janela inteligente. ....	89
Figura 62 – Espectro de absorção do PDAN-1,5 sintetizado quimicamente em meio aquoso/ácido (PDAN10) entre eletrodos de TO submetido a diferentes potenciais em um dispositivo tipo janela inteligente. ....	89
Figura 63 – Gráfico V <sub>R</sub> (Tensão lida em cima do resistor) versus V <sub>F</sub> (Tensão aplicada pela fonte) do dispositivo Ag/PDAN-1,5 (PDAN10)/Ag conectado em série com um resistor de 1MΩ. ....	90
Figura 64 – Gráfico I x V obtido a partir dos dados mostrados na Figura 63 com as tensões de interesse indicadas. Amostra PDAN10. ....	91
Figura 65 - Gráfico I x V para o PDAN-1,5 obtido em meio orgânico/ácido (PDAN12).....	92

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Atribuição das bandas de FTIR características do 1,5-diaminonaftaleno (56,). . . . .	40
Tabela 2 – Relação entre os diversos meios de síntese do poli 1,5-diaminonaftaleno. . . . .	48
Tabela 3 – Relação entre os diversos meios de síntese e o rendimento do polímero dopado. Condições específicas destes experimentos. . . . .	49
Tabela 4 – Demonstrativo do efeito da variação do agente oxidante. . . . .	51
Tabela 5 – Demonstrativo do efeito do valor da razão K. . . . .	53
Tabela 6 – Demonstrativo do efeito da molaridade do ácido dopante. . . . .	53
Tabela 7 – Demonstrativo do efeito da temperatura e do tempo no rendimento da polimerização. . . . .	54
Tabela 8 - Demonstrativo do efeito do meio reacional no rendimento da polimerização. . . . .	56
Tabela 9 – Solubilidade do 1,5-diaminonaftaleno e do poli 1,5-diaminonaftaleno. . . . .	59

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\rho$	Resistividade superficial da amostra.
$\sigma$	Condutividade superficial
$\lambda$	Número de onda
AN-5,1	5-amino 1-naftol
C(d/s)	Constante que relaciona diâmetro da pastilha e distância entre as pontas
CV	Carbono vítreo
diac	Dispositivos comerciais de ruptura bilateral
DMF	N,N-Dimetilformamida
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
E	Potencial Padrão
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
$E_{pa}$	Potencial do pico anódico
$E_{pc}$	Potencial do pico catódico
F	Faraday
F(w/s)	Constante que relaciona espessura da pastilha e distância entre as pontas
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
I	Corrente medida ou imposta à amostra
$i_a$	Pico da corrente anódica
$i_c$	Pico da corrente catódica
$I_{Máx/Mín}$	Corrente máxima ou mínima obtida pela amostra
K	Razão entre a quantidade de monômero e agente oxidante
mm	Milímetro
N	Número de elétrons recebidos ou doados pela espécie química.
n	Número de mols de cada espécie química.
NMP	n-Metilpirolidona
OLED	Diodos orgânicos emissores de luz
PAN-5,1	Poli 5-amino 1-naftol
PAni	Polianilina
PDAN-1,5	Poli 1,5-diaminonaftaleno
PIC	Polímeros intrinsecamente condutores
PPy	Polipirrol
PTf	Politiofeno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
$S.cm^{-1}$	Siemens por centímetro
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
tiristor	Dispositivos idêntico a um diac, porém só para uma polaridade
TO	Óxido de estanho
triac	Diac com um terminal de disparo que controla a tensão
V	Potencial medido ou imposto à amostra em volts
$V_{12}$	Tensão sob o circuito medida entre os pontos 1 e 2

$V_{crit.}$	Tensão na qual a amostra chaveia para um estado de resistência mais baixa.
$V_{est.}$	Tensão na qual a amostra retorna para um estado de resistência mais alta.
$V_F$	Tensão aplicada pela fonte
$V_{Máx}$	Tensão máxima obtida pela amostra
$V_{Mín}$	Tensão mínima obtida pela amostra
$V_{pp}$	Tensão máxima de pico a pico
$V_R$	Tensão lida em cima do resistor
$W$	Espessura da pastilha de polímero em cm.

## RESUMO

O presente trabalho apresenta o estudo da síntese química do poli 1,5-diaminonaftaleno (PDAN-1,5) em meio aquoso e em meio orgânico. O polímero foi caracterizado com o auxílio da espectroscopia de infravermelho (FTIR) e Raman, da voltametria cíclica, da microscopia eletrônica de varredura, da termogravimetria e de medidas de condutividade.

O polímero apresentou estrutura semelhante ao mesmo polímero sintetizado eletroquimicamente por outros autores que é semelhante a estrutura da PANi.

O PDAN-1,5 depositado na forma de filmes sobre eletrodos de Pt mostra-se eletroativo e estável quando ciclado em um meio aquoso/ácido. Os filmes obtidos em substrato metálico a partir da evaporação do solvente apresentam pouca aderência e trincas por toda a superfície.

As propriedades apresentadas pelo PDAN-1,5 obtido neste trabalho vislumbram a sua utilização na confecção de dispositivos eletrocromáticos e de chaveamento.



## **ABSTRACT**

This work presents the investigation of the chemical synthesis of poly 1.5-diaminonaphtalene (PDAN-1,5) in aqueous and organic media. The polymer was characterized by infrared (FTIR) and Raman spectroscopy, cyclic voltammetry, scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric and conductivity measurements.

The polymer presents a structure similar to the same polymer electrochemically synthesized by other authors and such structure is similar to that of Pani.

PDAN-1,5 films on Pt electrodes showed electro-activity properties the are it is stable when cycled in an aqueous/acidic medium. The films obtained by casting on metallic substracts through solvent evaporation present low adherence.

The properties presented by PDAN-1,5 demonstrate its potential for application in the construction of electrochromic and electronic devices.

## 1. INTRODUÇÃO

Os polímeros orgânicos são materiais sintéticos, amplamente utilizados nos dias de hoje, seja no uso doméstico, seja em usos industriais. Uma das propriedades mais importantes destes materiais é a capacidade de comportar-se como excelentes isolantes elétricos para altas voltagens. Porém, nos últimos anos uma nova classe destes materiais tem sido desenvolvida, cuja principal importância está relacionada à possibilidade de conduzir eletricidade.

Os integrantes desta nova família de materiais, chamados de "metais sintéticos", possuem uma característica em comum: alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia polimérica, ou seja longos sistemas  $\pi$  conjugados. O interesse evidente é combinar em um mesmo material as propriedades elétricas de um semicondutor ou metal com as vantagens de um polímero.

Estes materiais têm sido desde então objeto de intenso estudo dada a sua potencialidade de aplicações em diversos campos de pesquisa nas áreas da biotecnologia, da engenharia, na química fina, na indústria eletroeletrônica e em inúmeras outras áreas.

Os polímeros intrinsecamente condutores (PIC), como são conhecidos, podem apresentar condutividade eletrônica próxima dos metais, geralmente oferecem boa estabilidade eletrônica quando expostos ao meio ambiente, apresentam reação redox reversível e em boa parte dos casos podem ser obtidos a partir de monômeros relativamente baratos se comparados com o valor do produto final.

Uma das aplicações mais promissoras dos PIC é na construção de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos orgânicos. Nos últimos anos, vários destes dispositivos baseados em PIC foram construídos, tais como sensores, detectores, e diodos emissores de luz, entre outros, todos com excelentes perspectivas de produção comercial em larga escala.

Mais recentemente foi iniciado o estudo de uma nova família de PIC obtidos por síntese eletroquímica a partir de naftilaminas substituídas, dentre as quais o 1,5-diaminonaftaleno foi escolhido para este estudo, pois apresenta uma gama de propriedades diferenciadas em relação a outros PIC, o que torna atraente o seu estudo na confecção de dispositivos eletrônicos, principalmente.

## **2. OBJETIVOS**

A obtenção do Poli 1,5-diaminonaftaleno (PDAN-1,5) via síntese química, bem como a otimização das condições de síntese e caracterização dos produtos obtidos é o objetivo central deste estudo.

O desenvolvimento de um material capaz de ser utilizado na construção de dispositivos eletrocromicos do tipo "janelas inteligentes" e dispositivos orgânicos de chaveamento para proteção contra sobrecargas de voltagem completam os objetivos deste trabalho.

Para alcançá-los, foi definida a melhor rota de síntese e o polímero obtido foi caracterizado e comparado ao mesmo material obtido por síntese eletroquímica, o qual é relatado em alguns artigos científicos, procurando similaridades entre o material sintetizado por métodos diferentes.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Um breve histórico a respeito da síntese e caracterização dos polímeros condutores evidenciaria sem dúvida, que estes materiais tornaram-se foco de muitos grupos de pesquisa resultando em um número enorme de trabalhos publicados nas últimas três décadas.

O poliacetileno  $(CH)_n$ , foi o primeiro polímero condutor sintetizado (1), porém devido à sua instabilidade térmica e ambiental, outros polímeros passaram a ser intensivamente investigados com o intuito de superar estas limitações.

Assim, os polímeros heterocíclicos, entre os quais o polipirrol (PPy) (2,3,4,5,6,7,8,9), o politiofeno (PTf) (10) e a polianilina (PAni) (11,12,13,14,15,16,17,18,19,20) com seus derivados, tornaram-se os mais amplamente estudados. Existem relatos na literatura sobre estes materiais datados do século XIX, trabalhos estes que se tornaram referências pelo ineditismo que representam (PAni – 1862 (21), PTf – 1883 (10) e PPy – 1916 (22)), porém uma "redescoberta" se deu no final da década de 70, após o trabalho pioneiro dos grupos de Shirakawa, MacDiarmid e Heeger, relatando a condutividade metálica do poliacetileno dopado com iodo (23).

A polianilina e os polímeros derivados da anilina modificada, são sem dúvida, os polímeros condutores que têm recebido maior atenção nos últimos anos. O grande interesse que a PAni recebe deve-se principalmente às suas potencialidades de utilização na construção de equipamentos microeletrônicos (24), baterias orgânicas (11,12), metalização de polímeros convencionais (25), proteção de metais contra a corrosão (26,27,28), etc..

Um estudo comparativo acerca desta importante família de PIC se faz necessário em virtude do número enorme de pesquisas sobre estes

materiais e principalmente devido a semelhança deste com os polímeros derivados das naftilaminas substituídas, entre os quais o poli 1,5-diaminonaftaleno, objeto deste estudo.

### 3.2. POLÍMEROS DERIVADOS DAS NAFTILAMINAS SUBSTITUÍDAS

Nos últimos anos alguns grupos de pesquisa começaram a estudar uma nova família de polímeros condutores obtidos a partir de naftilaminas substituídas, dentre as quais o 5-amino-1-naftol e o 1,5-diaminonaftaleno principalmente (29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,56,57,58).

O 1,5-diaminonaftaleno (1,5-DAN) (Figura 1) e o 5-amino-1-naftol (AN-5,1) (Figura 2), derivados do naftaleno, contém os grupamentos funcionais  $\text{-NH}_2$  e/ou  $\text{-OH}$ , ambos eletrooxidáveis, podendo ser candidatos interessantes para a polimerização se a reação puder ser efetuada seletivamente sobre uma das funções citadas. Neste caso é possível obter polímeros funcionalizados que poderão ser utilizados para futuras reações de superfície.

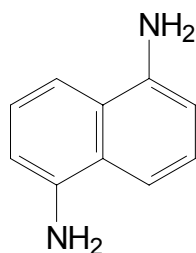


Figura 1 - Estrutura do 1,5-diaminonaftaleno.

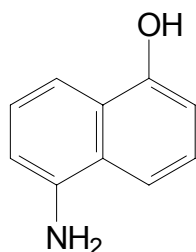


Figura 2 - Estrutura do 5-amino 1-naftol.

Quando se realiza a síntese eletroquímica destes monômeros sobre eletrodos inertes (Pt, carbono vítreo, grafite, etc.) em meios aquosos ácidos, são obtidos os respectivos polímeros na forma de filmes condutores, compactos, homogêneos e aderentes à superfície dos eletrodos (47,48).

O mecanismo proposto é de uma ligação de dois radicais cátions provenientes da oxidação anódica do monômero, como mostrado na Figura 3 (47).

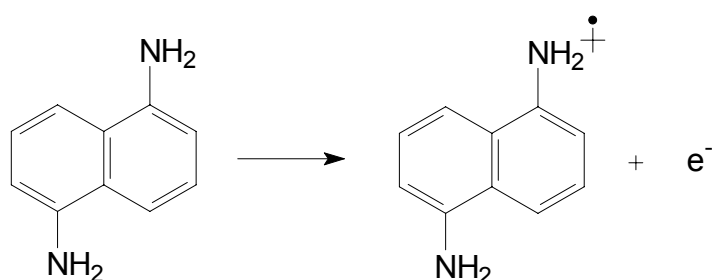


Figura 3 – Mecanismo de formação dos radicais cátions na oxidação anódica do 1,5-DAN (47).

Quando estes filmes foram analisados pela técnica MIRFTIRS – (Multiple Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (41,43,44,59), acoplado à uma célula eletroquímica, e também quando realizado o cálculo dos orbitais fronteiros (39,41,42,44,47,48), Pham *et al.* determinaram que os polímeros obtidos possuem estrutura similar a polianilina com as ligações ocorrendo via grupamento  $-NH_2$ , ficando o grupamento  $-OH$  (Figura 4) ou o outro grupamento  $-NH_2$  (Figura 5) preservados.

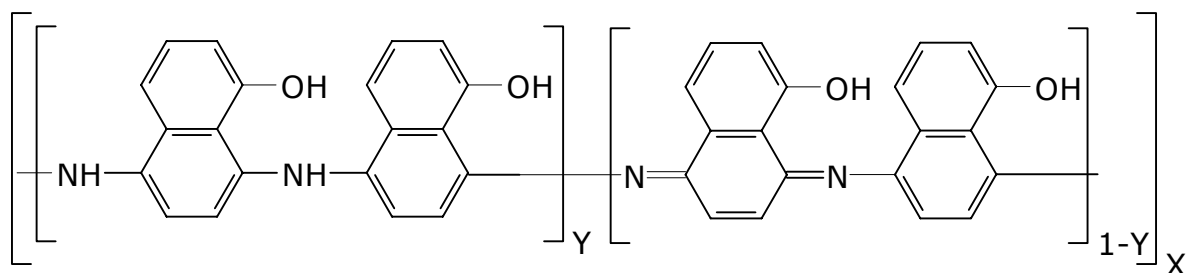


Figura 4 – Estrutura esquemática do poli 5-amino 1-naftol (PAN-5,1) (41).

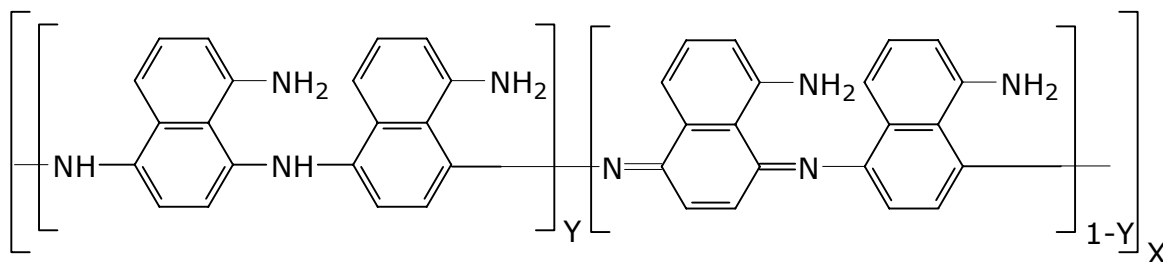


Figura 5 – Estrutura esquemática do poli 1,5-diaminonaftaleno (PDAN-1,5) (44).

Outra confirmação para esta afirmação é obtida quando o grupamento -OH do AN-5,1 é substituído por um grupamento metoxi (-OCH<sub>3</sub>), não reativo, formando a 5-metoxi 1-naftilamina e é realizada a eletropolimerização nas mesmas condições. O produto obtido, necessariamente com ligações somente através do grupamento NH<sub>2</sub>, conforme proposta de Pham *et al.* possui praticamente as mesmas propriedades que o formado com a utilização do AN-5,1 (47).

Com base nestas observações, pode-se sugerir que tanto o mecanismo de formação quanto a estrutura das polinaftilaminas possuem uma grande similaridade com as estruturas aceitas para a PANi, sendo assim, as observações que serão feitas para a PANi valem igualmente para os polímeros obtidos à partir das naftilaminas substituídas, salvo nota em contrário.

### 3.2.1. Mecanismo de formação e estrutura

A PANi é um poli(ciclo aromático) contendo ciclos benzênicos ligados entre si nas posições 'para' por átomos de nitrogênio e forma-se segundo o mecanismo apresentado a seguir (Figura 6), onde no início do processo de polimerização o caminho 1 deve ser predominante, por existir alta concentração de monômero e ocorrer uma enorme diferença entre os potenciais de oxidação da anilina e do polímero que está se formando. Já nos últimos estágios da polimerização, quando todo o monômero foi consumido, o caminho 2 é preferencial (60).

É admitido para a PANi (20) e aceito para as polinaftilaminas, que a formação do radical cátion é o primeiro passo da oxidação do



monômero e é o fator determinante da reação de polimerização. Para estes polímeros o mecanismo de polimerização proposto é o seguinte (Figura 6):

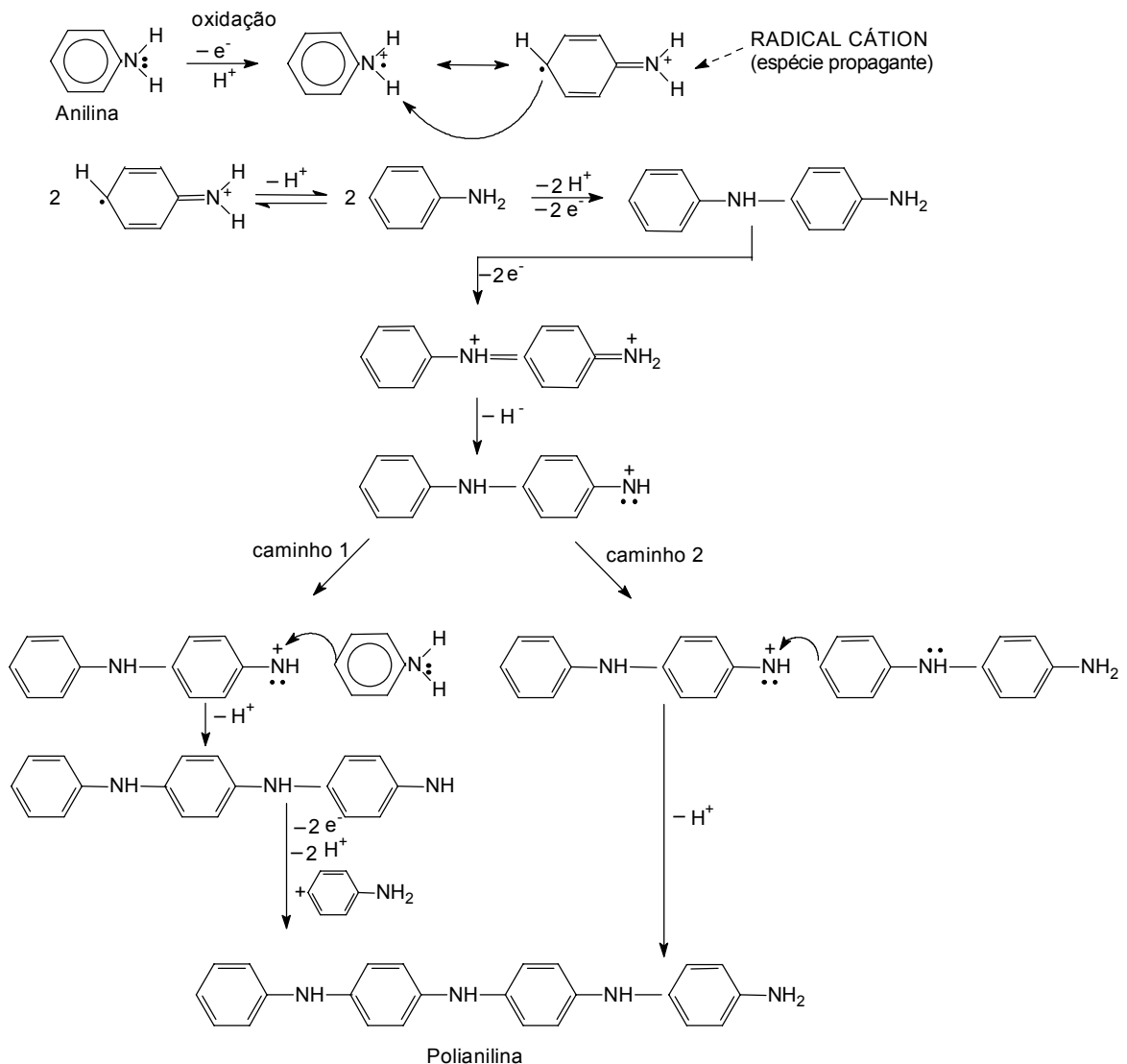


Figura 6 - Mecanismo de formação da PANi (60).

A PANi possui a seguinte fórmula estrutural geral, apresentando  $xy$  unidades repetitivas reduzidas e  $x(1-y)$  unidades repetitivas oxidadas (Figura 7).

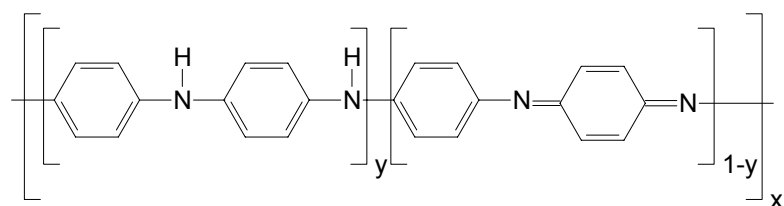


Figura 7 - Fórmula estrutural geral da PANi (19).

A PANi pode se apresentar no estado oxidado e reduzido, sob uma forma protonada ou não protonada (O estado de protonação do polímero depende da acidez do meio) (Figura 8). Apenas a forma oxidada e protonada, conhecida como esmeraldina protonada, é condutora.

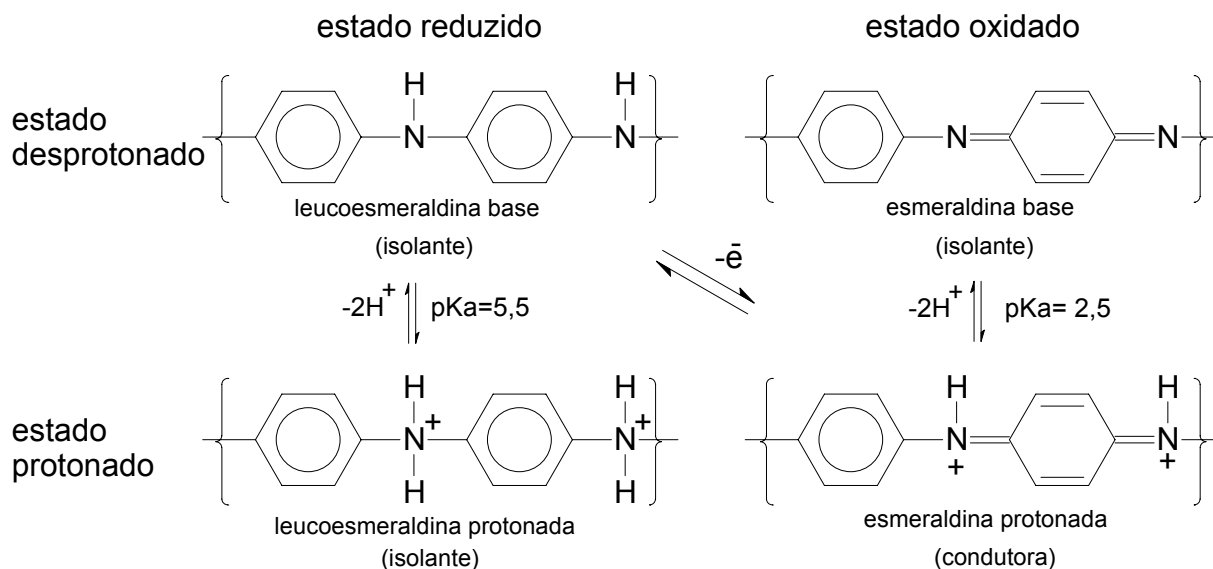


Figura 8 – estruturas (ideais) da PANi (20).

### 3.2.2. Síntese dos polímeros condutores

A obtenção dos polímeros condutores, com exceção do poliacetileno, é bastante simples e estes podem ser obtidos por oxidação química ou eletroquímica dos monômeros, sendo o método eletroquímico o mais relatado (61).

#### 3.2.2.1. Síntese eletroquímica

Na síntese eletroquímica o monômero é oxidado em uma célula eletroquímica de três eletrodos (eletrodo de referência, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho), em um eletrólito adequado, pela aplicação de um potencial ou de uma intensidade de corrente suficiente para produzir um potencial igual ou maior que o potencial de oxidação do monômero (11,62).

A eletropolimerização tem estequiometria eletroquímica entre 2,2 e 2,6 F.mol<sup>-1</sup>, dependendo do polímero e das condições de síntese (63). No processo de polimerização são consumidos 2,0 F.mol<sup>-1</sup> e a carga excedente é usada no processo de dopagem do polímero, o qual ocorre simultaneamente à síntese. O mecanismo de eletropolimerização para heterocíclicos considera a formação de um cátion-radical do monômero, seguida do acoplamento de dois cátions radicais, com saída de dois prótons e reconstituição do sistema aromático (63). A reação continua com o acoplamento de cátions radicais do monômero e cátions radicais dos oligômeros formados.

A estabilidade do cátion radical do monômero é o fator determinante para obtenção de um polímero com elevado grau de conjugação. Um cátion radical muito estável pode difundir do eletrodo dando origem a oligômeros solúveis, enquanto que um muito reativo, pode sofrer reações colaterais. As propriedades elétricas e físico-químicas do material eletrossintetizado dependem fortemente das condições de síntese, tais como: concentração do monômero, natureza do meio eletrolítico, temperatura, etc. (61,64,65).

A polimerização eletroquímica conduz à formação de filmes sobre os eletrodos e sua espessura será função da densidade de corrente, do tempo de síntese utilizados e do polímero em si. A nível industrial esta técnica apresenta algumas vantagens, como a simplicidade do procedimento, a possibilidade de se trabalhar em meio aquoso, a não necessidade das etapas de separação e purificação do polímero. Porém a quantidade obtida é proporcional a área superficial do eletrodo de trabalho. Isto significa que para a obtenção de uma massa maior de polímero seria necessário um eletrodo grande e conseqüentemente um volume de célula e eletrólito enorme.

### **3.2.2.2. Síntese química**

A síntese química dos polímeros condutores se dá pela polimerização oxidativa do monômero em meio apropriado com a

utilização de um agente oxidante, entre os quais pode-se citar o persulfato de amônio, o dicromato de potássio, o iodato de potássio, o perclorato férrico, o peróxido de hidrogênio, o cloreto férrico, etc. (66,60) e envolve a remoção de elétrons do sistema  $\pi$  do monômero pela ação do agente oxidante.

Utiliza-se uma grande gama de concentrações do monômero, normalmente entre 0,1 e 1,0 M (20), assim como um grande número de ácidos, em variadas concentrações.

Quando se utiliza um excesso de agente oxidante, observa-se a degradação do polímero por superoxidação, com formação de ligações cruzadas (20,67). Para a PANi, observa-se um aumento na condutividade quando a reação é conduzida com uma menor quantidade de agente oxidante, porém neste caso tem-se redução no rendimento (68).

De maneira geral, a síntese química consiste na reação do monômero, em um meio conveniente, com um agente oxidante capaz de produzir um potencial de oxidação igual ou maior ao exigido para a reação de polimerização do respectivo monômero. Como exemplo pode-se citar a oxidação do pirrol pelo  $\text{FeCl}_3$  ( $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  potencial padrão de eletrodo = +0,77V (69)) num solvente adequado (2,70,71). Após, o produto da reação é filtrado, lavado e purificado. Uma das principais vantagens deste método de síntese é a possibilidade da obtenção de grandes quantidades do polímero. Porém um número grande de etapas de purificação e tratamento do material obtido, é visto como desvantagem.

### **3.2.3. Dopagem**

Desde a publicação do trabalho de MacDiarmid *et al.* (23) o processo denominado dopagem tornou-se muito conhecido devido ao aumento de condutividade obtido. Este processo envolve a remoção ou adição de elétrons da cadeia polimérica. O termo dopagem é utilizado em analogia com os semicondutores inorgânicos cristalinos, sugerindo semelhanças com impurezas adicionadas ao material. Neste caso a

dopagem é aleatória e não altera a estrutura do material. No entanto, na dopagem de um polímero as impurezas não são introduzidas nas cadeias, mas sim nas suas "vizinhanças". A interação impureza-cadeia gera deformações e "defeitos carregados" localizados, responsáveis pelo aumento na condutividade (18).

Outra diferença significativa está na quantidade de dopante utilizada. Enquanto os semicondutores apresentam "impurezas" que atuam como dopantes, da ordem de ppm, os PICs chegam a ter 50% em massa de dopantes (72).

### 3.2.4. Modelo de condução eletrônica

Os polímeros, como qualquer outro material, ao serem submetidos a um campo elétrico externo, apresentam valores de condutividade díspares. Essa diversidade de comportamento é explicada de uma maneira simples e genérica com base na estrutura eletrônica dos átomos e moléculas que constituem estes materiais.

A teoria que mais razoavelmente explica a condução eletrônica dos polímeros é a teoria das bandas (Figura 9).

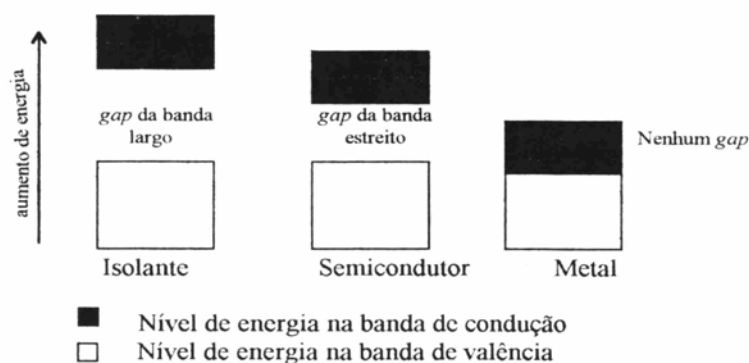


Figura 9 - Representação esquemática da teoria das bandas nos condutores(metals), isolantes e semicondutores.

Os níveis de energia em uma molécula podem ser enumerados, tendo em vista que o número de átomos é pequeno. Por outro lado, num polímero ou num sólido, os níveis de energia tornam-se indistinguíveis, aparecendo concentrados em certas regiões de energias permitidas. Estas

regiões, denominadas de bandas, estão separadas entre si por outras regiões cuja energia é inacessível aos elétrons; são as faixas proibidas ou *gap* (73).

Nos condutores clássicos, ou seja, nos metais, o número de portadores de carga é grande, e as bandas são parcialmente ocupadas ou a distância entre a banda de condução e a banda de valência é infinitesimal, podendo inclusive ser negativa (superposição de bandas). Com isso, mesmo a temperatura ambiente os elétrons conseguem mover-se livremente em resposta a um campo elétrico externo. Por outro lado, nos isolantes este *gap* é muito grande e com isso, mesmo a temperaturas mais elevadas não é possível que elétrons passem da banda de valência para a banda de condução, impedindo qualquer resposta a um campo elétrico aplicado.

No caso dos polímeros condutores, temos materiais muito mais parecidos com os semicondutores, com uma razoável largura de *gap*. Porém processos adequados podem fazer com que estes materiais passem a conduzir corrente elétrica. O processo citado corresponde à dopagem dos polímeros condutores (seção **3.2.3**), no qual elétrons são removidos do nível mais alto de valência pelo agente dopante.

Apesar das inúmeras pesquisas a respeito deste tema, muitas dúvidas ainda permanecem sobre o processo de condução dos elétrons nos polímeros condutores. Sabe-se que conduzem a corrente elétrica sem apresentarem bandas parcialmente ocupadas, logo a teoria de bandas não explica completamente a condução nestes materiais, sendo necessário invocar quasi-partículas polarônicas.

### **3.2.5. Caracterização dos polímeros condutores**

A importância da caracterização de um material está em relacionar suas características finais (propriedades) ao método de síntese empregado. Na área dos polímeros condutores, tendo em vista que estes polímeros são, em geral, insolúveis e de difícil tratamento na maioria dos

solventes utilizados, muitos dos métodos tradicionais de caracterização não podem ser empregados. No entanto, muitos autores (44,48,74,75,76) utilizam artifícios para amenizar estes problemas conseguindo assim uma caracterização significativa para seus materiais.

### 3.2.5.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Esta técnica espectroscópica é sem dúvida a ferramenta mais importante e mais utilizada na identificação da possível estrutura do polímero formado. Alguns pesquisadores desenvolveram modificações na técnica de FTIR, a fim de minimizar as dificuldades em se analisar estes materiais. Pham *et al.* obtiveram os espectros de "Multiple internal reflection FT-IR spectroscopy (MIRFTIRS)" *in-situ* para polímeros derivados das naftilaminas substituídas (Figura 10) e juntamente com dados provenientes da teoria dos orbitais de fronteira, puderam propor que a estrutura das poli naftilaminas é similar à estrutura registrada para a PANi (45,48).

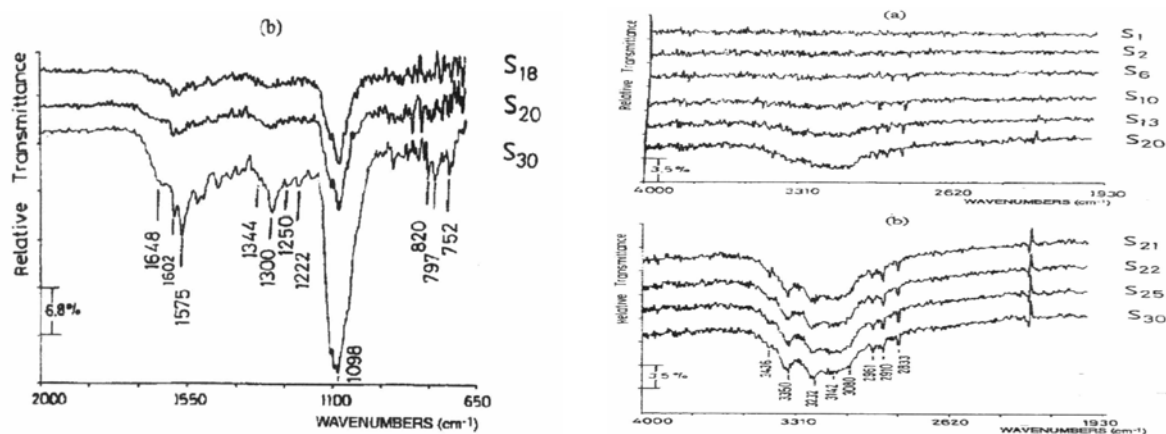


Figura 10 – Espectro MIRFTIRS *in situ* do poli 1,5-diaminonaftalelo sintetizado eletroquimicamente por Pham *et al.* (45).

A estrutura proposta pelos autores (45,46,48) a partir destes resultados, consiste em naftilaminas ligadas entre si por grupamentos amina, ficando o outro grupo preservado (Figura 5). Outros autores (56,57) propuseram diversas outras estruturas para o PDAN-1,5, estruturas estas igualmente baseadas em análises espectroscópicas.

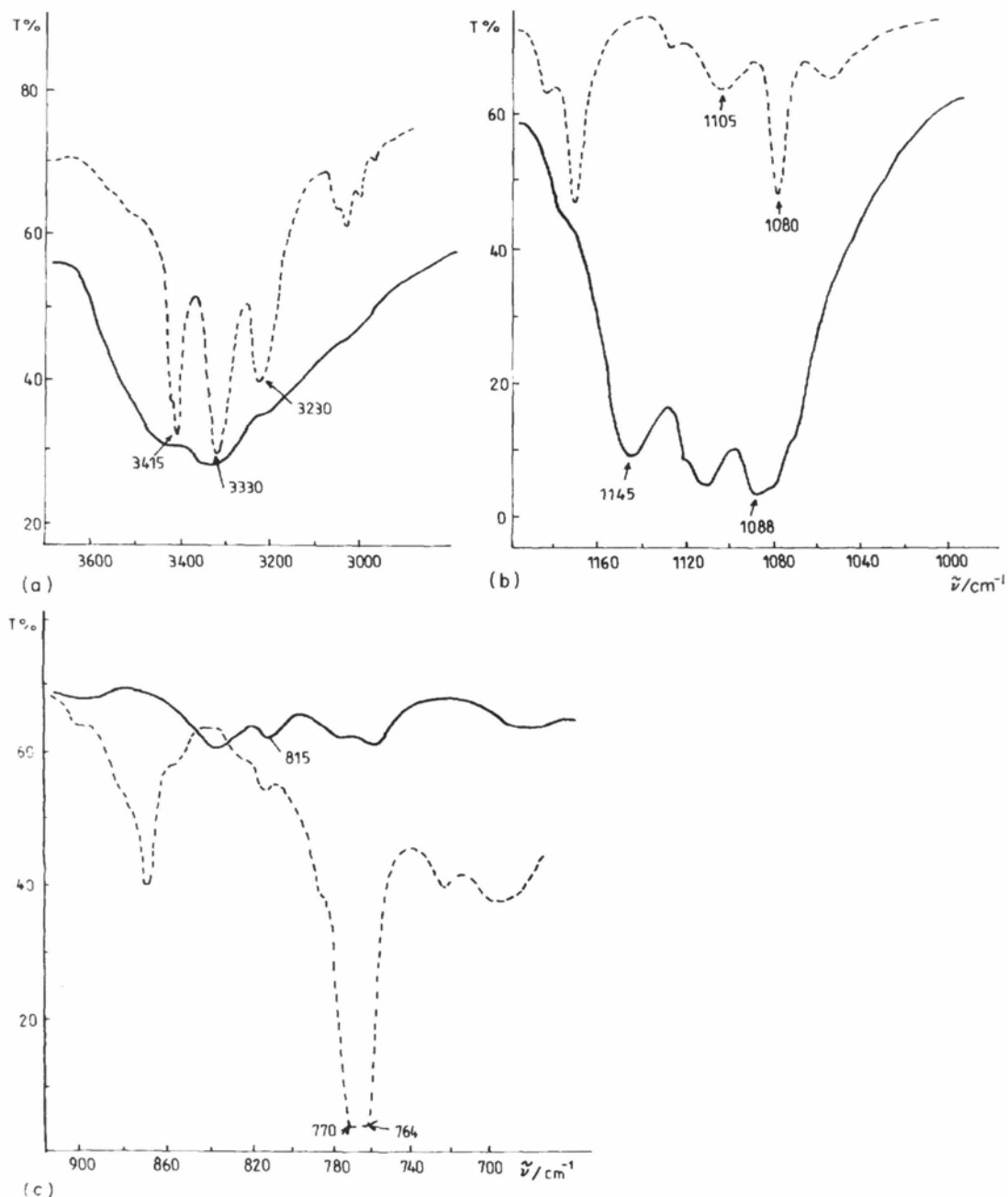


Figura 11 – Espectros de Infravermelho do poli 1,5-diaminonaftaleno (—) e do monômero 1,5-diaminonaftaleno (----) em pastilhas de KBr (56)

O espectro de FTIR mostrado na Figura 11 assemelham-se em muito aos espectros obtidos para o PDAN-1,5 neste trabalho, os quais serão mostrados na análise dos resultados. Cabe ressaltar que o trabalho de Jackowska *et al.* (56) foi pioneiro na procura de uma estrutura para o poli 1,5-diaminonaftaleno.

Com base nos dados espectroscópicos, estes pesquisadores (56,57) propuseram diversas estruturas possíveis para este polímero,



sendo todas divergentes da estrutura apresentada por Pham *et al.* (45,46).

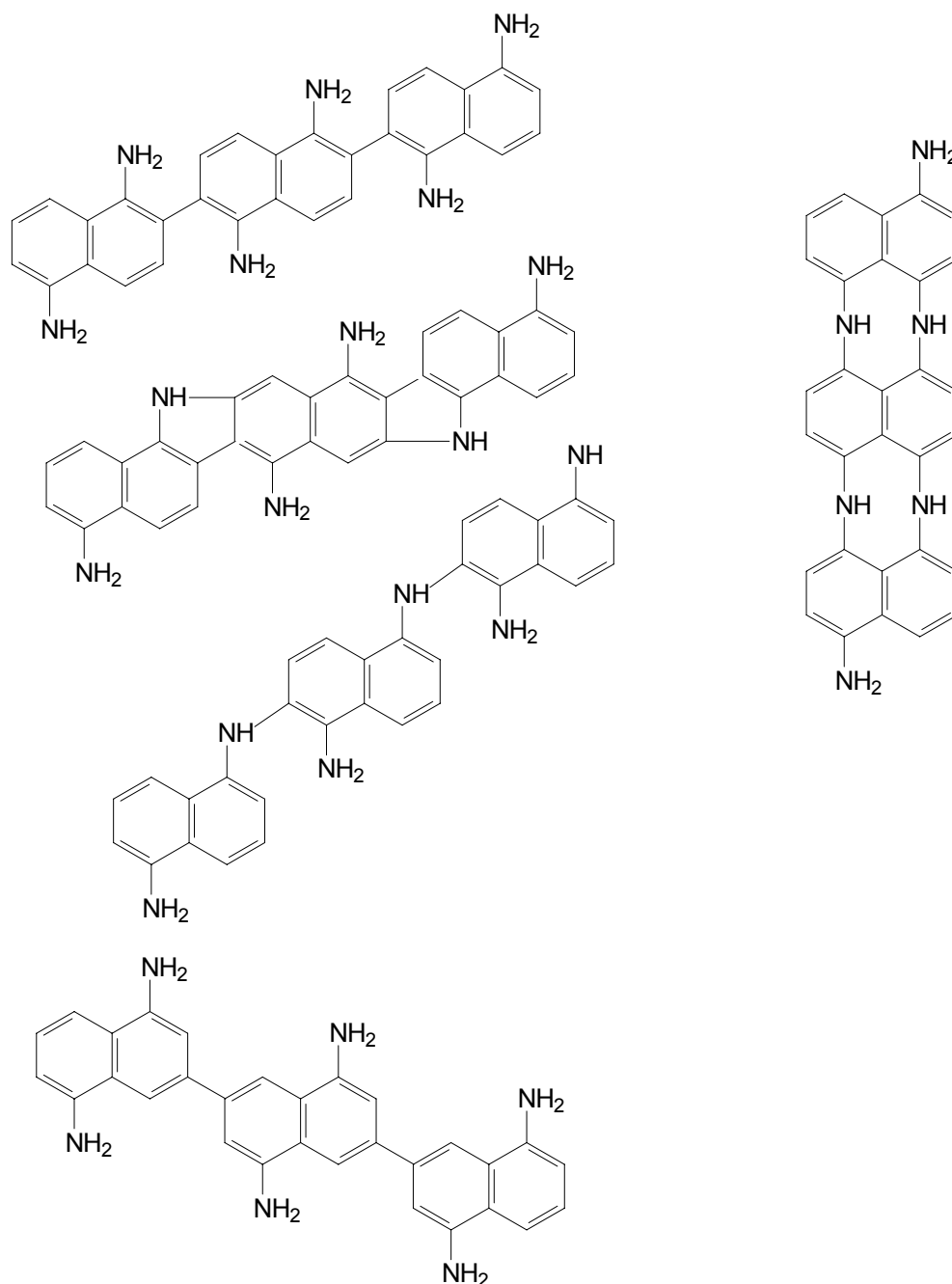


Figura 12 – Possibilidades de estrutura molecular para o poli 1,5-diaminonaftaleno (56).

Utilizando técnicas espectroscópicas juntamente com outras técnicas como Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Azzem *et al.* (57) propuseram não somente a estrutura para este polímero mas também o provável mecanismo de oligomerização.

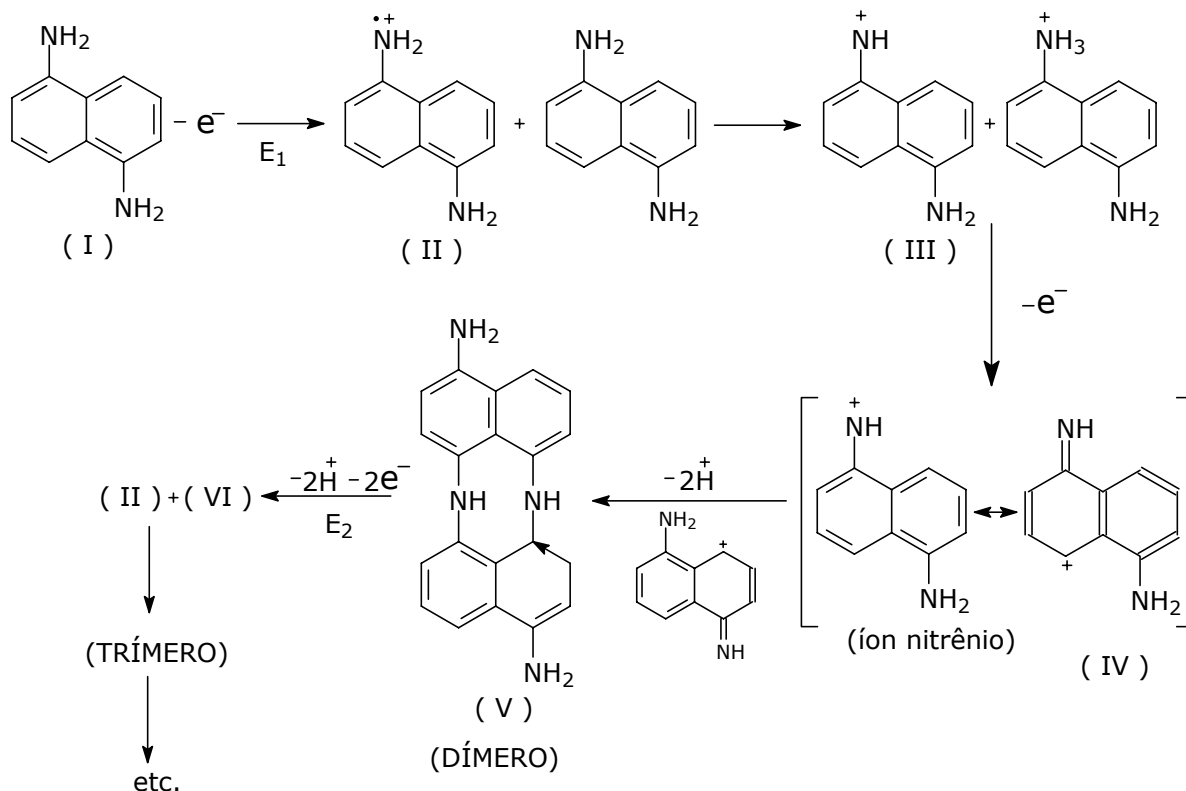


Figura 13 – Proposta de mecanismo de oligomerização do 1,5-diaminonaftaleno (57).

### 3.2.5.2. Espectroscopia Raman

Outra técnica espectroscópica de muita importância, mas que aparece em escassos relatos na literatura é a Espectroscopia Raman. Da mesma forma que o FTIR, com esta técnica é possível obter dados a respeito das ligações presentes na molécula do polímero e com isso propor sua provável estrutura e mecanismo de polimerização. A análise por Espectroscopia Raman *in situ* do PDAN-1,5 (Figura 14) foi realizada por Jackowska *et al.* (56), que juntamente com outros dados propuseram para este polímero as estruturas apresentadas na Figura 12.

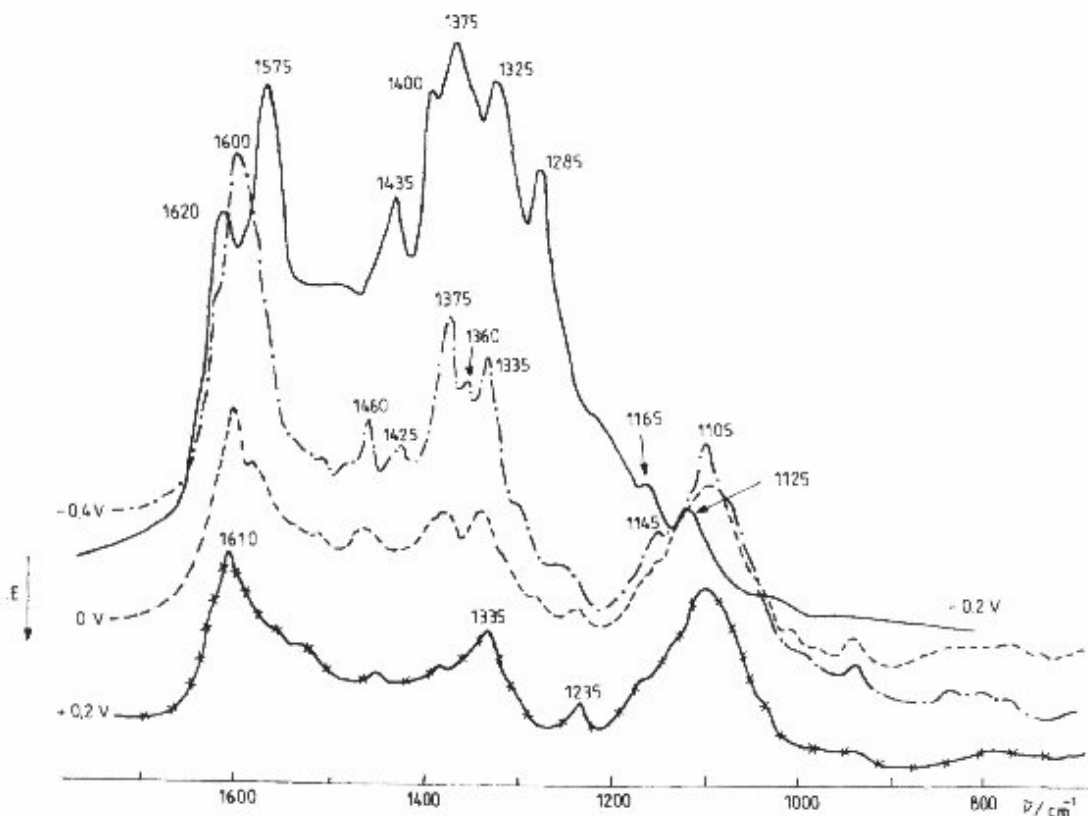


Figura 14 – Espectro Raman *in situ* do poli 1,5-diaminonaftaleno sintetizado eletroquimicamente sobre eletrodos de ouro em contato com uma solução 0,1M de LiClO<sub>4</sub> em diferentes potenciais: -0,4V (•—•), 0V (—), 0,2V (x—x). Espectro Raman do monômero 1,5-diaminonaftaleno (—) nas mesmas condições (56).

### 3.2.5.3. Eletroatividade dos filmes poliméricos

Vários autores estudaram o PDAN-1,5 por voltametria cíclica, principalmente no caso de eletrosíntese, pois esta é uma ferramenta indispensável no acompanhamento das reações de formação do polímero e principalmente para saber se o material formado possui propriedades de interesse.

#### 3.2.5.3.1. Voltametria Cíclica

Através de um voltamograma cíclico, tem-se informações de natureza cinética e termodinâmica para um processo redox. Os processos de síntese eletroquímica por voltametria cíclica são acompanhados de um aumento na intensidade da corrente oriunda de um processo redox.

O PDAN-1,5 pode ser sintetizado quimicamente e depositado sobre um eletrodo de trabalho inerte ou sintetizado eletroquimicamente sobre um eletrodo inerte. Estes eletrodos recobertos com o polímero são submetidos a uma varredura de potencial e a resposta é a variação na corrente.

A Figura 15 mostra a voltametria cíclica com diferentes velocidades de varredura para um filme de poli 1,5-diaminonaftaleno eletropolimerizado sobre eletrodos de carbono vítreo. Os dados mais completos sobre esta técnica para o PDAN-1,5 foram publicados por Pham *et al.* (45,46,48) e por Azzem *et al.* (57).

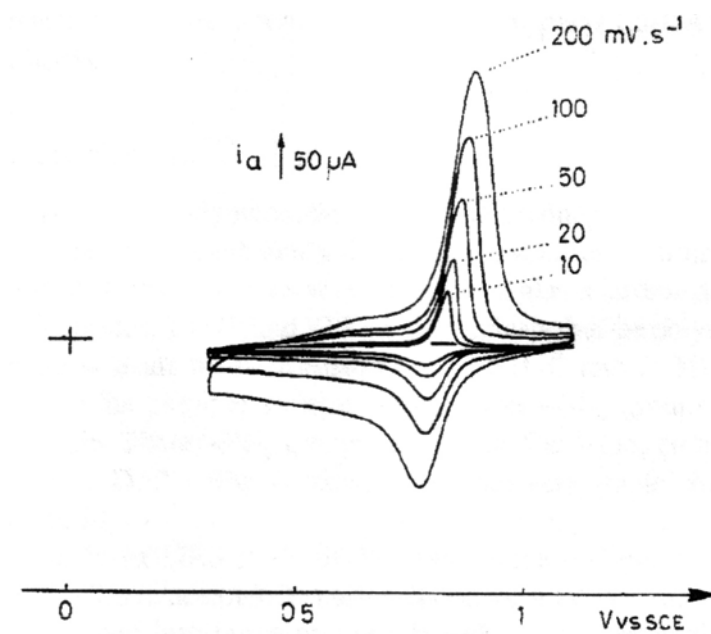


Figura 15 –Resposta da voltametria cíclica para um filme de PDAN-1,5 sobre eletrodo de carbono vítreo em solução de acetonitrila contendo 0,1M  $NBu_4ClO_4$  + 0,2M  $HClO_4$  (46).

O uso da Voltametria Cíclica na caracterização da propriedade eletroquímica dos filmes gerados é um dos tópicos mais importantes do nosso trabalho, uma vez que um profundo conhecimento das características redox é necessário para viabilizar o emprego destes materiais em dispositivos eletrônicos.

### 3.2.5.3.2. Estabilidade a Ciclagem repetitiva

Uma propriedade importante que os polímeros condutores em geral apresentam é a reversibilidade do sistema redox, visível quando se

varre o potencial abaixo e acima dos valores de pico da corrente catódica (**ic**) e anódica (**ia**) característicos de cada PIC. Se esta reversibilidade for acompanhada de uma estabilidade nos valores de pico tanto catódico como anódico, abre-se a este PIC um importante campo de aplicação na confecção de dispositivos eletrônicos.

Eletrodos modificados com Poli 5-amino 1-naftol (PAN-5,1) obtido por síntese química, foram submetidos à ciclagem repetitiva. Como pode ser observado na Figura 16, após mais de 400 ciclos ainda estavam preservados 85% dos valores de pico da **ia** em relação à **ia** original, o que, segundo o autor, representa uma boa estabilidade deste PIC à ciclagem repetitiva em meios aquosos ácidos (49).

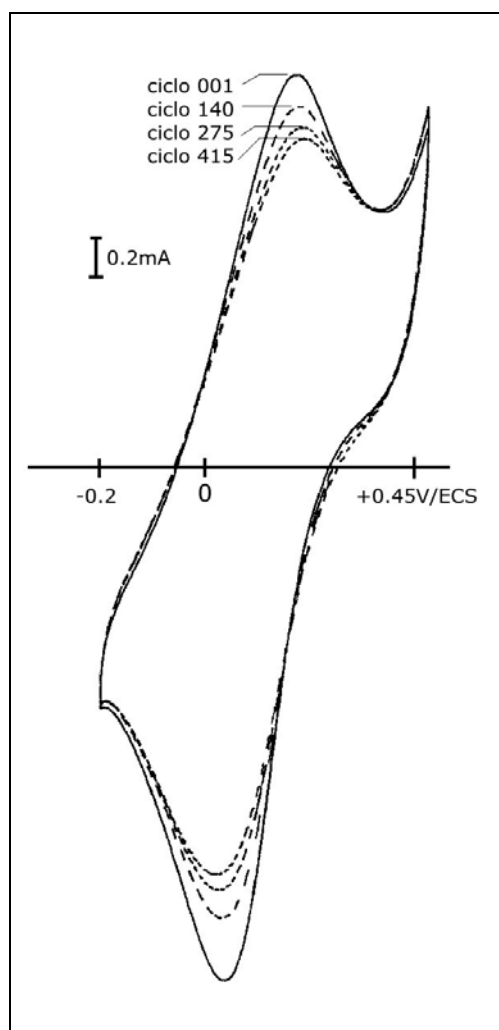


Figura 16 - Resposta da voltametria cíclica de um filme de PAN-5,1 aplicado sobre um eletrodo de Pt a 50 mV.s<sup>-1</sup> entre -0,2 e +0,45 V/ECS. Meio: HClO<sub>4</sub> 1M (49).

### 3.2.5.3.3. Eletrocromismo

Uma interessante característica relatada a respeito dos polímeros derivados das naftilaminas é o eletrocromismo, ou seja, mudança de coloração persistente mas reversível do estado reduzido (isolante) ao parcialmente oxidado (condutor). Esta característica é de fundamental importância na aplicação destes materiais na construção de dispositivos eletrocromáticos como janelas inteligentes, capazes de mudar de cor conforme o potencial aplicado, ou na construção de painéis de publicidade, visores de telefones portáteis e jogos eletrônicos entre outras aplicações (77,78,79).

A construção de janelas inteligentes ou eletrocromáticas a partir de polímeros condutores foi estudada por Machado *et al.* (80), os quais relataram que a construção de tais dispositivos é feita utilizando-se dois materiais distintos, um com coloração anódica (colorido no estado oxidado) e outro com coloração catódica (colorido no estado reduzido), separados por um eletrólito.

Os materiais que fazem parte da confecção do dispositivo, devem ser eletroativos, estáveis a vários ciclos redox, inertes na presença de oxigênio e solúveis.

O espectro de Ultravioleta-visível para o PDAN-1,5 sintetizado eletroquimicamente foi apresentado por Oulahyane *et al.* no qual é mostrada a diferença de absorção para o polímero no estado oxidado e reduzido (48).

Pode-se observar a diferença de absorção entre a forma oxidada e reduzida do PDAN-1,5 apresentado na Figura 17. A forma reduzida apresenta uma fraca absorção na região de 480 nm enquanto que na forma oxidada ocorre uma absorção bem mais significativa na região próxima a 340 nm indicando que o filme ficou com uma coloração mais intensa.

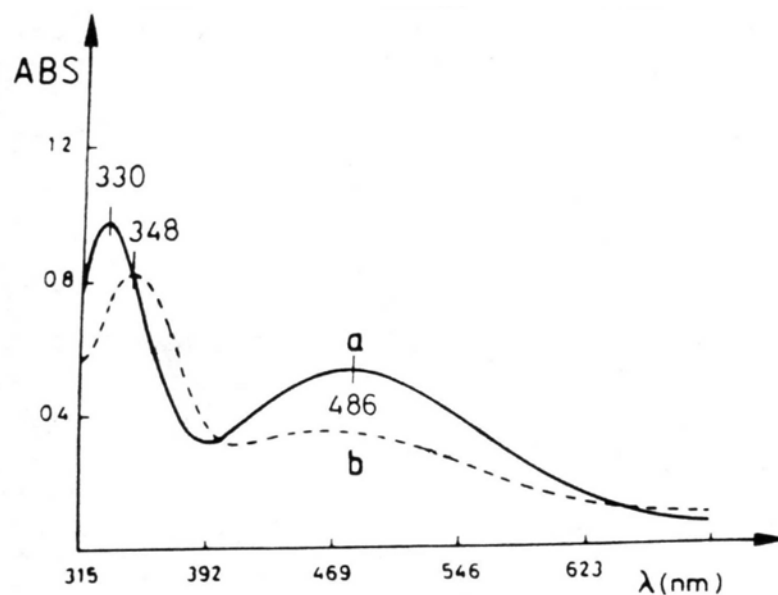


Figura 17 – Espectro de UV-Vis de um filme de poli 1,5-diaminonaftaleno polimerizado eletroquimicamente sobre placas de ITO. (a) filme oxidado a 0,9V/ECS, (b) filme reduzido a 0V/ECS (48).

Um polímero que apresenta um acentuado eletrocromismo e talvez por isso seja amplamente estudado é a PANi. Vários autores (79,80,81) citam como uma das perspectivas mais promissoras de aplicação da PANi, justamente o fato deste material apresentar mudança de cor do amarelo (estado reduzido) ao verde intenso (estado oxidado), porém existe um empecilho a ser superado para seu uso prático, relacionado com a velocidade com que o filme deste material muda de cor frente a variações no potencial, ou de outra forma, a velocidade com que ocorrem mudanças nas bandas de absorção do polímero (81).

#### 3.2.5.4. Condutividade

Na literatura especializada poucos são os dados a respeito da condutividades de polímeros obtidos a partir de naftilaminas substituídas. Um dos poucos dados a respeito deste tema foi relatado por Pham *et al.* (45,46) que constatou uma mudança significativa nos valores de condutividade com relação ao meio de síntese empregado.

Para o PAN-5,1 eletropolimerizado em meio aquoso/ácido ( $\text{HClO}_4$ ) a condutividade obtida foi de  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ , enquanto que para o

polímero obtido em meio orgânico neutro (acetonitrila) a condutividade medida foi de  $2 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  (41). Outro dado a respeito da condutividade deste material foi obtido por Meneguzzi quando mediu a condutividade transversal de um filme de PAN-5,1 obtido por síntese eletroquímica sobre Pt. O valor obtido foi de  $1 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  (49).

Para o PDAN-1,5 o único dado a respeito da condutividade deste material foi publicado por *Azzem et al.* (57) os quais obtiveram um valor de  $(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ , para filmes eletrodepositados sobre Pt. No entanto, para o PDAN-1,2 (57) e para o PDAN-1,6 existem dados indicando que a condutividade elétrica medida para filmes destes polímeros foi de  $30 \text{ S.cm}^{-1}$  (82). Para o poli 2,3-diaminonaftaleno obteve-se uma condutividade de  $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  (83) e para o PDAN-1,8 Oyama *et al.* indicam que a condutividade deste material é de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  (84).

### **3.2.5.5. Análise Térmica**

Termo geral utilizado para descrever um grupo de técnicas experimentais analíticas que investigam o comportamento de uma substância em função da mudança de temperatura, nas quais uma propriedade física é medida, enquanto a amostra é submetida a um programa de temperatura controlada. No caso de polímeros convencionais, essa técnica é amplamente utilizadas para determinar as propriedades dos polímeros.

O conhecimento do comportamento térmico dos polímeros é muito importante, pois as técnicas convencionais de processamento são, em geral, realizadas a altas temperaturas. Para os polímeros condutores derivados das naftilaminas substituídas, são escassos os dados publicados a respeito do comportamento térmico. São encontrados dados referentes aos processos de perda de massa da PAni (Figura 18) (85,86), os quais serão usados comparativamente neste estudo.



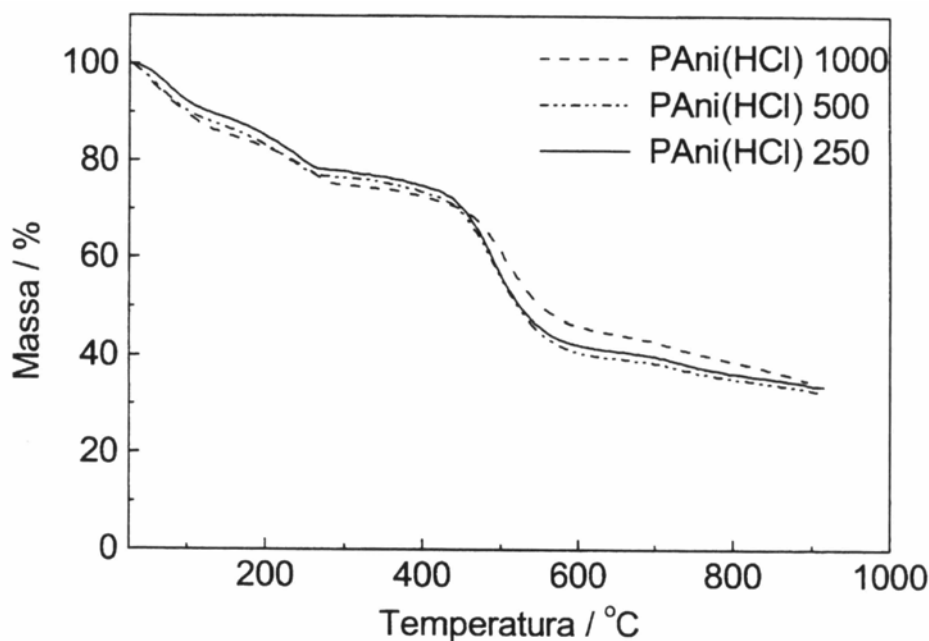


Figura 18 – Curvas de Tga da PANi para diferentes concentrações de anilina e agente oxidante (1000 – K = 4,8; 500 – K = 0,8; 250 – K = 0,3). Análise realizada em atmosfera de argônio com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto (85).

A PANi em pó dopada com HCl apresentou uma perda praticamente contínua de massa, porém, são visíveis na Figura 18 três regiões com diferentes cinéticas de perda de massa, uma à aproximadamente 100°C, outra a 200°C e a última perda a 500°C, atribuídas respectivamente à remoção de água, do ácido dopante e à decomposição do polímero (85).

De acordo com Boyle *et al.* (87) que realizaram a análise de polianilina por espectroscopia de massa sob aquecimento e por termogravimetria, na faixa de 50°C até um máximo de 100°C a variação de massa está relacionada à desorção superficial de moléculas de água ligadas, não removidas sob vácuo à temperatura de 30°C. Uma segunda perda de massa é observada ao redor de 150°C e corresponde a perda de HCl juntamente com uma fração de água que pode corresponder à esfera de hidratação dos íons Cl<sup>-</sup>. Acima desta temperatura a outra perda de massa observada correspondia ao HCl e constatou-se que até 300°C não havia degradação da cadeia polimérica.

A degradação da PANi começa acima de 400°C e pode acontecer com diferentes velocidade (cinéticas), como pode ser observado pela inclinação das curvas (Figura 18). Supõe-se que a cinética de degradação seja proporcional ao tamanho da cadeia: quanto menor, mais rapidamente se decompõe o polímero.

#### **3.2.5.6. Morfologia**

Encontram-se relatados na literatura alguns dados a respeito da morfologia dos polímeros obtidos a partir das naftilaminas substituídas. Oulahyane *et al.* constataram que filmes formados a partir da síntese eletroquímica do 1,5-diaminonaftaleno apresentavam-se com aspecto homogêneo e compactos, apresentam coloração variando de amarelo dourado a azul, dependendo do tempo da síntese, observações estas reforçadas por outros pesquisadores (48,49,45).

### **3.3. EFEITO DE CHAVEAMENTO DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA**

Entende-se por chaveamento uma mudança abrupta de fase (ou estado) de uma substância ou sistema. Se essa mudança abrupta de fase puder ser controladamente reversível, esta substância pode ter aplicações potenciais em dispositivos de controle de voltagem e em dispositivos de armazenamento de informações (88).

Estudos de chaveamento entre dois estados conformacionais de moléculas orgânicas através da excitação óptica têm sido realizados para o desenvolvimento de dispositivos de memória orgânica (89,90,91).

Efeitos de chaveamento na resistência elétrica de dispositivos fabricados com materiais orgânicos também têm sido observados. Normalmente esses chaveamentos apresentam um efeito de memória, ou seja, quando os dispositivos chaveiam para um estado de resistência elétrica menor, eles permanecem nesse estado (92,93).

Circuitos (ou dispositivos) que comutam de um estado condutor (ligado) para um estado não condutor (desligado) de acordo com um valor

limite de corrente ou tensão a qual estão submetidos, são chamados de circuitos de chaveamento.

O comportamento de um destes dispositivos frente a variação de tensão pode ser melhor visualizado na Figura 19.

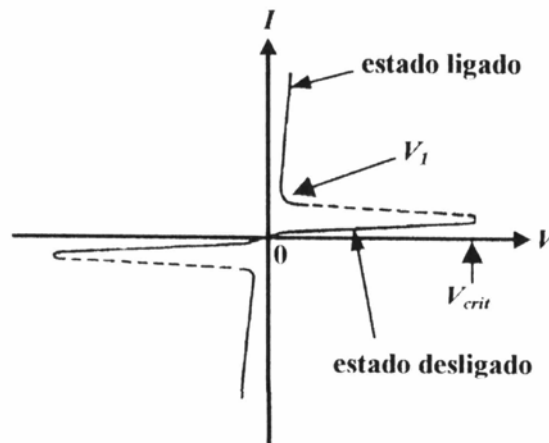


Figura 19 – Comportamento da corrente em função da tensão sobre um dispositivo comerciais de ruptura bilateral (diac).  $V_{crit}$  é a tensão onde ocorre a transição do dispositivo de um estado de resistência elétrica alta (desligado), para um de resistência menor (ligado) (88).

Dispositivos de chaveamento convencionais são utilizados em linhas de transmissão e equipamentos elétricos dos mais diversos. A razão da utilização destes dispositivos está na possibilidade destes equipamentos sofrerem danos quando submetidos a intensas ou abruptas variações de corrente elétrica, provenientes por exemplo de um curto-circuito.

Na eletrônica e em circuitos de baixa potência, os dispositivos de chaveamento mais comuns são o tiristor, o diac e o triac (94). Estes dispositivos são construídos com materiais semicondutores do tipo  $p$  e  $n$  alternadamente formando estruturas em multicamadas próprias.

O efeito do chaveamento observado em dispositivos convencionais como os diacs, pode ser melhor visualizado na Figura 20 que mostra o gráfico  $I \times V$  de um dispositivo comercial de ruptura bilateral.

Recentemente foram desenvolvidos dispositivos de chaveamento utilizando-se polímeros condutores e semicondutores

obtidos a partir de naftilaminas substituídas, com excelente estabilidade à ciclagem (24). Esses dispositivos apresentam excelentes perspectivas de aplicação em memórias orgânicas com polímeros semicondutores como elementos ativos (95), pois possuem dois estados de condução que podem ser reversivelmente alterados e controlados. Esses estados distintos podem ser associados a estados 0 e 1, permitindo sua utilização em lógica binária.

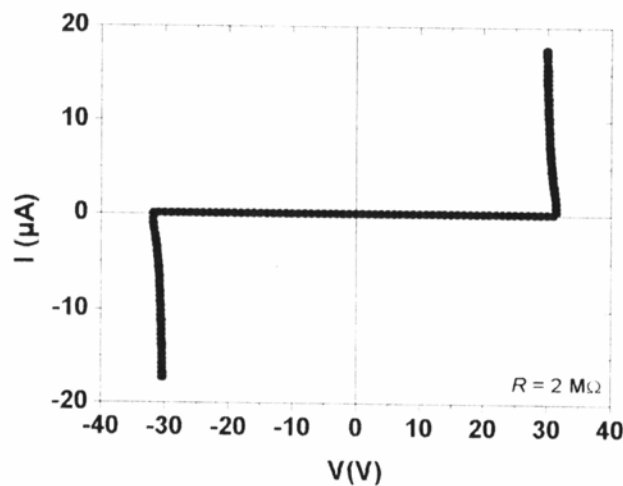


Figura 20 – Comportamento  $I \times V$  de um dispositivo comercial de ruptura bilateral, diac. O dispositivo foi submetido a um sinal de 130 Vpp (88).

Arias *et al.* (24) relataram o efeito de chaveamento da resistência elétrica em dispositivos feitos à partir de filmes de PAN-5,1 depositados entre um eletrodo de óxido de estanho (TO) e um eletrodo de prata. Foi observado que esses dispositivos apresentavam uma resistência elétrica alta até que num valor crítico de tensão ( $V_{crit.}$ ), a resistência diminuía abruptamente, passando ao estado condutor. O dispositivo voltava a um estado de resistência elétrica alta em  $V_{est.}$ .

Observaram ainda que estes dispositivos eram capazes de chavear independente da polaridade da tensão aplicada aos contatos (Figura 21). Foi observado ainda que o valor da tensão crítica  $V_{crit.}$  e da estabilização  $V_{est.}$  eram dependentes da quantidade de solução de polímero usada na formação do filme. Os autores compararam o comportamento desse dispositivo ao comportamento de um diodo zener

(94), usado como um dispositivo regulador de tensão. Nesta dissertação será melhor tratado deste tema quando da discussão dos resultados.

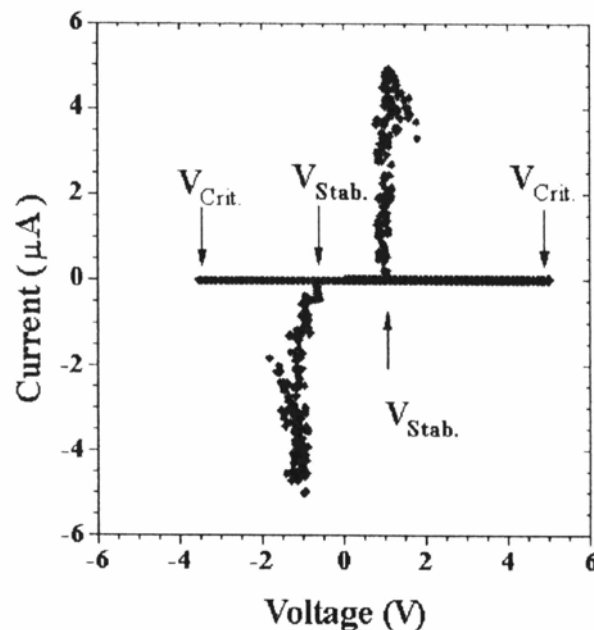


Figura 21 – Dependência  $I \times V$  de um dispositivo TO/PAN-5,1/Ag.  $V_{crit.}$  é o valor da tensão na qual a amostra diminui abruptamente sua resistência elétrica. O ponto  $V_{est.}$  é o valor em que a amostra entra novamente em um estado de resistência elétrica alta (24).

Existem dados a respeito do estudo de dispositivos com polímeros condutores mais especificamente o PAN-5,1 no qual foi procurado uma relação entre a espessura do filme polimérico e a tensão de chaveamento ( $V_{crit.}$ ), relação esta fundamental no desenvolvimento comercial destes dispositivos.

A conclusão foi de que independentemente da forma como foi utilizado o polímero, seja puro ou na forma de blends com o PMMA o resultado final foi de que não apresenta uma correlação definida entre a espessura do filme e a tensão de chaveamento (88). A falta de correlação entre a espessura e  $V_{crit.}$  se deve, provavelmente, ao fato de que não se conseguiam filmes de PAN-5,1 uniformes e pouco rugosos.

Para efeitos comerciais, é desejável que um dispositivo possa ser dimensionado para operar com determinados valores das tensões de interesse, controle esse feito à partir da espessura do filme polimérico,

porém os dispositivos obtidos com o PAN-5,1 não mostraram nenhum parâmetro de controle de suas tensões.

### 3.3.1.1. Dispositivo de proteção

As propriedades mencionadas para estes polímeros permitem vislumbrar aplicações em áreas de alta tecnologia, como por exemplo dispositivos de proteção de componentes sensíveis a altas tensões em circuitos eletrônicos (Figura 22) (88).

Suponha-se que um circuito qualquer necessite ser protegido de um excesso de corrente, ou seja, existe uma tensão sobre o circuito ( $V_{12}$ ) que pode danificá-lo. Conecta-se a este circuito um dispositivo de ruptura fabricado com o PDAN-1,5 em paralelo. O dispositivo deve ter uma tensão de ruptura ( $V_{crit}$ ) ajustada ao valor da tensão máxima suportada pelo circuito.

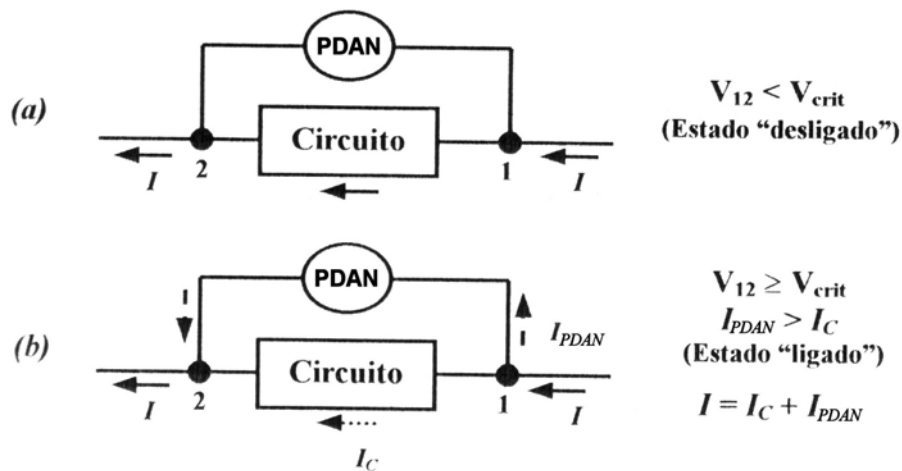


Figura 22 – Um circuito qualquer (retângulo) conectado em paralelo com um dispositivo de ruptura de PDAN-1,5 (círculo). (a) O circuito não se encontra em sobrecarga e o dispositivo está desligado ( $V_{12} < V_{crit}$ ). (b) Condição de sobrecarga ( $V_{12} \geq V_{crit}$ ) o dispositivo de PDAN-1,5 chaveia e desvia uma parcela de corrente ( $I_{PDAN}$ ), protegendo o circuito da sobrecarga (88).

Enquanto a tensão sobre o circuito não alcançar seu valor destrutivo, o dispositivo de ruptura permanecerá em seu estado desligado ( $V_{12} < V_{crit}$ ). Uma vez que a tensão destrutiva tenha sido alcançada ( $V_{12} \geq V_{crit}$ ) o dispositivo entra em seu estado ligado.

Nessa condição a queda de resistência no dispositivo desviará uma parcela da corrente ( $I_{PDAN}$ ) que passa sobre o circuito. Para que o estado desligado do dispositivo seja novamente alcançado, a corrente  $I$  deverá diminuir até que  $V_{12} < V_{crit}$ . Quanto maior a razão entre a resistência do dispositivo PDAN, no estado ligado, e a resistência do circuito, maior será a eficácia da proteção (88).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. MONÔMERO

O monômero 1,5-diaminonaftaleno *Aldrich* foi utilizado após prévia purificação por recristalização em etanol.

### 4.2. ELETRÓLITOS

Foi utilizado HCl 36,5-38% *Reagen* e HClO<sub>4</sub> 70% *Merck*. Água destilada e deionizada foi utilizada para o preparo das soluções eletrolíticas e para a síntese.

### 4.3. AGENTES OXIDANTES

Os agentes oxidantes utilizados foram o Cloreto Férrico Hexahidratado e o Persulfato de Amônio, ambos *Nuclear* e grau P.A..

### 4.4. SOLVENTES

Os diversos solventes utilizados foram: Acetona *Prolabo*, Anilina *Nuclear*, Acetonitrila *Synth*, Ciclohexano *Synth*, n-Hexano *Merck*, Clorofôrmio *Grupo Química*, Etanol *Reagen*, Hidróxido de amônio *Synth*, n-Metilpirolidona (NMP) *Vetec*, N,N-Dimetilformamida (DMF) *Nuclear*, Tetrahydrofurano (THF) *Nuclear* e Xileno *Nuclear*, todos grau P.A., além de água destilada e deionizada para as diluições quando necessárias.

### 4.5. ELETRODOS

Foi utilizada uma montagem eletroquímica clássica constituída de um sistema de três eletrodos em uma célula de um único compartimento, sendo um eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar e eletrodo de referência.



Foram utilizados filmes finos de Pt depositados por pulverização catódica sobre placas de vidro para os estudos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Voltametria Cíclica e Estabilidade a Ciclagem Repetitiva. Antes de cada utilização estas placas foram lavadas em acetona durante 5 minutos em agitação ultra-sônica e secas com jato de ar.

Os eletrodos auxiliares foram placas ou telas de Pt 99.99% e o eletrodo de referência foi eletrodo de calomelano saturado (ECS) Tacusel.

#### **4.6. EQUIPAMENTO ELETROQUÍMICO**

Para a síntese eletroquímica dos filmes de PDAN-1,5 e para os estudos eletroquímicos foi utilizado potenciostato EG&G PAR 373, controlado por um programa EG&G PAR M 270.

#### **4.7. EQUIPAMENTO DE ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA**

##### **4.7.1. Espectroscopia infravermelho**

Os espectros vibracionais de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ex-situ foram obtidos num espectrômetro Perkim Elmer modelo Spectrum 1000 no Lapol-PPGEM-UFRGS. Por se tratarem de amostras sólidas, estas foram confeccionadas na forma de pastilhas de KBr.

##### **4.7.2. Espectroscopia Raman**

Utilizou-se um aparelho Dilor-Jobin Yvon equipado de um detetor multicanal de 1024 diodos resfriados por efeito Peltier no Lapol-PPGEM-UFRGS. A vantagem essencial da detecção multicanal é a rapidez de gravação de uma faixa espectral e a possibilidade de melhorar a relação sinal/ruído realizando-se varreduras repetitivas.

Utilizou-se raia excitadora a 632,8 nm proveniente de um laser de He/Ne de potência 20 mW ionizado. Os dados obtidos foram tratados com o auxílio do *software* Labspec.

As amostras foram confeccionadas na forma de pastilhas a fim de obter-se uma superfície o mais plana possível, em virtude do resultado da análise ser dependente do foco obtido na superfície da amostra.

#### **4.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL20 no Laboratório de Metalurgia Física (Lamef) do PPGEM e em um microscópio Jeol modelo JSM-5800 no Centro de Microscopia Eletrônica, ambos na UFRGS.

#### **4.9. ANÁLISE TÉRMICA**

##### **4.9.1. Calorimetria Diferencial de Varredura**

Para a determinação do comportamento térmico reversível das amostras de polímero foi utilizado um Differential Scanning Calorimeter (DSC) modelo 2010 TA Instruments munido de um resfriador LNCA para as medidas a baixa temperatura no Lapol-PPGEM-UFRGS.

O resultado da análise era obtido através do *software* Termal Advantage. As amostras foram colocadas dentro de porta amostras hermeticamente fechado e sempre submetidas ao mesmo programa de aquecimento e resfriamento, a uma taxa de 10°C por minuto.

##### **4.9.2. Termogravimetria**

As análises termogravimétricas foram realizadas com o auxílio de um aparelho TGA 2050 da TA Instruments utilizando o *software* Termal Advantage para tratar os dados provenientes do aparelho no Lapol-PPGEM-UFRGS. As amostras foram submetidas a um programa de

aquecimento de 20°C/min em presença de atmosfera inerte de nitrogênio e oxidante de ar atmosférico.

#### 4.10. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE

Para as medidas de condutividade elétrica pelo método das 4 pontas, o polímero na forma de pó foi prensado para a confecção de pastilhas de formato cilíndrico, de acordo com dados da literatura (96).

As pastilha apresentavam 1,03 cm de diâmetro por aproximadamente 0,2 cm de espessura. A geometria do corpo de prova é de fundamental importância para o cálculo dos resultados finais.

O sistema de medição de condutividade consiste de um suporte de quatro ponteiros fixas Signatone (modelo S-301-6) e de uma fonte de medida Keithley 2400 no Lapol-PPGEM-UFRGS. As pontas são dispostas linearmente, igualmente espaçadas entre si por uma distância "s" (0,16cm), conforme pode ser observado no esquema da Figura 23.

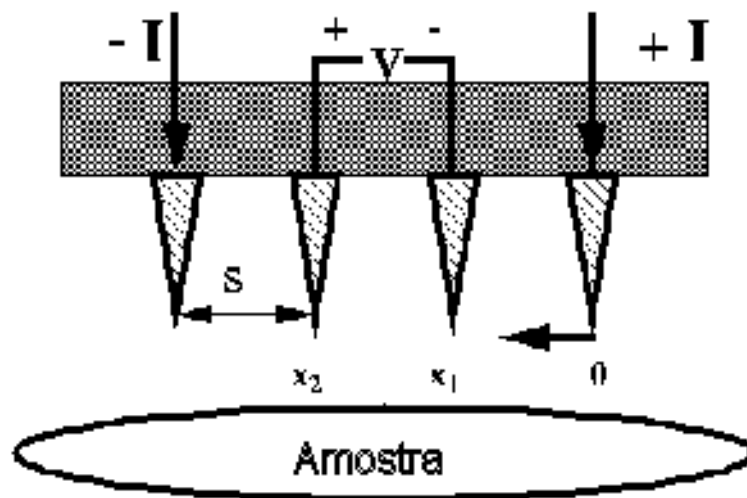


Figura 23 – Esquema representativo do medidor de condutividade de quatro pontas.

A corrente produzida pela fonte flui através das pontas externas e nas pontas internas mede-se o potencial desenvolvido. Este método permite que obtenhamos a resistividade do material e com isso pode-se calcular o valor da condutividade através do inverso da mesma.

As equações para o cálculo da resistividade do polímero, são descritas por Smits (96) e mostradas a seguir.

$$\rho = \frac{V}{I} w C \left( \frac{d}{s} \right) F \left( \frac{w}{s} \right)$$

onde:

$\rho$  = Resistividade da amostra.

$V$  = Potencial medido ou imposto à amostra.

$I$  = Corrente medida ou imposta à amostra.

$W$  = espessura da pastilha de polímero em cm.

$C(d/s)$  = constante que relaciona diâmetro da pastilha e distância entre as pontas (Tabela I-96).

$F(w/s)$  = constante que relaciona espessura da pastilha e distância entre as pontas (Tabela III-96).

$$\text{Condutividade} = \sigma = \frac{1}{\rho}$$

A medida é realizada a temperatura ambiente, variando-se a tensão e medindo-se a corrente ou vice-versa, obtêm-se assim vários valores de resistividade, dos quais é feito uma média e então temos o valor médio da resistividade do polímero.

#### **4.11. DETERMINAÇÃO DO EFEITO DE CHAVEAMENTO**

##### **4.11.1. Confeção dos contatos metálicos**

O substrato para a confecção das amostras são lamínulas de vidro com dimensões de 18 x 18 mm, as quais recebem um tratamento químico de limpeza que se constitui de um banho em acetona por 10 minutos em uma cuba ultra-sônica. Em seguida, as lamínulas são enxaguadas com água destilada e deionizada e secas com jato de ar.

Após estarem secas as lamínulas, procede-se a deposição de ouro sobre o vidro, são feitos diversos contatos metálicos com a finalidade de em uma única lamínula, serem feitos diversos testes para confirmação dos resultados (Figura 24-(a)).

Após a deposição, faz-se um risco utilizando uma lâmina metálica tipo gilete ou um alfinete, de modo que os contatos sejam divididos em duas partes por um risco fino (Figura 24-(b)). Para certificar-se que o contato foi realmente dividido, mede-se a resistência elétrica entre as duas partes usando um multímetro, obtendo-se assim uma medida de resistência nominal infinita, confirmando a total separação dos contatos.

O passo seguinte é a deposição da solução polimérica constituída de PDAN-1,5 dissolvido em NMP ou DMF, sobre o risco que separam os contatos metálicos (Figura 24-(c)).

Após a secagem da solução polimérica, e incorporação do polímero entre os contatos metálicos, procede-se a medida em cada contato, teremos ao final diversas medidas para um mesmo polímero, o que minimiza os erros, além disso, pode-se testar a eficiência do material ou do procedimento, assim como a reprodutibilidade através do número de contatos que funcionarão.

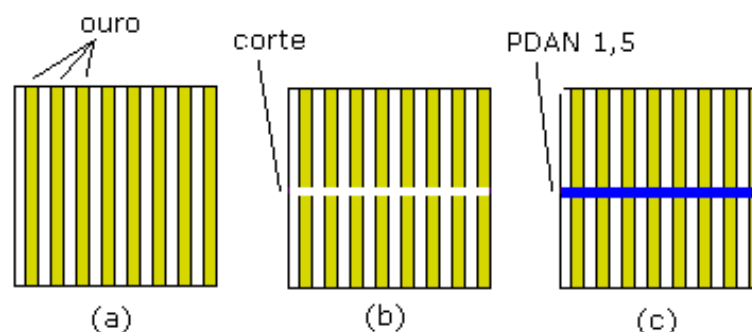


Figura 24 – Seqüência da confecção dos dispositivos de chaveamento do tipo linear.

#### 4.11.2. Curva característica Corrente *versus* Tensão ( $I \times V$ )

A maneira mais usada para se investigar o processo de injeção e transporte de cargas nas amostras, é determinar o gráfico que descreve

o comportamento da corrente elétrica ( $I$ ) em relação à tensão ( $V$ ) aplicada na amostra. Para isso, utiliza-se o procedimento ilustrado esquematicamente na Figura 25 ( a cor vermelha indica o polo positivo e a preta o polo negativo ou aterramento)

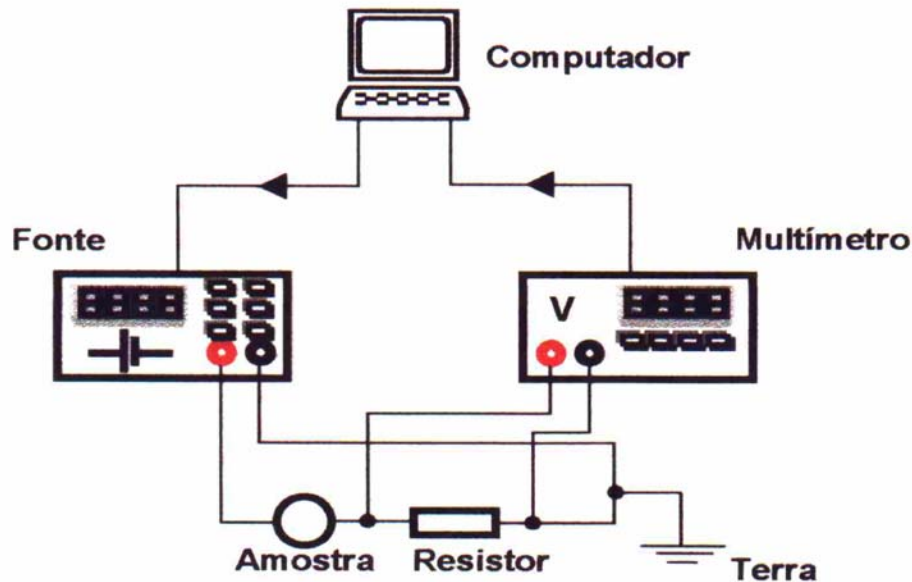


Figura 25 – Esquema do sistema de medida do comportamento da corrente elétrica ( $I$ ) em relação a tensão ( $V$ ) para amostras de PDAN-1,5 (88)

A amostra é conectada em série a um resistor para que a corrente seja limitada, evitando-se assim a degradação da amostra pela passagem de uma corrente elevada.

Foram utilizados uma fonte programável Keithley (modelo 230), um multímetro Keithley (modelo 196), os quais são conectados a um microcomputador para que o *software* controle e registre a tensão aplicada ao circuito ( $V_F$ ), bem como registre a tensão lida pelo multímetro sobre o resistor ( $V_R$ ). O *software* fornece então um gráfico da dependência de  $V_R$  com  $V_F$ ,  $V_R \times V_F$ . A partir destes dados podemos então transformar o gráfico  $V_R \times V_F$  em um gráfico  $I \times V$ , utilizando a lei das malhas de Kirchhoff (94), a qual diz que  $V = V_F - V_R$  e  $I = V_R/R$  (88). Cabe ressaltar que estas transformações são executadas pelo *software*, e este, fornece os gráficos na forma  $I \times V$ , ao quais serão apresentados posteriormente.

#### **4.12. DISPOSITIVOS DO TIPO JANELA INTELIGENTE**

Para a confecção destes dispositivos, utilizou-se eletrodos transparentes, fabricados a partir de uma placa de vidro recoberta com óxido de estanho (TO). O material polimérico era dissolvido e colocado sobre uma destas placas. Entre este filme polimérico e a outra placa de TO, encontrava-se o eletrólito, neste caso  $\text{HClO}_4$ .

Os dispositivos para teste do PDAN-1,5 foram confeccionados e testados nos laboratórios do Departamento de Física da UFPR, a partir de uma colaboração entre o Lapol e estes laboratórios.

Os dispositivos confeccionados da maneira anteriormente descrita foram submetido a uma diferença de potencial aplicada nas placas de TO e a absorção do polímero foi medida em um espectrômetro de ultravioleta-visível. O resultado obtido será descrito na seção correspondente.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. O MONÔMERO

O monômero DAN-1,5 apresenta-se na forma de um pó violáceo, praticamente insolúvel em água e soluções aquosas ácidas (solubilidade da ordem de  $5 \cdot 10^{-3}$  M), e solúvel em praticamente todos os solventes orgânicos (acetona, clorofórmio, etanol, metanol, THF, ...).

Alguns dados a respeito do monômero são necessários, para que possa ser feita uma caracterização mais correta do polímero obtido.

A análise espectroscópica é fundamental para comparar os tipos de ligações presentes no monômero e no polímero originado deste. Na Figura 26 é apresentado o espectro de FTIR do 1,5-diaminonaftaleno.

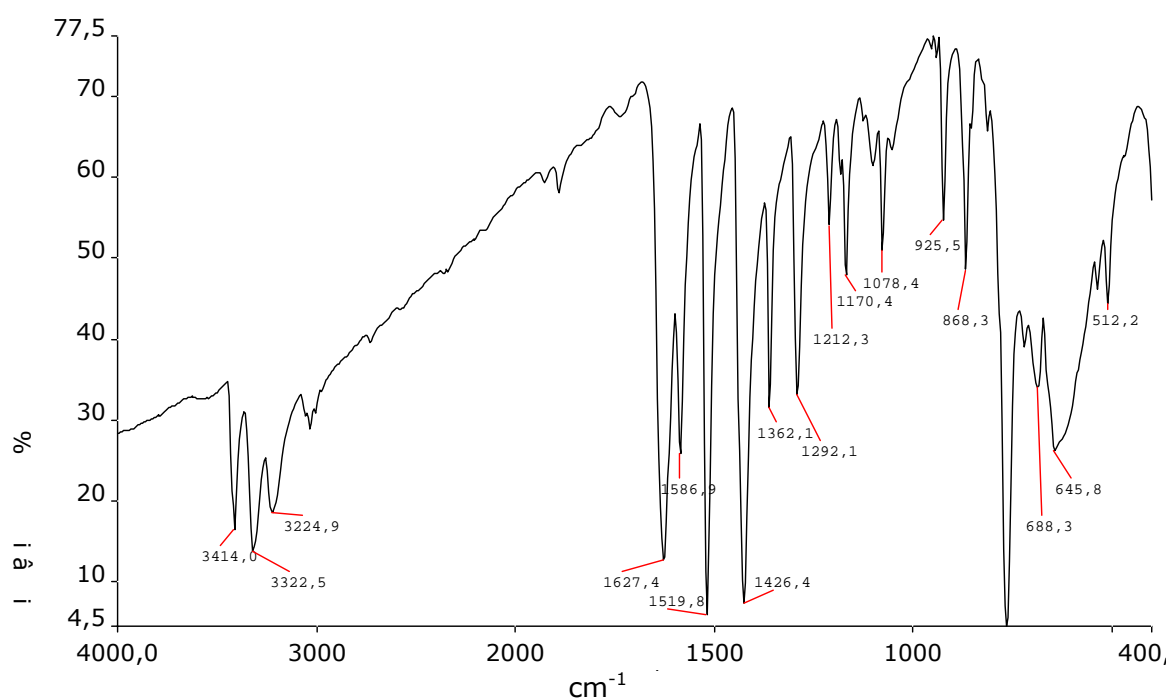


Figura 26 – FTIR *ex-situ* por transmissão do 1,5-diaminonaftaleno em pastilha de KBr.

Algumas principais bandas características do monômero estão presentes e são características das ligações e dos grupos presentes. A atribuição das bandas mais importantes é listado na Tabela 1 a seguir.



Tabela 1 - Atribuição das bandas de FTIR características do 1,5-diaminonaftaleno (56,97).

<b>Freqüências (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>	<b>1,5-diaminonaftaleno</b>
3414	Deformação Axial assimétrica de NH <sub>2</sub>	
3322	Deformação Axial simétrica de NH <sub>2</sub>	
3224	Deformação Angular de NH <sub>2</sub>	
1622	Deformação Angular simétrica no plano de NH <sub>2</sub>	
1586	Estiramento da cadeia	
1292	Deformação Axial de C-N	
1212	Deformação Angular de C-H no plano	
1078	Deformação Axial de C-N	
770	Deformação Angular de C-H fora plano	

As demais bandas não são representativas para a caracterização do monômero e por isso não foram relacionadas.

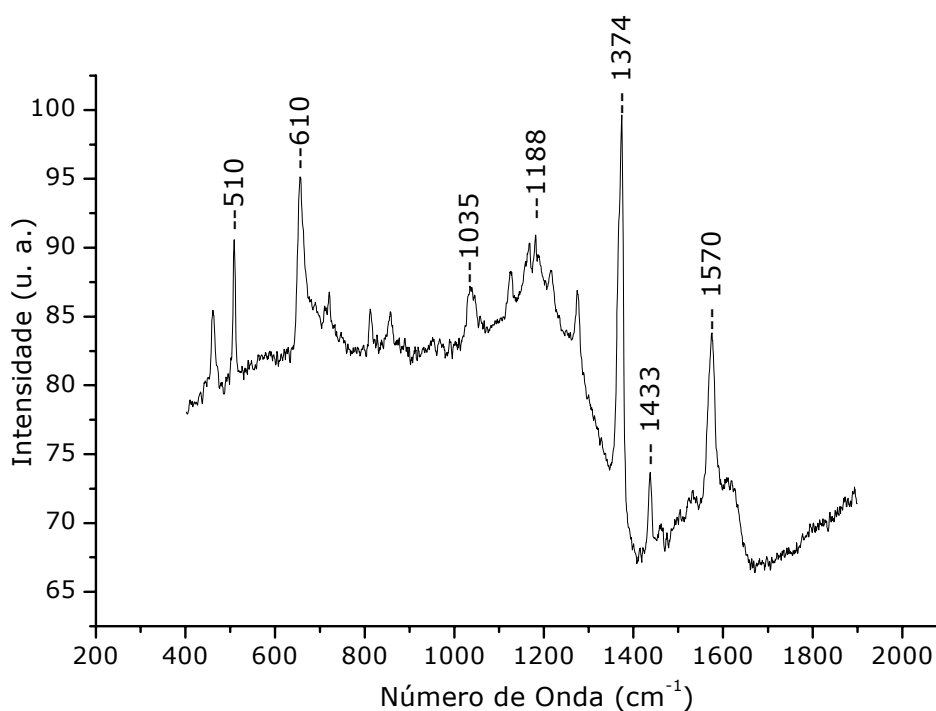


Figura 27 - Espectro Raman do 1,5-diaminonaftaleno na forma de pastilha.

As análises espectroscópicas de FTIR (Figura 26) e Raman (Figura 27) fornecem informações dos tipos de ligações presentes na molécula do monômero. Mais adiante quando for realizada a análise do polímero obtido, será feita uma comparação entre os espectros do polímero e do monômero.

No espectro Raman (Figura 27) as bandas que aparecem em aproximadamente  $1370\text{ cm}^{-1}$ ,  $1575\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$  e  $510\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao naftaleno, já a banda que aparece em  $1270\text{ cm}^{-1}$  corresponde a ligação C-N e em  $1620\text{ cm}^{-1}$  aparece uma banda de fraca intensidade relativa as ligações N-H do grupo amina.

Uma análise preliminar dos espectros tomando-se por base as semelhanças entre as bandas (Figura 11) (56), permite afirmar que o monômero aqui utilizado está em perfeitas condições de uso, e com pureza elevada.

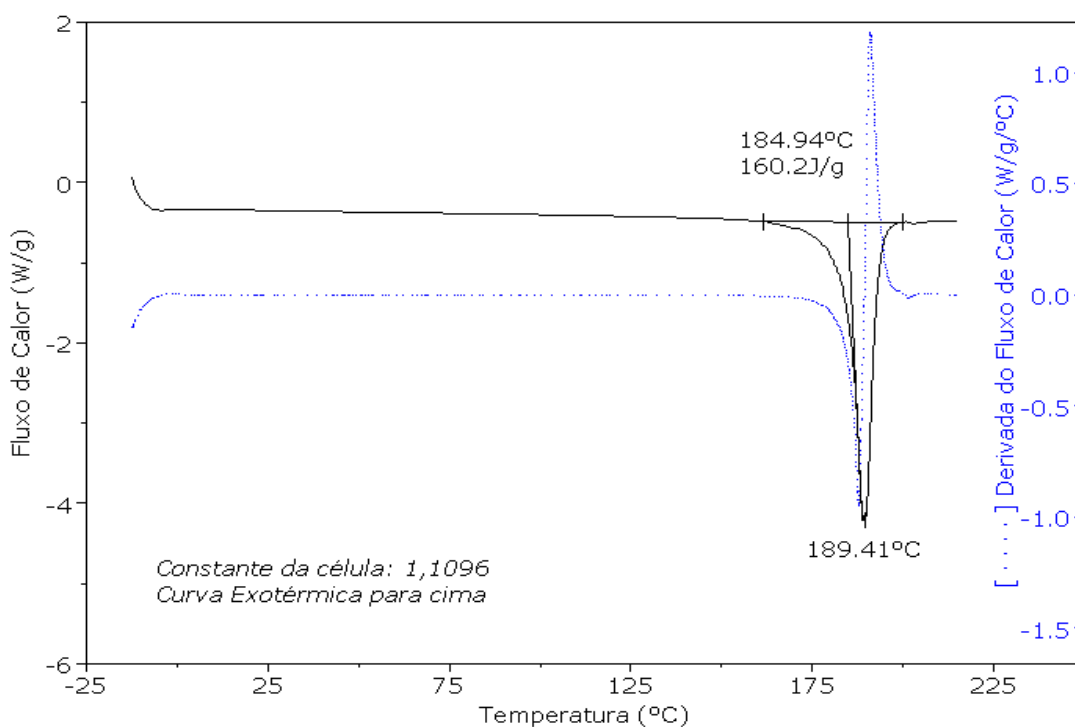


Figura 28 – Calorimetria diferencial de varredura do 1,5-diaminonaftaleno. Curva de aquecimento a  $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$  em atmosfera inerte.

Pela análise do termograma apresentado na Figura 28 pode-se obter dados a respeito do comportamento térmico reversível do monômero e da pureza do material.

A temperatura de fusão do 1,5-diaminonaftaleno é de 184,9°C e é próxima da temperatura encontrada na literatura que é de 185°C (98). Outro dado obtido, é a respeito da pureza do material, pois como pode-se notar no termograma, não há nenhum outro evento térmico registrado. Além disso observa-se somente um pico relativo à fusão dos cristais do monômero, comprovando a pureza deste material.

A Termogravimetria também é importante na caracterização do monômero. Com esta análise é possível obter dados a respeito da pureza e do comportamento do material com o aumento da temperatura.

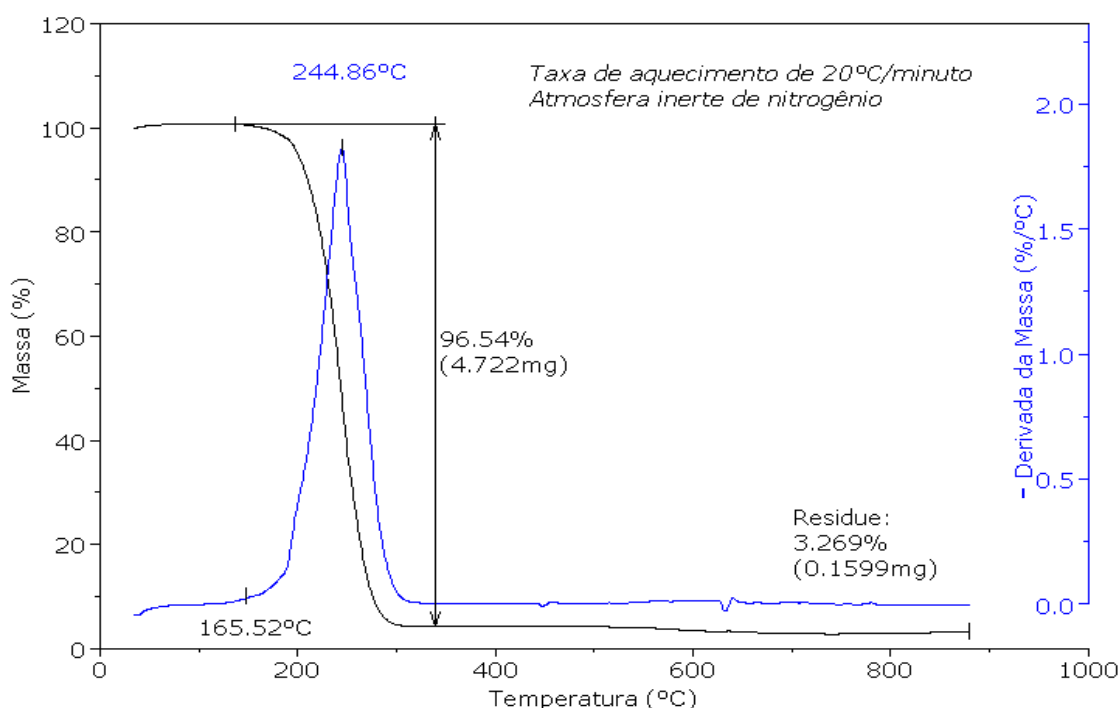


Figura 29 – Análise termogravimétrica do 1,5-diaminonaftaleno. Aquecimento realizado a uma taxa de 20°C por minuto em atmosfera inerte de nitrogênio.

Como pode ser visto na Figura 29, o 1,5-diaminonaftaleno permanece estável até aproximadamente 160°C, a partir desta temperatura começa a degradação do material, provavelmente quebrando as ligações entre os anéis aromáticos e os grupos amina e posteriormente na degradação dos próprios anéis aromáticos. Uma observação importante consiste no fato de que a temperatura do início da degradação é maior do que a temperatura de fusão do material. Este fato só vem a confirmar a instabilidade deste material frente a condições térmicas mais severas.

No caso do DSC foi utilizado como porta amostra um recipiente hermeticamente fechado. Este recipiente não permite que substâncias voláteis desprendidas com o aquecimento do material saiam para o ambiente externo. Com isso, tem-se um aumento da pressão no interior do porta amostra. Isso pode ter contribuído para que conseguíssemos medir a temperatura de fusão e além disso aquecer até aproximadamente 200°C sem que fosse notada a degradação do material.

Na temperatura aproximada de 245°C ocorre a maior perda de massa, evidenciado pela curva de derivada marcada em azul na Figura 29. Outro fator que colabora para a afirmação de que o material está puro, reside no fato de que a perda de massa ocorre em uma única etapa, evidenciando que só existe um material de igual volatilidade dentro do forno, esta perda corresponde a mais de 96% da massa inicial, restando ao final aproximadamente 3% de resíduo, provavelmente cadeias carbônicas oriundas do processo de degradação do monômero.

## **5.2. SÍNTESE DO POLI 1,5-DIAMINONAFTALENO**

Em estudos precedentes, na oxidação eletroquímica de naftilaminas substituídas, vários ácidos foram experimentados (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,) (41,42,43,47,48,49). Em todos eles é possível chegar-se ao PDAN-1,5. Os melhores resultados do ponto de vista das propriedades necessárias para a formação de filmes com boa condutividade, solubilidade, homogeneidade e compacidade foram obtidos em HClO<sub>4</sub>. Para poder comparar nossos resultados com os já obtidos na eletrooxidação deste monômero (45,46,48,49), alguns destes meios foram adotados.

### **5.2.1. Síntese Eletroquímica**

A eletrosíntese do PDAN-1,5 sobre eletrodos de Pt e CV foi conduzida com sucesso por Pham *et al.* em meio aquoso ácido e acetonitrila. Os filmes obtidos em meio aquoso ácido apresentaram-se

mais homogêneos, aderentes e compactos que os preparados em acetonitrila. Estes filmes apresentaram estrutura do tipo PAni (45,46,48).

Na síntese eletroquímica, pelo método da voltametria cíclica, é possível obter-se dados referentes ao potencial de oxidação do monômero os quais são importantes para a escolha do agente oxidante a ser utilizado na síntese química. O agente oxidante escolhido deve oferecer um potencial levemente superior a este valor, necessário à reação, porém não muito maior, para não se correr o risco de superoxidação do monômero, com conseqüente perda das propriedades do polímero obtido.

A Figura 30 mostra o voltamograma de formação do PDAN-1,5 em meio  $\text{HClO}_4$  1M, para as quatro primeiras varreduras. O eletrodo foi mergulhado na solução eletrolítica seguido de polarização da célula a partir de +0,35 V/ECS.

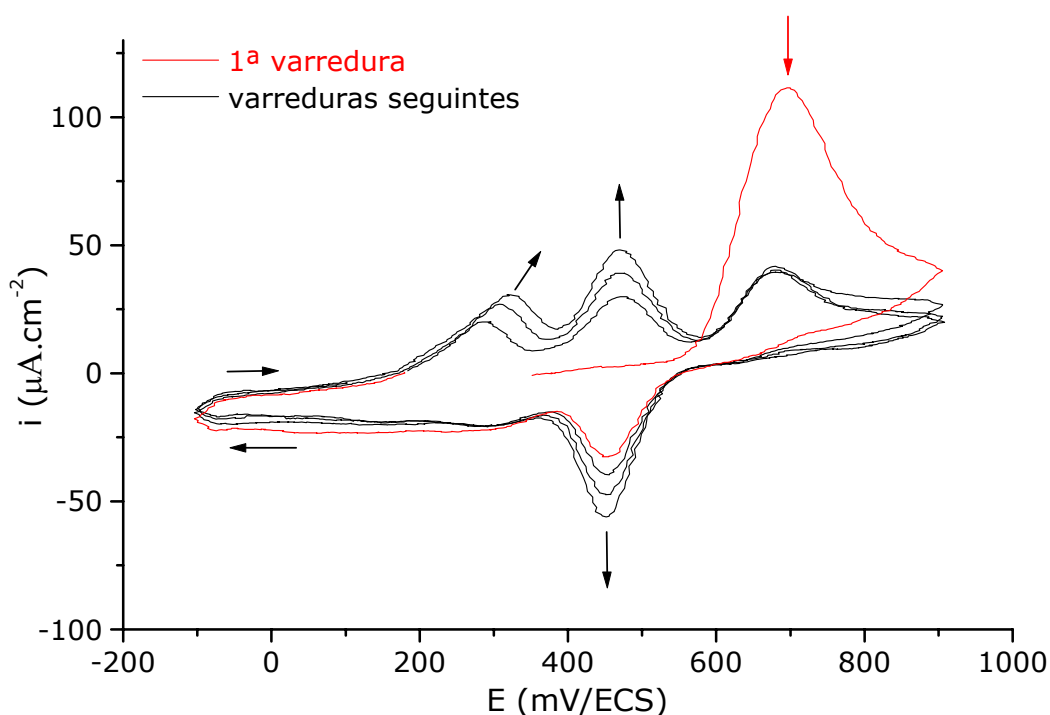


Figura 30 - Voltamograma cíclico da formação do PDAN-1,5 a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  entre  $-0,10$  e  $+0,90$  V/ECS sobre eletrodo de Pt para as quatro primeiras varreduras. Meio,  $\text{HClO}_4$  1M + 1,5-diaminonaftaleno  $10^{-3}$  M. Área do eletrodo  $1 \text{ cm}^2$ .

Na primeira varredura, entre  $+0,35$  e  $+0,90$  V/ECS, um pico anódico é observado a  $+0,69$  V/ECS, que corresponde ao potencial de oxidação do 1,5-diaminonaftaleno neste meio (27,48,49). Nos ciclos

seguintes, realizados entre  $-0,10$  e  $+0,90$  V/ECS este pico decresce. A potenciais mais negativos observa-se a presença de dois picos de oxidação, que com o aumento do filme formado irão unir-se em um só pico de oxidação (Figura 31) e de um pico de redução que aumenta de intensidade com o decorrer dos ciclos, refletindo o crescimento do filme polimérico.

Após 10 ciclos um filme amarelo dourado, compacto, uniforme e aderente é visível sobre o eletrodo, e após 30 minutos de síntese o filme toma a coloração azul. Segundo Park *et al.* (99) o mesmo fenômeno de mudança de cor é observado durante a eletropolimerização do 1,8-diaminonaftaleno e seria devido ao aumento do tamanho das cadeias do polímero e/ou da espessura do filme.

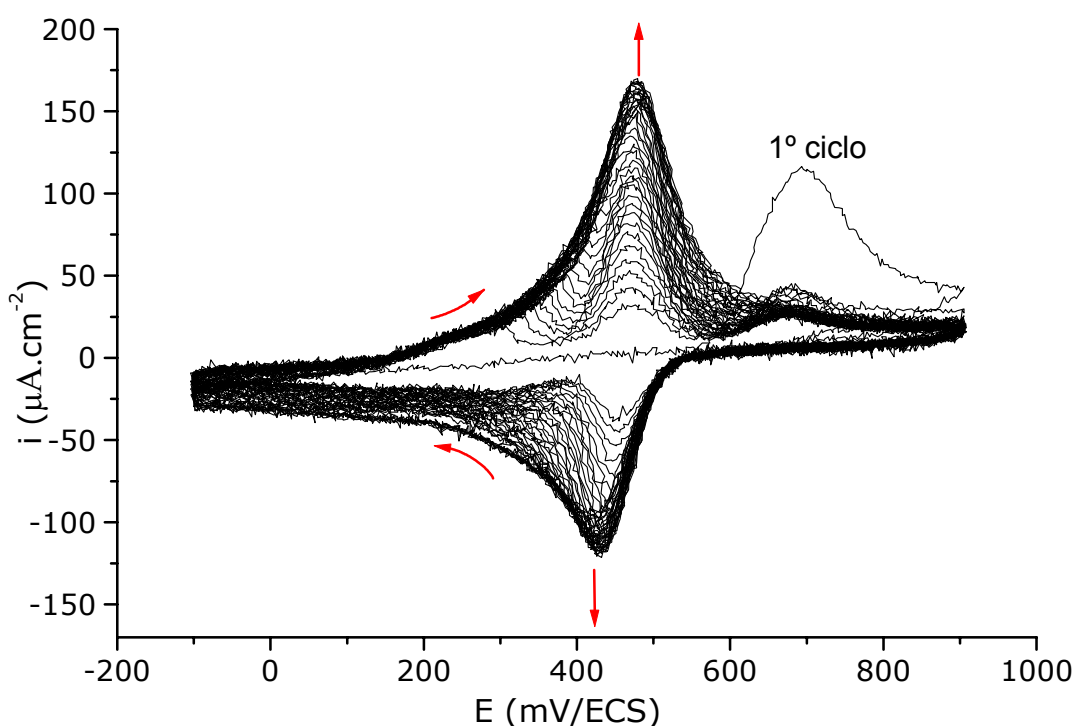


Figura 31 - Voltamograma cíclico da formação do PDAN-1,5 a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  entre  $-0,10$  e  $+0,90$  V/ECS sobre eletrodo de Pt. Meio,  $\text{HClO}_4$  1M + 1,5-diaminonaftaleno  $10^{-3}$  M. Área do eletrodo  $1\text{cm}^2$

A Figura 31 mostra voltamograma de formação do PDAN-1,5 em meio  $\text{HClO}_4$  1M. Observa-se que após os primeiros ciclo onde notava-se a presença de dois picos anódicos, estes unem-se em um só pico de oxidação para este polímero. No decorrer das varreduras de potencial

seguintes, entre -0,10 e +0,90 V/ECS, um só, bem definido e reversível par redox aparece a +0,47 ( $E_{pa}$ ) e +0,43 V/ECS ( $E_{pc}$ ) (potencial de meia onda  $E_{1/2} = 0,45\text{V/ECS}$ ). A intensidade da corrente de pico deste par aumenta ao longo das varreduras enquanto que aquela do pico de oxidação do monômero diminui rapidamente.

Para esta ordem de grandeza de potencial de oxidação do 1,5-diaminonaftaleno, os agentes oxidantes escolhidos foram o  $\text{FeCl}_3$  e o  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  facilmente encontrados no mercado, de baixo custo e hidrossolúveis, o que facilita a eliminação do meio reacional de possível excesso destes e de subprodutos da reação, através de simples lavagem do polímero obtido com água.

O persulfato de amônio foi utilizado neste estudo por ser este o agente oxidante mais utilizado na síntese química da PANi, apesar de oferecer condições severas de oxidação do 1,5-diaminonaftaleno já que o potencial gerado por este reagente é elevado.

### 5.2.2. Síntese Química

O nosso objetivo foi comprovar a possibilidade de síntese química do PDAN-1,5, avaliar as propriedades condutoras, o rendimento e outras propriedades de interesse tais como efeito de chaveamento e eletrocromismo em polímeros sintetizados com valores diversos de K, temperatura, meio reacional, ácido dopante e tempo de reação.

Para o cálculo da quantidade de agente oxidante, usou-se uma relação entre o número de mols de agente oxidante e monômero com o número de elétrons doados ou recebidos por cada espécie química, como mostrado a seguir.

$$K = \frac{n_{\text{monômero}} \times N_{\text{monômero}}}{n_{\text{oxidante}} \times N_{\text{oxidante}}}$$

onde:

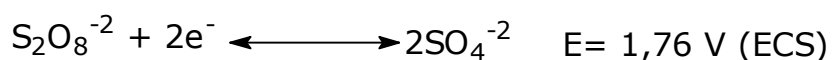
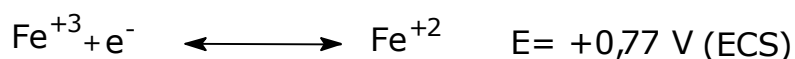
**N** = número de elétrons recebidos ou doados pela espécie química.

**n** = número de mols de cada espécie química.

O valor de K poderá ser igual, maior ou menor do que um, sendo que para valores iguais a um tem-se uma quantidade estequiométrica igual entre o número de elétrons doados e consumidos, para valores de K maiores do que um tem-se um excesso de monômero e para valores menores do que um tem-se um excesso de agente oxidante.

O valor de  $N_{\text{monômero}}$  é obtido da síntese eletroquímica, na qual pode-se controlar o número de elétrons que estão sendo utilizados para oxidar o monômero, para os monômeros derivados das naftilaminas, os quais são semelhantes a PANi, o valor de  $N_{\text{monômero}}$  utilizado foi igual a 2,5 (seção **3.2.2.1**).

O valor de  $N_{\text{oxidante}}$  é obtido pela semi-reação de redução da espécie química, no caso do cloreto férrico e do persulfato de amônio, tem-se:



Portanto para cada molécula de cloreto férrico reduzida, tem-se um elétron consumido e um potencial gerado de aproximadamente 0,77 V/ECS. No caso do persulfato de amônio, o número de elétrons consumidos por molécula reduzida é igual a dois e o potencial gerado é 1,76 V/ECS (100).

### **5.2.3. Síntese**

Em um reator de vidro termostaticado, com capacidade para 250 mL, adicionou-se 100 mL de uma solução 1% de 1,5-diaminonaftaleno em HClO<sub>4</sub> 1M obtida através de agitação ultra-sônica durante 10 minutos. Em um copo tipo becker de 100 mL dissolve-se quantidade estequiométrica do agente oxidante também em HClO<sub>4</sub>. Sob



agitação mecânica adiciona-se ao meio contendo o monômero, gota a gota, a solução de agente oxidante. Um produto de cor preta aparece imediatamente. As condições de síntese encontram-se esquematizadas na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 – Relação entre os diversos meios de síntese do poli 1,5-diaminonaftaleno.

**Condições de polimerização do 1,5-diaminonaftaleno**

<b>Amostra</b>	<b>Ag. Oxidante</b>	<b>Meio Reacional</b>	<b>K</b>	<b>Tempo (horas)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
PDAN01	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub> (1M)	1	4	25
PDAN02	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	HClO <sub>4</sub> (1M)	1	4	25
PDAN03	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub> (1M)	0,5	4	25
PDAN04	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub> (1M)	2	4	25
PDAN05	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub> (1M)	1	4	5
PDAN06	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub> (2M)	1	24	5
PDAN07	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	HCl (1M)	1	24	5
PDAN08	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub> (1M)	1	24	25
PDAN09	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub> (1M)	1	24	-5
PDAN10	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub> (1M)	1	24	5
PDAN11	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Etanol	1	24	5
PDAN12	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Etanol/HClO <sub>4</sub> (1M)	1	24	5
PDAN13	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Etanol/HCl (1M)	1	24	5
PDAN14	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	HClO <sub>4</sub> (1M)	1	24	5
PDAN15	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub> (1M)	1	4	-5

O produto resultante é filtrado sob vácuo, lavado abundantemente com solução 0,1M de HClO<sub>4</sub> até que o filtrado seja incolor. A torta resultante é levada a uma estufa a pressão reduzida, mantida a 30°C, durante 24 horas ou mais, se o mesmo ainda não se apresentar seco após este tempo. Para eliminar possíveis sobras do

monômero, oligômeros e outras impurezas, este pó é então levado a um filtro e lavado abundantemente com metanol ou acetona até que o filtrado apresente-se incolor.

O rendimento de polímero dopado, para as diversas reações de síntese é apresentado na Tabela 3. Uma exceção é a amostra PDAN11, a qual foi sintetizada em meio neutro e por isso não pode estar dopada.

Tabela 3 – Relação entre os diversos meios de síntese e o rendimento do polímero dopado. Condições específicas destes experimentos.

<b>Rendimento do polímero dopado</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Massa de Monômero usada (g)</b>	<b>Massa de Polímero obtida (g)</b>	<b>Rendimento<sup>a</sup> (%)</b>
PDAN01	1,064	0,570	53
PDAN02	0,983	0,514	52
PDAN03	0,707	0,647	91
PDAN04	0,711	0,246	35
PDAN05	1,002	0,392	39
PDAN06	1,061	0,799	75
PDAN07	0,513	0,368	72
PDAN08	1,026	0,982	96
PDAN09	2,006	0,736	37
PDAN10	1,082	0,785	72
PDAN11	0,513	0,1657	32
PDAN12	0,729	0,7320	101
PDAN13	1,196	1,041	87
PDAN14	1,393	1,312	94
PDAN15	0,784	0,115	15

**Rendimento<sup>a</sup>** = Calculado segundo a fórmula.

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{\text{Massa de Polímero (g)}}{\text{Massa de Monômero (g)}} \times 100$$

O método do cálculo do rendimento com o polímero dopado representa um dado discutível. Para o cálculo exato do rendimento seria necessário o conhecimento da quantidade exata do dopante presente no polímero. Um método indicado para a obtenção da quantidade de dopante seria a Espectroscopia de massas, porém esta análise não foi realizada.

O fato de o cálculo do rendimento ser realizado em função do polímero dopado não irá influenciar nos resultados, visto que este cálculo tem a finalidade de apresentar qualitativamente qual o melhor ou os melhores sistemas de síntese para este polímero. Os dados serão analisados comparativamente. Para tanto, as amostras foram submetidas às mesmas condições de purificação e secagem e a concentração do íon dopante é sempre a mesma para todas as sínteses, com exceção da síntese do PDAN11 e do PDAN06, as quais serão analisadas a parte.

O rendimento das diversas sínteses pode ser melhor visualizado na Figura 32 a seguir.

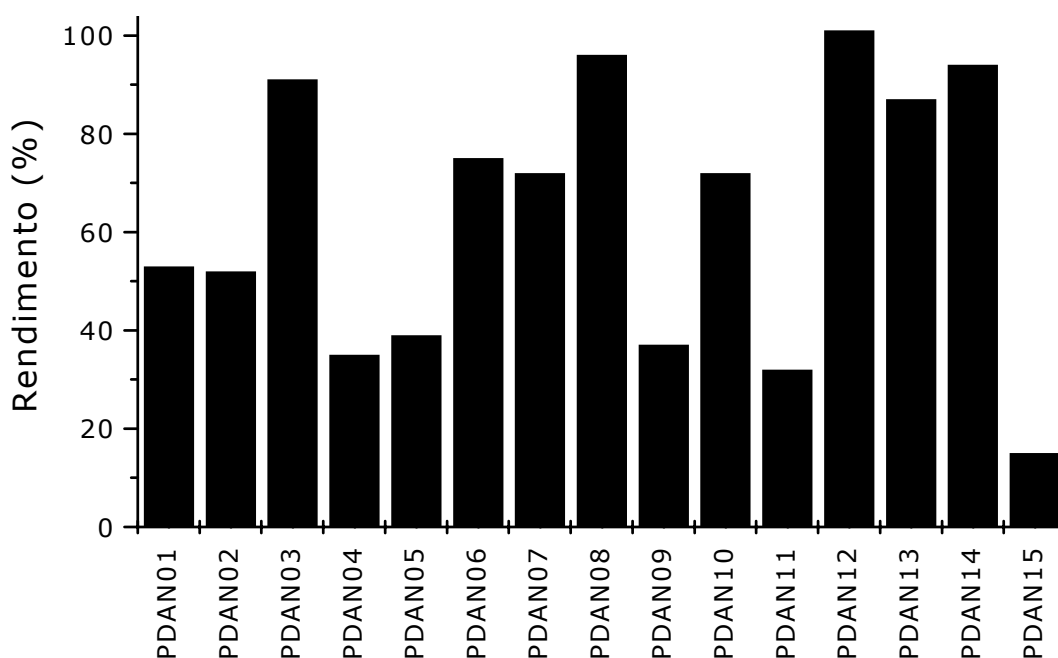


Figura 32 – Gráfico do rendimento do polímero dopado para os diversos sistemas de sínteses.

### 5.2.3.1. Influência do agente oxidante

A influência do agente oxidante utilizado pode ser observada nos dados de rendimento das reações apresentadas na Tabela 4. Nas duas primeiras sínteses (PDAN01 e PDAN02) para 4 horas de reação com mudança do agente oxidante, não houve reflexo no rendimento, visto que os valores diferem entre si de menos de 1%.

Tabela 4 – Demonstrativo do efeito da variação do agente oxidante.

Amostra	Ag. Oxidante	Condições de Síntese	Rendimento de Polímero Dopado (%)
PDAN01	<b>FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	HClO <sub>4</sub> (1M)/K=1/4h/25°C	53
PDAN02	<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	HClO <sub>4</sub> (1M)/K=1/4h/25°C	52
PDAN10	<b>FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	HClO <sub>4</sub> (1M)/K=1/24h/5°C	72
PDAN14	<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	HClO <sub>4</sub> (1M)/K=1/24h/5°C	94

No entanto, nas síntese das amostras PDAN10 e PDAN14, para 24 horas de reação, houve reflexos significativos no rendimento obtido. O rendimento da amostra PDAN14 é cerca de 30% maior do que a amostra PDAN10. Este fato só vem a confirmar o que foi dito anteriormente, pois, devido ao fato de que o agente oxidante utilizado na síntese da amostra PDAN14 ser o persulfato de amônio, cujo potencial gerado é bem maior do que o potencial gerado pelo cloreto férrico (1,76 e 0,77 V/ECS respectivamente), a oxidação do monômero é mais efetiva, ocasionando um rendimento maior. Porém este fato só é visualizado para tempos de reação maiores.

Um fato importante a ressaltar é que nesta análise do efeito do agente oxidante, não estão sendo levados em consideração possíveis

reflexos que venham a ser notados nas características do polímero obtido, visto que dados da literatura afirmam que o uso de um agente oxidante com potencial bem superior ao potencial exigido na oxidação do monômero pode causar superoxidação do mesmo, com conseqüente formação de ligações cruzadas e reticulações, além de diminuir drasticamente o valor da condutividade (20,67).

Para evitar que o polímero formado apresente-se superoxidado, o que causaria perda significativa do valor de condutividade, além de diminuir a solubilidade do mesmo, o que inviabilizaria a confecção de dispositivos eletrônicos e a realização de alguns ensaio de caracterização, foi adotado como sendo preferencial o agente oxidante cloreto férrico.

### **5.2.3.2. Análise do valor da razão K**

Quando ocorre a variação do K, isto é, quando altera-se a relação entre a quantidade de monômero e agente oxidante, o resultado fica dentro do previsível, como pode ser observado na Tabela 5.

Na síntese da amostra PDAN03 o valor de K é igual a 0,5, ou seja, trabalha-se com um sistema onde há excesso de agente oxidante. Logo a quantidade de polímero dopado obtida é bem maior, chegando a aproximadamente 91% da massa inicial.

Na reação onde a quantidade de monômero é maior, ou seja, onde o K é igual a 2, obtêm-se um rendimento bem baixo (em torno de 35% da massa inicial é convertido em polímero dopado). Neste caso o baixo rendimento é perfeitamente explicável pois com uma menor quantidade de agente oxidante, a formação de polímero fica prejudicada, diminuindo o rendimento.

O valor do rendimento na síntese da amostra PDAN01, apresentou um valor um pouco abaixo do valor intermediário, este fato deve-se ao tempo curto de síntese, variável esta que será analisada mais adiante.

Tabela 5 – Demonstrativo do efeito do valor da razão K.

<b>Amostra</b>	<b>K</b>	<b>Condições de Síntese</b>	<b>Rendimento de Polímero Dopado (%)</b>
PDAN01	<b>1</b>	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/HClO <sub>4</sub> (1M)/4h/25°C	53
PDAN03	<b>0,5</b>	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/HClO <sub>4</sub> (1M)/4h/25°C	91
PDAN04	<b>2</b>	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/HClO <sub>4</sub> (1M)/4h/25°C	35

O valor da razão K adotado como preferencial é o valor unitário, mesmo que o rendimento obtido para este valor tenha ficado bem abaixo do rendimento obtido para a síntese com valor de K=0,5. Esta preferência deve-se ao fato de que o uso de uma quantidade maior de agente oxidante, pode causar superoxidação do monômero, além de que dados da literatura afirmam que uma quantidade menor de agente oxidante leva a formação de polímeros com maior condutividade (68).

### 5.2.3.3. Análise da concentração do dopante

Para a análise do efeito da concentração do ácido utilizado como meio reacional foram feitas sínteses em diferentes concentrações de ácido perclórico. O uso deste meio específico deve-se ao fato de que a melhor solubilidade do monômero é obtida neste meio.

Tabela 6 – Demonstrativo do efeito da molaridade do ácido dopante.

<b>Amostra</b>	<b>Meio reacional</b>	<b>Condições de Síntese</b>	<b>Rendimento de Polímero Dopado (%)</b>
PDAN06	<b>HClO<sub>4</sub> (2M)</b>	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/ K=1/24h/5°C	75
PDAN10	<b>HClO<sub>4</sub> (1M)</b>	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/ K=1/24h/5°C	72

Como pode ser observado na Tabela 6, não há variação significativa do rendimento em função da molaridade do ácido dopante utilizado, porém alguns testes preliminares mostraram que uma baixa concentração do ácido utilizado como meio reacional diminuía a solubilidade do monômero, inviabilizando a síntese do polímero.

Utilizou-se como preferencial a síntese em meio reacional com molaridade unitária, em função basicamente da economia de reagentes, principalmente o ácido perclórico cujo valor é elevado.

#### 5.2.3.4. Análise da temperatura e do tempo

Para a análise do efeito da variação da temperatura e do tempo sobre o rendimento, foram realizadas seis sínteses, utilizando dois níveis relativos ao tempo e três níveis relativos a temperatura como pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7 – Demonstrativo do efeito da temperatura e do tempo no rendimento da polimerização.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Condições de Síntese	Rendimento de Polímero Dopado (%)
PDAN01	<b>25</b>	4	HClO <sub>4</sub> (1M)/K=1/ FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	53
PDAN08	<b>25</b>	24	HClO <sub>4</sub> (1M)/K=1/ FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	96
PDAN05	<b>5</b>	4	HClO <sub>4</sub> (1M)/K=1/ FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	39
PDAN10	<b>5</b>	24	HClO <sub>4</sub> (1M)/K=1/ FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	72
PDAN15	<b>-5</b>	4	HClO <sub>4</sub> (1M)/K=1/ FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	15
PDAN09	<b>-5</b>	24	HClO <sub>4</sub> (1M)/K=1/ FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	37

O resultado da variação do tempo e da temperatura pode ser melhor visualizado na Figura 33 a seguir onde cada curva representa um tempo de síntese distinto.

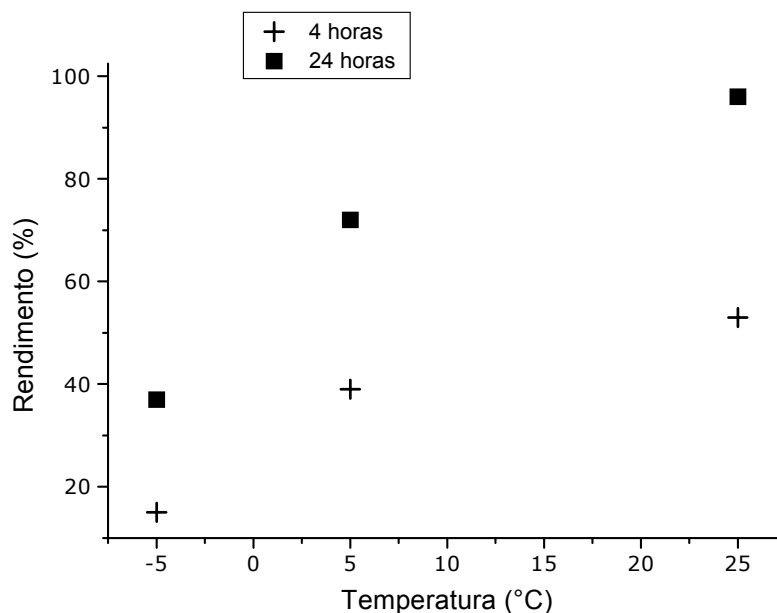


Figura 33 – Rendimento versus a temperatura para tempos distintos de síntese.

Como pode ser notado claramente na Figura 33, o rendimento aumenta consideravelmente com o aumento do tempo de reação e da temperatura fatos estes também observados por Neoh *et al.* para o caso da PANi (66,101).

Analisando um fator de cada vez, percebe-se que para tempos longos de reação a quantidade de polímero obtida é em média o dobro da quantidade obtida para tempos curtos, com isso adotou-se como tempo ideal de síntese o tempo de 24 horas, visto que com esta condição obteríamos um maior rendimento, fato este de grande importância frente aos custos de reagentes, principalmente do monômero.

No caso da temperatura reacional observa-se que para uma maior temperatura o rendimento é maior, o que é bom. No entanto, este rendimento maior é atribuído segundo alguns autores a cadeias de menor tamanho (18,66), já para temperaturas reacionais abaixo de zero, o



experimento mostrou que o rendimento é muito baixo, inviabilizando economicamente a obtenção de amostras em maior quantidade.

A maioria dos autores utiliza como temperatura reacional valores entre 0 e 5°C (13,25,63,66,72,79). Em virtude disto e por esta ser a melhor temperatura reacional para a obtenção de um polímero com uma boa condutividade, foi adotada a temperatura de 5°C como sendo a ideal para a síntese deste polímero.

### 5.2.3.5. Análise do meio reacional

A síntese química das polinaftilaminas foi realizada em diversos meios aquosos/ácidos (41,42,43,47,48,49) e por Park *et al.* em meio orgânico neutro (51). A fim de comprovar a possibilidade de síntese deste novo polímero em meios tanto aquosos como orgânicos, outros sistemas de síntese foram propostos. O rendimento de polímero dopado pode ser observado na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8 - Demonstrativo do efeito do meio reacional no rendimento da polimerização.

<b>Amostra</b>	<b>Meio Reacional</b>	<b>Condições de Síntese</b>	<b>Rendimento de Polímero Dopado (%)</b>
PDAN10	<b>HClO<sub>4</sub>(1M)</b>	K=1/FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/ 24h/5°C	72
PDAN07	<b>HCl (1M)</b>	K=1/FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/ 24h/5°C	72
PDAN11	<b>Etanol</b>	K=1/FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/ 24h/5°C	32
PDAN12	<b>Etanol/HClO<sub>4</sub> (1M)</b>	K=1/FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/ 24h/5°C	101
PDAN13	<b>Etanol/HCl (1M)</b>	K=1/FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/ 24h/5°C	87

Estes dados podem ser melhor visualizados na Figura 34 apresentada a seguir.

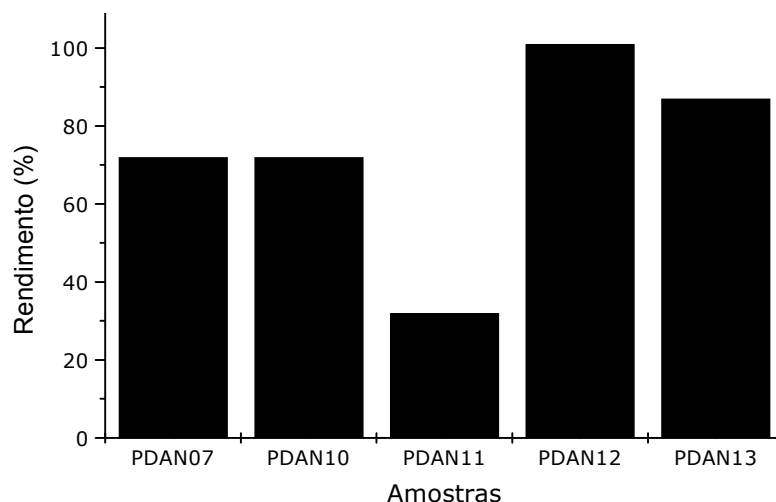


Figura 34 – Rendimento do polímero dopado em função do meio reacional utilizado. Agente oxidante cloreto férrico, 24 horas a 5°C e K=1.

Para uma análise mais correta do rendimento, deve-se lembrar que o percentual em massa relativo ao dopante varia. No caso do dopante ser o ânion perclorato, o percentual deste sobre a massa do polímero seco pode chegar a 24%, já no caso do dopante ser o ânion cloreto, o percentual é próximo a 10%. A Figura 35 a seguir mostra os valores de rendimento se o polímero não estivesse dopado, considerando os valores apresentados anteriormente.

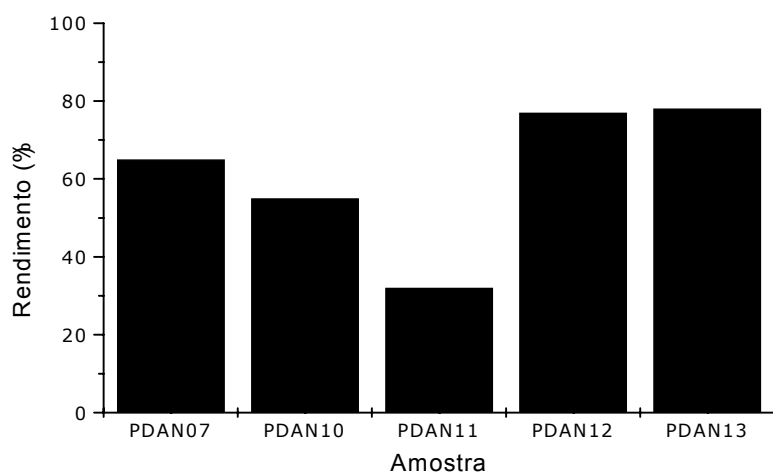


Figura 35 - Rendimento do polímero não dopado em função do meio reacional utilizado. Admite-se protonação total, demais condições inalteradas.

Pode-se afirmar que os rendimentos obtidos para a síntese do polímero não sofreram grandes influências do meio reacional, apresentando um pequeno aumento quando a síntese é realizada em meio

reacional de HCl em meio orgânico, porém apresentou valores idênticos para a síntese em meio reacional aquoso.

O menor rendimento obtido nestas sínteses foi obtido ao utilizarmos um meio reacional orgânico neutro, no caso o etanol. Isto deve-se ao fato que no início do processo de polimerização há a formação de um radical cátion, e este só é consideravelmente estável em meio ácido. Em meio neutro a maioria destes radicais cátion não permanecem ativos por tempo suficiente para dar continuidade ao processo de polimerização, diminuindo o rendimento (60).

Para este trabalho o meio de síntese mais empregado foi o meio aquoso ácido utilizando como ânion o perclorato, devido ao fato de que este meio reacional é o que produz um polímero com melhor estruturação das cadeias (48,49), além de seu caráter inerte aos operadores e ao ambiente, ao contrário da maioria dos solventes orgânicos.

#### **5.2.4. Testes de solubilidade**

O polímero obtido apresenta-se sob a forma de um pó negro, parcialmente solúvel em alguns solventes orgânicos, mas completamente insolúvel em água, para todas as sínteses.

O conhecimento da solubilidade do monômero e do polímero formado a partir deste, é de extrema importância para uma purificação mais eficiente deste material e para a confecção de filmes na fabricação de dispositivos eletrônicos.

Como não existem normas específicas para o teste de solubilidade de polímeros condutores, e as normas padronizadas para outros materiais não são aplicáveis a estes, procedeu-se da seguinte forma. Adiciona-se a um tubo de ensaio cerca de 0,1g do monômero ou do polímero, em seguida adiciona-se 5 mL de um solvente puro. O tubo é então agitado manualmente ou com o auxílio de um agitador mecânico. Para as amostras que apresentaram alguma turvação, é feito um breve

aquecimento, não ultrapassando 50°C ou a temperatura de ebulição do respectivo solvente.

Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 9 a seguir.

Tabela 9 – Solubilidade do 1,5-diaminonaftaleno e do poli 1,5-diaminonaftaleno.

Solvente	Solubilidade	
	[S(sim), N(não). *P(parcialmente)]	
	1,5-diaminonaftaleno	Poli 1,5-diaminonaftaleno
Ác. Clorídrico	P	N
Ác. Perclórico	S	N
Acetona	S	N
Acetonitrila	S	N
Anilina	S	P (com aquecimento)
Ciclohexano	N	N
Clorofôrmio	S	N
DMF	S	S
Etanol	S	N
Metanol	S	N
NMP	S	S
THF	S	N
Xileno	P	N

\*Parcialmente solúvel: Presença de precipitado na solução.

Em alguns solventes, nos quais o monômero mostrou-se solúvel, mas o polímero não, foi constatado o aparecimento de uma coloração rósea na solução, indicando a presença de uma quantidade residual de monômero e/ou de oligômeros no polímero. Este fato também foi constatado por outras técnicas e será apresentado posteriormente.

## 5.2.5. Caracterização Espectroscópica do PDAN-1,5

A caracterização espectroscópica do polímero formado é de extrema importância pois através desta ferramenta é possível identificar os tipos de grupos químicos presentes na amostra e prever a possível estrutura do polímero, além de propiciar uma comparação entre o material obtido na síntese química com o material obtido por outros pesquisadores através da síntese eletroquímica.

### 5.2.5.1. Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

O PDAN-1,5 obtido na síntese química em meio aquoso/ácido (PDAN10) foi analisado por espectroscopia infravermelho *ex-situ* por transmissão e o espectro obtido (Figura 36) é equivalente ao do PDAN-1,5 obtido eletroquimicamente sobre eletrodos de Pt igualmente em meio aquoso/ácido por Pham *et al.* (45,46,48,49).

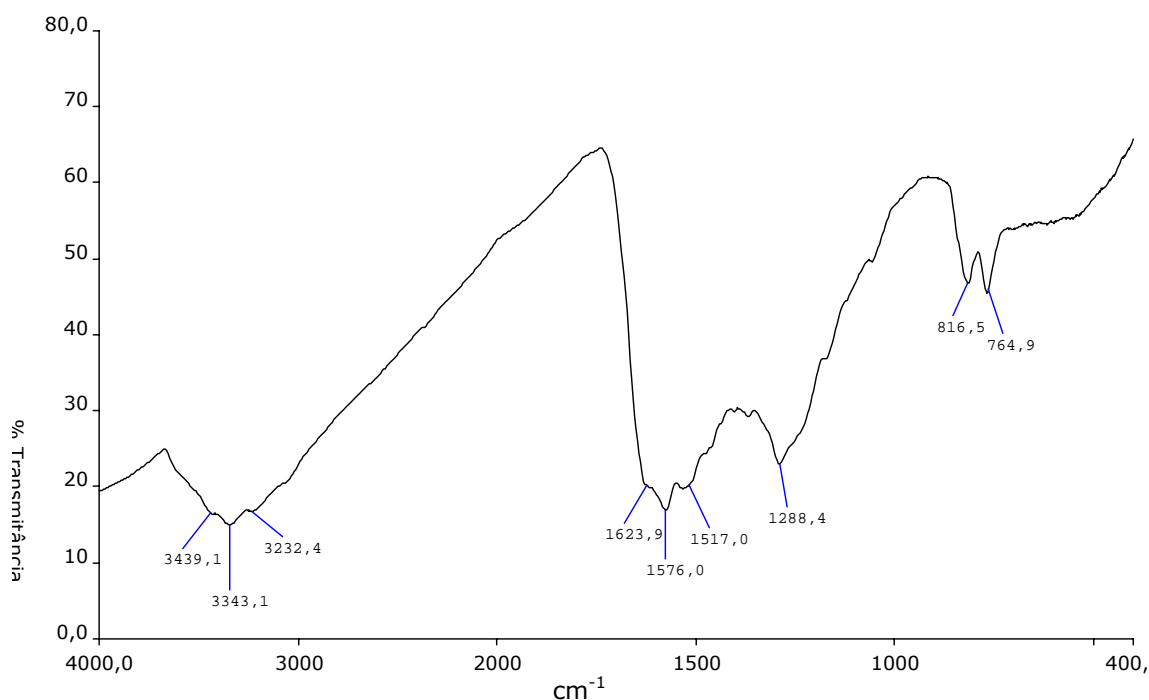


Figura 36 - FTIR *ex-situ* por transmissão do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso/ácido e dedopado (PDAN10dd). Análise em pastilhas de KBr.

Como pode ser visto no espectro do PDAN-1,5 entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  mostrado na Figura 36, o ombro que aparece em 1624  $\text{cm}^{-1}$  é

atribuído à presença de uma deformação angular assimétrica das ligações N-H dos grupamentos imina. A deformação axial das ligações C=C<sub>ar</sub> são observadas nas bandas à 1576 e 1517 cm<sup>-1</sup> e a banda a 1288 cm<sup>-1</sup> é devida às vibrações de deformação axial das ligações C-N das aminas secundárias (97). A aproximadamente 3230 cm<sup>-1</sup> observa-se um ombro relativo à banda de deformação axial do grupamento imina (48,102).

A presença de aminas primárias é confirmada pela presença de uma banda de intensidade forte e de um ombro em 3343 e 3439 cm<sup>-1</sup> que pode ser atribuída aos modos de deformação axial simétrica e assimétrica do N-H livre, respectivamente; estas bandas estão deslocadas em relação aos valores habituais de bandas de aminas em virtude da amostra ser sólida e da existência de ligações de hidrogênio entre as moléculas (97). A confirmação da presença de aminas primárias (-NH<sub>2</sub>) e de iminas (-C=N-) mostram que um dos grupamentos -NH<sub>2</sub> toma parte na polimerização, enquanto o outro fica preservado, confirmando o que foi dito por Pham *et al.* (45,46,48).

Outro indicativo da estrutura proposta (Figura 37), corresponde a presença de três hidrogênios adjacentes que é confirmada pela banda a 765 cm<sup>-1</sup>, atribuída a vibração de deformação C-H fora do plano e os dois hidrogênios adjacentes são identificados pela banda a 816 cm<sup>-1</sup> atribuída igualmente a vibração de deformação C-H fora do plano (97). O polímero foi dedopado para que as bandas correspondentes ao dopante não interferissem na análise do polímero, principalmente na região de 2500 a 3500 cm<sup>-1</sup>.

Um fato importante a destacar consiste na diferença entre o espectro do monômero e do polímero, diferenças a respeito da nitidez das bandas. Ocorre que no monômero o espectro apresentava bandas bem mais claras e no polímero estas bandas estão muito agrupadas em virtude das fortes interações deste material com moléculas de água via pontes de hidrogênio, fazendo com que a nitidez das bandas fosse perdida, já que a água é um dos maiores interferentes neste tipo de análise.

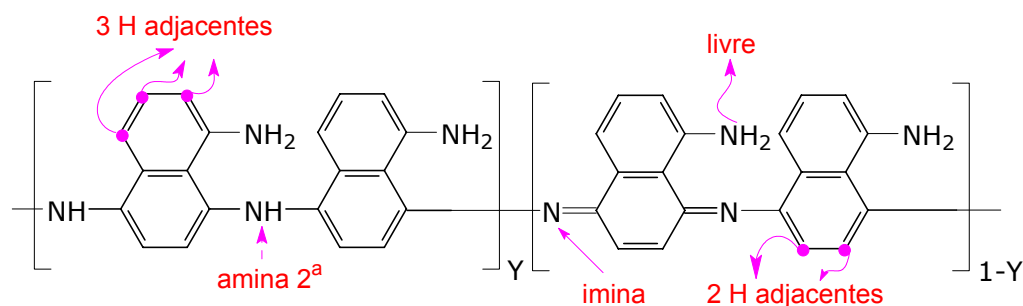


Figura 37 - Estrutura esquemática do poli 1,5-diaminonaftaleno (PDAN-1,5) com os diversos tipos de grupos químicos identificados (44).

Ocorre também a interferência devido a dopagem, como foi dito anteriormente. A dopagem do material causa o aparecimento de bandas de intensidade forte que acabam por mascarar outras bandas principalmente em menores números de onda, impedindo uma perfeita caracterização das absorções presentes no espectro. Um exemplo de espectro do polímero dopado é mostrado na Figura 38 seguir.

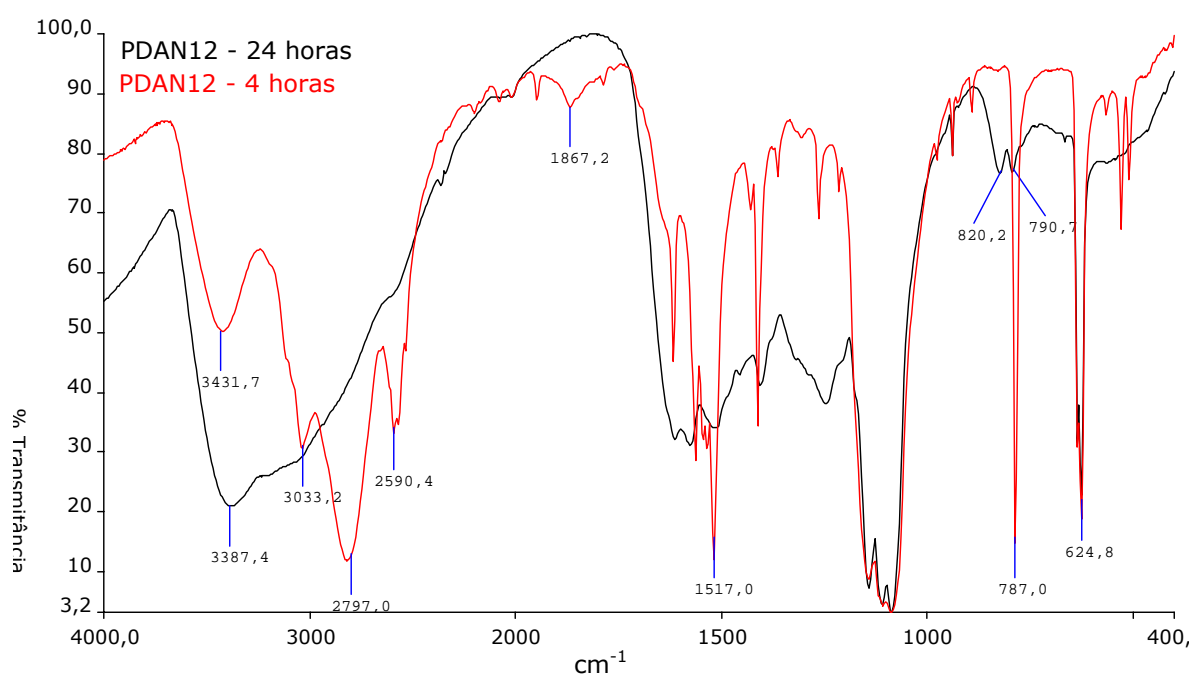


Figura 38 - FTIR ex-situ por transmissão do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio orgânico/ácido, para diferentes tempos de síntese do polímero. Análise em pastilhas de KBr.

O espectro de FTIR apresentado na Figura 38 foi realizado com o material retirado do meio reacional (PDAN12) com tempo de 4 e 24 horas como indicado no espectro. A finalidade desta comparação deve-se ao fato de que no espectro da amostra PDAN12 - 4 horas é mais nítido o

aparecimento e a atribuição das bandas características da protonação e do dopante, as quais também são observadas nos espectros dos polímeros sintetizados em meio ácido.

Como pode ser observado na Figura 38 há deslocamentos dos valores das bandas características do polímero não dopado, quando estão presentes as bandas do dopante e suas interferências.

As bandas que aparecem na região de 1100 e de 630  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de deformação axial e deformação angular do ânion perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) respectivamente. Já as bandas que aparecem na região de 2800 a 2500  $\text{cm}^{-1}$  são características de deformação axial simétrica e assimétrica das ligações N-H presentes no íon amônio ( $-\text{NH}_3^+$ ), originado pela protonação das aminas primárias presentes na estrutura do polímero em meio ácido (97). Outra evidência da presença deste grupo é a fraca banda de combinação que aparece na região de 1850  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente (PDAN12 – 4 horas), característica do íon amônio (97).

Devido à presença de aminas secundárias na estrutura proposta para este polímero, estas também podem estar protonadas, porém acredita-se que em menor quantidade, visto que os valores de frequências de absorção obtidos para este polímero são mais característicos de aminas primárias protonadas (97).

Cabe salientar que a melhor nitidez do espectro da amostra PDAN12 – 4 horas, em relação ao espectro da amostra PDAN12 – 24 horas, deve-se provavelmente a diferenças no tamanho da cadeia do polímero obtido, pois é visível que a amostra com tempo de síntese de quatro horas não corresponde ao polímero completamente formado, principalmente pela ausência de algumas bandas características do PDAN-1,5.

Pode-se observar na Figura 38 (PDAN12 – 4 horas) a ausência ou a pouca intensidade da banda em 820  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a vibração de deformação C-H fora do plano dos dois hidrogênios adjacentes (97), além da fraca definição das bandas na região de 3500  $\text{cm}^{-1}$ .



A espectroscopia de infravermelho é uma ferramenta muito útil na determinação de possíveis variações na estrutura do polímero, causada pela variação das condições de síntese. Sendo assim, pode-se analisar os efeitos destas variações nos espectros dos polímeros obtidos, através do deslocamento ou surgimento de bandas características.

A variação de agente oxidante não acusou variação significativa no espectro de FTIR do polímero obtido, como pode ser observado na Figura 39 a seguir.

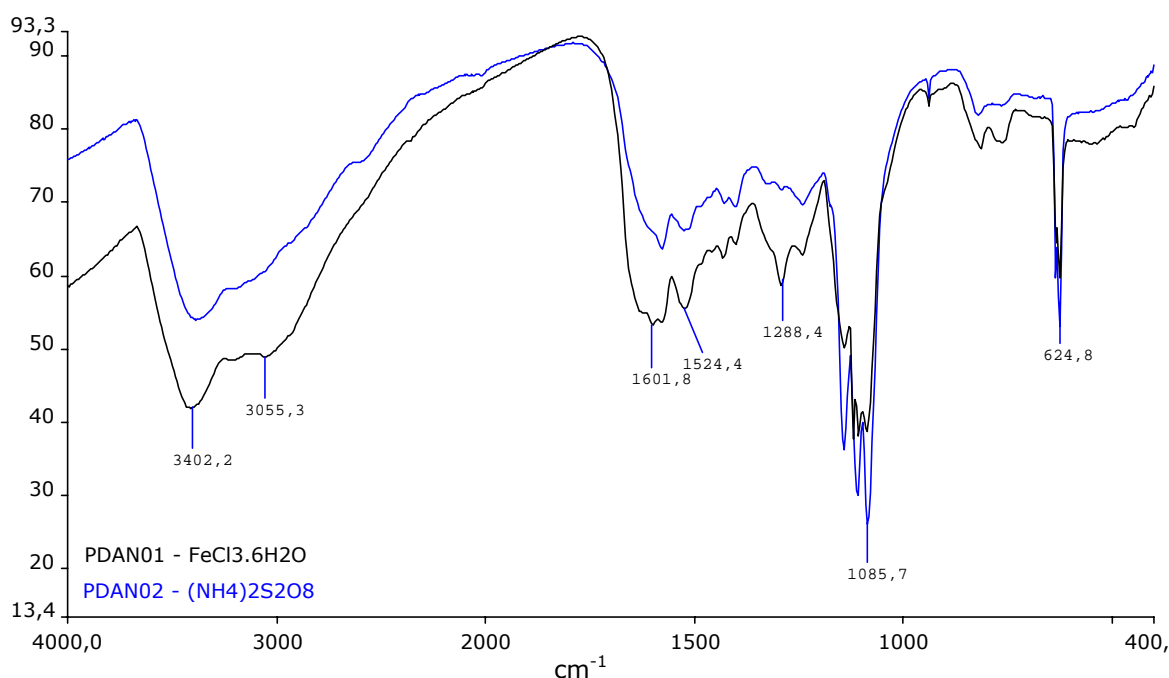


Figura 39 - FTIR ex-situ por transmissão do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso/ácido, com diferentes agentes oxidantes. Análise em pastilhas de KBr.

A variação da quantidade de agente oxidante, ou variação da razão K também não causou variação significativas na estrutura do polímero formado, como pode ser observado na Figura 40 a seguir.

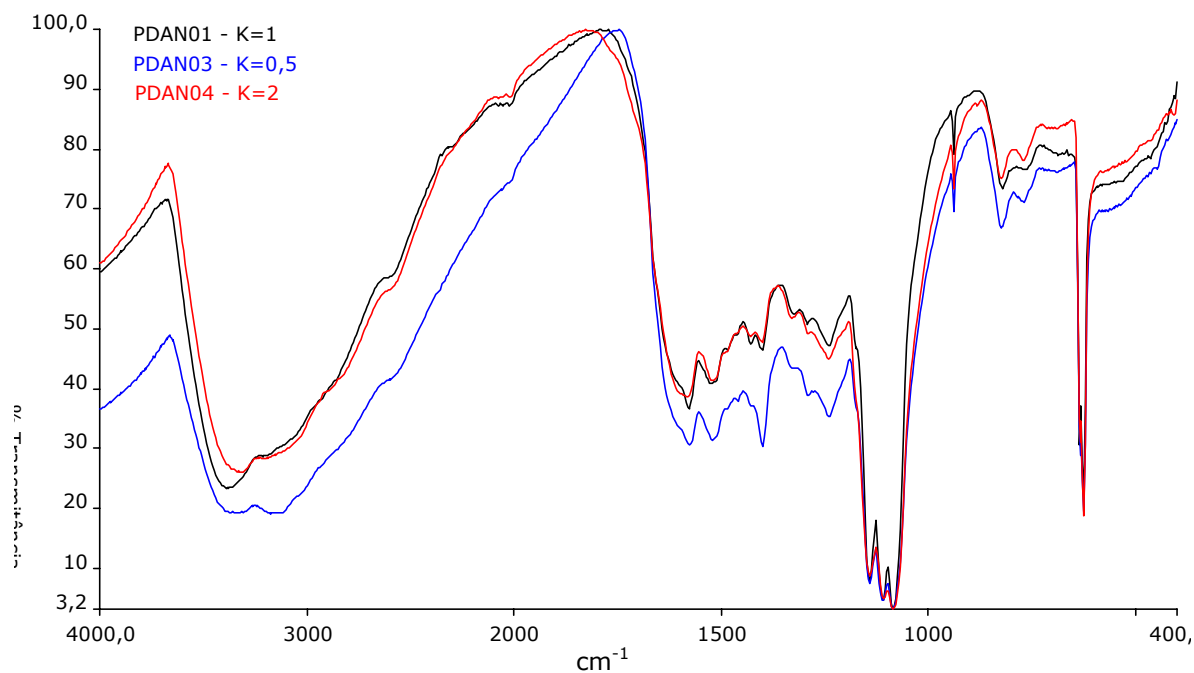


Figura 40 - FTIR ex-situ por transmissão do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso/ácido, com diferentes valores de razão K. Análise em pastilhas de KBr.

Outro fator analisado foi a variação da temperatura e do tempo de síntese, porém, ambas não causaram variação significativa no espectro de FTIR do polímero obtido (Figura 41).

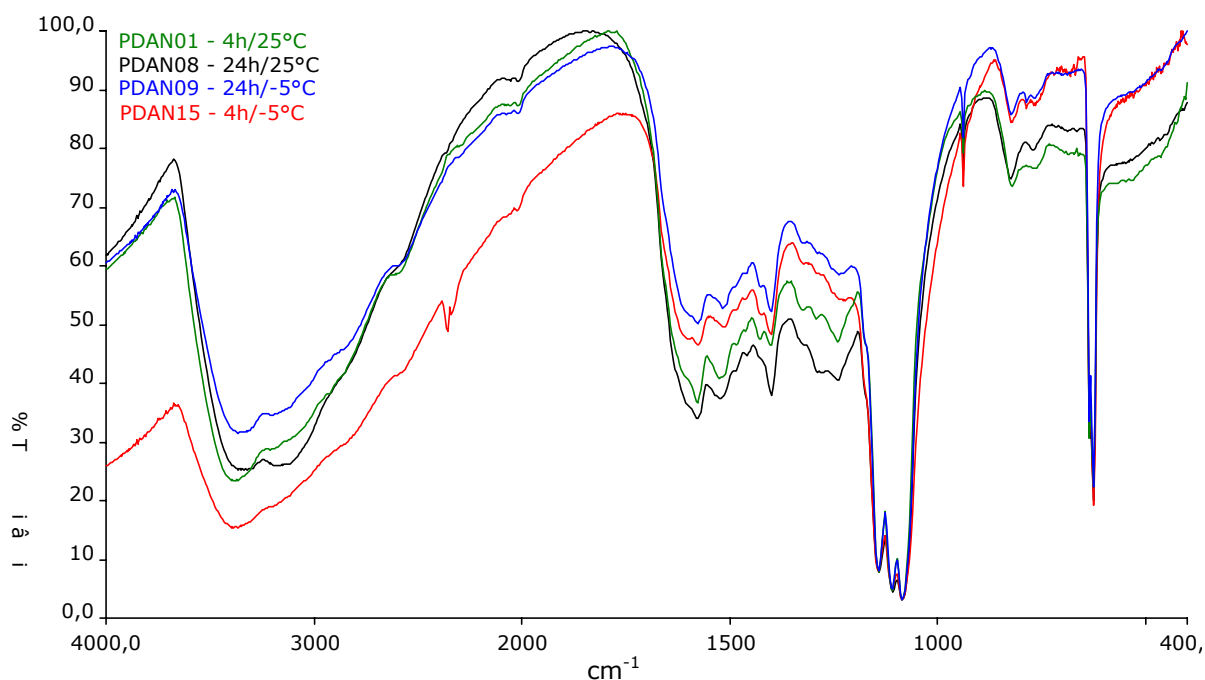


Figura 41 - FTIR ex-situ por transmissão do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso/ácido, para diferentes tempos e temperaturas de síntese. Análise em pastilha de KBr.

Novamente observa-se que para condições de síntese bem opostas, não há variação significativa nos espectros do polímero obtido. Estas observações valem para a variação da molaridade do ácido igualmente.

A variação do meio reacional também não causou variação significativa no espectro do polímero obtido (Figura 42), mesmo em meios de síntese completamente diferentes como é o caso das sínteses em meio aquoso/ácido e orgânico, o espectro obtido apresenta os mesmos tipos de absorções, o que caracteriza um produto final semelhante, ou seja, de mesma estrutura. Cabe salientar que foram utilizados para comparação, polímeros com mesmo tempo de síntese e mesmo processo de secagem.

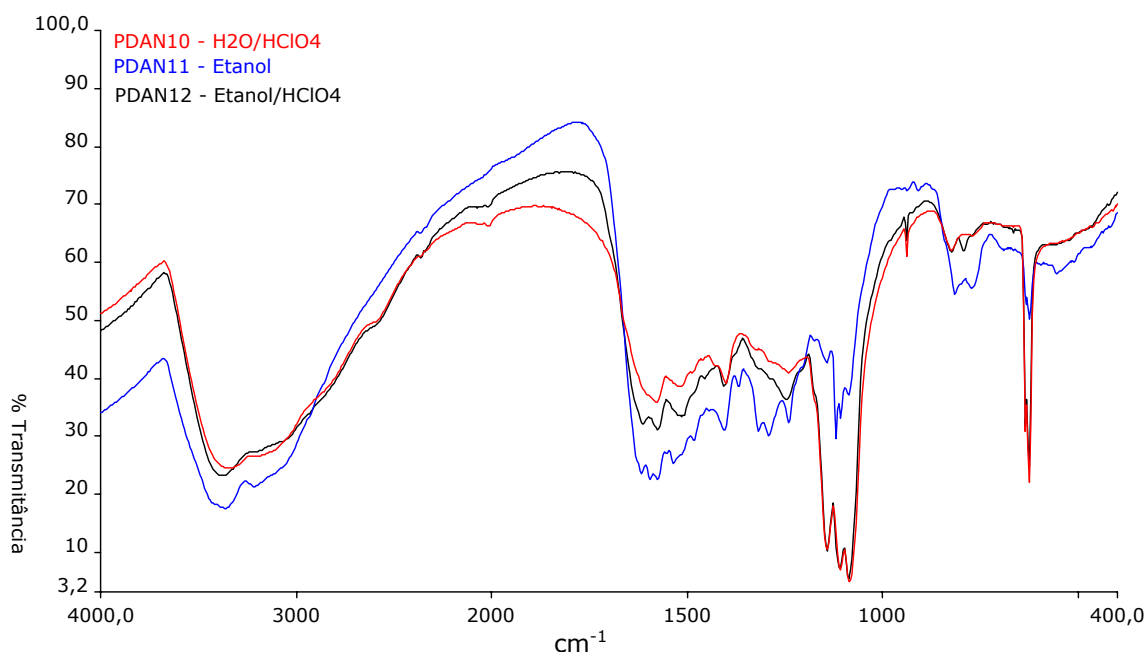


Figura 42 - FTIR ex-situ por transmissão do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso/ácido, para diferentes meios de síntese. Análise em pastilhas de KBr.

Um fato importante a respeito da análise da amostra PDAN11 mostrada acima, é o aparecimento de duas pequenas bandas na região de 625 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas são devidas ao ânion perclorato e estão presentes neste espectro, pois foi utilizado perclorato de lítio para aumentar a solubilidade do 1,5-diaminonaftaleno no etanol.

Provavelmente a purificação não tenha sido eficiente, ou devido a alguma dopagem ocasionada pelos ânions perclorato presente no meio

reacional, porém esta hipótese é pouco provável em virtude do meio reacional ser neutro.

Em todos os espectros de polímeros obtidos em meio ácido nota-se uma banda larga na região entre 2500 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ , além de vários ombros característicos de deformação axial simétrica e assimétrica das ligações -N-H presentes no íon amônio ( $-\text{NH}_3^+$ ), originado pela protonação das aminas primárias presentes na estrutura do polímero em meio ácido, como foi dito anteriormente.

Outro fator importante a respeito do polímero obtido é a sensibilidade deste material frente à umidade. No trabalho de Park *et al.* (51) sobre o estudo do PDAN-1,5 como sensor de umidade, é visto que este material sofre significativas mudanças nas suas propriedades quando exposto à umidade, indicando fortes interações do polímero com as moléculas de água.

Pela estrutura proposta (Figura 37), observa-se a presença de vários átomos de nitrogênio ao longo da cadeia polimérica, alguns fazendo parte da cadeia e outros preservados na forma de aminas primárias. Estes átomos de nitrogênio apresentam pares de elétrons livres capazes de promoverem ligações intermoleculares do tipo pontes de hidrogênio com outros grupos aminas ou com as moléculas de água ou etanol presentes no meio reacional.

Esta capacidade de interação do PDAN-1,5 com a água ou etanol é extremamente prejudicial para a análise do polímero pela técnica de FTIR, pois tanto a água como o etanol apresenta fortes absorções na região de 3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e na região de 1300 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , características das deformações axiais e angulares do grupo O-H presentes nestas moléculas, respectivamente. Estas absorções acabam por encobrir as absorções do polímero apresentando um espectro sem uma definição boa para as bandas de absorção.

### 5.2.5.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma importante técnica analítica utilizada na identificação das ligações presentes na estrutura da molécula que está sendo analisada, assim como o FTIR. A maior vantagem desta técnica em relação ao FTIR é que a água ou o etanol presente no meio reacional não interfere no resultado de maneira significativa, sendo inclusive, utilizada *in situ* em alguns sistemas de polimerização e ensaios de corrosão em meio aquoso (56,49).

O polímero foi analisado na forma de pó e em pastilha, sendo que nesta última forma obteve-se um melhor foco no aparelho o que resultou em uma melhor resolução das bandas, como mencionado anteriormente (seção 4.7.2). O espectro Raman do PDAN-1,5 e a identificação das bandas características são apresentados na Figura 43. Cabe salientar que assim como no FTIR, não foram observadas variações significativas no espectro devido a variações nas condições de síntese.

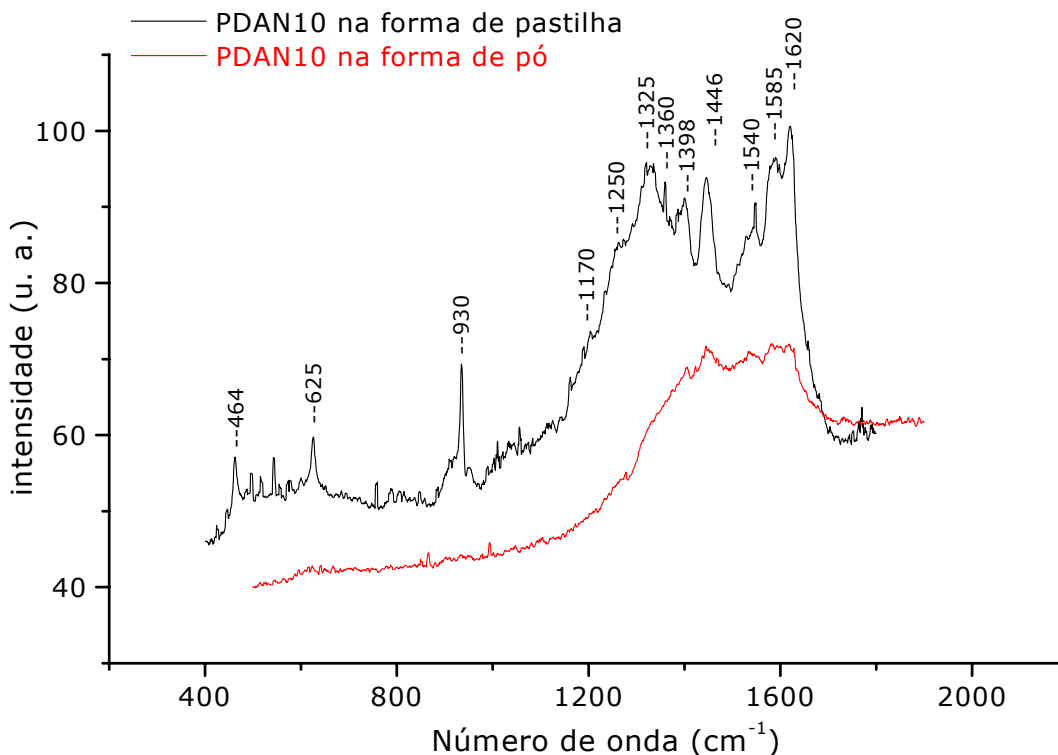


Figura 43 – Espectro Raman do poli 1,5-diaminonaftaleno sintetizado em meio aquoso/ácido (PDAN10). Amostra analisada na forma de pó e em pastilha.

A Figura 43 mostra o espectro Raman do PDAN-1,5 no estado sólido. Observa-se no espectro a presença de duas bandas em 1620 e 1585  $\text{cm}^{-1}$  característica do estiramento C=C do anel benzóico e quinônico respectivamente. A banda observada em 1540  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C=N que está deslocado em função da protonação em meio ácido (49,103).

A banda em 1446  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação C-C do anel quinônico, a banda em 1398  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento das ligações C-N. Observa-se uma banda quase que completamente encoberta em aproximadamente 1360  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída às ligações C-C do naftaleno, o qual está também presente no espectro Raman do monômero (Figura 27).

A atribuição da banda de intensidade forte localizada em 1325  $\text{cm}^{-1}$  é dada ao estiramento do íon radial C-N<sup>+</sup> presente nas moléculas do polímero protonado (103,104). Observa-se a presença de dois ombros em 1250 e 1170  $\text{cm}^{-1}$  característicos de estiramentos C-N e C-H quinônico, respectivamente (48,49).

O polímero analisado estava dopado com o ânion perclorato, o que é confirmado pela presença de bandas de fraca intensidade em 930 e 625 e 464  $\text{cm}^{-1}$  (105).

Os resultados obtidos indicam que o polímero possui a mesma estrutura proposta por Pham *et al.* (45,46,48) (Figura 5) e é do tipo PAni, com as ligações ocorrendo em um dos grupamentos -NH<sub>2</sub>, ficando o outro grupamento -NH<sub>2</sub> preservado.

A espectroscopia Raman, assim como a espectroscopia de infravermelho, demonstrou que em qualquer das condições de síntese empregada, obtêm-se sempre o mesmo espectro, comprovando ser sempre o mesmo material, com as mesmas ligações presentes na cadeia polimérica.

Na Figura 43 observa-se uma grande diferença entre os espectros apresentados, devido à dificuldade de obtenção de um bom foco

em uma amostra de pó, por isso, todas as amostras foram confeccionadas na forma de pastilha e analisadas.

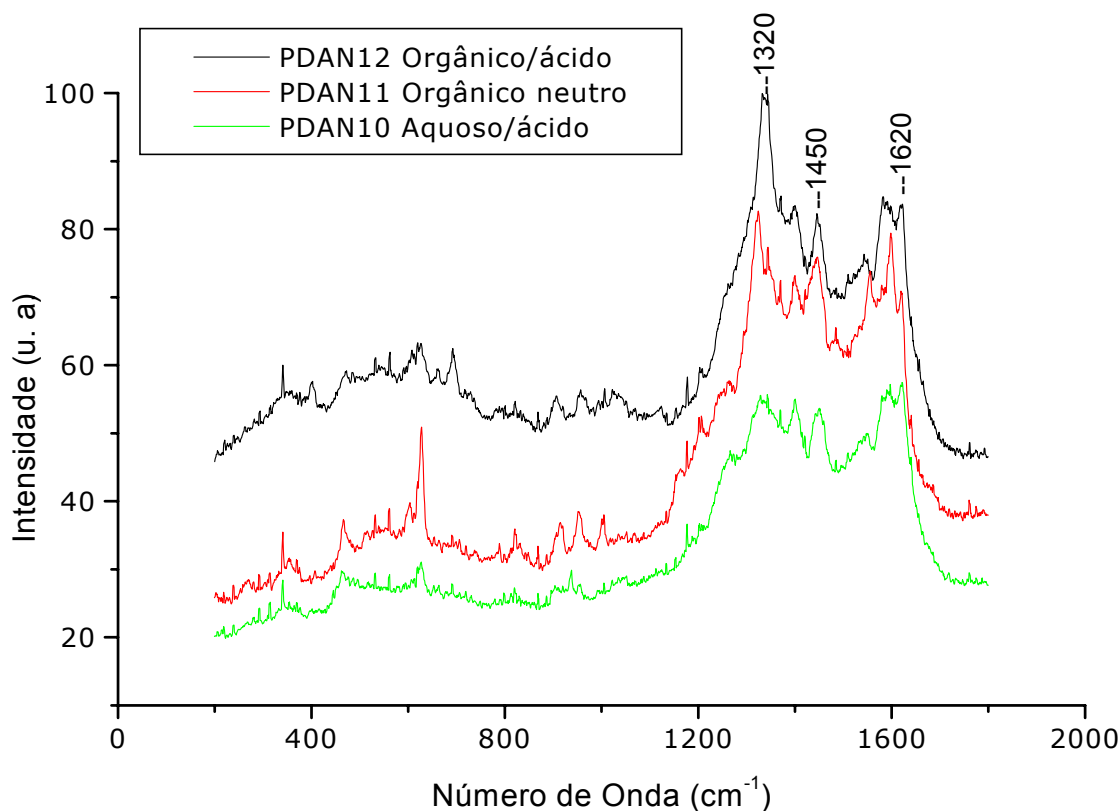


Figura 44 – Espectro Raman do PDAN-1,5 sintetizado em meio aquoso/ácido, orgânico neutro e orgânico/ácido. Amostra analisada na forma de pastilha.

Como pode ser observado na Figura 44, não há variações significativas no espectro do polímero em função do meio de síntese empregado, todos os espectros são similares, diferindo somente a nitidez dos picos, a qual é dependente, como destacado anteriormente, do foco obtido na análise da amostra. Outro fato a destacar consiste na forma das bandas do espectro, estas apresentam uma base bastante larga na região de 1100 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , característica de compostos com muitas ligações duplas, como é o PDAN-1,5 (106).

Alguns autores citam o fato de que a frequência característica de algumas bandas pode ser deslocada em função do estado de oxidação do polímero, este fato foi mais amplamente estudado para o poli 5-amino 1-naftol e é igualmente apresentado por Jackwska *et al.* para o poli 1,5-

diaminonaftaleno eletropolimerizado (49,56,107). Neste trabalho esta análise não foi realizada.

### **5.2.6. Caracterização Térmica do PDAN-1,5**

Conhecer o comportamento térmico do polímero obtido é de extrema importância, pois, é através destas características que se obtêm as condições ideais de processamento e de utilização do material (108). Muitos processos de transformação de materiais poliméricos envolvem a exposição do material a condições severas de temperatura, com é o caso da extrusão por exemplo. Além disso, sabe-se que dispositivos eletrônicos estão em contato permanente com ambientes aquecidos em equipamentos eletrônicos.

O fato de que em temperaturas muito elevadas os polímeros perdem algumas de suas propriedades reforça a importância de se conhecer o comportamento térmico destes materiais. No caso de polímeros condutores o elevado aumento de temperatura faz com que estes materiais percam a capacidade de conduzir eletricidade através da perda de dopante, por exemplo.

#### **5.2.6.1. Análise Termogravimétrica (TGA)**

Através desta técnica a massa de uma amostra é registrada continuamente enquanto a temperatura aumenta a uma taxa constante dentro de um forno onde a atmosfera é igualmente controlada. A perda de massa ocorre pela saída de substâncias voláteis absorvidas pelo material e em temperaturas mais altas quando a degradação se dá pela formação de produtos voláteis.

No caso de polímeros esta técnica é muito útil pois através dos dados obtidos pode-se obter informações a respeito da estabilidade térmica dos produtos formados pelas diferentes condições de síntese.

O termograma apresentado na Figura 45 mostra a decomposição do PDAN-1,5 quando este é submetido a uma taxa de



aquecimento controlada dentro de um forno onde pode-se variar o tipo de atmosfera ao qual o material está exposto.

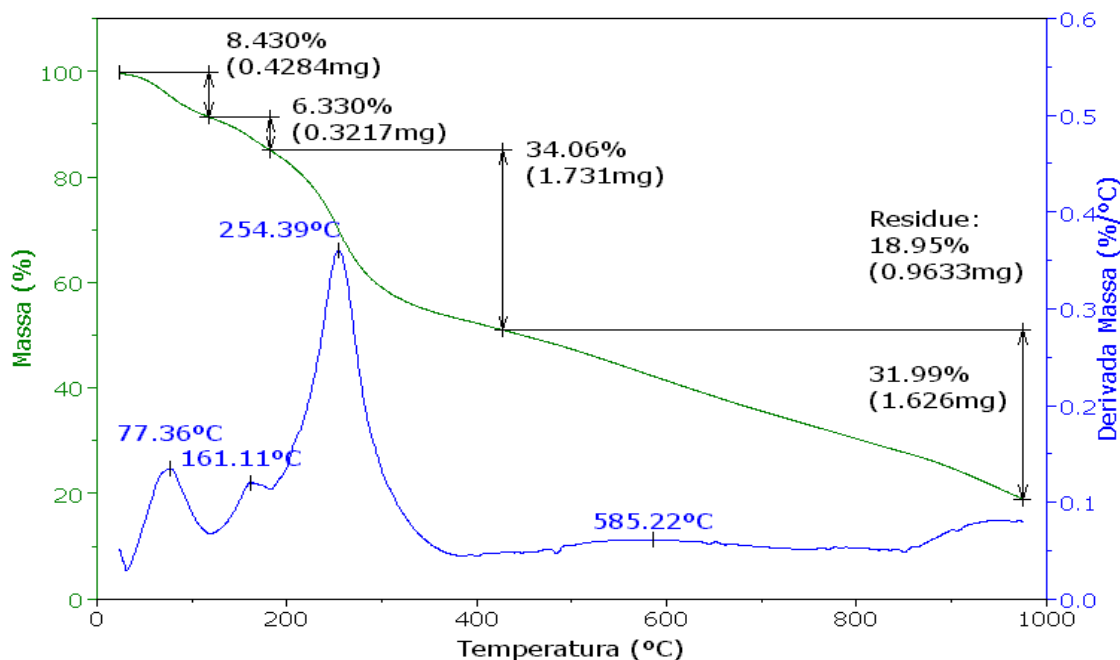


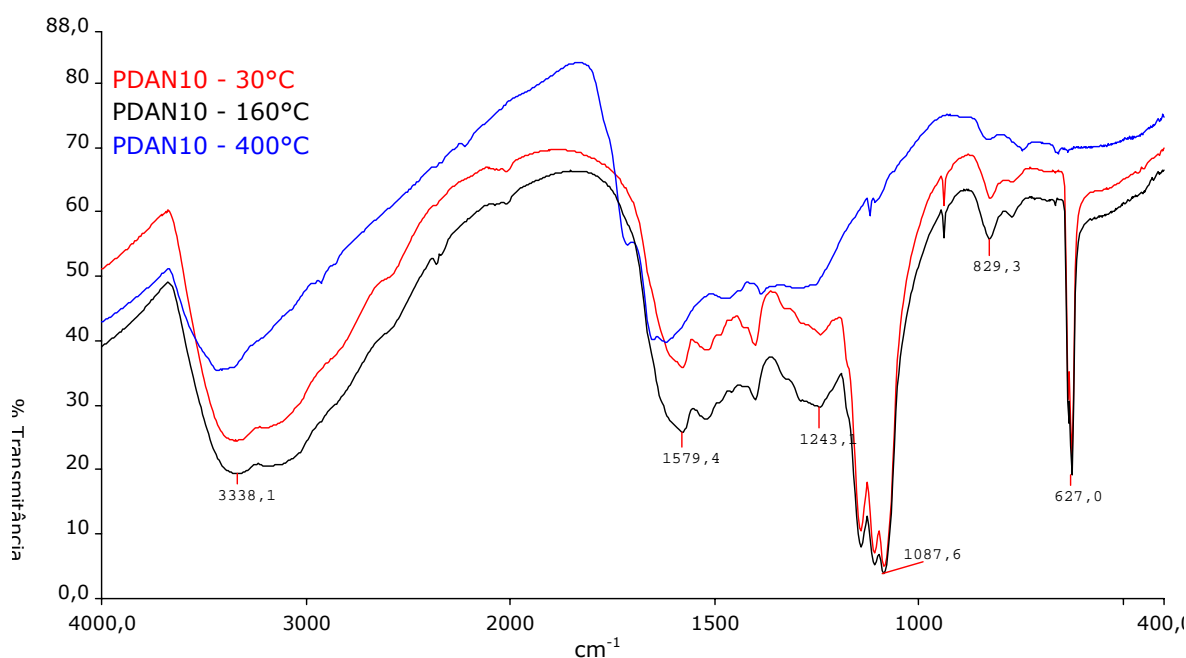
Figura 45 – Termograma do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso ácido (PDAN10) com uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto, em atmosfera de N<sub>2</sub>.

Como pode-se observar na Figura 45, o polímero em questão possui uma perda praticamente contínua de massa, porém, são visíveis na curva de derivada da perda de massa (DTG) quatro regiões com diferentes cinéticas de perda de massa. Cabe salientar que as perdas de massa são identificadas pelos valores de temperaturas de pico registrados na curva de derivada da massa (DTG), portanto, mesmo que uma perda comece a ser registrada antes da temperatura de pico, esta temperatura de pico será tomada como a temperatura de decomposição desta substância. Boyle *et al.* (87) realizaram a análise de polianilina por espectroscopia de massa sob aquecimento e por termogravimetria, estes dados serão utilizados como comparação neste estudo.

A primeira perda de massa ocorre por volta dos 77°C e corresponde a aproximadamente 8,4% da massa inicial, esta perda pode ser atribuída a desorção superficial de moléculas de água no polímero.

A segunda perda de massa, por volta de 161°C, corresponde a 6,3% da massa inicial e é atribuída à água que está hidratando os ânions perclorato ligados à cadeia polimérica, além da água ligada ao polímero através de ligações do tipo pontes de hidrogênio. Como dito anteriormente, este tipo de ligação é forte o que faz com que para que a água vaporize, é necessário que a energia térmica fornecida ao polímero seja suficiente para a mudança de estado físico da água e seja maior do que a energia de ligação interatômica entre o polímero e as moléculas de H<sub>2</sub>O. Sendo assim, a temperatura de vaporização da água nesta forma é maior do que a temperatura observada na primeira perda de massa.

A terceira perda de massa corresponde a aproximadamente 34% da massa inicial, ocorre acima de 200°C e é devido à saída de ânions do ácido dopante, resíduos deste ácido no polímero e provavelmente a degradação de grupos amina das cadeias laterais do polímero.



A quarta e última queda significativa de massa se dá acima de 400°C e corresponde à degradação das cadeias poliméricas através da quebra das ligações interatômicas do polímero. A quantificação desta

perda de massa é dependente da atmosfera à qual é exposta a amostra como será mostrado mais adiante.

A comprovação destas perdas de massa foi obtida fazendo-se uma análise de FTIR após cada região de perda de massa. Sendo assim foram realizadas análises de FTIR para o polímero a 30°C, a 160°C e a 400°C, e o resultado é mostrado na Figura 46.

Como pode ser observado na Figura 46, os espectros de FTIR mostrados para a temperatura de 30°C e 160°C são idênticos, pois, correspondem ao mesmo material, porém a má definição destes espectros deve-se sobretudo a protonação e dopagem do polímero (seção **5.2.5.1**).

O espectro mostrado para a amostra submetida a uma temperatura de 400°C mostra o desaparecimento de algumas bandas principalmente em 625 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  características do ânion dopante perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ). Observa-se neste espectro que as bandas correspondentes às aminas primárias não são claramente reconhecidas, levando à suposição de que estes grupos tenham saído do polímero.

Um fato importante observado é que as absorções correspondentes aos hidrogênios adjacentes ao anel aromático (aproximadamente em 765 e 829  $\text{cm}^{-1}$ ) continuam presentes no espectro do PDAN10 - 400°C, porém com uma intensidade menor. Como a absorção depende da quantidade de grupos presentes na amostra, pode-se dizer que nesta temperatura estes hidrogênios já começaram a sair da molécula do polímero.

O contínuo aquecimento da amostra acima de 400°C pode levar o polímero a transformar-se em cadeias de carbono extremamente insaturadas, ou seja, a saída dos grupos laterais da cadeia polimérica, hidrogênio e grupos aminas, leva a formação de varias ligações duplas entre os carbonos na molécula do polímero.

Este fato é observado quando é feita a troca de atmosfera ao qual a amostra esta exposta no forno. No caso da exposição da amostra a uma atmosfera oxidante, como ar atmosférico, é observada a degradação

destas cadeias com a formação de um pico bem pronunciado na curva de derivada (593°C), e uma queda mais acentuada na porcentagem de massa (45% contra 31% sob N<sub>2</sub>). Este pico acentuado na curva de derivada e a queda acentuada na curva de massa, não é observado para o caso da atmosfera inerte ser mantida até o fim da análise (Figura 45).

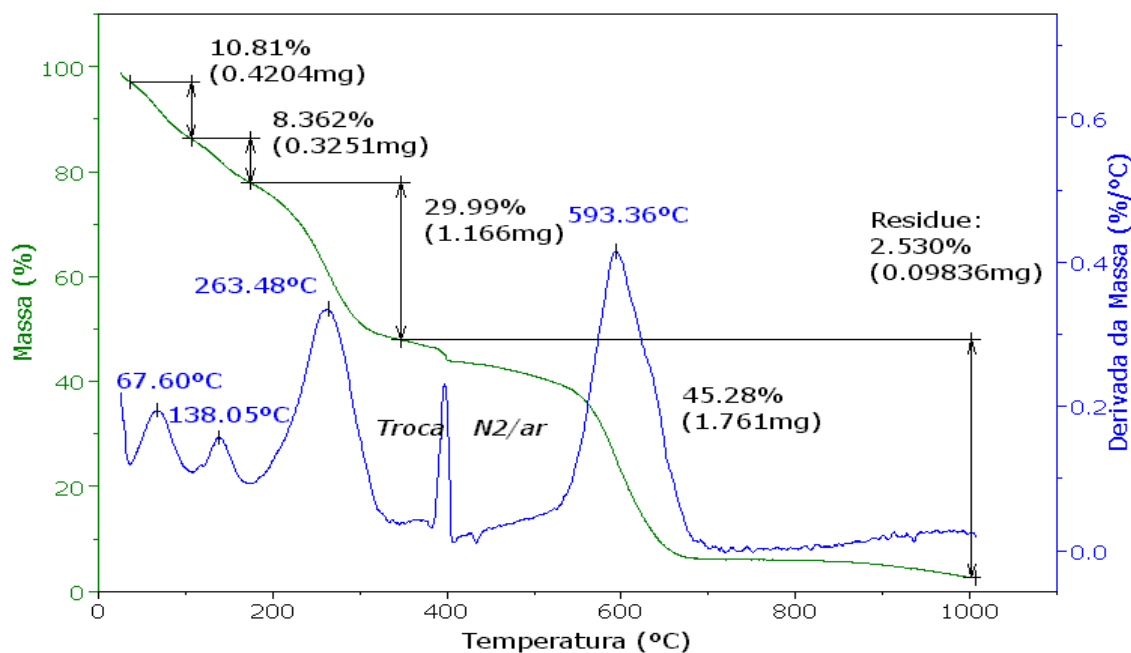


Figura 47 - Termograma do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso ácido (PDAN10) com uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto, em atmosfera de N<sub>2</sub> da temperatura ambiente até 400°C e desta temperatura até aproximadamente 1000°C com atmosfera oxidante de ar.

A queda mais acentuada da massa observada em 593°C no termograma apresentado na Figura 47, é atribuída a degradação das cadeias carbônicas. A diferença entre a análise da amostra em atmosfera inerte e em atmosfera oxidante fica mais evidente na Figura 48 onde a mesma amostra (PDAN10) foi submetida ao mesmo programa de aquecimento, variando somente a atmosfera a partir da temperatura de 400°C. O pico registrado na curva de derivada em aproximadamente 400°C deve-se ao momento da troca de atmosfera, o qual pode causar uma variação brusca de pressão no interior no forno que é registrado como uma variação irreal na massa.

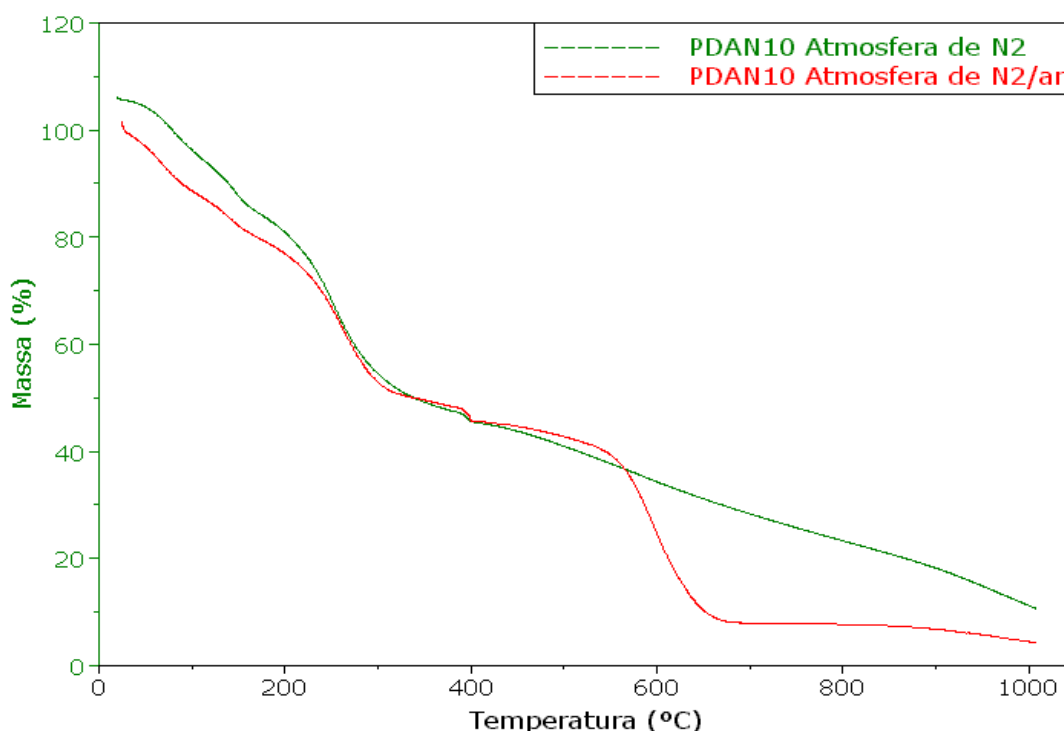


Figura 48 - Termograma do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio aquoso ácido (PDAN10) com uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto, em atmosfera de N<sub>2</sub> e em atmosfera de N<sub>2</sub>/ar.

Pode-se dizer que para uma caracterização mais eficiente do material deve-se utilizar o procedimento de troca de atmosfera em aproximadamente 400°C, com isso obtêm-se um menor resíduo, caracterizando uma queima mais eficiente.

Alguns autores afirmam que esta queda de massa entre 500 até 600°C deve-se a degradação do polímero (85,87), porém pode-se afirmar que o material que está degradando nesta temperatura não corresponde ao mesmo polímero colocado no início da análise pois como visto anteriormente há comprovação de perda de dopante e grupos laterais (Figura 46).

A comprovação de que a perda de massa observada aproximadamente em 150°C é devida à água presente no meio reacional é o fato de que o polímero sintetizado em meio orgânico não apresenta esta perda, sendo observado somente 3 processos de perda de massa no seu termograma (Figura 49).

Pode-se observar no termograma apresentado na Figura 49 a presença de três perdas de massa, uma aproximadamente em 64,5°C (3,2%) correspondendo a resíduos de etanol do meio reacional, outra em 233,7°C (11,5%) provavelmente devida à perda de grupos laterais da cadeia polimérica, tais como aminas e átomos de hidrogênio adjacentes ao anel aromático, e por fim, ocorre uma perda bem acentuada de massa entre 620 e 720°C (80,7%), correspondendo ao momento em que ocorre a degradação da cadeia polimérica propriamente dita.

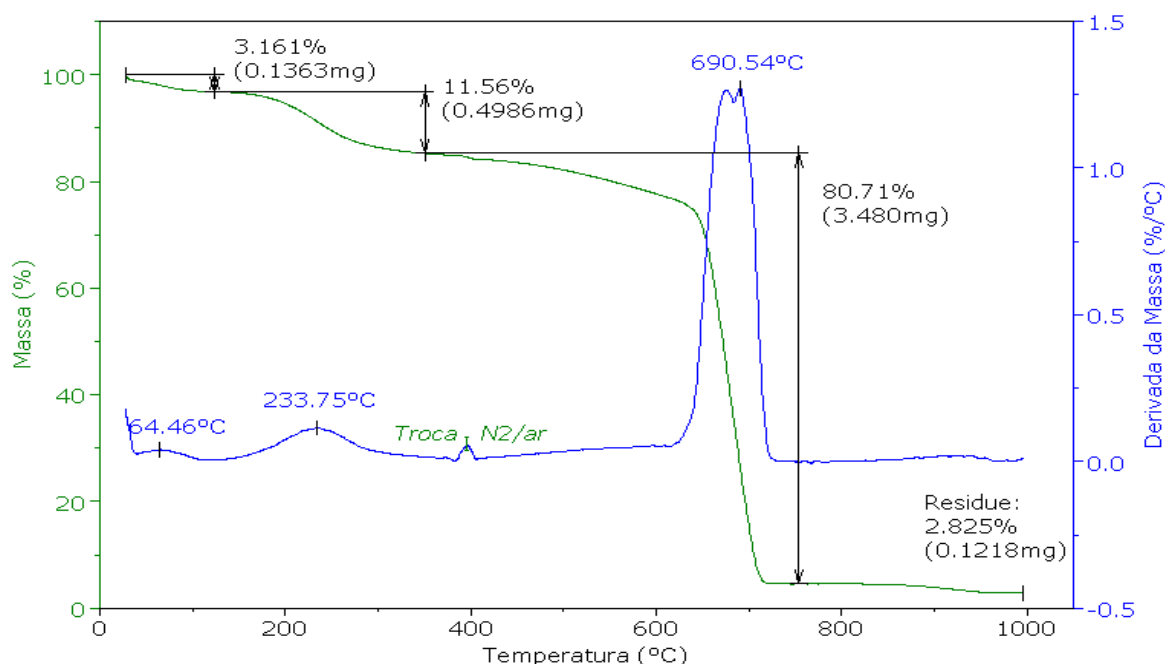


Figura 49 - Termograma do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio orgânico neutro (PDAN11) com uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto, em atmosfera de N<sub>2</sub> até 400°C e atmosfera oxidante de ar desta temperatura até 1000°C.

A perda acima de 200°C não ocorre somente devido à liberação do ânion dopante e da água de solvatação deste. Pode-se observar na Figura 49 a presença de uma perda de massa entre 150 e 300°C, perda essa que não deveria existir segundo Boyle *et al.* (87) já que este polímero foi sintetizado em meio orgânico neutro, portanto sem a presença de nenhum tipo de ácido no meio reacional. No entanto a perda de massa observada em 233,7°C é bem menor do que a observada para o mesmo polímero só que dopado (ao redor de 30%) (Figura 45 e Figura 47).

O polímero sintetizado em meio orgânico/ácido por 24 horas (PDAN12) apresentou um termograma (Figura 50) semelhante ao mostrado na Figura 49 para o PDAN11 com relação ao número de perdas de massa.

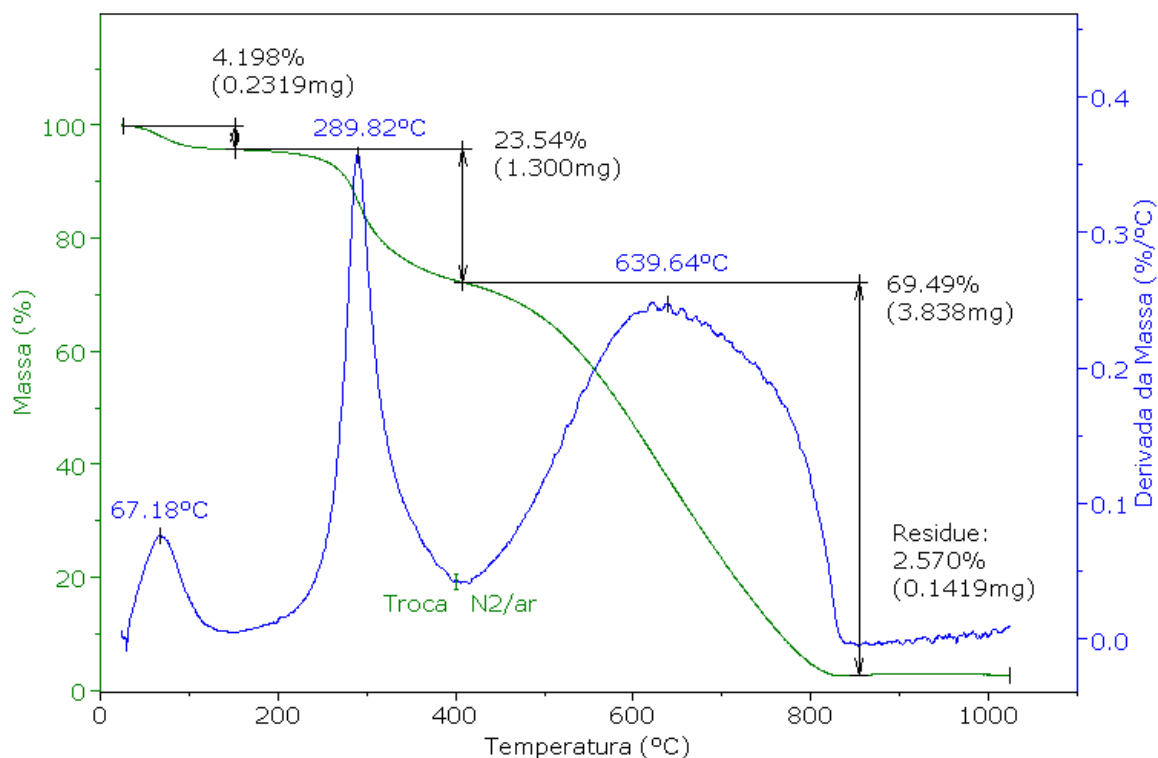


Figura 50 - Termograma do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio orgânico ácido com tempo de síntese de 24 horas (PDAN12). Taxa de aquecimento de 20°C/minuto, em atmosfera de N<sub>2</sub> até 400°C e atmosfera oxidante de ar desta temperatura até 1000°C

A amostra de poli 1,5-diaminonaftaleno sintetizada em meio orgânico/ácido por 4 horas apresentou um resultado bastante diferente dos outros polímeros até então analisados. Como pode ser observado na Figura 51 a seguir, o comportamento desta amostra é semelhante ao comportamento descrito por Boyle *et al.* (87), os quais afirmaram que amostras de baixo peso molecular apresentam a degradação da cadeia polimérica em temperaturas menores do que amostras de alto peso molecular. Além disso, afirmam que estes polímeros de cadeia curta podem apresentar temperatura de degradação menor do que o seu monômero (Figura 29), como é o caso desta amostra. Este fato reforça as observações descritas para esta amostra na análise de FTIR (seção **5.2.5.1**).

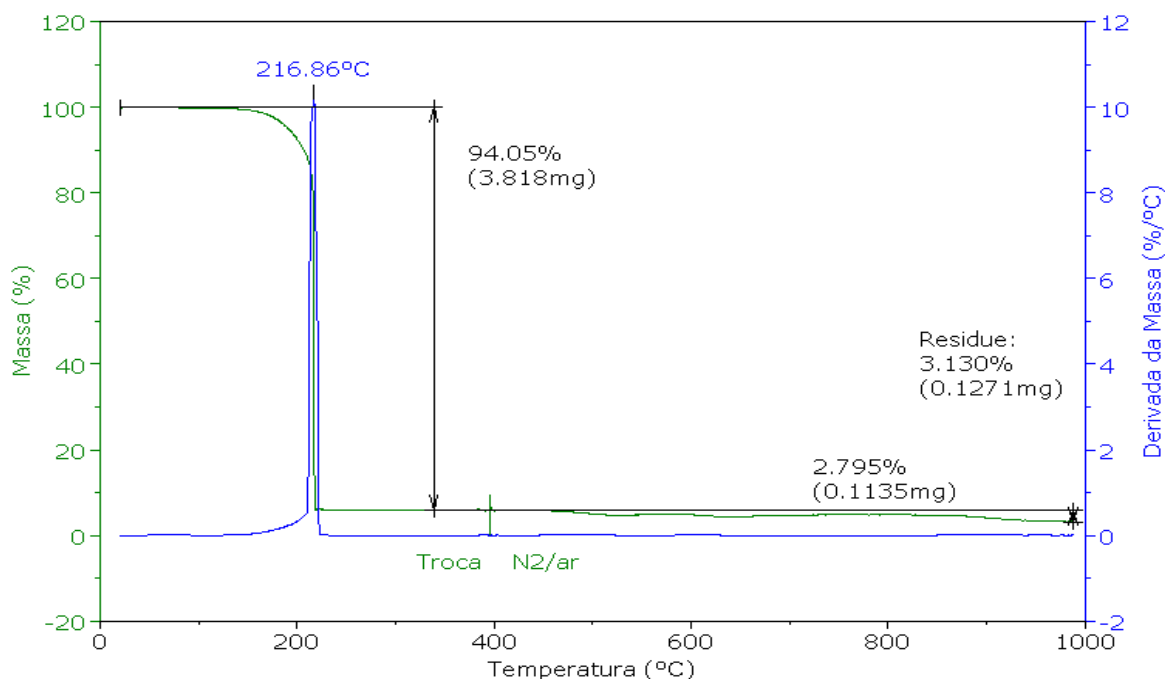


Figura 51 - Termograma do PDAN-1,5 obtido por síntese química em meio orgânico ácido com tempo de síntese de 4 horas (PDAN12 – 4 horas). Taxa de aquecimento de 20°C/minuto, em atmosfera de N<sub>2</sub> até 400°C e atmosfera oxidante de ar desta temperatura até 1000°C.

Na Figura 51 não é observado nenhuma queda de massa ao redor de 60°C como na Figura 49, o que pode ser causado justamente pelo fato de que a amostra PDAN12 – 4 horas é provavelmente constituída somente por oligômeros, os quais seriam mais suscetíveis aos processos de secagem empregados, eliminando os resíduos do meio reacional. No entanto, apesar desta amostra provavelmente apresentar peso molecular menor do que a amostra sintetizada em meio aquoso/ácido, ela apresenta uma faixa de estabilidade que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 150°C, o que viabiliza a análise por DSC.

### 5.2.6.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

Esta análise fornece dados a respeito das transformações reversíveis que ocorrem em uma substância. A análise por DSC é muito utilizada para polímeros pois através desta técnica obtêm-se dados a respeito das diversas temperaturas características de um polímero, tais como, temperatura de fusão (T<sub>m</sub>), temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>) e temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) (109).



Este tipo de análise não é muito descrito para os polímeros condutores, aparecendo em escassos relatos na literatura (85), talvez pelo fato de que não é comum observar regiões de estabilidade da massa, ou como é chamado, de patamares nos quais pode-se fazer esta análise. O resultado da análise de DSC do material sintetizado em meio orgânico/ácido é mostrado a seguir.

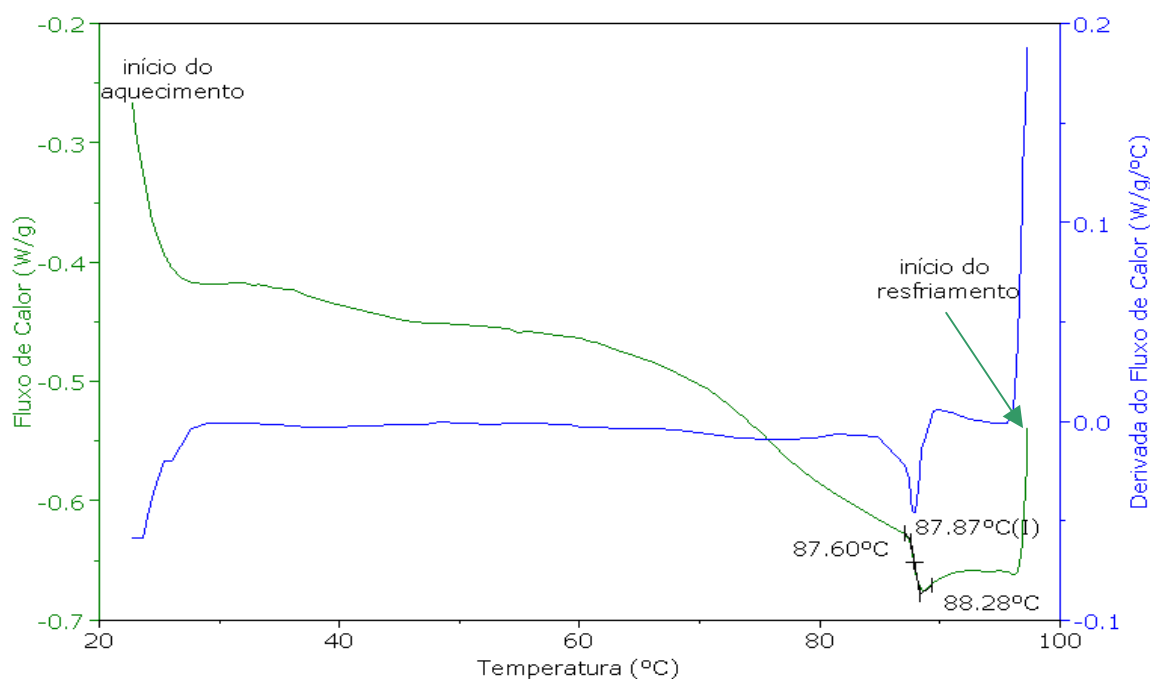


Figura 52 – Calorimetria Diferencial de Varredura do polímero sintetizado em meio orgânico/ácido (PDAN12). Aquecimento a 10°C por minuto em atmosfera de N<sub>2</sub>.

Observando o DSC desta amostra (Figura 52) pode-se dizer que para o polímero sintetizado nestas condições observa-se uma transição na curva característica em 87°C (obtido pelo valor intermediário) muito parecida com uma transição vítrea. Embora Freitas *et al.* (85) tenham descrito a T<sub>g</sub> da polianilina na temperatura de aproximadamente 150°C é provável que este polímero sendo de menor peso molecular, como se supõe, apresente sua transição em valores menores de temperatura.

### 5.2.7. Caracterização Eletroquímica do PDAN-1,5

Com a finalidade de estudar o comportamento eletroquímico do PDAN-1,5 obtido por síntese química conforme apresentado anteriormente de forma comparativa ao PDAN-1,5 obtido por via eletroquímica sobre

eletrodos de Pt (48,49,53,54,55,56,57), foram preparados eletrodos de Pt cobertos com o polímero.

O PDAN-1,5 foi dissolvido a 3% em NMP ou DMF com a ajuda de agitação mecânica e ultra-sônica por 10 minutos e uma gota da solução foi adicionada em  $1 \text{ cm}^2$  de um eletrodo de vidro recoberto com Pt depositada por pulverização catódica. O eletrodo foi levado a uma estufa mantido a  $25^\circ\text{C}$  e feito vácuo de 500 mm Hg por 24 horas. Obteve-se assim sobre o eletrodo um filme da ordem de  $1 \mu\text{m}$  de espessura do polímero o qual foi analisado com a ajuda de uma célula de três eletrodos e um compartimento, em  $\text{HClO}_4$  1M.

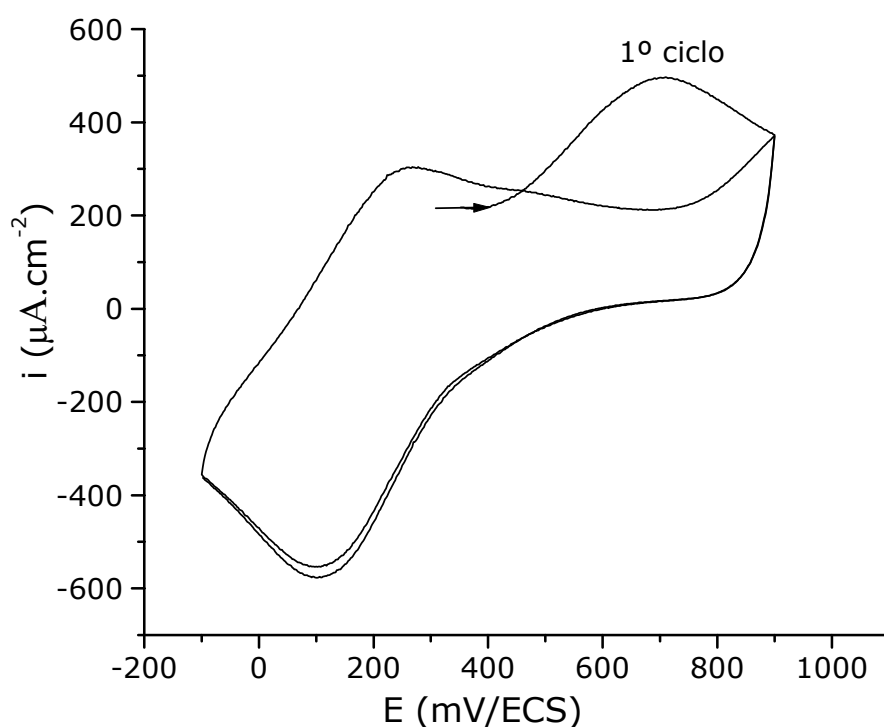


Figura 53 – Voltametria cíclica de um filme de PDAN-1,5 sintetizado quimicamente em meio aquoso/ácido (PDAN10) aplicado sobre Pt a  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Na Figura 53 na primeira varredura, entre  $+0,35$  e  $+0,90$  V/ECS, um pico anódico é observado a  $+0,69$  V/ECS, que corresponde à oxidação de possíveis resíduos de monômero (seção **5.2.1**) presentes no polímero sintetizado quimicamente ou decorrentes da oxidação de oligômeros presentes no material.

Este fato confirma as observações feitas anteriormente (seção **5.2.4**), comprovando que mesmo após todas as etapas de purificação realizadas o polímero apresentava algumas impurezas provavelmente decorrentes de um processo de purificação não ideal, ou no caso de serem oligômeros as prováveis impurezas, de um processo de polimerização não muito eficiente.

Nos ciclos seguintes, realizados entre  $-0,10$  e  $+0,90$  V/ECS, este pico de oxidação desaparece. Observa-se um bem definido sistema redox a aproximadamente  $+0,21$  V/ECS deslocado em relação ao valor de  $+0,45$  V/ECS obtido na síntese eletroquímica (seção **5.2.1**). Este deslocamento pode estar associado a processos de formação do filme, diferenças na morfologia do filme formado, massa molecular do polímero ou desordem do sistema (49).

Todos os polímeros sintetizados neste trabalho apresentaram este pico anódico na 1ª varredura de potencial atribuído a impurezas (monômero não reagido ou oligômeros), independente do meio de síntese e das condições empregadas.

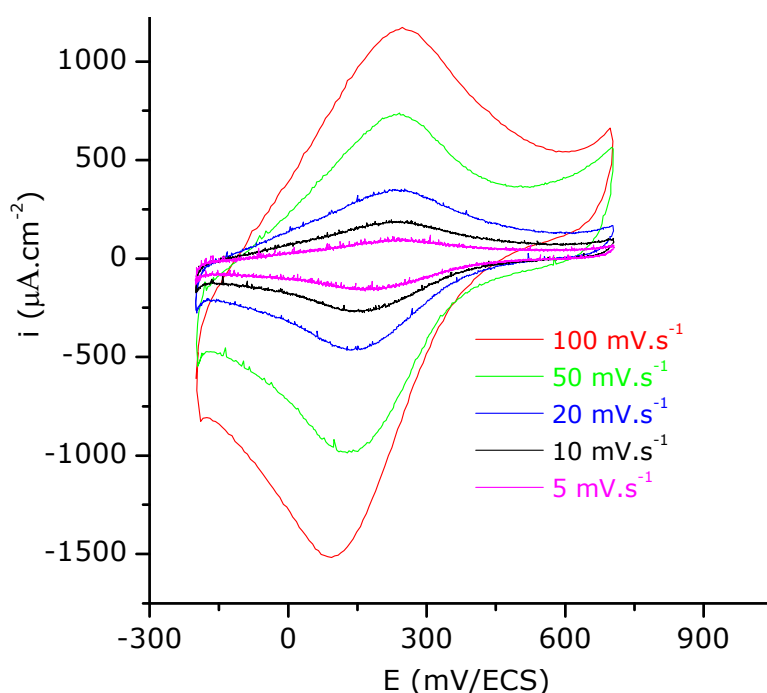


Figura 54 - Resposta da voltametria cíclica de um filme de PDAN-1,5 (PDAN10) sobre eletrodo de Pt em  $\text{HClO}_4$  1M entre  $-200$  e  $+700$  mV.s<sup>-1</sup> a várias velocidades de varredura.

Quando se varre o potencial destes eletrodos entre  $-0,20$  e  $0,70$  V/ECS a diferentes velocidades de varredura ( $5, 10, 20, 50$  e  $100$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), aparece um único, bem definido e reversível sistema redox com valor de potencial no pico de corrente anódica ( $E_{pa}$ ) igual a  $+240$  mV e valor de potencial no pico de corrente catódica ( $E_{pc}$ ) igual a  $+140$  mV a  $50$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figura 54). Um comportamento similar é observado para o PDAN-1,5 obtido eletroquimicamente sobre Pt em meio aquoso ácido (45,46,48).

O fato da corrente anódica ( $i_a$ ) aumentar com a raiz quadrada da velocidade de varredura correspondente, demonstra que a taxa de transporte de carga é mais rápida que a taxa de transporte de massa. Isso significa que a transferência de elétrons através do filme polimérico é rápida, mostrando que o filme é bem condutor (110).

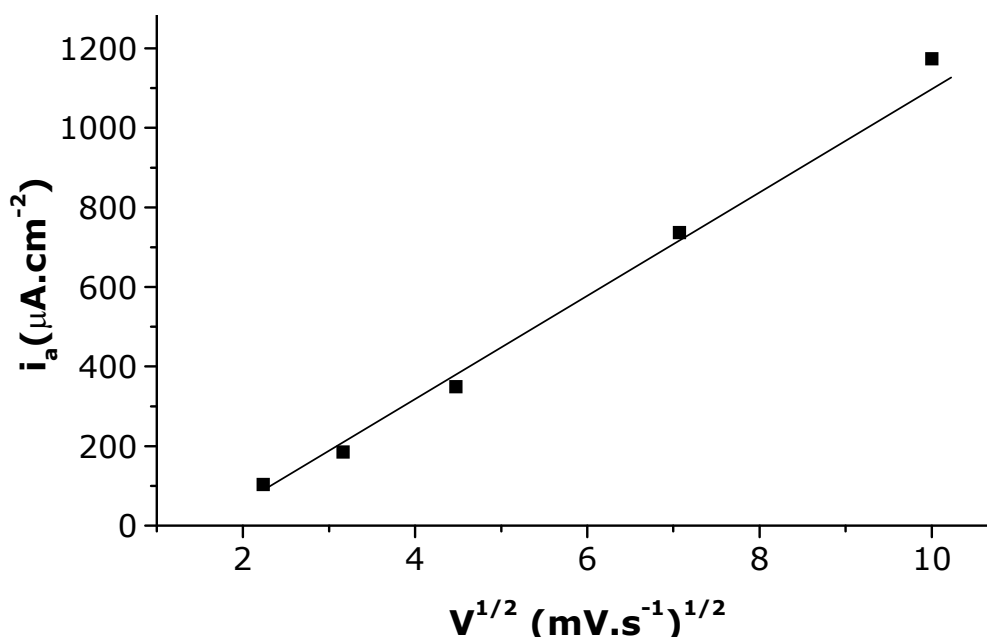


Figura 55 - Variação da intensidade do pico de corrente anódica pela raiz quadrada da velocidade de varredura dos voltamogramas apresentados na Figura 54.

Uma propriedade importante que os PIC apresentam é a reversibilidade do sistema redox, visível quando se varre o potencial abaixo e acima dos valores de pico da corrente catódica ( $i_c$ ) e anódica ( $i_a$ ) característicos de cada PIC. Se esta reversibilidade for acompanhada de uma estabilidade nos valores de pico de  $i_c$  e  $i_a$ , abre-se a este PIC um importante campo de aplicação na indústria eletroeletrônica.

Eletrodos modificados com PDAN-1,5 construídos como apresentado anteriormente foram submetidos à ciclagem repetitiva entre -200 e +550 mV a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Conforme pode ser observado na Figura 56, após 1200 ciclos restam preservados praticamente 99% dos valores de pico da corrente anódica em relação à original, o que representa uma excelente estabilidade do PDAN-1,5 à ciclagem repetitiva em meios aquosos ácidos.

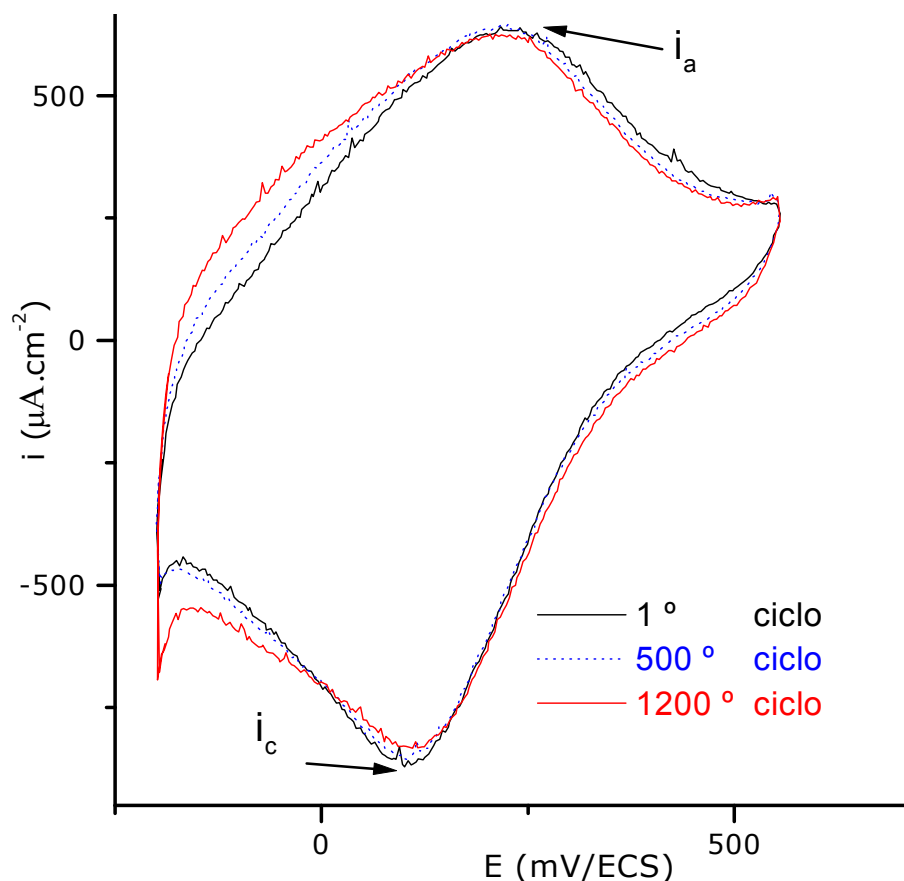


Figura 56 - Resposta da voltametria cíclica de um filme de PDAN-1,5 sobre eletrodo de Pt a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  entre -200 e + 550 mV. Meio:  $\text{HClO}_4$ .

### 5.2.8. Morfologia

Com o auxílio de um equipamento tipo spin-coating a partir de uma solução do PDAN-1,5 a 3% em NMP foram obtidos filmes finos sobre Pt. A imagem MEV apresentada na Figura 57 mostra que para uma

espessura de aproximadamente  $1\mu\text{m}$ , obtém-se um filme pouco aderente, compacto e não homogêneo, com trincas por toda a superfície.

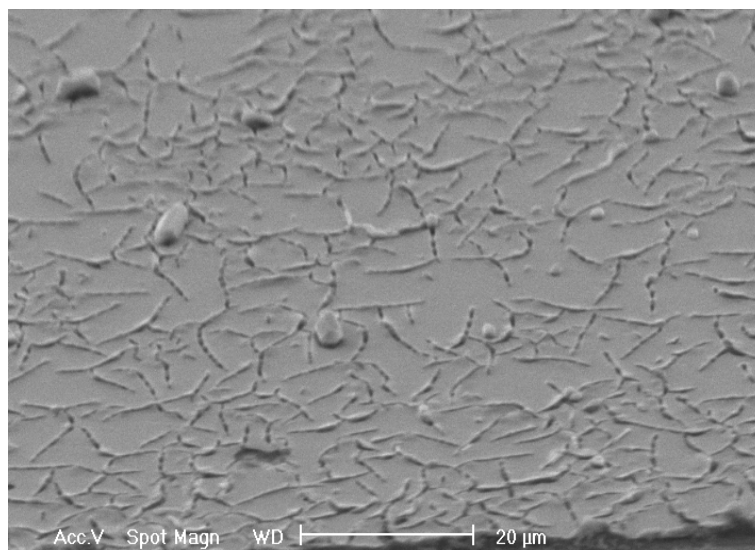


Figura 57 - Imagem MEV de um filme de PDAN-1,5 sintetizado quimicamente em meio aquoso/ácido (PDAN10). Aumento de 1400 vezes aproximadamente.

Uma observação mais detalhada revela que os filmes de PDAN-1,5 confeccionados desta forma apresentam aspecto de multicamadas sobrepostas como pode ser visualizado na imagem da Figura 58 a seguir.

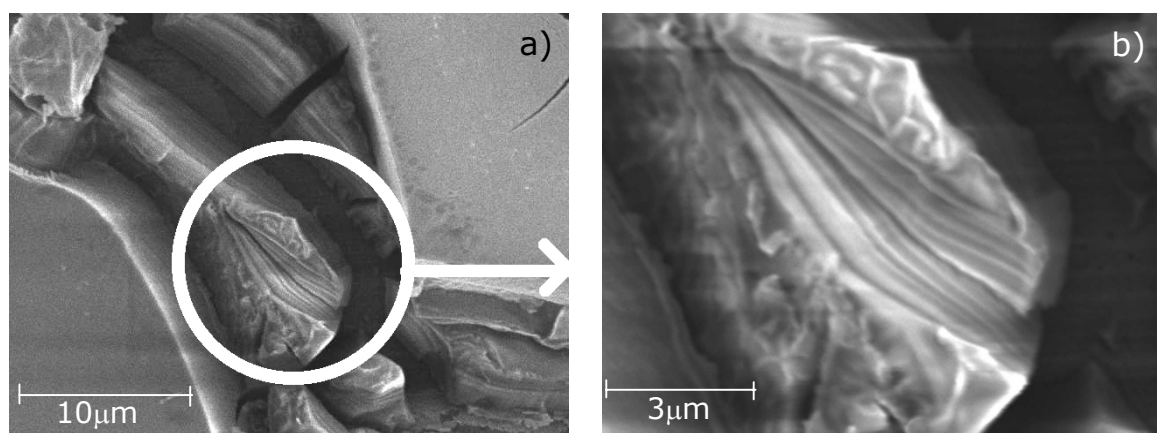


Figura 58 - Imagens MEV de um filme de PDAN-1,5 sintetizado quimicamente em meio aquoso/ácido (PDAN10) com aumentos de a) 3500 e b) 10000 vezes respectivamente.

A Figura 59 mostra um filme de PDAN-1,5 obtido através de síntese eletroquímica em meio aquoso/ácido utilizando a técnica de voltametria cíclica. Como pode ser observado este filme apresenta-se mais aderente e compacto, não sendo observado trincas na superfície.

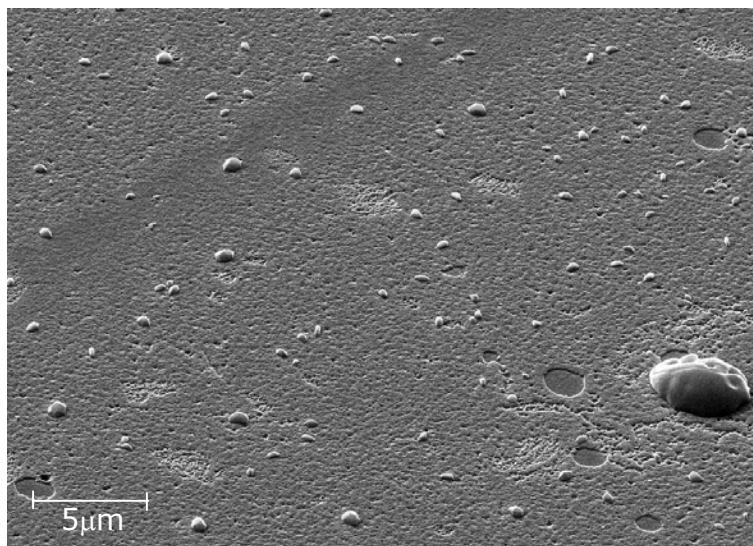


Figura 59 - Imagem MEV de um filme de PDAN-1,5 preparado a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  entre +0,35 e +0,90 V/ECS sobre eletrodo de Pt em  $\text{HClO}_4$  1M durante 30 minutos de síntese. Aumento de 5000 vezes aproximadamente.

Uma explicação possível para o fato de que os filmes confeccionados a partir do polímero sintetizado quimicamente apresentem tantas trincas está no fato de que este polímero é dissolvido em um solvente apropriado em uma concentração baixa (3% em massa) e quando esta solução é depositada sobre as placas de vidro recobertas com platina e secadas, ocorre uma retração de volume ocasionado pela evaporação do solvente.

Este fato evidencia que o método utilizado neste trabalho para a confecção de filmes a partir do polímero sintetizado quimicamente apresenta falhas, o que pode vir a ser prejudicial em algumas medidas devido a pouca aderência sobre estes substratos.

No caso dos filmes eletrosintetizados estes não apresentariam trincas na superfície pois o filme é formado durante o processo de síntese dentro do meio reacional, portanto, bem mais aderentes do que os filmes confeccionados com o polímero sintetizado quimicamente.

### 5.3. POTENCIALIDADES DE APLICAÇÕES DO PDAN-1,5

Uma das etapas mais importantes de um trabalho científico com objetivos tecnológicos é relacionar o produto obtido com alguma

aplicação prática para este material. Pensando nisso, desde o início deste trabalho a síntese do polímero foi direcionada para a obtenção de um material que pudesse ser utilizado na confecção de dispositivos eletrônicos e eletrocromáticos, os quais foram continuamente testados ao longo deste trabalho.

Muitas amostras de polímero não apresentaram resultado significativo nos testes desenvolvidos para estes materiais. Em virtude disto muitas caracterizações apresentadas neste trabalho foram preferencialmente dirigidas para os materiais que apresentaram melhor resultado nestes testes.

Os dados apresentados nos testes sobre a absorção do polímero em dispositivos tipo “janela inteligente” e sobre o chaveamento de amostras de PDAN-1,5 foram obtidos nos laboratórios do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná sob a supervisão do Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen juntamente com a colaboração do Dr. Álvaro Meneguzzi e mostram a possibilidade de utilização do PDAN-1,5 na construção destes dispositivos.

### **5.3.1. Eletrocromismo**

Uma propriedade importante que os PIC podem apresentar é o fenômeno do eletrocromismo, isto é, a capacidade do filme mudar de cor em função do potencial a que um eletrodo coberto com um filme deste PIC é submetido.

Um eletrodo de Pt recoberto com um filme de PDAN-1,5 de espessura aproximada de  $1\mu\text{m}$  (Figura 57) apresenta-se com coloração no estado oxidado, a potenciais superiores a  $+0,24\text{ V/ECS}$  e torna-se transparente quando submetido a potenciais inferiores a  $+0,14\text{ V/ECS}$ , conforme mostrado esquematicamente na Figura 60. Este eletrocromismo foi observado mesmo após 1200 ciclos redox.



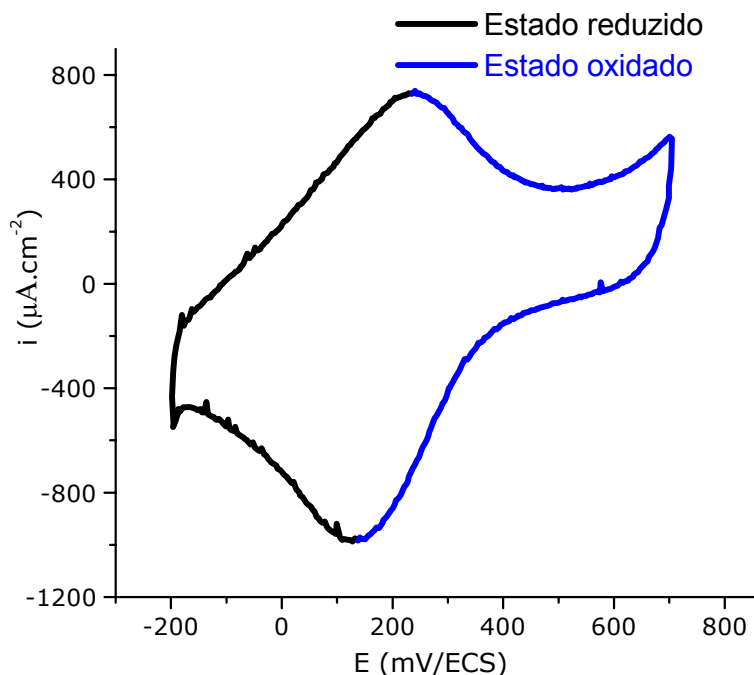


Figura 60 - Voltamograma cíclico a  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  de um filme de PDAN-1,5 sintetizado quimicamente em meio aquoso/ácido (PDAN10) de  $1 \mu\text{m}$  de espessura entre  $-200$  e  $+700 \text{ mV/ECS}$  em  $\text{HClO}_4$  1M.

Com o polímero sintetizado quimicamente foi construído um dispositivo que simula um equipamento do tipo "Janela Inteligente". Um eletrodo de TO recoberto com um filme de PDAN-1,5 de espessura aproximada de  $0,5 \mu\text{m}$  em contato com uma camada de eletrólito, neste caso  $\text{HClO}_4$  1M e esta em contato com outro eletrodo de TO é submetido a diferentes potenciais (Figura 61).

O dispositivo assim confeccionado foi acoplado a um aparelho de Uv-visível o qual quantifica a absorção óptica do material para os diferentes potenciais aplicados nos eletrodos de TO.

A Figura 62 mostra a absorção do polímero neste sistema frente aos diferentes potenciais aplicados. Pode-se observar que aplicando  $-3,0 \text{ V}$  o polímero apresenta uma fraca absorção na região de comprimento de onda entre  $535$  e  $580 \text{ nm}$  e esta absorção aumenta consideravelmente quando o potencial aplicado é  $+3,0 \text{ V}$ , evidenciando que o material adquiriu uma coloração mais intensa.

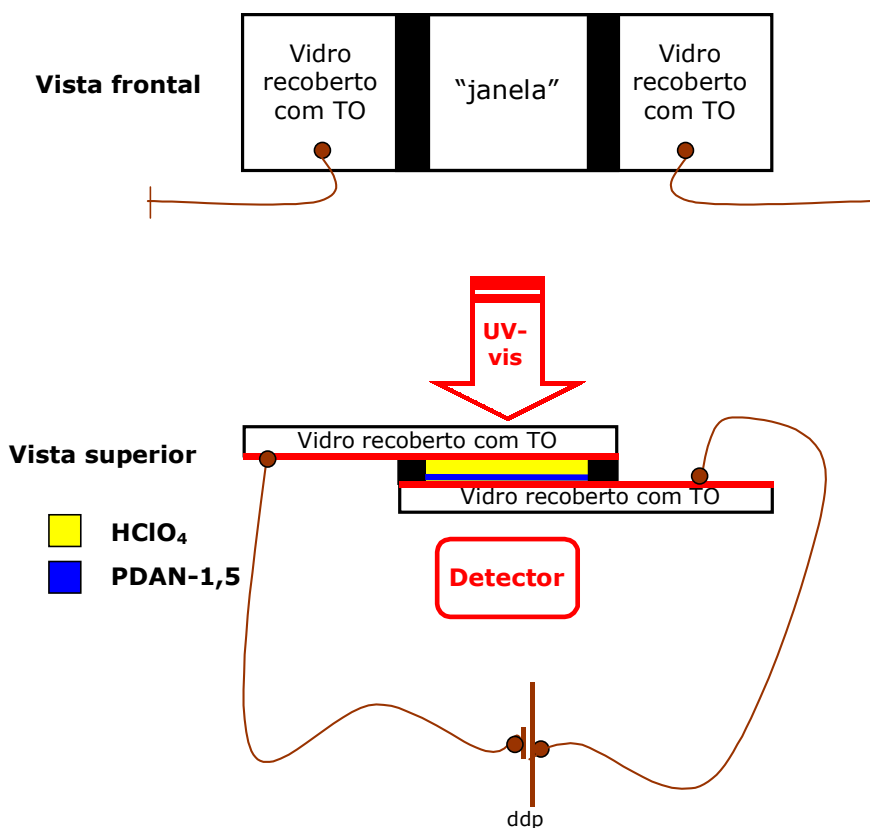


Figura 61 – Desenho esquemático de um dispositivo tipo janela inteligente.

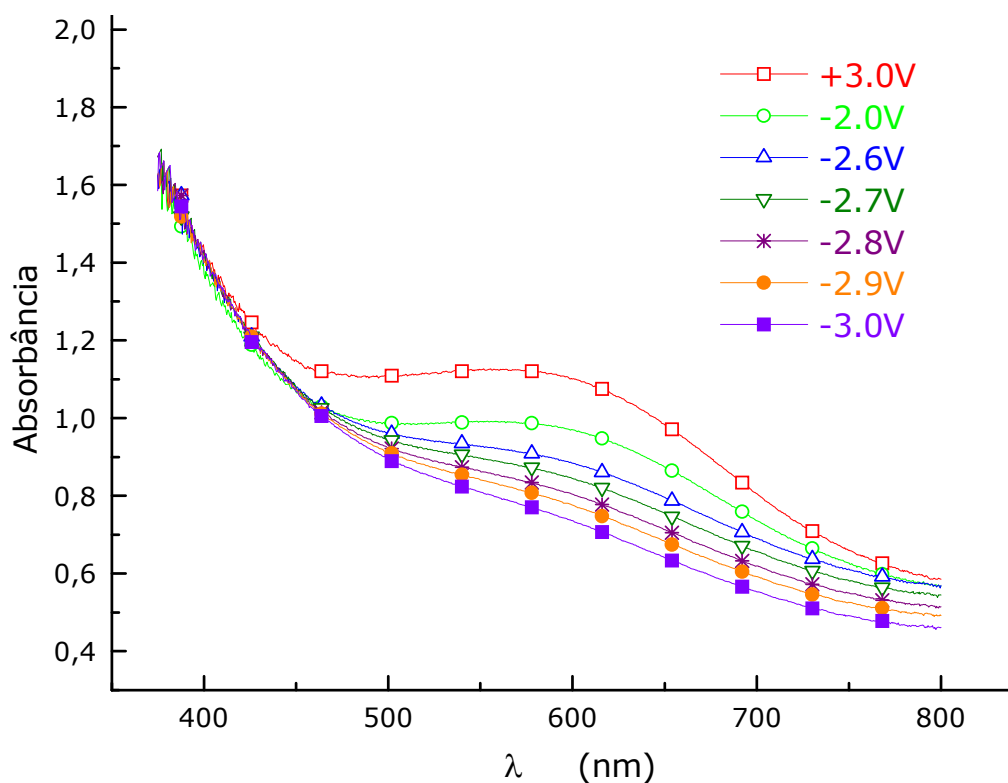


Figura 62 – Espectro de absorção do PDAN-1,5 sintetizado quimicamente em meio aquoso/ácido (PDAN10) entre eletrodos de TO submetido a diferentes potenciais em um dispositivo tipo janela inteligente.

O polímero sintetizado eletroquimicamente apresentava um pico de absorção para o estado oxidado em aproximadamente 486 nm (Figura 17), enquanto que o polímero obtido por síntese química apresentou um pico máximo de absorção entre 535 e 580 nm o que evidencia uma mudança de coloração entre os polímeros oxidados obtidos por diferentes métodos de síntese.

### 5.3.2. Chaveamento em dispositivos construídos com PDAN-1,5

O efeito do chaveamento observado é similar ao efeito de chaveamento de um dispositivo diac (Figura 20). A diferença entre o comportamento do diac em relação aos dispositivos de ruptura deste trabalho (Figura 64) é a falta da região compreendida entre  $I_{Máx/Min}$  e  $V_{est\pm}$ , no caso do diac (88).

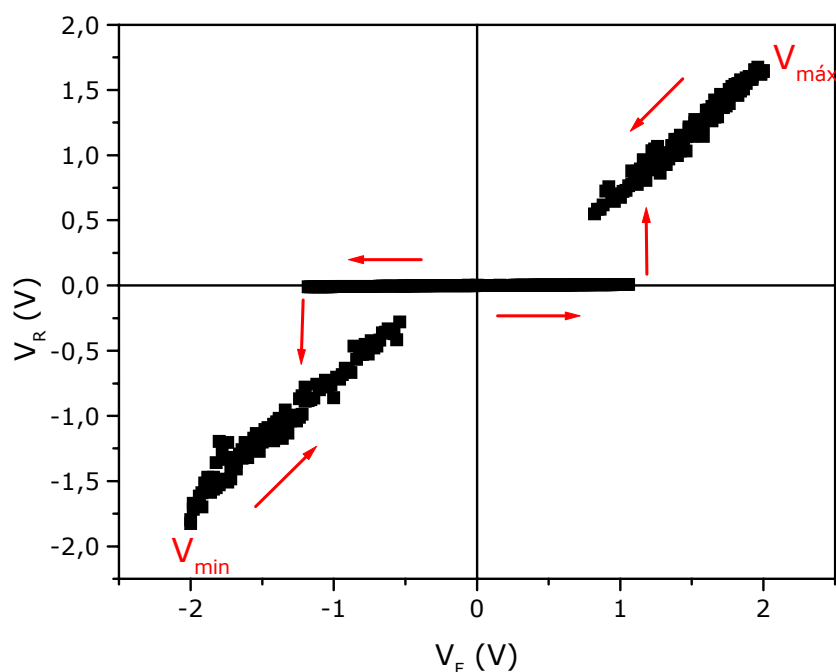


Figura 63 – Gráfico  $V_R$  (Tensão lida em cima do resistor) versus  $V_F$  (Tensão aplicada pela fonte) do dispositivo Ag/PDAN-1,5 (PDAN10)/Ag conectado em série com um resistor de  $1M\Omega$ .

A Figura 63 mostra um gráfico obtido diretamente de uma amostra de Ag/PDAN-1,5/Ag. O resistor conectado em série foi de  $1M\Omega$ . Inicialmente, aplicou-se uma tensão sobre o circuito ( $V_F$ ) polarizada positivamente no contato de ouro da amostra. O sinal aplicado possui uma

tensão máxima de 20 Vpp (pico a pico) que aumenta em passos de 0,1 V. As setas indicam o sentido percorrido no gráfico durante o processo de medida (começando de 0 V e seguindo para a direita). Após a tensão passar por  $V_{\text{máx}}$  e retornar a 0 V, a tensão sobre o outro contato metálico troca para a polaridade negativa, continuando o ciclo que passa em  $V_{\text{min}}$  e encerra em 0 V.

Os dispositivos de chaveamento não apresentaram efeito de memória permanente para o estado ligado. Também não se observou nenhuma alteração nos contatos metálicos mesmo após múltiplos chaveamentos. Esses aspectos sugerem que o processo de chaveamento não se dá pelo aparecimento de pontes metálicas, ou filamentos metálicos entre os contatos, mas estão relacionados com as características do polímero utilizado.

Testes realizados mostraram que filmes finos preparados com soluções do polímero passam do estado isolante para o estado condutor ao serem submetidos a uma tensão elétrica da ordem de 1 Volt, retornando ao estado isolante quando a tensão elétrica é retirada, como está ilustrado na Figura 64 para o caso do poli 1,5-diaminonaftaleno.

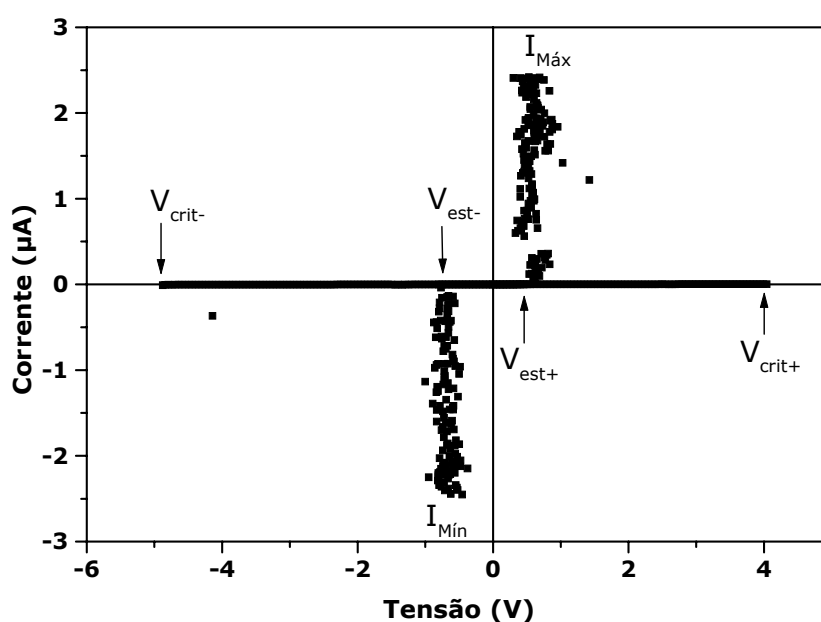


Figura 64 – Gráfico I x V obtido a partir dos dados mostrados na Figura 63 com as tensões de interesse indicadas. Amostra PDAN10.

A Figura 64 mostra o gráfico  $I \times V$  obtido do gráfico  $V_R \times V_F$  apresentado na Figura 63, onde são definidas tensões de interesse (seção 4.11.2). Pode-se notar pelo gráfico que a amostra apresenta uma resistência elétrica grande (estado desligado) até atingir a tensão de ruptura ( $V_{crit+}$ ). A partir de  $V_{crit+}$  a amostra passa a apresentar uma resistência menor (estado ligado). No ponto  $V_{est+}$  retorna ao estado desligado. Este fenômeno se repete para o caso dos contatos polarizados negativamente.

Praticamente todos os polímeros testados apresentaram este fenômeno, porém, o polímero sintetizado em meio aquoso/ácido (PDAN10) foi o que apresentou os melhores resultados e os polímeros sintetizados em meio orgânico/neutro (PDAN11) e orgânico/ácido (PDAN12) (Figura 65), foram os que apresentaram os piores resultados, tanto em reprodutibilidade como número de contatos que falharam.

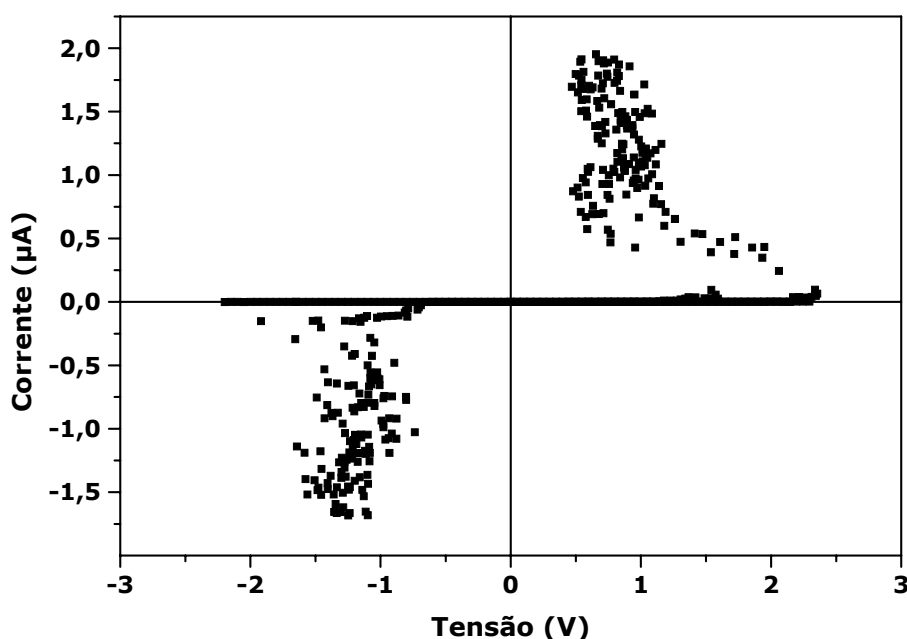


Figura 65 - Gráfico  $I \times V$  para o PDAN-1,5 obtido em meio orgânico/ácido (PDAN12).

A explicação mais convincente é o fato mencionado por alguns autores (45,46,48,49) de que o meio aquoso/ácido, especialmente o  $HClO_4$ , favorece a formação de filmes com boa condutividade, solubilidade e homogeneidade, qualidades importantíssimas nos filmes utilizados nestes testes.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi demonstrada a possibilidade de polimerização do 1,5-diaminonaftaleno via síntese química em meio aquoso/ácido, orgânico/neutro e orgânico/ácido.

Foi realizado também um estudo das condições de síntese para a obtenção deste polímero, chegando-se a conclusão de que os melhores resultados foram obtidos em meio aquoso/ácido, preferencialmente  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  como agente oxidante, com valor da razão K igual a 1 a uma temperatura de  $5^\circ\text{C}$  e com o tempo de síntese de 24 horas.

O PDAN-1,5 obtido por esta via apresenta as melhores propriedades eletroquímicas que possibilitam a confecção de dispositivos eletrônicos e eletrocromáticos de interesse.

O polímero obtido nas diversas condições de síntese foi caracterizado com o auxílio de técnicas eletroquímicas, espectroscópicas e termogravimétricas, chegando-se a conclusão de que o polímero assim obtido apresenta a mesma estrutura e propriedades de que o polímero eletrosintetizado apresentado por Pham *et al.* (45,46,48). e é do tipo PAni com ligações ocorrendo por um grupo amina, ficando o outro grupo preservado.

Em todos os diferentes meios de síntese apresentados, obtiveram-se polímeros eletroativos com um único e bem definido sistema redox com valor de potencial no pico de corrente anódica ( $E_{pa}$ ) igual a  $+0,24 \text{ V/ECS}$  e valor de potencial no pico de corrente catódica ( $E_{pc}$ ) igual a  $+0,14 \text{ V/ECS}$  a  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ . O polímero obtido nas condições ditas ótimas (PDAN10) apresentou uma excelente estabilidade a ciclagem repetitiva, onde observa-se que mesmo após mais de 1200 ciclos restam preservados praticamente 99% dos valores de pico da corrente anódica em relação à original.

Na análise espectroscópica por FTIR e Raman obteve-se a confirmação de que o polímero obtido via síntese química apresenta os

mesmos tipos de ligações interatômicas que o polímero eletropolimerizado.

A análise termogravimétrica deste polímero mostrou que este material quando submetido a um aquecimento controlado, apresenta quatro perdas de massa, sendo a primeira e a segunda atribuídas respectivamente a desorção superficial de moléculas de água e à saída da água de hidratação dos ânions perclorato.

A terceira perda de massa é devido a saída de ânions do ácido dopante, resíduos deste ácido no polímero e provavelmente a degradação de grupos amina das cadeias laterais do polímero. A quarta e última queda significativa de massa se dá acima de 400°C e corresponde à degradação das cadeias poliméricas através da quebra das ligações interatômicas do polímero.

Os filmes obtidos através da dissolução do PDAN-1,5 e aplicação sobre placas de Pt, apresentaram-se pouco aderentes, compactos e não homogêneos, com trincas por toda a superfície. A amostra PDAN10 apresentou os melhores resultados a respeito das propriedades morfológicas dos filmes obtidos.

O polímero obtido com as condições ditas ideais, foi testado quanto à possibilidade de aplicação na confecção de dispositivos de proteção e de janelas inteligentes, em ambos casos o resultado obtido foi promissor, com grandes possibilidades de desenvolvimento comercial destes materiais.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Obter dados a respeito do tamanho das cadeias poliméricas em cada meio de síntese empregado e relacionar estes dados com os valores de condutividade obtidos.

Estudar outros tipos de síntese para estes polímeros condutores com a utilização de catalisadores, a fim de promover a formação de um polímero com as cadeias mais bem organizadas e de maior tamanho, obtendo-se então melhores valores de condutividade e melhores propriedades para este material.

Verificar a possibilidade de utilização deste material como protetor a corrosão e na confecção de membranas trocadoras de íons, seja no seu estado puro ou em blendas com outros polímeros.

Estudar mais atentamente o eletrocromismo que este polímero possui e viabilizar a construção experimental de dispositivos do tipo janela inteligente.

E o mais promissor trabalho futuro talvez seja o desenvolvimento de dispositivos de memória orgânica a partir deste polímero.



## 8. BIBLIOGRAFIA

- 1 - Natta, G.; Mazzanti, G.; Corradini, P. *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., Rend.*, 25, 3, **1958**.
- 2 - Armes, S. P. "Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron(III) chloride in aqueous solution"., *Synth. Met.*, 20, 365-371, **1987**.
- 3 - Asavapiriyant, S.; Chandler, G. K.; Gunawardena, C. A.; Pletcher, D. "The Electrodeposition of Polypyrrole films from aqueous solutions".; *J. Electroanal. Chem.*, 177, 229-244, **1984**.
- 4 - Asavapiriyant, S.; Chandler, G. K.; Gunawardena, C. A.; Pletcher, D. "The Electrodeposition of Poly-n-MethylPolypyrrole films from aqueous solutions". *J. Electroanal. Chem.*, 177, 245-251, **1984**.
- 5 - Downard, A. J.; Pletcher, D. "The Influence of Water on the Electrodeposition of Polypyrrole in Acetonitrile". *J. Electroanal. Chem.*, 206, 139-145, **1986**.
- 6 - Ko, J. M.; Rhee, H. W.; Park, S. M.; Kim, C. Y. "Morphology and electrochemical properties of polypyrrole films prepared in aqueous and nonaqueous solvents". *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3, 905-909, **1990**.
- 7 - Hülser, P.; Bech, F. "Electrodeposition of polypyrrole layers on aluminium from aqueous electrolyte". *J. Appl. Elect.*, 20, 596-605, **1990**.
- 8 - Ferreira, C. A.; Aeiyaeh, S.; Delamar, M. and Lacaze, P.C. "Electropolymerisation of pyrrole on Fe and Pt electrodes in methanol and acetonitrile. Evidence of weak cohesive interfacial layers resulting from accumulation and decomposition of the supporting electrolyte". *Surf. Interf. Anal.*, 20, 749, **1993**.
- 9 - Ferreira, C. A.; Aeiyaeh, S.; Delamar, M.; Lacaze, P. C. "Electropolymerization of Pyrrole on Iron Electrodes - Influence of Solvent and Electrolyte on the Nature of the Deposits" *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 284: (2), 351-369, **1990**.
- 10 - Meisel, S. L.; Johnson, G. C.; Hartough H. D. "Polymerization of thiophene and alkylthiophenes". *J. Am. Chem. Soc.* 72: (5), 1910-1912, **1950**.
- 11 - Stilwell, D. E.; Park, S-M. "Electrochemistry of Conductive Polymers II- Electrochemical Studies on Growth Properties of Polyaniline", *J. Electrochem. Soc.*, 135, 9, 2254-2262, **1988**.

- 12 - Stilwell, D. E.; Park, S-M. "Electrochemistry of Conductive Polymers IV- Electrochemical studies on polyaniline degradation, Product Identification and coulometric studies". *J. Electrochem. Soc.*, 135, 10, 2497-2502, **1988**.
- 13 - Huang, W-S.; Humphrey, D. B.; MacDiarmid, A. G. "Polyaniline, a Novel Conducting Polymer", *J. Chem. Soc, Faraday Trans. 1*, 82, 2385, **1986**.
- 14 - Brahma, S. K. "An observation on vibrational behavior of undoped and doped poly(aniline) prepared by electrochemical polymerization of aniline". *Solid. State Communications*, 57, 8, 673-675, **1986**.
- 15 - Angelopoulos M.; Ray A.; Mac Diarmid A. G.; Epstein A. J. "Polyaniline, Processability from aqueous solutions and effect of water vapor on conductivity". *Synth. Met.*, 21: (1), 21-30, **1987**.
- 16 - Zotti, G.; Cattarin, S.; Comisso, N. "Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline . The role of anions in the polymerization mechanism". *J. Electroanal. Chem.*, 239, 387-396, **1988**.
- 17 - Li, Y.; Yan, B.; Yang, J.; Cao, Y.; Qian, R.; "Spectroelectrochemical studies of polyaniline", *Synth. Met.*, 25: (1), 79-88, **1988**.
- 18 - Genies, E. M.; Lapkowski, M. "Electrochemical in situ EPR evidence of two polaron-bipolaron states in polyaniline". *J. Electroanal. Chem.*, 236, 199-208, **1987**.
- 19 - MacDiarmid, A. G.; Epstein, J. A. "Polianilines; a novel class of conducting polymers", *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 88, 317-331, **1989**.
- 20 - Genies, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. "Polyaniline: A historical survey", *Synth. Met.*, 36, 139-182, **1990**.
- 21 - Letheby, H. *J. Am. Chem.* 15, 161, **1862**.
- 22 - Angeli, A. *Gazz. Chim. Ital.* 46, 279, **1916**.
- 23 - Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. "Synthesis Of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives Of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>". *J. Chem. Soc - Chem. Commun.* (16), 578-580, **1977**.
- 24 - Arias, A. C.; Hummelgen, I. A.; Meneguzzi, A.; Ferreira, C. A. "A Conjugated Polymer-Based Voltage-Regulator Device". *Advanced Materials*, 9, 972-974, **1997**.
- 25 - Lenz, D. M.; Schultz, M. E.; Ferreira, C. A. " Metallization of plastics by using conducting polymers", *J. Polym. Engin.*, 16, 295, (**1996/97**).
- 26 - DeBerry, D. W. "Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steel with an Electroactive Coating". *J. Electrochem. Soc.*, 132, 5, 122-126, **1985**.

- 27 - Meneguzzi, A.; Pham, M. C.; Ferreira, C. A.; Lacroix, J. C.; Aeiayach, S.; Lacaze, P.C. "Electroactive poly(aromatic amine) films deposited on mild steel". *Synth. Met.*, 102, 1390-1391, **1999**.
- 28 - Kinlen, P. J.; Silverman, D. C.; Jefreys, C. R. "Corrosion protection using polyaniline coating formulations". *Synth. Met.*, 85, 1327-1332, **1997**.
- 29 - Pham, M. C.; Bouallala, S.; Lé, L. A.; Dang, V. M.; Lacaze, P-C. "Study of a heteropolyanion-doped poly(5-amino 1-naphthol) film electrode and its catalytic activity". *Electrochim. Acta*, 42, 3, 439-447, **1997**.
- 30 - Pham, M. C.; Moslih, J.; Lacaze, P-C. "New Conducting Films by Electrochemical oxidation of 1-Naphthol, In-situ MIRFTIRS Study of the Electropolymerisation Mechanism". *J. Electroanal. Chem.*, 278, 415-423, **1990**.
- 31 - Pham, M. C.; Mostefai, M.; Lacaze, P. C. "Synthesis and characterization of electrodes modified by poly(1-naphthol) films doped with heteropolyanions". *Synth. Met.*, 52, 305-317, **1992**.
- 32 - Pham, M. C., Moslih, J. "An in situ infrared study of the electrochemical doping-undoping process of poly(1-naphthol) film". *Synth. Met.*, 39, 109-115, **1990**.
- 33 - Pham, M. C.; Moslih, J.; Barbero, C.; Haas, O. "Influence of the cation size on the charge compensation process in poly(1-naphthol) coated electrodes – Multiple internal reflection FTIR spectroscopy (MIRFTIRS) and probe beam deflection (PBD) study". *J. Electroanal. Chem.*, 316, 143-154, **1991**.
- 34 - Pham, M. C.; Moslih, J.; Lacaze, P-C.; "Electrochemical Oxidation of 2-Naphthol, In-situ MIRFTIRS Study of the Mechanism and the film structure". *J. Electroanal. Chem.* 303, 297-305, **1991**.
- 35 - Pham, M. C.; Moslih, J.; Lacaze, P-C. "Synthesis and characterization of modified electrodes by electrochemical oxidation of naphthols in various electrolytic solutions". *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2, 449-454, **1991**.
- 36 - Pham, M. C. "Synthesis and characterization of modified electrodes by electrochemical oxidation of naphthols in various electrolytic solutions". *Current Topic in Electrochemistry*, 2, 107-129, **1993**.
- 37 - Pham, M. C.; Mostefai, M.; Lacaze, P-C.; Dao, L. H. "A novel conducting polymer film by electrochemical oxidation of 5-amino 1-naphthol in organic and aqueous solution". *Synth. Met.*, 68, 39-47, **1994**.
- 38 - Pham, M. C. ; Lacaze, P. C. ;Genoud, F.; Dao, L. H. ; Nyguyan, M. "Electrosynthesis and Characterization of a Novel Polymer Film from 2-Naphthol". *J. Electrochem. Soc.*, 140: (4), 912-916, **1993**.

- 39 - Lacroix, J. C. ; Mostefai, M.; Havard, G.; Pham, M. C.; Doucet, J. P.; Feilleaubois, E. J.; Lacaze, P.C. "Approche du mécanisme d'électropolymérisation du 5-amino 2-naphthol par le modèle des orbitales frontières". *New J. Chem*, 19: (1), 47-58, **1995**.
- 40 - Mostefai, M.; Lacroix, J. C.; Havard, G.; Pham, M. C.; Doucet, J. P.; Feilleaubois, E. J.; Lacaze, P. C. "Approche du mécanisme d'électropolymérisation du 1-naphthol par le modèle des orbitales frontières". *New J. Chem*, 19, 979-988, **1995**.
- 41 - Pham, M. C.; Mostefai, M.; Simon, M.; Lacaze, P.C. "Electrochemical synthesis and study of poly(5-amino 1-naphthol) film in aqueous and organic media". *Synth. Met.*, 63: (1), 7-15, **1994**.
- 42 - Barbero, C.; Haas, O.; Mostefai, M.; Pham, M. C. "Ion Exchange in Poly 5-amino 1-naphthol probe Beam Deflection and Multiple Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopic Studies" *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1829, **1995**.
- 43 - Pham, M. C.; Mostefai, M.; Lacaze, P. C.; Dao, L. H. "A novel conducting polymer film by electrochemical oxidation of 5-amino 2-naphthol in organic and aqueous solution". *Synth.Met.*, 68: (1), 39-47, **1994**
- 44 - Meneguzzi, A.; "Caracterização do poli(5-amino 1-naftol) obtido por síntese eletroquímica sobre aço carbono 1010 e por síntese química. Estudo das propriedades protetoras contra a corrosão". Porto Alegre, **1997**. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), UFRGS.
- 45 - Pham, M. C.; Oulahyane, M.; Mostefai, M.; Lacaze, P. C. "Electrosynthesis and in situ Multiple Internal Reflection FTIR spectroscopic (MIRFTIRS) study of poly(1,5-diaminonaphthalene)" *Synth. Met*, 84: (1-3), 411-412, **1997**.
- 46 - Pham, M. C.; Oulahyane, M.; Mostefai, M.; Chehimi, M. M. "Multiple internal reflection FT-IR spectroscopy (MIRFTIRS), study of the electrochemical synthesis and the redox process of poly(1,5-diaminonaphthalene)". *Synth. Met*, 93: (2), 89-96, **1998**.
- 47 - Mostefai, M.; "Les poly(amino-naphthol): une nouvelle famille de polymères conducteurs synthétisés par voie électrochimique. Etude des mécanismes d'électropolymérisation, des propriétés physico-chimiques et des processus de dopage-dédopage". Paris, **1995**, 210p. Tese de Doutorado, Université Paris 7 - Denis Diderot.
- 48 - Oulahyane, M.; "Electrodes modifiées par des films de polymères obtenus par électropolymérisation des dérivés du diaminonaphthalène. Propriétés électrocatalytiques. Application en capteur ampérométrique de l'acide ascorbique" Paris, **1998**, 162p. Tese de Doutorado, Université Paris 7 - Denis Diderot.

- 49 - Meneguzzi, A.; "Eletrosíntese de Filmes de Polímeros a partir de Naftilaminas Substituídas Sobre Metais Oxidáveis e Síntese Química. Aplicação na Proteção Contra a Corrosão". Porto Alegre, **2000**. Tese De Doutorado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), UFRGS.
- 50 - Ohsaka, T.; Ohba, M.; Sato, M.; Oyama, N.; Tanaka, S.; Nakamura, S. "Formation of a novel electroactive film by electropolymerization of 5-amino 1-naphthol". *J. Electroanal. Chem.*, 300: (1-2), 51-66, 1991.
- 51 - Shim, Y-B.; Park, J-H. "Humidity Sensor Using Chemically Synthesized Poly(1,5-diaminonaphthalene) Doped with Carbon". *J. Electroch. Soc.*, 147: (1), 381-385, **2000**.
- 52 - Kudelski, A.; Bukowska, J.; Jackowska, K. "Potential dependence of a number of the residual spins in the electrically conducting polymer matrix". *Synth. Met.* 95, 87-91, **1998**.
- 53 - Abdel-Azzen, M.; Youef, U. S.; Pierre, G. "A cyclic voltammetric and coulometric study of a modified electrode prepared by electrooxidative polymerization of 1,5-diaminonaphthalene in aqueous acidic medium". *Eur. Polym. J.*, 34: (5-6), 819-826, **1998**.
- 54 - Jackowska, K.; Skompska, M.; Przyuska, E. "Electro-oxidation of 1,5 and 1,8 diaminonaphthalene: an RDE study". *J. Electroanal. Chem.*, 418, 35-39, **1996**.
- 55 - Jin, C-S.; Shim, Y-B.; Park, S-M. "Electropolymerization and spectroelectrochemical characterization of poly(1,5-diaminonaphthalene)". *Synth. Met.* 69, 561-562, **1995**.
- 56 - Jackowska, K.; Skompska, M.; Przyuska, E. "Synthesis, electroactivity and molecular structure of poly(1,5-diaminonaphthalene)". *J. Electroanal. Chem.*, 388, 101-108, **1995**.
- 57 - Abdel Azzem, M.; Yousef, U. S.; Limosin, D.; Pierre, G. "Electro-oxidative oligomerization of 1,5-diaminonaphthalene in acetonitrile medium". *J. Electroanal. Chem.*, 417: (1-2), 163-173, **1996**.
- 58 - Kudelski, A.; Bukowska, J.; Jackowska, K. "Trapping of Cu<sup>2+</sup> and VO<sub>2</sub><sup>+</sup> ions in conducting polymer matrices - EPR studies". *J. Mol. Struct.*, 482-483, 291-294, **1999**.
- 59 - Pham, M. C.; Adami, F.; Lacaze, P. C.; Doucet, J. P.; Dubois, J. E. "In situ investigation of the film growth mechanism using multiple internal reflection fourier transform infrared spectroscopy (MIRFTIRS), Part I, behaviour of iron and platinum electrodes in alkaline methanolic solution". *J. Electroanal. Chem.*, 201, 413-421, **1986**.
- 60 - Wei, Y.; Tang, X.; Sun, Y. "A study of the mechanism of aniline polymerization". *Journal of polymer Science, part A, polymer Chemistry*, 27, 2385-2396, **1989**.

- 61 - Skotheim T. A.; Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, Nova Iorque, **1986**.
- 62 - Genies, E. M.; Tsintavis, C. "Redox Mechanism and Electrochemical Behavior of Polyaniline Deposits". *J. Electroanal. Chem.*, 195, 109-128, **1985**.
- 63 - Zoppi, R. A.; De Paoli, M. -A. *Quím. Nova*, 16, 560, **1993**.
- 64 - Wan, M. X. "The influence of polymerization method and temperature on the absorption-spectra and morphology of polyaniline". *Synth. Met.*, 31: (1), 51-59, **1989**.
- 65 - Tan, K. L.; Tan, B. T. G.; Khor, S. H.; Neoh, K. G.; Kang, E. T. "The effects of synthesis conditions on the characteristics and chemical structures of polyaniline - a comparative-study". *J. Phys. Chem. Solids*, 52: (5), 673-680, **1991**.
- 66 - Lenz D. M. Polianilina – "Um polímero condutor eletrônico e sua aplicabilidade na metalização de polímeros convencionais". Porto Alegre, **1995** 117p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais. UFRGS.
- 67 - Geniès, E. M.; Noël, P. "Study of polyanilines and substituted polyanilines - molecular-weights by gel-permeation chromatography". *Synth. Met.*, 46: (3), 285-292, **1992**.
- 68 - Barbero, C.; Miras, M. C.; Haas, O.; Kötz, R. "Direct insitu evidence for proton anion-exchange in polyaniline films by means of probe beam deflection". *J. Electrochem. Soc.*, 138: (3), 669-672, **1991**.
- 69 - Antelman, M. S. "The Encyclopedia of chemical electrode potentials", *Plenum*, New York, **1982**.
- 70 - Rabek, J. F.; Lucki, J.; Kereszti, H.; Krische, B.; Qu, B. J.; Shi, F. W. "Polymerization of pyrrole on polyether, polyester and polyetherester-iron(III) chloride coordination complexes". *Synth. Met.*, 45, 335-351, **1991**.
- 71 - Kovac, S.; Sak-Bosnar, M.; Budimir, M. V. "The application of zero-current potentiometry in chemical synthesis and characterization of polypyrrole using electrochemical sensors". *Synth. Met.*, 39, 359-365, **1991**.
- 72 - Maia, D. J.; DePaoli, M-A.; Alves , O. L.; Zarbin, A. J. G.; Neves, S. "Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras"., *Química nova*, 23: (2), 204-215, **2000**.
- 73 - Kanatzidis, M. G. "Conductive polymers". *Chemical Engineering News*, 68: (49), 36-38, **1990**.

- 74 - Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Tan, T. C.; Ong, Y. K. "Halogen-induced charge-transfer polymerization of pyrrole in aqueous-media". *Polymer*, 27: (12), 1958-1962, **1986**.
- 75 - Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Tan, K. L.; Ong, Y. K.; Tan, B. T. G. "X-ray photoelectron spectroscopic studies of polypyrrole synthesized with oxidative Fe(III) salts". *Macromolecules*, 24: (10), 2822-2828, **1991**.
- 76 - Schultz, M. E. R. "Processo de metalização de termoplásticos utilizando um polímero condutor eletrônico: o Polipirrol". Porto Alegre, **1996**, 97p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEM. UFRGS.
- 77 - Geniès, E. M. "Electronic conducting polymers: New results on low, medium and high technology applications". *Science and Applications of Conducting Polymers*, Adam Hilger, New York, **1991**.
- 78 - Scrosati, B. "Applications of Electroactive Polymers". Chapman and Hall, London, capítulos 7-8, 354 pp., **1993**.
- 79 - Ribeiro, A. S.; Gazotti, W. A.; Filho, P. F. S.; DePaoli, M-A. "Caracterização espectroeletroquímica de derivados de poli(3-alquiltiofenos)". Anais de XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 27-30, **2001**.
- 80 - Machado, D. A.; DePaoli, M-A. "Dispositivo electrocrômico flexível com 20 cm<sup>2</sup> de área". Anais de XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 223-225, **2001**.
- 81 - Malta, M.; Torresi, R. M. "A espectroeletroquímica de polianilina: relaxação estrutural e mecanismo redox". Anais de XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 630-633, **2001**.
- 82 - Toru, K.; Koji, H. "Electrically conductive diammononaphthalene polymers and their manufacture", Japão, Patente (JP 02124938) , **1990**.
- 83 - Parkanyi, C.; Zahrandnik, R. "Physical properties and chemical reactivity of alternant hydrocarbons and related compounds .9. anodic oxidation of derivatives of benzenoid hydrocarbons". *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 30: (12), 4287-&, **1965**.
- 84 - Oyama, N.; Sato, M.; Ohsaka, T. "Preparation of thin polymeric films on electrode surfaces by electropolymerization of aromatic-compounds with amino-groups". *Synth. Met.*, 29: (1), E501-E506, **1989**.
- 85 - Freitas, P. S. "Síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento". Campinas, **2000**, 148p., Tese de Doutorado, UNICAMP.

- 86 - Palaniappan, S.; Narayana, B. H. "Temperature effect on conducting polyanilinesalts: thermal and spectral studies". *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 32, 2431-2436, **1994**.
- 87 - Boyle, A.; Penneau, J. F.; Genies, E.; Riekkel, C. "The effect of heating on polyaniline powders studied by real-time synchrotron radiation diffraction, mass-spectrometry and thermal-analysis". *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 30: (3), 265-274, **1992**.
- 88 - Toniolo, R. "Efeito do chaveamento da resistência elétrica em dispositivos feitos com Poli(5-amino-1-naftol)", Curitiba, **2000**, 91p., Dissertação de Mestado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFPR.
- 89 - Anders, J.; Byrne, H. J.; Poplawski, J.; *et al.* "Excited-state transient spectroscopy of anthracene based photochromic systems". *Synth. Met.*, 57: (2-3), 4820-4826, **1993**.
- 90 - Barone, P. M. V. B.; Dantas, S. O.; Galvão, D. S. "A dual-mode photoswitching investigation". *Synth. Met.*, 102: (1-3), 1454-1455, **1999**.
- 91 - Anders, J.; Byrne, H. J.; Poplawski, J.; *et al.* "Excited-state transient spectroscopy of anthracene based photochromic systems". *Synth. Met.*, 57: (2-3), 4820-4826, **1993**.
- 92 - Shlimak, I.; Martchenkov, V. "Switching phenomena in elastic polymer films". *Sol. State Comm.*, 107: (9), 443-446, **1998**.
- 93 - Carchano, H.; Lacoste, R.; Segui, Y. "Bistable electrical switching in polymer thin films". *Appl. Phys. Lett.* 19: (10), 414-&, **1971**.
- 94 - Milton Kaufman, Wilson, J. A. "Eletrônica Básica", McGraw-Hill do Brasil, **1984**.
- 95 - Dongge, M.; Aguiar, M.; Freire, J. A.; Hümmelgen, I. A. *Adv. Mater.*, 12, 1063, **2001**.
- 96 - Smits, F. M. "Measurement of Sheet Resistivities with the Four Point Probe". *Bell Syst. Tech. J.*, 37, 711-718, **1958**.
- 97 - Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. "Spectrometric identification of organic compounds". New York, John Wiley & Sons, 5ª ed, **1991**.
- 98 - <http://www.sigma-aldrich.com>
- 99 - Lee, J-W.; Park, D-S.; Shim, Y-B.; Park, S-M. "Electrochemical characterization of poly(1,8-diaminonaphthalene): A functionalized polymer". *J. Electrochem. Soc.*, 139, 12, 3507-3514, **1992**.
- 100 - Gentil, V. "Corrosão". 2ª ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 29-31, **1987**.



- 
- 101 - Neoh, K. G.; Kang, E. T.; Tan, K. L. "Protonation and deprotonation behavior of amine units in polyaniline". *Polymer*, 34: (8), 1630-1636, **1993**.
- 102 - Socrates, G. "Infrared Characteristic Group Frequencies". New York, Willey, **1994**.
- 103 - Bernard, M. C.; Torresi, S. C.; Hugot-Le Goff, A. "In situ Raman study of sulfonate-doped polyaniline". *Electrochimica Acta*, 44: (12), 1989-1997, **1999**.
- 104 - Bernard, M. C.; Hugot Le Goff, A. "Raman spectroscopy for the study of polyaniline". *Synthetic Metals*, 85: (1-3), 1145-1146, **1997**.
- 105 - Costa, A. M. A.; Amado, A. M. "Molecular interactions in polyacrylamide/lithium perchlorate hydrogel composites". *Polymer*, 41: (14), 5361-5365, **2000**.
- 106 - Quillard, S.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Boyer, M.; Lapkowski, M.; Pron, A.; Lefrant, S. "Vibrational spectroscopic studies of the isotope effects in polyaniline". *Synthetic Metals*, 84: (1-3), 805-806, **1997**.
- 107 - Cintra, E. P.; Torresi, S. I. C. "Espectroscopia Raman *in situ* do poli (5-amino 1-naftol) preparado na presença de diferentes ácidos". "Anais de XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 274-276, **2001**.
- 108 - Campbell, D.; White, J. R. "Polymer Characterization – Physical Techniques". Chapman & Hall, 1989.
- 109 - Mano, E. B. "Introdução a Polímeros" Editora *Edgard Blücher*, São Paulo, SP, 111 pp., **1985**.
- 110 - Ticianelli, E. A., Gonzales, E. R. "Eletroquímica". Edusp, São Paulo, SP, 217 pp., **1998**.