

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)

**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**

Por

Alvaro Meneguzzi

Engenheiro Químico

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

1997

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)

**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**

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica
e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Por

Alvaro Meneguzzi

Engenheiro Químico

Porto Alegre

1997

Esta **dissertação** foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração de 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

Banca Examinadora:

Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen
UFPR

Dra. Denise Schermann Azambuja
CPGQ - UFRGS

Dra. Iduvirges Lourdes Müller
PPGEM - UFRGS

Dr. Luiz Frederico Pinheiro Dick

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e em especial à Kátia, minha amada, pelo carinho, compreensão e incentivo que me proporcionou neste tempo todo e ao presente que junto nos demos, nosso filho Lorenzo, que muito colaborou com seu exemplar comportamento. À minha mãe, Suely, que segurou todas as pontas neste período, viabilizando a tranquilidade emocional e material e a meu pai, que me permitiu chegar até aqui.

Um muito obrigado aos professores Pedro Fröelisch e Vera Lima, da Faculdade de Farmácia, pelo carinho e boa vontade que tiveram em colaborar, à professora Lourdes e sua equipe, pelas dúvidas esclarecidas e que permitiram a utilização dos equipamentos, sem os quais o caminho seria muito mais difícil, ao Sandro, Diógenes e Susi, pela prestativa colaboração.

Vai também um muito obrigado ao professor Delamar pela ajuda na interpretação dos resultados e à professora Pham, da Université Paris 7, pela sugestão do assunto e assessoria permanente que nos prestou.

Um agradecimento especial ao professor Carlos Ferreira, pelo convite e incentivo em realizar este curso e ao amigo Celso Fornari, pelo companheirismo e por ter insistido comigo quando da realização da inscrição e a todos os colegas do LACOR, LACER e LAPOL, pela paciência e horas alegres que me proporcionaram.

Ao CNPq e FAPERGS pela concessão da bolsa e financiamento da pesquisa e à CAPES, pelo convênio CAPES-COFECUB 184/96 que viabilizou o intercâmbio de pesquisadores e a realização dos ensaios necessários na França.

Um grande MUITO OBRIGADO ao sacrificado POVO brasileiro, que pagou a maior parte da conta.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIV
RESUMO.....	XVI
ABSTRACT.....	XVII
1. OBJETIVOS.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	3
2.2 A POLIANILINA E O POLIPIRROL.....	3
2.2.1 MECANISMOS DE FORMAÇÃO E ESTRUTURA.....	4
2.2.1.1 POLIANILINA.....	5
2.2.1.2 POLIPIRROL.....	6
2.2.2 MÉTODO DE SÍNTESE	8
2.2.2.1 POLIANILINA.....	8
2.2.2.1.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA	8
2.2.2.1.2 SÍNTESE QUÍMICA.....	9
2.2.2.2 POLIPIRROL.....	9
2.2.2.2.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA	9
2.2.2.2.2 SÍNTESE QUÍMICA.....	11
2.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	11
2.2.3.1 POLIANILINA.....	11
2.2.3.1.1 ESTUDOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	11
2.2.3.1.2 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA.....	14
2.2.3.1.3 MORFOLOGIA.....	15
2.2.3.2 CARACTERIZAÇÃO DO POLIPIRROL.....	17
2.2.3.2.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA	17
2.2.3.2.2 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO.....	18
2.2.3.2.3 ESPECTROSCOPIA XPS	19
2.2.3.2.4 MORFOLOGIA.....	20
2.3 OS POLÍMEROS BI-FUNCIONAIS.....	20

2.3.1 O 5-AMINO 1-NAFTOL	22
2.3.1.1 MECANISMOS DE FORMAÇÃO E ESTRUTURA	23
2.3.1.2 MÉTODOS DE SÍNTESE.....	26
2.3.1.2.1 MEIO ORGÂNICO NEUTRO	26
2.3.1.2.2 EM MEIO ORGÂNICO ÁCIDO	27
2.3.1.2.3 EM MEIO AQUOSO ÁCIDO	28
2.3.1.3 CARACTERIZAÇÃO DO POLI(5-AMINO 1-NAFTOL).....	30
2.3.1.3.1 UV-VISÍVEL	30
2.3.1.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	32
2.3.1.3.3 ESPECTROSCOPIA XPS	36
2.3.1.3.4 ELETROATIVIDADE DOS FILMES	37
2.3.1.3.5 MORFOLOGIA.....	40
2.3.1.3.6 SOLUBILIDADE.....	41
3. MÉTODO EXPERIMENTAL:	42
3.1 MATERIAIS	42
3.1.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	42
3.2 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS	43
3.2.1 ELETRODOS DE Pt	43
3.2.2 ELETRODOS DE AÇO 1010 AISI	43
3.3 EQUIPAMENTOS.....	44
3.3.1 ELETRODO DE REFERÊNCIA.....	44
3.3.2 CÉLULA ELETROLÍTICA.....	44
3.3.3 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS.....	44
3.3.4 ESPECTROSCOPIA INFRA VERMELHO (IV).....	44
3.3.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS X (XPS)	45
3.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - (MEV)	45
3.3.7 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE.....	45
3.3.8 ADERÊNCIA DOS FILMES.....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 INTRODUÇÃO	48
4.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO PAN	49
4.2.1 PRODUÇÃO DO PAN SOBRE ELETRODOS DE Pt	49
4.3 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS DE AÇO 1010 AISI.....	51
4.3.1 MEIO H ₂ SO ₄ 2 M.....	51
4.3.2 MEIO HClO ₄ 1M.....	52
4.3.3 MEIO H ₂ C ₂ O ₄ 0,2 M	53
4.4 SELEÇÃO DO POTENCIAL DE OXIDAÇÃO	54
4.5 OBTENÇÃO ELETROQUÍMICA DO PAN SOBRE AÇO 1010 AISI.....	55
4.5.1 MEIO H ₂ SO ₄ 2M E HClO ₄ 1M.....	55
4.5.2 EM MEIO H ₂ C ₂ O ₄ 0,2 M	57
4.6 PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DOS FILMES.....	58
4.6.1 MORFOLOGIA.....	58
4.6.2 ELETROCROMISMO	59
4.6.3 SOLUBILIDADE.....	59
4.6.4 ADERÊNCIA	60
4.7 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DO FILME	60
4.7.1 ANÁLISE IV	60
4.7.1.1 MONÔMERO	60
4.7.1.2 POLI(5-AMINO 1-NAFTOL).....	62
4.7.1.2.1 MEIO H ₂ SO ₄ 2 M.....	62
4.7.1.2.2 MEIO HClO ₄ 1M	63
4.7.1.2.3 MEIO H ₂ C ₂ O ₄ 0,2M.....	65

4.7.2 ANÁLISE XPS.....	66
4.7.2.1 ANÁLISE XPS DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO	66
4.7.2.2 ANÁLISE XPS DOS FILMES DE PAN.....	68
4.7.2.2.1 MEIO H ₂ SO ₄ 2M.....	68
4.7.2.2.2 MEIO HClO ₄ 1M.....	70
4.7.2.2.3 MEIO H ₂ C ₂ O ₄ 0,2 M.....	73
4.8 TAXA DE PROTONAÇÃO GLOBAL.....	74
4.9 ELETROATIVIDADE DOS FILMES DO PAN.....	76
4.9.1 PAN OBTIDO SOBRE ELETRODO DE Pt	76
4.9.2 PAN OBTIDO SOBRE ELETRODO DE AÇO 1010 AISI.....	79
4.10 SÍNTESE QUÍMICA DO PAN	80
4.10.1 SÍNTESE QUÍMICA UTILIZANDO AGENTES OXIDANTES	80
4.10.2 SÍNTESE QUÍMICA SOBRE PLATINA	81
4.10.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO PAN OXIDADO QUIMICAMENTE	81
4.10.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO PAN OXIDADO QUIMICAMENTE.....	82
4.10.4.1 SOBRE PLATINA.....	82
4.10.4.2 OXIDADO COM FeCl ₃	84
4.10.5 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO PAN SINTETIZADO QUIMICAMENTE	85
4.10.5.1 EM HClO ₄ 1M + FeCl ₃ + EXCESSO DE MONÔMERO	85
4.10.5.2 EM HClO ₄ 1M + 10 ⁻³ M DE MONÔMERO SOBRE Pt	86
4.11 CONDUTIVIDADE DO PAN SINTETIZADO QUIMICAMENTE.....	87
4.12 PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO	88
5. CONCLUSÕES.....	91
5.1 POLIMERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	91
5.2 POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA.....	92
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
6.1 POLIMERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA:	94
6.2 POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA:.....	94
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de formação da PANi [16].....	5
Figura 2 - Mecanismo de formação do PPy [13].....	6
Figura 3 - Fórmula estrutural geral da PANi [16].	7
Figura 4 - Fórmula estrutural geral da PANi completamente protonada [16].	7
Figura 5 - Fórmula estrutural geral do PPy na forma reduzida [13].	7
Figura 6 - Fórmula estrutural geral do PPy nas suas formas oxidadas. a) POLARON e b) BIPOLARON [7].	8
Figura 7 - Voltamograma cíclico da produção do PPy em eletrodos de ferro em acetonitrila + 0.1 M de NBu_4PF_6 + 0,3 M de pirrol. Taxa de varredura de potencial de 100mV/s. a) estágio de transição antes do crescimento do filme de PPy. b) crescimento do filme de PPy [4].....	10
Figura 8 - (a) Voltamograma cíclico (50 mV/s) da PANi (hidroclorato de esmeraldina) sintetizada quimicamente em HCl 1M aquoso. (b) Voltamograma cíclico (50 mV/s) da PANi (hidroclorato de esmeraldina) sintetizado eletroquimicamente em HCl 1M aquoso [27].	12
Figura 9 - Voltamograma cíclico (50 mV/s) do pó de hidroclorato de esmeraldina sintetizado quimicamente em HCl 1,0 M (pH -0,2) com a representação esquemática das mudanças no pico de potencial em função do pH do eletrólito. Cores aproximadas da polianilina observadas nos diferentes estágios de oxidação também estão incluídos [27].....	13
Figura 10 - Espectro de FTIR <i>ex situ</i> de um filme de PANi reduzida [19].....	14
Figura 11 - Espectro de FTIR <i>ex situ</i> de um filme de PANi oxidada [19].....	14
Figura 12 - Espectro eletrônico da solução aquosa de base esmeraldina em ácido acético 80% preparada em presença de ar; $(\gamma-1) = 0,6$ [11].....	15
Figura 13 - Micrografia eletrônica de varredura de um filme de hidrofluorborato de esmeraldina que cresceu eletroquimicamente em ânodo de Pt pela aplicação de um potencial constante de 0,7V por 16 horas [27].	16
Figura 14 - Micrografia eletrônica de varredura de um filme de hidropereclorato de esmeraldina que cresceu eletroquimicamente sobre eletrodo condutor vítreo de óxido de índio a corrente constante de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ por 90 min [27].	16
Figura 15 - Voltamograma cíclico de um eletrodo de Pt coberto com um filme de PPy em $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ (0,1 M). O filme foi preparado em solução aquosa de pirrol 6×10^{-3} M + KNO_3 1 M, utilizando carga de $23 \text{ mC}/\text{cm}^2$. Taxa de varredura de potencial de; a) 200, b) 100, c) 50, d) 20 mV/s [31].....	17

Figura 16 - Espectro de transmissão de IV de um filme de PPy obtido por eletrooxidação de 0,3 M de pirrol a 1,2 V em acetonitrila + 0,1 M NBu ₄ PF ₆ sobre eletrodo de platina, no seu estado não dopado [4].....	18
Figura 17 - a: Espectro XPS do Nitrogênio N _{1s} de um filme de PPy.	19
Figura 18 - Micrografia eletrônica de varredura de um filme de PPy p-tolueno sulfonato eletrosintetizado sobre eletrodo ITO pela aplicação de um potencial fixo de 1,2 V em meio aquoso [38].....	20
Figura 19 - Fórmula estrutural do poli (1-Naftol) [40].....	21
Figura 20 - Fórmula estrutural do Poli(2-Naftol) [44].	21
Figura 21 - Fórmulas estruturais gerais do PAN sugeridas por Oyama <i>et al</i> [45] para o PAN obtido por eletrossíntese em meio orgânico neutro.....	23
Figura 22 - Fórmula estrutural geral do PAN [36].....	24
Figura 23 - Fórmula estrutural geral do PAN 100% oxidado [43].	25
Figura 24 - Fórmula estrutural geral para os poli(amino naftois) [43].	26
Figura 25 Voltamograma de formação de um filme de PAN uma velocidade de varredura de 50mV/s sobre eletrodo de Pt. Meio: 5-amino 1-naftol 5.10 ⁻² M + NBu ₄ ClO ₄ 10 ⁻¹ M + HClO ₄ 0,2 M + acetonitrila. Superfície de 0,03 cm ² [36].....	27
Figura 26 - Voltamograma de formação de um filme de PAN a uma velocidade de varredura de potencial de 50 mV/s sobre eletrodo de carbono vítreo. Meio: 5-amino 1-naftol 10 ⁻³ M + HClO ₄ 2M. Superfície de 0,07 cm ² [43].	29
Figura 27 - Espectro de UV-Vis do PAN sintetizado por voltametria cíclica em meio HClO ₄ 2M sobre eletrodo de ITO. A) + 0,5V B) -0,5V [46].	30
Figura 28 - a) Espectros em 3D b) Espectro em 2D registrados durante a primeira varredura de potencial. c) Espectros em 3D d) Espectro em 2D registrados durante a segunda varredura de potencial. e) Espectros em 3D f)Espectro em 2D registrados após a sétima varredura de potencial [43].....	32
Figura 29 - Espectro IV <i>ex situ</i> por reflexão externa de um filme de PAN formado por potencial controlado (0,9 V) durante 10 minutos. Meio 5-amino 1-naftol + HClO ₄ 2M em meio aquoso [36].....	34
Figura 30 - a) e b) Espectro MIRFTIRS registrado durante a formação a potencial constante (0,9V) do filme de PAN em HClO ₄ 0,2M + LiAsF ₆ 0,1M + CH ₃ CN + 5.10 ⁻³ de monômero. (cada espectro é obtido a cada 130 segundos aproximadamente) [36].....	34
Figura 31 - Espectro de IV do monômero 5-amino 1-naftol [36].....	35
Figura 32 - Espectro XPS C _{1s} de um filme de PAN sintetizado a 0,9 V por 15 minutos em 5 x 10 ⁻² M do monômero + 10 ⁻¹ M NBu ₄ ClO ₄ + 0,2 M HClO ₄ em acetonitrila [36].....	36
Figura 33 - Espectro XPS N _{1s} de um filme de PAN sintetizado a 0,9 V por 15 minutos em 5 x 10 ⁻² M do monômero + 10 ⁻¹ M NBu ₄ ClO ₄ + 0,2 M HClO ₄ em acetonitrila [36].....	37
Figura 34 - Voltamograma da eletroatividade a diferentes velocidades de varredura de um eletrodo de carbono vítreo recoberto com um filme de PAN sintetizado em meio aquoso HClO ₄ 2 M. superfície do eletrodo de 0,28 cm ² [43].	38

Figura 35- a) Resposta da voltametria cíclica do filme de PAN sobre eletrodo de Pt. (Filme preparado em acetonitrila + 5×10^{-2} M do monômero + 10^{-1} M NBu_4ClO_4 + 0,2 M HClO_4) a diferentes velocidades de varredura: a) 200; b) 100; c) 50; d) 20; e) 10; f) 5 mV/s. Meio H_2SO_4 2 M. Superfície do eletrodo de $0,03 \text{ cm}^2$. b) gráfico da intensidade de corrente vs velocidade de varredura [36].	39
Figura 36 - a) Resposta da voltametria cíclica do filme de PAN sobre eletrodo de Pt. (Filme preparado em H_2SO_4 2 M em meio aquoso) a diferentes velocidades de varredura: a) 200; b) 100; c) 50; d) 20; e) 10; f) 5 mV/s. Meio H_2SO_4 2 M: Superfície do eletrodo de $1,4 \text{ cm}^2$ b) gráfico da intensidade de corrente vs (velocidade de varredura) ^{1/2} [36].	39
Figura 37 - Microfotografia de um filme de PAN formado por 10 minutos a 0,9V sobre eletrodo de Pt em meio H_2SO_2 2M + 5-amino 1-naftol 10^{-3} M.	41
Figura 38 - Microfotografia de um filme de PAN formado por 15 minutos a 0,9V sobre eletrodo de Pt em meio 5-amino 1-naftol 5.10^{-2} M + NBu_4ClO_4 10^{-1} M + HClO_4 0,2M + CH_3CN .	41
Figura 39 - Voltamogramas de formação de um filme de PAN a uma velocidade de varredura de 50 mV/s sobre eletrodos de Pt. Meios: a) 5-amino 1-naftol 2.10^{-3} M + H_2SO_4 2M; b) 5-amino 1-naftol 2.10^{-3} M + HClO_4 1M; c) 5-amino 1-naftol 2.10^{-3} M + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M.	50
Figura 40-Voltametria cíclica sobre eletrodo de aço 1010 AISI em meio H_2SO_4 2 M; velocidade de varredura: 20 mV/s.	52
Figura 41 Voltametria cíclica sobre eletrodo de aço 1010 AISI em meio HClO_4 1 M; velocidade de varredura: 20 mV/s.	53
Figura 42 - Voltametria cíclica sobre eletrodo de aço 1010 AISI em meio $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M; velocidade de varredura: 20 mV/s.	54
Figura 43- Curva cronogalvanométrica (E=0,9 V) sobre placa de aço 1010 AISI após tratamento de desengraxe; meio H_2SO_4 2 M + 2.10^{-3} de monômero.	56
Figura 44 - Curva cronogalvanométrica (E=0,9 V) sobre placa de aço 1010 AISI após tratamento de desengraxe; meio HClO_4 1 M + 2.10^{-3} de monômero.	56
Figura 45 - Curva cronogalvanométrica (E=0,9 V) sobre placa de aço 1010 AISI após tratamento de desengraxe; meio $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M + 2.10^{-3} de monômero.	57
Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura de topo de um filme de PAN formado sobre eletrodo de aço 1010 AISI pela aplicação de um potencial constante de 0,9 V por 30 min. Meio 2.10^{-3} M de 5-amino 1-naftol + HClO_4 1M.	58
Figura 47 - Microscopia eletrônica de varredura de perfil de um filme de PAN formado sobre eletrodo de aço 1010 AISI pela aplicação de um potencial constante de 0,9 V por 30 min. Meio 2.10^{-3} M de 5-amino 1-naftol + HClO_4 1M.	59
Figura 48 - Espectro IV do monômero 5-amino 1-naftol em pastilha de KBr	62
Figura 49 - espectro de IV de um filme de PAN formado por potencial controlado (0,9 V) durante 10 minutos sobre eletrodo de Pt. Meio: 10^{-3} M de 5-amino 1-naftol + H_2SO_4 2 M.	63
Figura 50 - espectro de IV de um filme de PAN formado por potencial controlado (0,9 V) durante 30 minutos sobre eletrodo de aço 1010 AISI. Meio: 2.10^{-3} M de 5-amino 1-naftol + HClO_4 1 M	64
Figura 51 - espectro de IV de um filme de PAN formado por potencial controlado (0,9 V) durante 30 minutos sobre eletrodo de aço 1010 AISI. Meio: 2.10^{-3} M de 5-amino 1-naftol + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M	65

Figura 52 - Espectro XPS da superfície de um eletrodo de aço 1010 AISI após desengraxe alcalino. a- espectro do C _{1s} ; b- espectro do O _{1s} ; c- espectro do N _{1s} ; d- espectro do Fe _{2p} ^{3/2}	67
Figura 53 - Espectro XPS de um filme de PAN preparado sobre eletrodo de aço 1010 AISI por aplicação de um potencial controlado de 0,9 V durante 1 hora. Meio: Meio: 1 ^o -3M de 5-amino 1-naftol + H ₂ SO ₄ 2M. a) Espectro C _{1s} ; b) Espectro O _{1s} ; c) Espectro N _{1s} ; d) Espectro S _{2p} ^{3/2}	69
Figura 54 - Espectro XPS de um filme de PAN preparado sobre eletrodo de aço 1010 AISI por aplicação de um potencial controlado de 0,9 V durante 1 hora. Meio: 10 ⁻³ M de 5-amino 1-naftol + HClO ₄ 1 M. a) Espectro C _{1s} ; b): Espectro O _{1s} ; c) Espectro N _{1s} ; d).Espectro Cl _{2p}	72
Figura 55 - Espectro XPS de um filme de PAN preparado sobre eletrodo de aço 1010 AISI por aplicação de um potencial controlado de 0,9 V durante 1 hora. Meio: 10 ⁻³ M de 5-amino 1-naftol + H ₂ C ₂ O ₄ 0,2M. a) Espectro C _{1s} ; b) Espectro O _{1s} ; c) Espectro N _{1s}	74
Figura 56 a : Voltamograma da eletroatividade em H ₂ SO ₄ 2 M de um filme de PAN sintetizado sobre Pt em meio H ₂ SO ₄ 2M + 2.10 ⁻³ M de 5-amino 1-naftol.	77
Figura 57a : Voltamograma da eletroatividade em H ₂ SO ₄ 2 M de um filme de PAN sintetizado sobre Pt em HClO ₄ 1M + 2.10 ⁻³ M de monômero.....	78
Figura 58 a: Voltamograma da eletroatividade em H ₂ SO ₄ 2M de um filme de PAN sintetizado sobre Pt em H ₂ C ₂ O ₄ 0,2M + 2.10 ⁻³ M monômero.....	78
Figura 59: Voltamograma da eletroatividade em H ₂ SO ₄ 2 M a diferentes velocidades de varredura de um eletrodo de Pt recoberto com um filme de PAN sintetizado em meio HClO ₄ 1M + 2.10 ⁻³ M de 5-amino 1-naftol sobre aço 1010 AISI.	79
Figura 60: Fotografia de microscopia eletrônica de varredura de um filme de PAN formado sobre Pt por oxidação química por 24 horas. Meio 2.10 ⁻³ M de 5-amino 1-naftol + HClO ₄ 1 M.....	82
Figura 61 - espectro de IV de um filme de PAN formado por oxidação química sobre Pt durante 24 horas. Meio: 2.1 ⁰⁻³ M de 5-amino 1-naftol + HClO ₄ 1 M.....	83
Figura 62 - espectro de IV do PAN formado por oxidação química com o emprego de FeCl ₃ Meio: 5-amino 1-naftol + HClO ₄ 1 M	84
Figura 63a - Voltamograma da eletroatividade em H ₂ SO ₄ 2M a diferentes velocidades de varredura de um eletrodo de Pt recoberto com um filme de PAN sintetizado em meio 5-amino 1-naftol + HClO ₄ 1M com o emprego de FeCl ₃	86
Figura 64a: Voltamograma da eletroatividade em H ₂ SO ₄ a diferentes velocidades de varredura de um eletrodo de Pt recoberto com um filme de PAN sintetizado em meio 2.10 ⁻³ M de 5-amino 1-naftol + HClO ₄ 1 M sobre Pt por oxidação química.....	87
Figura 65: Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo em uma solução de NaCl 3% para um filme de PAN obtido pela aplicação de um potencial constante de 0,9 V por 30 min. sobre eletrodo de aço 1010 AISI. Meio: H ₂ SO ₄ 2M + 2.10 ⁻³ M monômero.	89
Figura 66Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo em uma solução de NaCl 3% para um filme de PAN obtido pela aplicação de um potencial constante de 0,9 V por 30 min. sobre eletrodo de aço 1010 AISI. Meio: HClO ₄ 1 M + 2.10 ⁻³ M monômero.	89
Figura 67: Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo em uma solução de NaCl 3% para um filme de PAN obtido pela aplicação de um potencial constante de	

0,9 V por 30 min. sobre eletrodo de aço 1010 AISI. Meio: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M + $2 \cdot 10^{-3}$ M monômero 90

Figura 68: Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo em uma solução de NaCl 3% para uma chapa de aço 1010 AISI desengraxada e lixada, sem PAN. 90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Taxa de protonação global do PAN.....	75
Tabela 2 - Taxa de dopagem do PAN.....	76
Tabela 3 - Condutividade do PAN sintetizado quimicamente com FeCl₃.....	88

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

δ	Taxa de protonação global.
$(V_{\text{var}})^{1/2}$	Raiz quadrada da velocidade de varredura.
2D	Duas dimensões.
3D	Três dimensões.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas.
Ác.	Ácido.
AISI	American Iron and Steel Institute.
AN	Acetonitrila.
DMF	Dimetilformamida.
DMSO	Dimetilsulfóxido.
E	Potencial elétrico (V).
ECS	Eletrodo de calomelano saturado.
E _{pa}	Potencial de pico anódico.
E _{pc}	Potencial de pico catódico.
Fig.	Figura.
Gr	Código de grade (norma ABNT-P-MB-985)
I	Corrente.
i	Densidade de corrente (mA/cm ²).
IN	Intensidade do sinal de nitrogênio.
ITO	Óxido de índio-estanho
IV	Espectroscopia de Infravermelho.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MIRFTIRS	Infravermelho por múltipla reflexão interna.
NMP	N metil pirrolidona.
PAc	Poliacetileno.
PAN	Poli(5-amino 1-naftol).
PAni	Polianilina.
PCE	Polímeros condutores eletrônicos.
PPy	Polipirrol.
t	Tempo.

THF	Tetrahidrofurano.
UV	Ultra violeta.
UV-Vis.	Ultra-violeta - Visível.
V _{var}	Velocidade de varredura.
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons X.

RESUMO

O presente trabalho trata da síntese do poli(5-amino 1-naftol) pelo método eletroquímico sobre eletrodos de aço 1010 AISI em meios aquosos ácidos com a finalidade de se obter um filme com características protetoras contra a corrosão. A caracterização física, química e eletroquímica dos filmes obtidos é apresentada. Filmes delgados, homogêneos, compactos e muito aderentes foram obtidos. Os filmes são eletroativos, apresentando um bem definido sistema redox. Apresenta-se também dois novos métodos de síntese química deste novo polímero, com o emprego de agentes oxidantes e com a utilização de chapas de Pt como provável catalisador. Um pó preto, solúvel em alguns solventes orgânicos, eletroativo e condutor após dopagem ácida foi encontrado.

ABSTRACT

This work deals with the electrochemical synthesis of poly (5-amino 1-naphthol) on 1010 AISI steel electrodes in acid aqueous media. The main goal was to produce a corrosion protective film. The physical, chemical and electrochemical characterization of the films are presented. Thin, homogeneous, compact and adhesive films were obtained. The films are electroactives, presenting a well-defined redox system. Two new methods of chemicals synthesis were developed: With oxidizing agents and with Pt plates as probable catalysis. A black powder soluble in organic solvents, electroactive and conducting after acid dedoping was found.

CAPITULO 1

1. OBJETIVOS

Nas últimas décadas, os polímeros têm sido cada vez mais utilizados como substitutos de outros materiais, principalmente dos metais, encontrando porém algumas limitações que têm impedido a sua maior utilização. Uma destas limitações é que os materiais poliméricos largamente utilizados até os dias de hoje são isolantes elétricos.

Nos últimos anos uma nova classe de polímeros começou a ser estudada, a dos polímeros condutores eletrônicos. O estudo destes novos materiais tem sido intenso devido a sua grande potencialidade de aplicação tecnológica.

Recentemente surgiu uma nova família de polímeros condutores sintetizada por eletropolimerização dos naftóis e alguns derivados. O estudo espectroeletróquímico infravermelho *in situ* permitiu determinar os mecanismos de eletropolimerização e as estruturas químicas do poli (1-naftol), do poli (2-naftol) e dos derivados bi-funcionais do naftaleno portando um grupamento funcional por anel, os amino naftóis (5-amino 1-naftol, 5-amino 2-naftol e 8-amino 2-naftol).

Estes compostos bi-funcionais derivados do naftaleno contém os grupamentos funcionais $-NH_2$ e $-OH$, ambos eletrooxidáveis, podendo ser candidatos interessantes para a eletropolimerização se a reação puder ser efetuada seletivamente sobre uma das funções citadas. Neste caso é possível obter-se polímeros funcionalizados que poderão ser utilizados para futuras reações de superfície.

Os estudos desenvolvidos sobre estes polímeros até a presente data se confinaram na síntese eletroquímica dos mesmos sobre eletrodos inertes (Pt, carbono vítreo, grafite e ITO), indicando que um polímero condutor solúvel é obtido e

que as ligações se dão via grupamento $-NH_2$, ficando o grupamento $-OH$ preservado para futuras reações de superfície.

Com o objetivo de estudarmos a capacidade destes novos materiais de protegerem metais oxidáveis contra a corrosão, buscaremos obter o poli (5-amino 1-naftol) por síntese eletroquímica sobre eletrodos de aço carbono tipo 1010 AISI e verificaremos a possibilidade de utilizar os filmes poliméricos formados na proteção do material contra a corrosão.

Um dos fatores principais para estudarmos este polímero para esta finalidade é que este tipo de polímero pode permitir uma adsorção na superfície metálica pois ocorre a formação de uma ligação entre a nuvem eletrônica π e/ou o par eletrônico do nitrogênio com o metal. Isto reduz a probabilidade de ataque corrosivo ao metal.

Para alcançarmos este fim, o polímero será caracterizado comparativamente ao obtido sobre eletrodos inertes, observando então se as suas propriedades se mantêm.

Num segundo momento descreveremos a obtenção do poli (5-amino 1-naftol) por oxidação química, com as técnicas de síntese utilizadas para outros polímeros condutores eletrônicos, como o polipirrol e a polianilina assim como a sua caracterização.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os polímeros condutores eletrônicos (PCE) receberam recentemente uma grande atenção devido a suas excepcionais propriedades elétricas e várias possibilidades de aplicação. Seu estudo foi desencadeado em 1977, quando Shirikawa mostrou que o poliacetileno (PAC) dopado por vapores de iodo apresentava condutividade de 1000 S/cm [1]. Os campos de aplicação potencial destes novos materiais vão das baterias [2] ao eletrocromismo [3], da proteção de metais [4] à eletrocatalise [5], da metalização de polímeros convencionais [6,7,8] até outros campos.

A preparação de polímeros por eletropolimerização remonta os tempos de Dall'Olio, em 1968 com o polipirrol, pesquisa retomada por Diaz *et al* em 1979, que obteve por oxidação eletroquímica do pirrol em solução aquosa de ácido sulfúrico, um precipitado preto insolúvel contendo 76% de polipirrol [9].

2.2 A POLIANILINA E O POLIPIRROL

Dentre os polímeros eletrosintetizados até hoje, os que merecem maiores estudos são a polianilina (PAni) e o polipirrol (PPy). O interesse que a polianilina recebe prende-se às suas potencialidades de utilização na proteção de metais e semicondutores contra a corrosão, na manufatura de dispositivos eletrocromáticos, equipamentos microeletrônicos, baterias orgânicas [10], e metalização de polímeros convencionais [6,7,8].

Contribui para este fato a facilidade com que a polianilina é obtida a partir de um monômero de custo relativamente baixo como a anilina, com um elevado rendimento e uma razoável condutividade elétrica, tendo sido relatados valores de condutividade da ordem de 2 a 200 S/cm [11]. A polianilina condutora também é muito estável em condições ambiente.

No caso do PPy temos um grande interesse devido a suas possibilidades de aplicação em baterias, equipamentos eletrônicos e o fato de poder ser sintetizado eletroquimicamente em meio aquoso e não aquoso, assim como por oxidação química [12].

Para o nosso objetivo, estudaremos inicialmente a PAni pois sua estrutura é muito semelhante a dos poli naftois e o PPy por ser um polímero bem estudado quanto à síntese eletroquímica sobre eletrodos oxidáveis.

2.2.1 MECANISMOS DE FORMAÇÃO E ESTRUTURA

É admitido tanto para o PPy [13] como para a PAni [14] 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 dois polímeros o mecanismo de polimerização proposto é o seguinte:

2.2.1.1 POLIANILINA

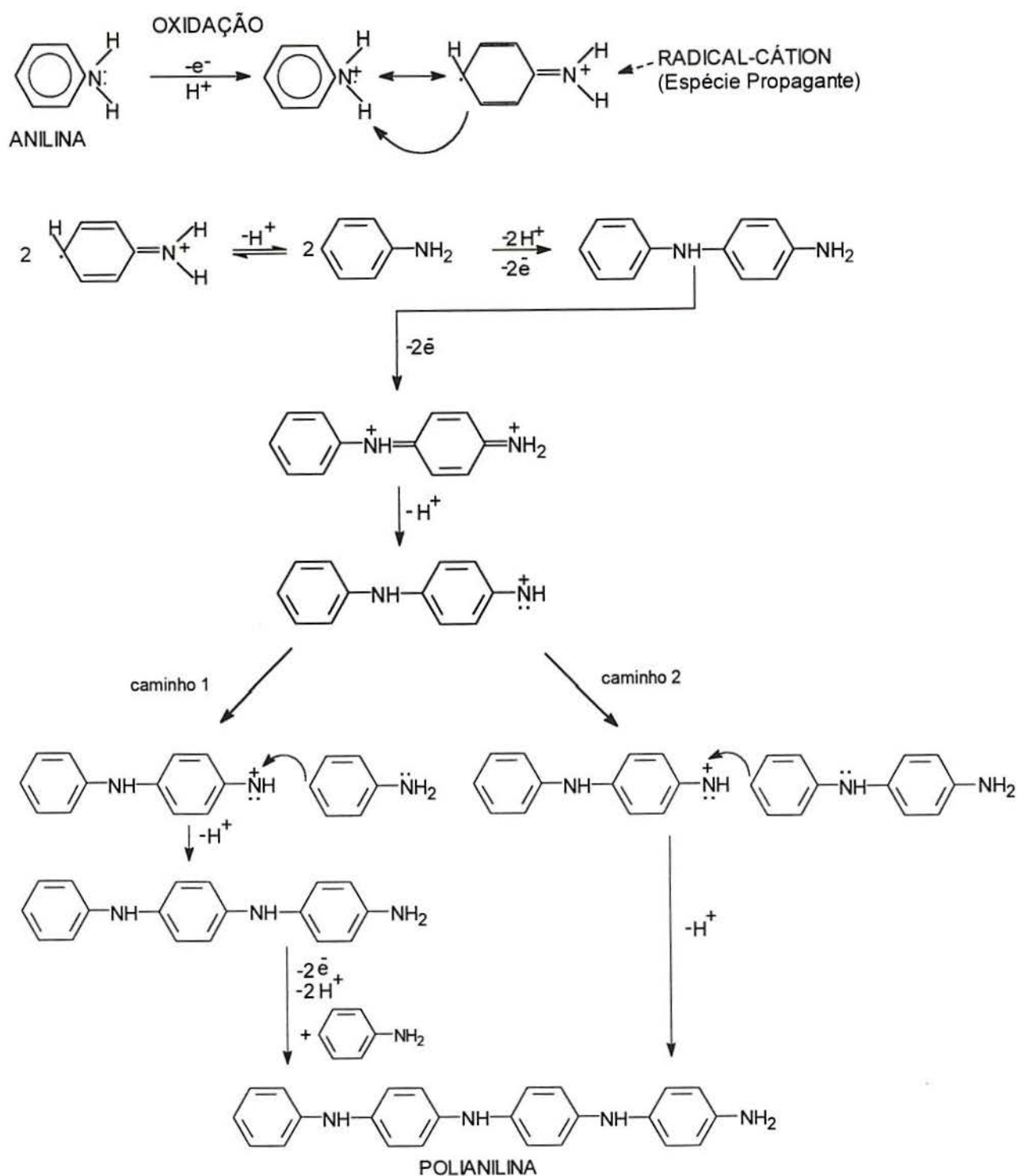


Figura 1 - Mecanismo de formação da PANi [15].

2.2.1.2 POLIPIRROL

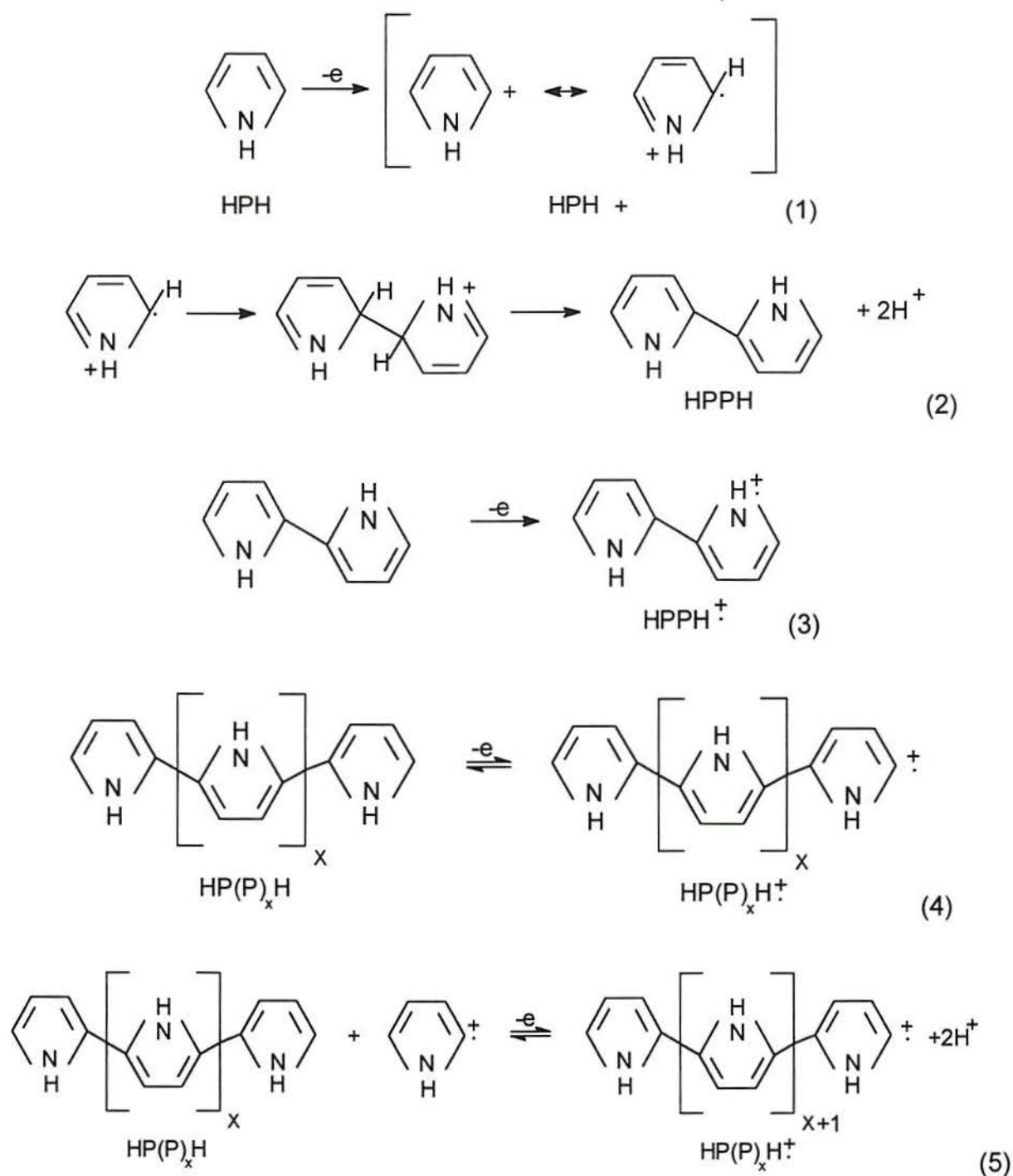


Figura 2 - Mecanismo de formação do PPy [13].

No caso da PAni o caminho 1 deve ser predominante no início do processo de polimerização pois existe uma alta concentração do monômero anilina e ocorre uma enorme diferença entre os potenciais de oxidação da anilina e do

polímero que está se formando. Já nos últimos estágios da polimerização o caminho 2 é preferencial, já que todo o monômero foi consumido [15].

A PANi possui a seguinte fórmula estrutural geral,

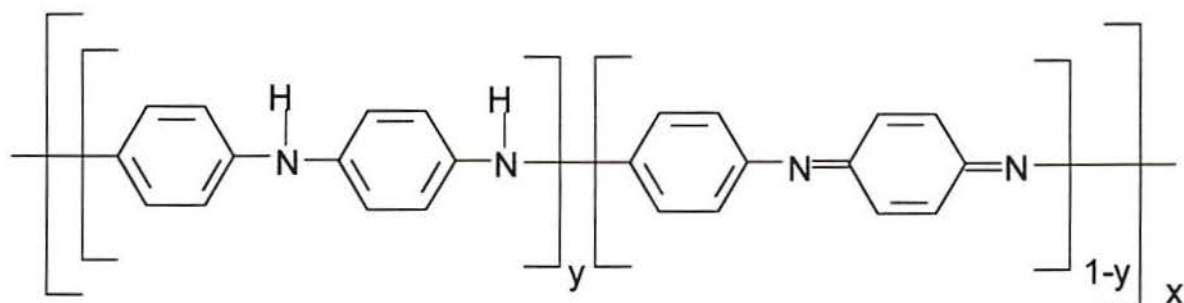


Figura 3 - Fórmula estrutural geral da PANi [16].

apresentando y unidades repetitivas reduzidas e $(1-y)$ unidades repetitivas oxidadas distribuídas alternadamente [16].

Na forma completamente protonada obtém-se o seguinte dicátion, conhecido como bipolaron, onde A^- é o ânion dopante originado do sal eletrolítico.

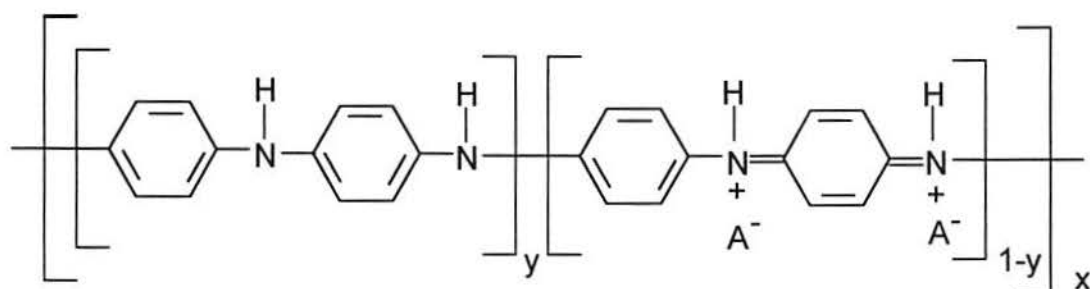


Figura 4 - Fórmula estrutural geral da PANi completamente protonada [16].

Já o PPy pode se apresentar na forma reduzida

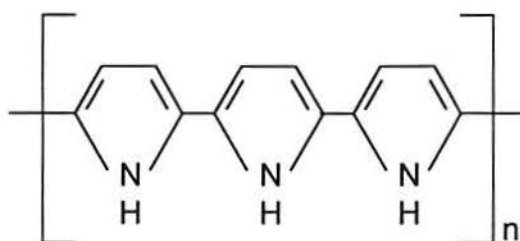


Figura 5 - Fórmula estrutural geral do PPy na forma reduzida [13].

ou em duas formas oxidadas;

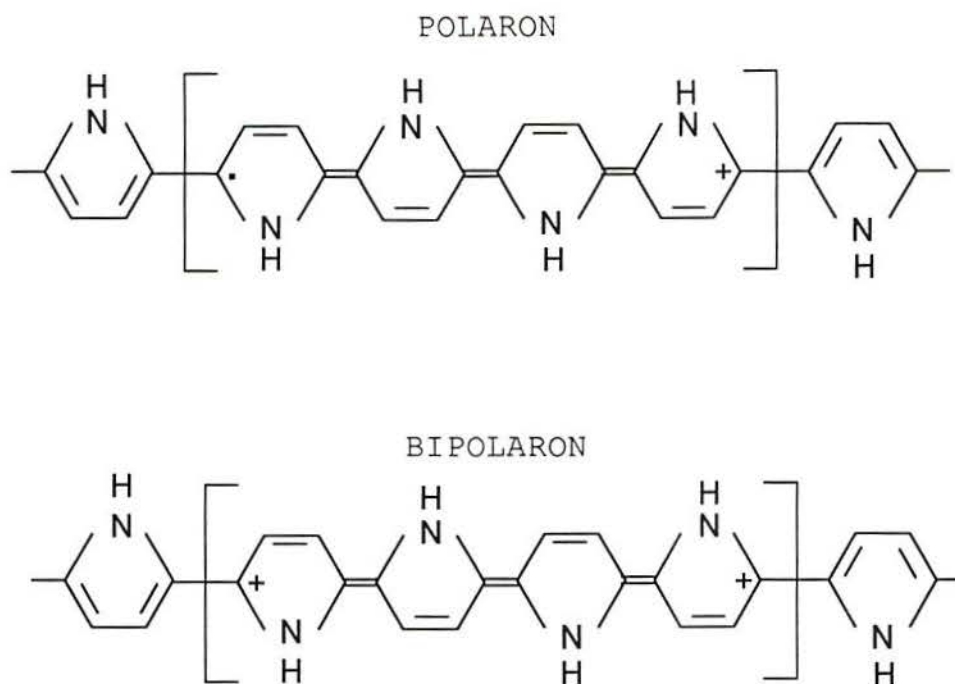


Figura 6 - Fórmula estrutural geral do PPy nas suas formas oxidadas. a) POLARON e b) BIPOLARON [7].

2.2.2 MÉTODO DE SÍNTESE

2.2.2.1 POLIANILINA

De modo geral, a PAni pode ser obtida por oxidação eletroquímica ou utilizando-se um agente oxidante químico apropriado.

2.2.2.1.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

A síntese eletroquímica em uma célula de 3 eletrodos se dá pela oxidação anódica do monômero anilina em um meio eletrolítico apropriado, sobre um eletrodo metálico como Ni, Fe, Pt, etc. Pode-se utilizar os métodos eletroquímicos potenciostáticos (entre +0,7 e +1,2 V), a potencial ciclado (entre -0,2 até 1,2 V) e o método galvanostático, cuidando-se para neste caso não se ultrapassar valores de corrente da ordem de 15 mA/cm^2 , pois ocorreria a má formação do filme [10,17,18,19].

O método eletroquímico oferece vantagens sobre o método clássico pois o polímero obtido é bastante puro, não sendo necessária a sua extração da mistura

monômero/agente oxidante/solvente e também permite a caracterização *in situ* utilizando-se de espectroscopia de infravermelho, UV-Visível ou Raman [14].

2.2.2.1.2 SÍNTESE QUÍMICA

A síntese química da PANi se dá pela polimerização oxidativa da anilina em meio aquoso ácido com a utilização de vários agentes oxidantes, tais como o persulfato de amônio, o dicromato de potássio, o iodato de potássio, o perclorato férrico, o peróxido de hidrogênio, etc. [6,15] e envolve a remoção de elétrons do sistema π do monômero pela ação do agente oxidante.

Utiliza-se uma grande gama de concentrações do monômero, normalmente entre 0,1 e 1,0 M [14], 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 [14, 20]. Observa-se um aumento na condutividade da polianilina quando a reação é conduzida com uma menor quantidade de agente oxidante, porém neste caso tem-se redução no rendimento [18].

2.2.2.2 POLIPIRROL

2.2.2.2.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

A formação eletroquímica do PPy em uma célula de 3 eletrodos, como no caso da PANi, também ocorre por oxidação anódica do pirrol em um meio eletrolítico adequado, por método potencioestático, galvanostático ou por voltametria cíclica [21,22,23,24,25].

De modo geral os filmes do PPy são elaborados sobre eletrodo metálico por oxidação eletroquímica do pirrol em meio acetonitrila contendo Li^+X^- ou $\text{N}(\text{Bu})_4\text{X}^-$, ($\text{X}^- = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{etc.}$). Também têm sido empregados outros meios orgânicos, como CH_3CN , CH_2Cl_2 , DMF, DMSO, assim como meios aquosos [21,25].

Apesar de a eletropolimerização do PPy ser conduzida quase exclusivamente sobre eletrodos inertes (Pt, Au, carbono vítreo), já se estuda bastante o emprego de eletrodos oxidáveis, como Fe, Zn [4], Al [26].

A produção do PPy por voltametria cíclica sobre eletrodo de Fe em meio acetonitrila ácido produz um fenômeno de difícil interpretação. Tudo indica que a reação de polimerização ocorra em duas etapas. Como se pode ver nos voltamogramas nas figuras 7a e 7b, nos primeiros voltamogramas aparece um fenômeno transitório de oxi-redução (Fig. 7a), precedendo uma segunda etapa que corresponde ao crescimento do filme, conforme fica nítido na figura.

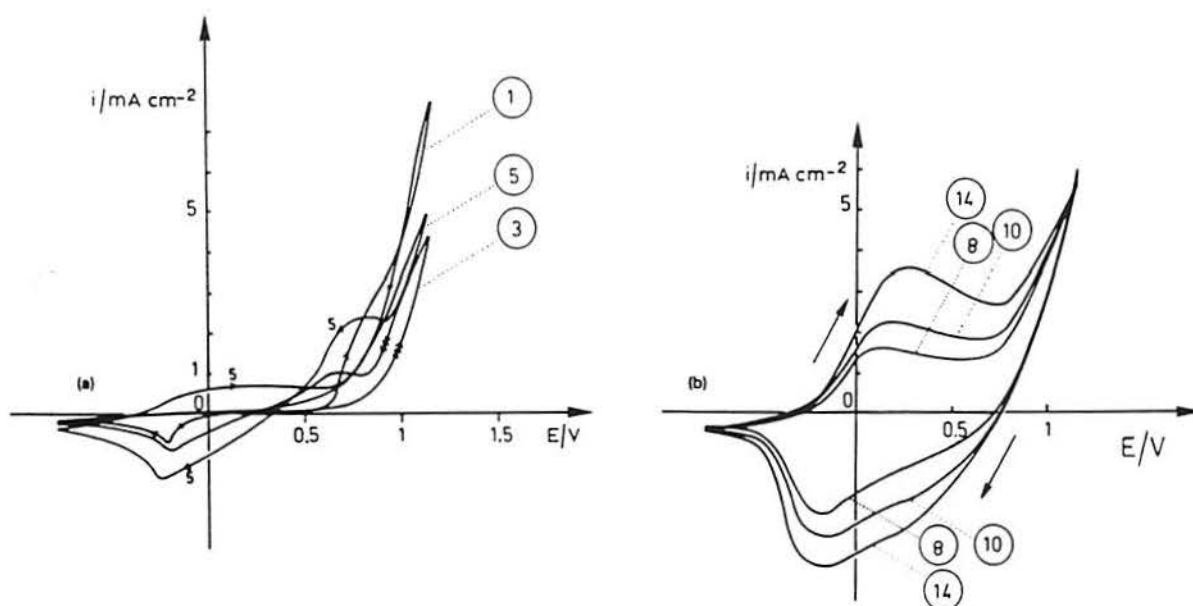


Figura 7 - Voltamograma cíclico da produção do PPy em eletrodos de ferro em acetonitrila + 0.1 M de NBu_4PF_6 + 0,3 M de pirrol. Taxa de varredura de potencial de 100mV/s. a) estágio de transição antes do crescimento do filme de PPy. b) crescimento do filme de PPy [4].

Este fenômeno provavelmente é devido a que no início da reação ocorre a oxidação simultânea do ferro e do pirrol, que conduz à produção de uma camada fina de óxidos de Fe-PPy (Fe_xO_y -PPy). Após 5 ciclos, a oxidação do pirrol se torna preponderante, observando-se então um crescimento regular do filme de PPy (Fig. 7b), semelhante ao obtido sobre eletrodos inertes como Pt.

2.2.2.2 SÍNTESE QUÍMICA

A oxidação química do pirrol é particularmente fácil, sendo possível o uso de vários agentes oxidantes, resultando num pó condutor, chamado preto de pirrol.

Quimicamente o pirrol pode ser polimerizado por oxidação tanto em fase vapor como em solução [13]. O PPy obtido por síntese química possui praticamente as mesmas propriedades que o polímero obtido eletroquimicamente e se aceita que o mecanismo de polimerização também seja o mesmo. A polimerização química viabiliza a produção em larga escala do PPy.

2.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

2.2.3.1 POLIANILINA

Normalmente a PAni é caracterizada por métodos eletroquímicos, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de UV-Vis e exames morfológicos dentre outros.

2.2.3.1.1 ESTUDOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

A técnica de voltametria cíclica é utilizada para a compreensão das reações de oxidação/redução entre as formas da PAni.

Para a PAni obtida eletroquimicamente, a preparação da amostra para os testes de voltametria cíclica é feita com uma escolha conveniente do eletrodo de trabalho. Já para a PAni obtida por oxidação química, existem dois métodos de preparação do eletrodo para os ensaios:

1º) o polímero é levado a um pó fino, que é impregnado em um papel filtro com o auxílio de uma espátula, e este papel impregnado é colocado entre dois pedaços de uma tela de Pt.

2º) a PAni pulverizada é colocada em acetona ou clorofórmio e uma gota desta suspensão é aplicada sobre uma placa de Pt e seca ao ar.

Ambos os métodos produzem resultados idênticos [27].

As figuras 8 a) e b) mostram voltamogramas típicos da PANi sintetizada química e eletroquimicamente.

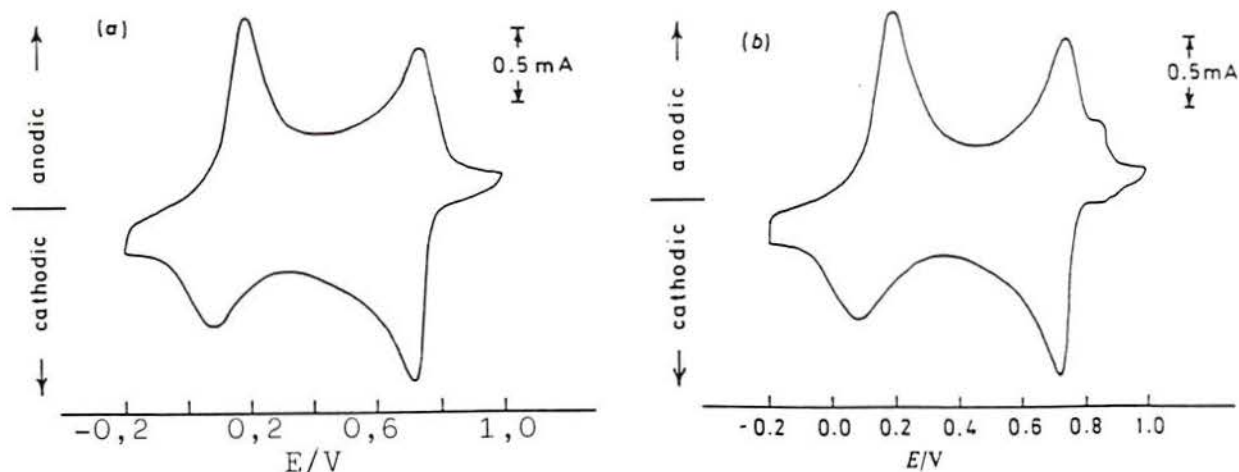


Figura 8 - (a) Voltamograma cíclico (50 mV/s) da PANi (hidrocloreto de esmeraldina) sintetizada quimicamente em HCl 1M aquoso. (b) Voltamograma cíclico (50 mV/s) da PANi (hidrocloreto de esmeraldina) sintetizado eletroquimicamente em HCl 1M aquoso [27].

Como pode ser observado, os voltamogramas cíclicos da PANi obtida por oxidação química e eletroquímica são praticamente idênticos, com exceção do pequeno pico que aparece na PANi eletroquímica (Fig. 8b), a +0,85 V. As mudanças de cor também são idênticas [27].

MacDiarmid *et al* [27] propuseram a partir do estudo dos voltamogramas da PANi que as reações de oxidação dependem do pH do eletrólito utilizado nos ensaios de voltametria cíclica.

Como mostrado na figura 9, entre o pH 1 e 4, a primeira reação de oxidação, que corresponde à primeira metade do primeiro pico, é independente do pH. O pico envolve a conversão da base leucoesmeraldina para a forma protonada protoesmeraldina. A segunda reação de oxidação ocorre na segunda metade do primeiro pico, originando uma forma verde escura, a esmeraldina protonada.

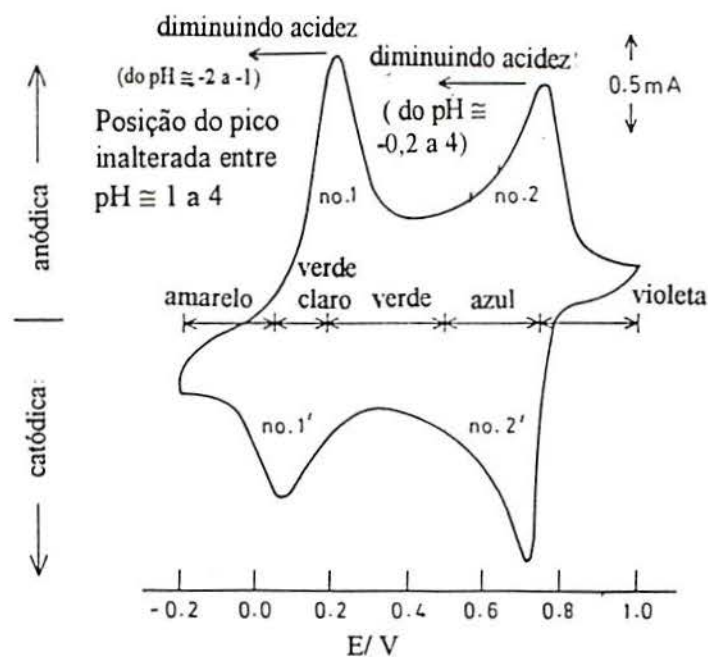


Figura 9 - Voltamograma cíclico (50 mV/s) do pó de hidrocloreto de esmeraldina sintetizado quimicamente em HCl 1,0 M (pH -0,2) com a representação esquemática das mudanças no pico de potencial em função do pH do eletrólito. Cores aproximadas da polianilina observadas nos diferentes estágios de oxidação também estão incluídos [27].

Na segunda metade do primeiro pico, segue-se uma oxidação e desprotonação, obtendo-se a forma protonada da esmeraldina. Os átomos de nitrogênio imina ($-N=$) podem ter somente um próton agregado e a desprotonação pode ocorrer quando o átomo de nitrogênio amina ($(-NH-)$ ou $(-NH_2)$) é oxidado a nitrogênio imina.

Já o segundo pico é fortemente influenciado pelo pH. Na faixa de pH de -0,2 a +4 a reação vinculada à primeira parte do segundo pico levaria à nigranilina parcialmente protonada. A reação associada com a segunda parte do segundo pico envolve a oxidação final e desprotonação do produto, levando à pernigranilina totalmente oxidada.

Para valores de pH menores que -0,2 obtém-se diretamente a pernigranilina.

2.2.3.1.2 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA

a) ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

As figuras 10 e 11 apresentam os espectros de infravermelho *ex situ* da PANi no estado reduzido (Fig. 10) e no estado oxidado (Fig. 11) [19].

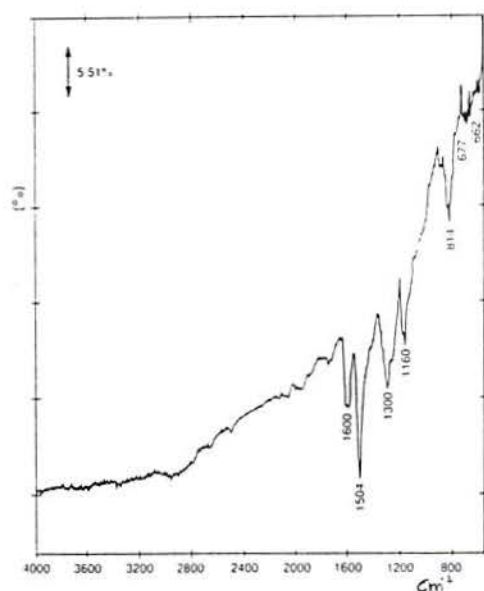


Figura 10 - Espectro de FTIR *ex situ* de um filme de PANi reduzida [19].

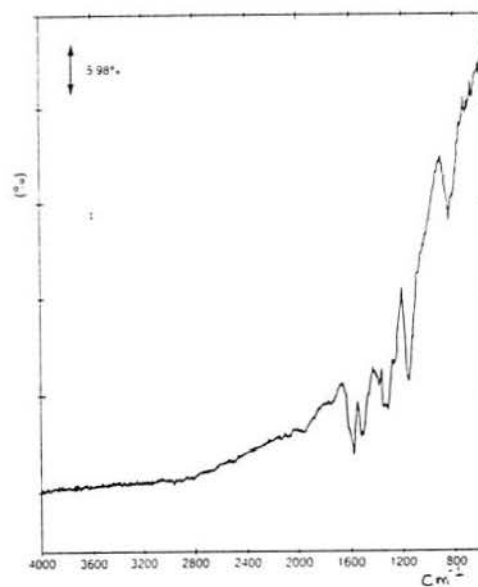


Figura 11 - Espectro de FTIR *ex situ* de um filme de PANi oxidada [19].

Nos dois estados de oxidação da PANi, na região que vai de 1600 a 700 cm^{-1} , os picos são os mesmos, mas os picos em 3000 cm^{-1} e 667 cm^{-1} desaparecem do espectro da PANi no estado oxidado. Estes picos correspondem ao estiramento e vibração planar da ligação N-H respectivamente. Este fato pode ser utilizado para determinar se a PANi está no estado reduzido (picos presentes) ou oxidado (picos ausentes).

Os picos a 1300 e 1160 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação C-N. O estiramento das ligações C=N aparecem em 1600 e 1504 cm^{-1} [28]. A deformação angular fora do plano da ligação C-H no anel 1,4 dissustituído, característica das cadeias p-dissustituídas aparece em 814 cm^{-1} [29].

b) ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS

No caso da PAni a espectroscopia UV-vis é utilizada para determinar o estado de oxidação do polímero e seu grau de protonação [11].

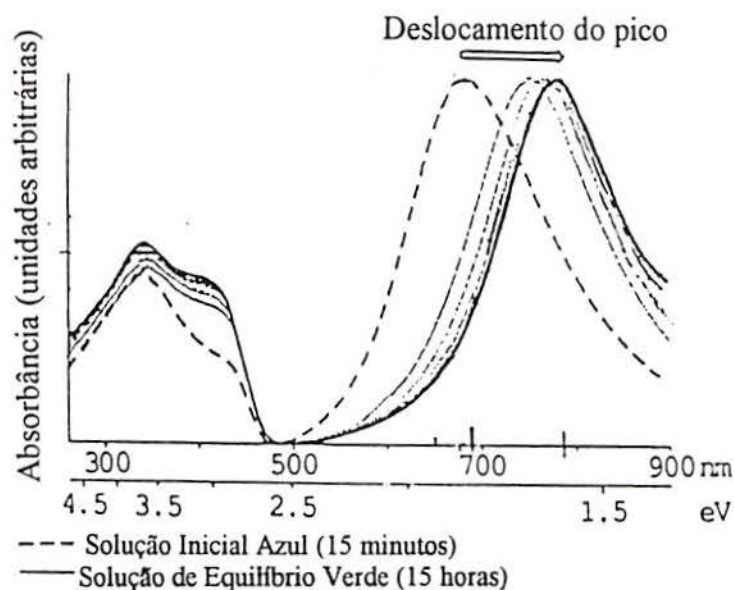


Figura 12 - Espectro eletrônico da solução aquosa de base esmeraldina em ácido acético 80% preparada em presença de ar; $(y-1) = 0,6$ [11].

A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução (transição $\pi - \pi^*$) resulta em uma banda de absorção na região 300 a 350 nm (Fig. 12). Já a intensa absorção na região de 650 a 850 nm (Fig. 12) é interpretada como sendo função da presença de bipolarons criados no *gap* pela oxidação do polímero durante o mecanismo de dopagem. A banda de absorção cresce e se desloca para menores comprimentos de onda quando a PAni é mais oxidada. Quanto menor a intensidade da banda nesta região, maior é a fração leucoesmeraldina (estado oxidado da PAni) [30].

2.2.3.1.3 MORFOLOGIA

MacDiarmid *et al* [27] obtém para os filmes de hidrofborato de esmeraldina produzido eletroquimicamente em ânodo de Pt a potencial constante em torno de 0,7 V por aproximadamente 16 horas o crescimento de um filme com morfologia de esferas compactas. Já o filme de hidrofborato de esmeraldina

produzido eletroquimicamente em ânodo de vidro com ITO à corrente constante de 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ por 90 minutos mostra um filme fibroso.



Figura 13 - Micrografia eletrônica de varredura de um filme de hidrofborato de esmeraldina que cresceu eletroquimicamente em ânodo de Pt pela aplicação de um potencial constante de 0,7V por 16 horas [27].

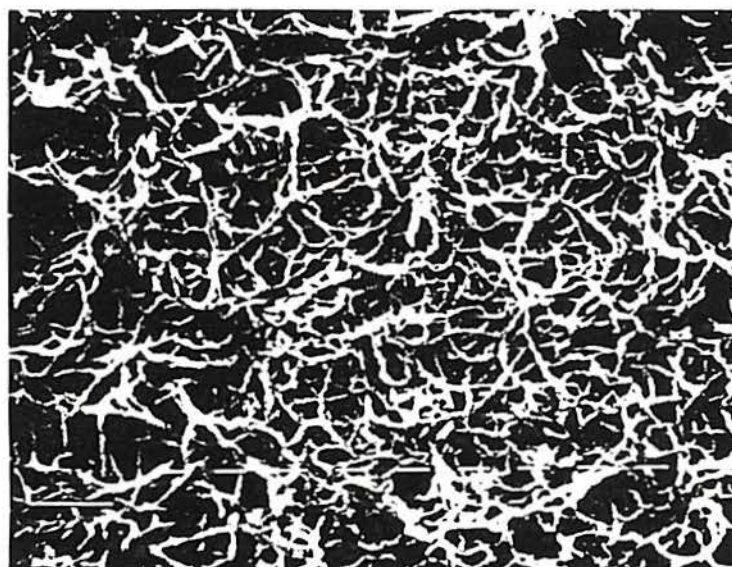


Figura 14 - Micrografia eletrônica de varredura de um filme de hidroperclorato de esmeraldina que cresceu eletroquimicamente sobre eletrodo condutor vítreo de óxido de índio a corrente constante de 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ por 90 min [27].

A diferença de morfologia destas duas amostras de sal de esmeraldina pode ser devida aos diferentes ânions empregados, à natureza dos eletrodos ou ao procedimento eletroquímico usado [27].

2.2.3.2 CARACTERIZAÇÃO DO POLIPIRROL

2.2.3.2.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Para se ter uma melhor compreensão das reações de redução/oxidação e para a identificação de reações intermediárias, uma ferramenta importante é a técnica da voltametria cíclica.

Vários autores utilizaram a técnica da voltametria cíclica no estudo do PPy [3,4,5,22,25,26,31,32,33], seja puro ou em materiais compósitos, bem como em diversos meios eletrolíticos e diferentes eletrodos.

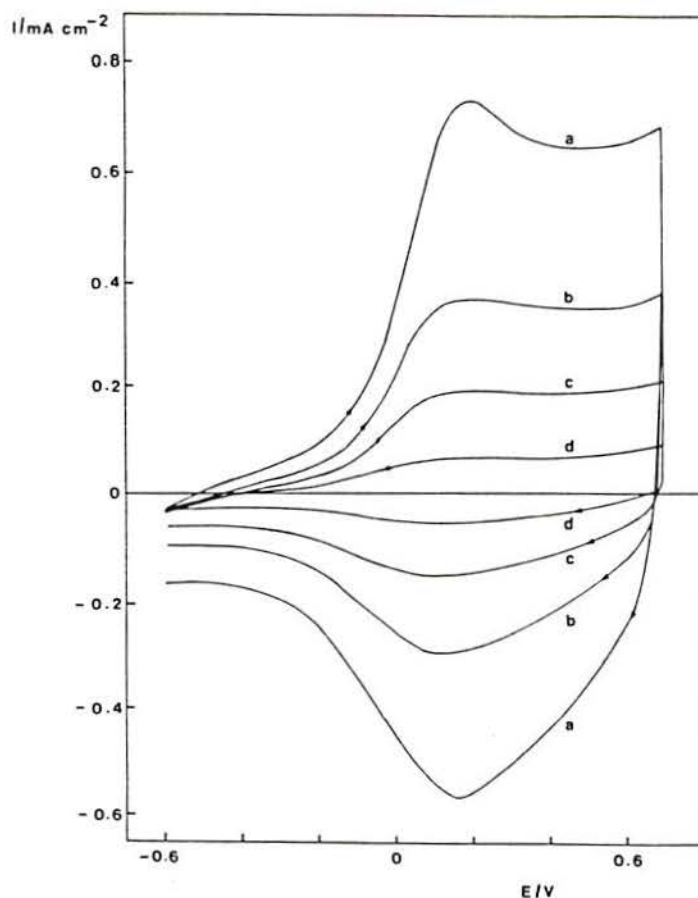


Figura 15 - Voltamograma cíclico de um eletrodo de Pt coberto com um filme de PPy em $\text{CH}_3\text{CN}/(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ (0,1 M). O filme foi preparado em solução aquosa de pirrol 6×10^{-3} M + KNO_3 1 M, utilizando carga de 23 mC/cm^2 . Taxa de varredura de potencial de; a) 200, b) 100, c) 50, d) 20 mV/s [31].

A figura 15 mostra um típico voltamograma cíclico do PPy produzido eletroquimicamente sobre Pt. Observa-se nitidamente que o filme formado na superfície do eletrodo é eletroquimicamente reversível [31,32], com os picos de oxidação e redução bem definidos e com os valores dos picos de potencial muito próximos.

2.2.3.2.2 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Vários autores registraram o espectro de absorção de IV do PPy [4,13,32]. As bandas características do PPy surgem em torno de 780, 920, 960, 1040, 1180, 1300, 1360, 1480, 1540 cm^{-1} . A análise por espectroscopia de IV do PPy produzido em AN sobre eletrodo de Pt, visto na figura 16 mostra uma banda a 1557 cm^{-1} que corresponde ao estiramento C=C do ciclo pirrol. As bandas 1483, 1360 e 1302 cm^{-1} são devidas à vibração de estiramento do anel.

A grande banda em 1191 cm^{-1} corresponde à vibração angular C-H e a banda intensa em 1040 cm^{-1} é atribuída à deformação angular N-H. As bandas a 965, 910 e 781 cm^{-1} são atribuídas às vibrações fora do plano da ligação C-H [4].

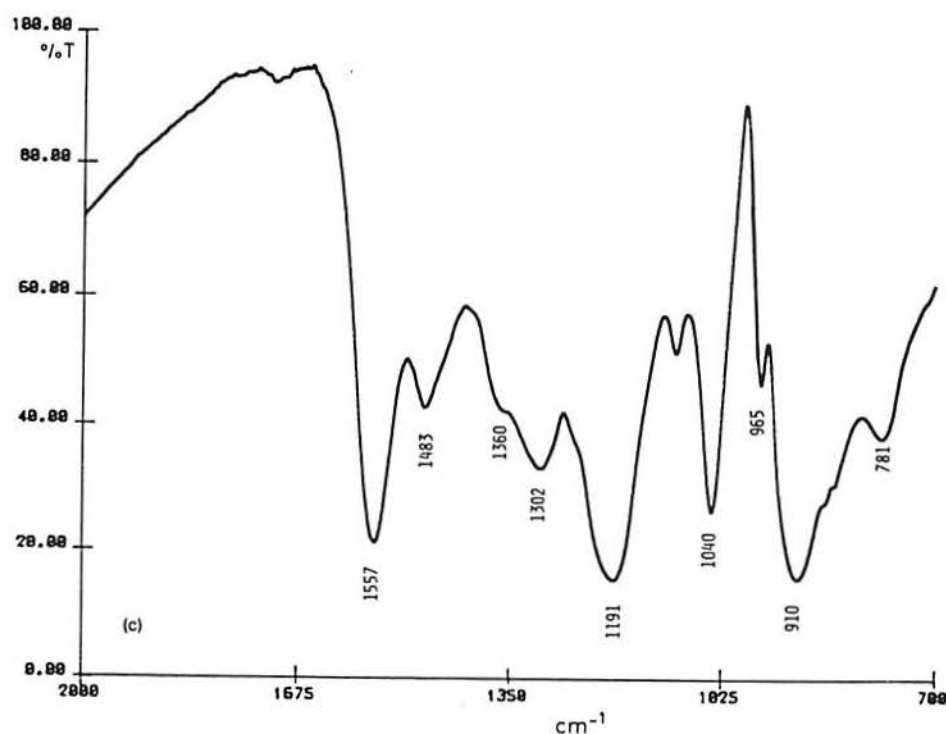


Figura 16 - Espectro de transmissão de IV de um filme de PPy obtido por eletrooxidação de 0,3 M de pirrol a 1,2 V em acetonitrila + 0,1 M NBu_4PF_6 sobre eletrodo de platina, no seu estado não dopado [4].

2.2.3.2.3 ESPECTROSCOPIA XPS

Quando o PPy é sintetizado eletroquimicamente sobre eletrodos de metais oxidáveis, a análise por espectroscopia XPS se torna uma técnica muito útil, pois poderá detectar a eventual presença de átomos do eletrodo na superfície do polímero resultante de um processo de dissolução anódica parcial durante o processo de polimerização [34]

Para o filme de PPy produzido em meio aquoso, a análise XPS (Fig. 17a) mostra o sinal do N_{1s} em 398,9; 400,0; 402,0 e 406,7 eV, com o pico principal a 400,0 eV, atribuído a um nitrogênio pirrólico neutro [4,9,34,35].

O sinal do carbono C_{1s} (Fig. 17b) comporta 3 picos, a 285,0; 287,3 e 289,1 eV. O primeiro bastante intenso, corresponde ao carbono da cadeia polimérica C-C, a 287,3 eV aparece a ligação C-N do núcleo pirrólico e a 289,1 eV aparece o pico atribuído a compostos de contaminação (C-O ou C=O) [4,34,35,36,37].

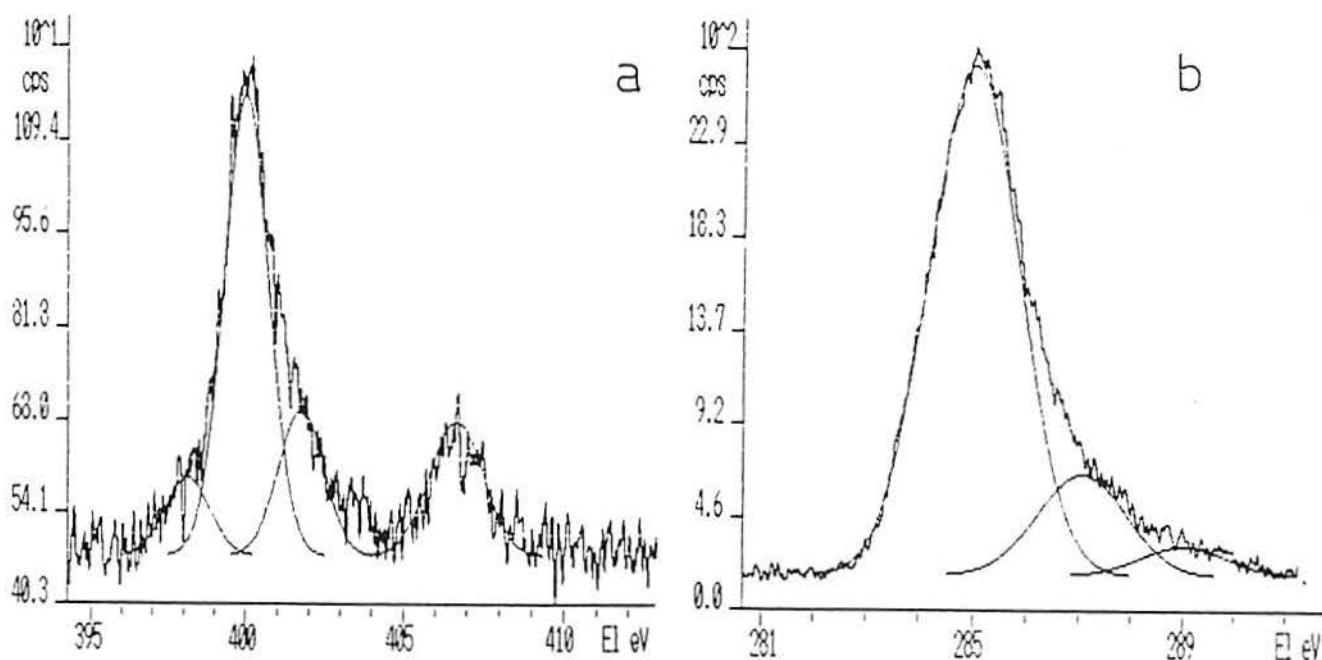


Figura 17 - a: Espectro XPS do Nitrogênio N_{1s} de um filme de PPy.

-b: Espectro XPS do Carbono C_{1s} de um filme de PPy.

2.2.3.2.4 MORFOLOGIA

Os estudos morfológicos do PPy utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostram que os filmes apresentam diferentes estruturas superficiais, muito dependentes do método e condições de síntese [24,32,34,38,39]. A estrutura mais comumente observada é a do tipo globular (couve-flor) (Fig. 18).



Figura 18 - Micrografia eletrônica de varredura de um filme de PPy p-tolueno sulfonato eletrosintetizado sobre eletrodo ITO pela aplicação de um potencial fixo de 1,2 V em meio aquoso [38].

Para o PPy produzido eletroquimicamente em meio aquoso sobre eletrodo de Fe pré tratado com HNO₃ 10%, observa-se a produção de um filme extremamente aderente e homogêneo, até que se atinja a espessura em torno de 10 μm. Após esta espessura, o filme toma um aspecto dendrítico e se torna não homogêneo. Este problema é solucionado com a adição de um tensoativo apropriado ao meio. O crescimento e aspecto do filme de PPy sobre eletrodo de Fe é muito influenciado pelo tratamento de superfície executado no eletrodo [34].

2.3 OS POLÍMEROS BI-FUNCIONAIS

Recentemente uma nova família de polímeros condutores foi colocada em evidência, com a eletropolimerização do poli(1-naftol) [37] e do poli(2-naftol) [40]. O estudo espectroeletróquímico infravermelho *in situ* permitiu determinar os mecanismos de eletropolimerização e as estruturas dos dois polímeros.

O poli(1-naftol) é constituído de uma alternância de motivos naftaleno e furanos (Fig. 19), de massa molar homogênea e elevada [37,41,42]. A estrutura do poli(2-naftol) é preponderante em tetrâmeros contendo a forma quinônica [40,44] (Fig 20).

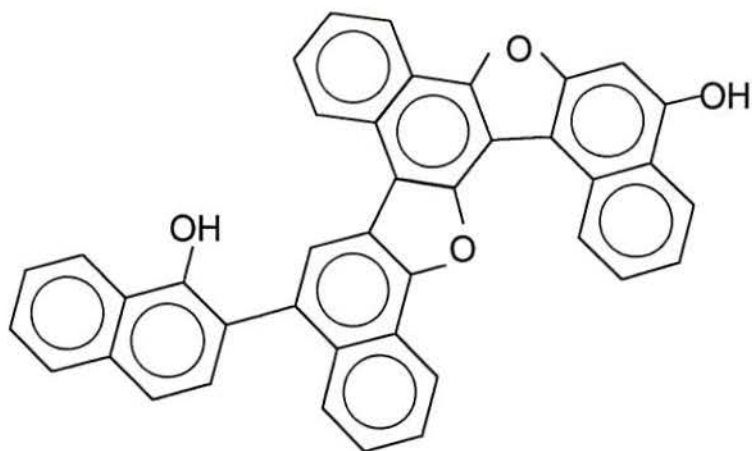


Figura 19 - Fórmula estrutural do poli (1-Naftol) [40].

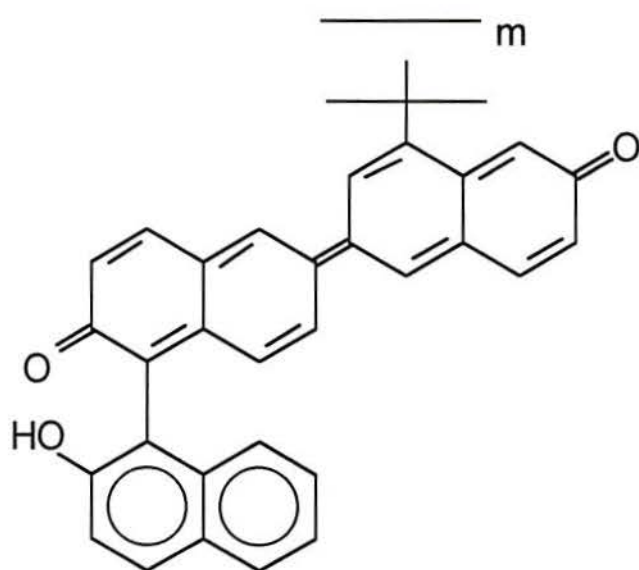


Figura 20 - Fórmula estrutural do Poli(2-Naftol) [44].

Mais recentemente ainda, iniciou-se o estudo dos polímeros bi-funcionais usando monômeros derivados do naftaleno, com um grupo funcional por anel, os

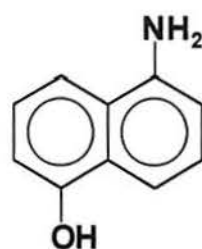
amino naftois (5-amino 1-naftol, 5-amino 2-naftol, 8-amino 2-naftol) [36,43]. Estes monômeros possuem dois grupos funcionais $-NH_2$ e $-OH$, ambos eletrooxidáveis.

Uma particularidade destes monômeros é que se pudermos realizar uma reação seletiva sobre apenas uma das duas funções ($-NH_2$ ou $-OH$), restará preservada a outra, podendo-se obter assim polímeros funcionalizados, que podem sofrer futuras reações onde tome parte a função preservada na eletropolimerização.

Filmes de poli(amino naftois) foram preparados recentemente por polimerização eletroquímica [35,36,45] e se mostraram condutores. Os filmes apresentam um único e bem definido sistema redox, ao contrário da PANi [14,27].

2.3.1 O 5-AMINO 1-NAFTOL

O monômero 5-amino 1-naftol possui a seguinte estrutura:



5-amino 1-naftol

O poli (5-amino 1-naftol) (PAN) foi obtido por síntese eletroquímica sobre eletrodos inertes tanto em meio orgânico neutro [45] como em meio orgânico e aquoso ácido [36].

O polímero obtido por estes procedimentos apresenta-se na forma de um filme aderido sobre o eletrodo de trabalho e é condutor eletrônico quando a síntese é conduzida em meio aquoso ácido e semicondutor quando o meio é um solvente orgânico.

2.3.1.1 MECANISMOS DE FORMAÇÃO E ESTRUTURA

A eletropolimerização do PAN em meio orgânico neutro foi realizada por Oyama *et al* [45] que afirmou que a reação ocorre tanto via o grupo -NH₂ como o grupo OH, resultando nas seguintes formas estruturais possíveis (Fig. 21);

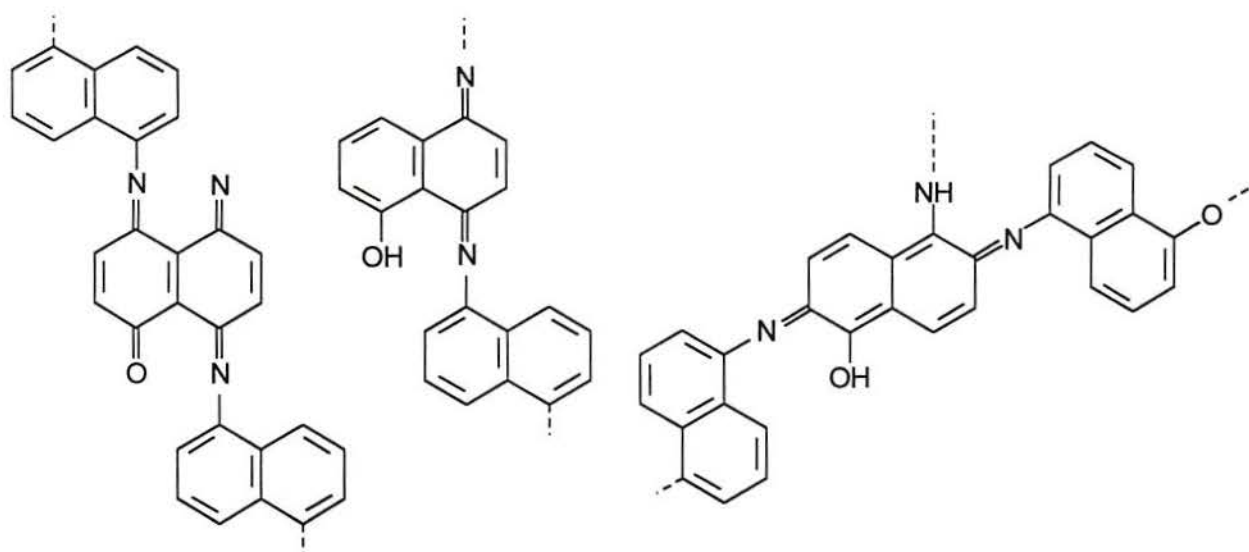
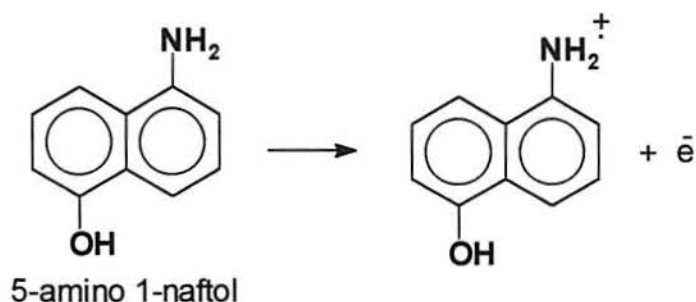
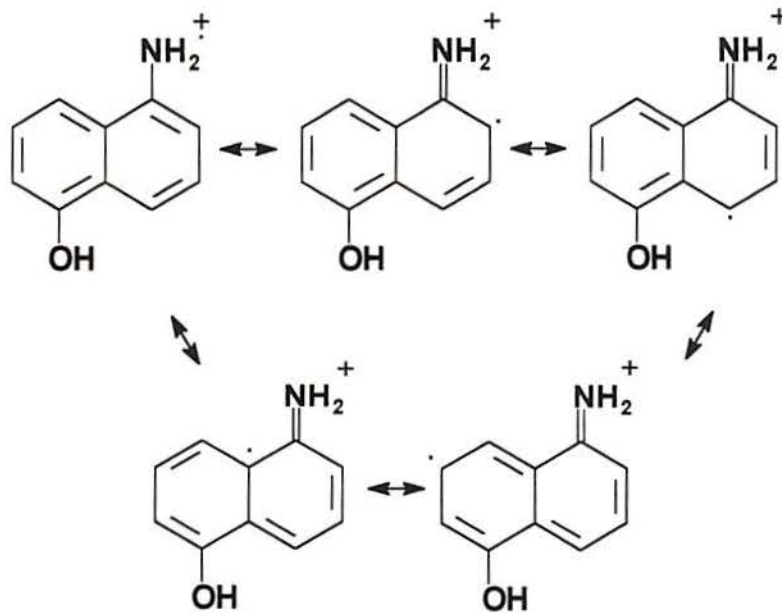


Figura 21 - Fórmulas estruturais gerais do PAN sugeridas por Oyama *et al* [45] para o PAN obtido por eletrossíntese em meio orgânico neutro.

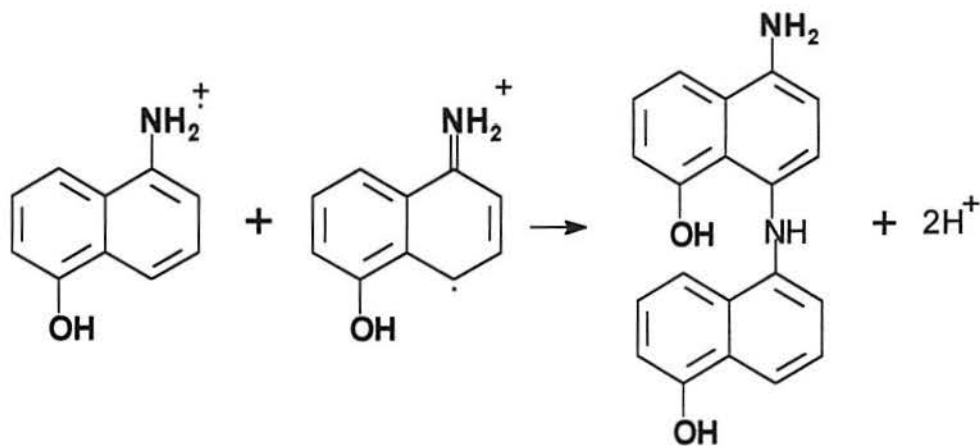
Já para Pham *et al* [36,46,47], o PAN possui uma estrutura do tipo PANi, onde o grupo -OH não intervém na polimerização. O mecanismo proposto é uma ligação de dois radicais cátions provenientes da oxidação anódica do monômero.



Por analogia com o 5-amino 2-naftol [48], podemos deduzir que o radical cátion obtido para o 5-amino 1-naftol pode apresentar várias formas mesoméricas:



A ligação entre duas formas mesoméricas do radical cátion permite obter a seguinte estrutura:



Segundo Pham *et al* [36], o PAN possui a seguinte fórmula estrutural geral (Fig. 22), que consiste em uma alternância de motivos amina (-N-H-C) e imina (-N=C) ligadas entre anéis naftalênicos;

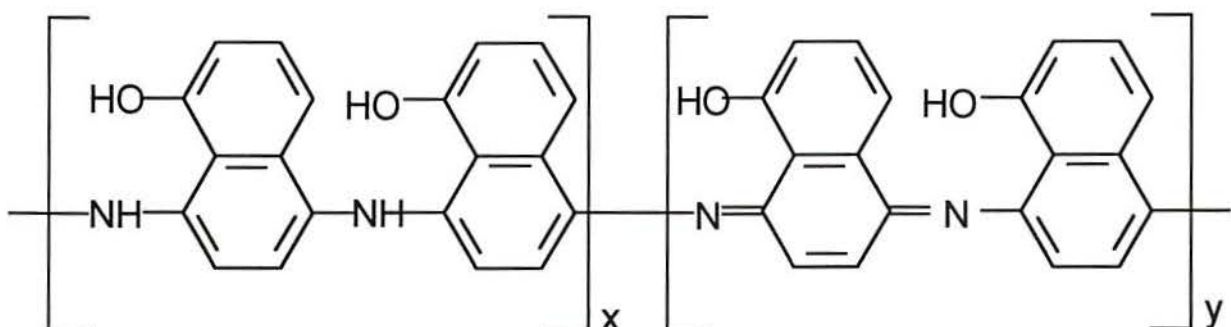


Figura 22 - Fórmula estrutural geral do PAN [36].

O polímero pode apresentar-se tanto na forma totalmente reduzida ($x=1$ e $y=0$) ou na forma totalmente oxidada ($x=0$ e $y=1$) (Fig.. 23).

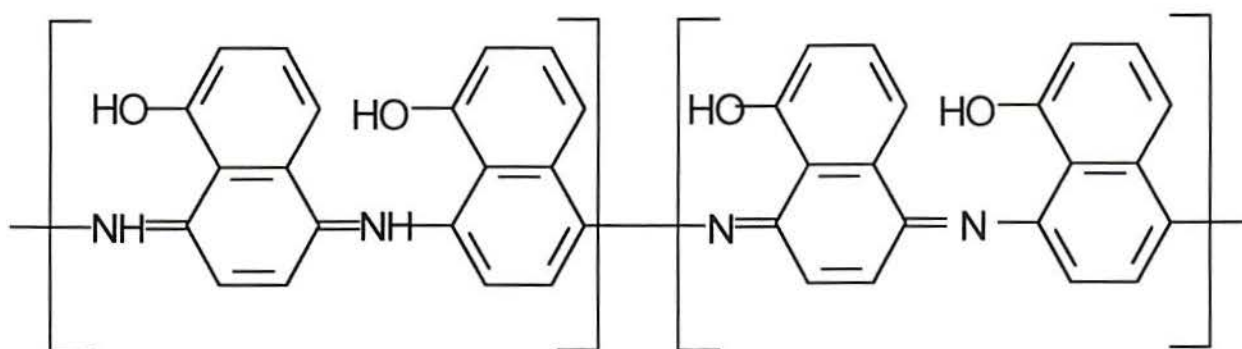
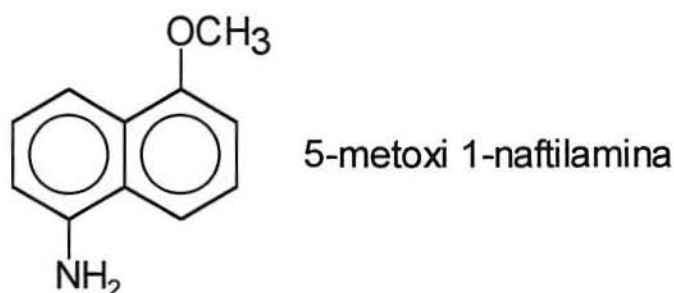


Figura 23 - Fórmula estrutural geral do PAN 100% oxidado [43].

Estes autores afirmam que a ligação para formação do PAN não envolve o grupo -OH, a partir das análises IV que mostra o aparecimento do grupamento OH no polímero e a preservação de três hidrogênios adjacentes em um dos anéis do monômero, ao mesmo tempo que surge o grupamento imina. A análise XPS confirma estas informações, reforçadas pela eletropolimerização do 5-metoxi 1-naftilamina, onde o grupo -OH do 5-amino 1-naftol é substituído pelo grupo -OCH₃, resultando na fórmula estrutural apresentada abaixo, onde sem a presença do grupamento -OH no monômero um polímero com propriedades praticamente idênticas ao PAN é obtido.



O voltamograma cíclico obtido durante o crescimento do filme do poli(5-metóxi 1-naftilamina) é similar ao do PAN e o sistema redox é praticamente o mesmo [36]. Outra confirmação é feita pela técnica do cálculo dos orbitais fronteiros [48].

Resultados semelhantes ao do 5-amino 1-naftol são obtidos quando se estuda o 5-amino 2-naftol [35,43,48] e o 8-amino 2-naftol [43]. Nos dois casos foram obtidos filmes poliméricos semi condutores em meio orgânico e condutores em meio aquoso ácido e a eletroxidação é seletiva, sendo apenas o grupo $-NH_2$ oxidado, conduzindo a um material que apresenta uma estrutura primária do tipo PANi.

Pham *et al* sugerem que a estrutura primária geral para os poli(amino-naftóis) pode ser representada pela fórmula abaixo [43] (Fig. 24);

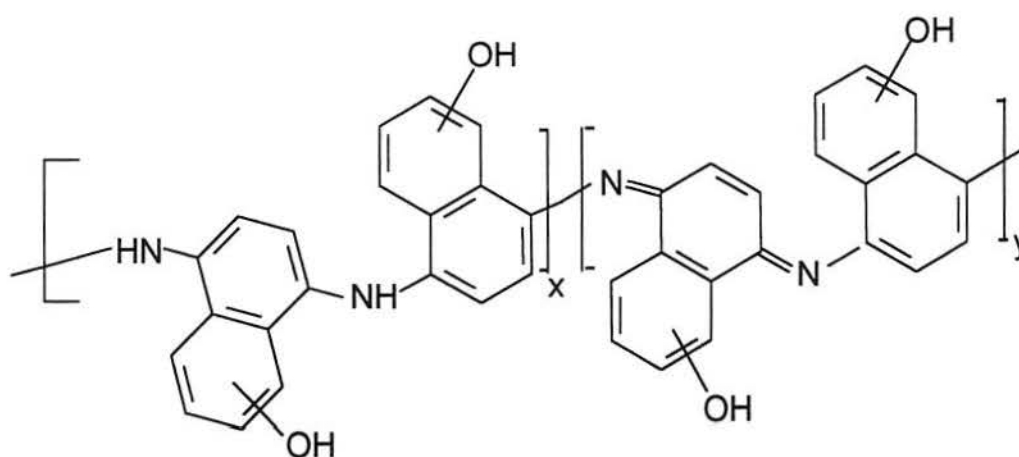


Figura 24 - Fórmula estrutural geral para os poli(amino naftóis) [43].

2.3.1.2 MÉTODOS DE SÍNTESE

A polimerização por oxidação eletroquímica do 5-amino 1-naftol foi realizada em meio orgânico neutro [45], orgânico ácido e aquoso ácido [36,43,46] sobre eletrodos inertes em um sistema eletrolítico de três eletrodos, tanto por voltametria cíclica, como por aplicação de um potencial constante ou corrente constante.

2.3.1.2.1 MEIO ORGÂNICO NEUTRO

A síntese eletroquímica do PAN em meio acetonitrila + $20 \cdot 10^{-9}$ M de 5-amino 1-naftol + $NaClO_4$ 0,2M foi obtida por Oyama *et al* [45] sobre eletrodo de grafite e eletrodo de vidro recoberto com ITO em uma célula de três eletrodos e dois

compartimentos, por voltametria cíclica entre -0,8 e 1,0V a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Nestas condições foi obtido um filme cinza, estável ao ar, de morfologia não fibrilar, semicondutor e apresentando um bem definido sistema redox.

2.3.1.2.2 EM MEIO ORGÂNICO ÁCIDO

Pham *et al* [36,43] obtiveram o PAN por eletropolimerização sobre eletrodos inertes em meio acetonitrila + $5\cdot 10^{-2} \text{ M}$ do monômero + NBu_4ClO_4 0,1M + HClO_4 0,2M, por voltametria cíclica entre 0,1 e 1,0V (Fig 25), por aplicação de potencial constante de 0,9V por 15 minutos e por aplicação de corrente constante entre 1,0 e 1,5 mA/cm^2 .

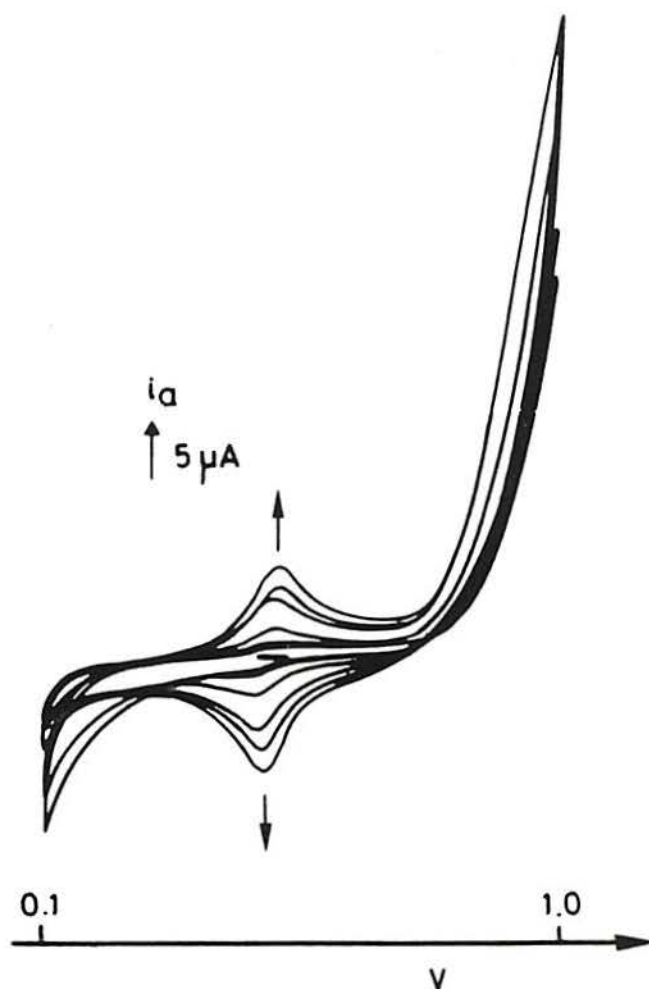


Figura 25 Voltamograma de formação de um filme de PAN uma velocidade de varredura de $50 \text{ mV}/\text{s}$ sobre eletrodo de Pt. Meio: 5-amino 1-naftol $5\cdot 10^{-2} \text{ M}$ + NBu_4ClO_4 10^{-1} M + HClO_4 0,2 M + acetonitrila. Superfície de $0,03 \text{ cm}^2$ [36].

Quando a síntese é conduzida por voltametria cíclica neste meio, observa-se a formação de produtos solúveis no eletrodo, certamente oligômeros de baixa massa molecular. Diminuindo o limite superior de potencial durante as varreduras, o crescimento do filme é interrompido e pára totalmente quando o potencial é levado a potenciais abaixo do potencial de oxidação do monômero (0,75 V). Isto indica que não está presente um efeito auto catalítico do filme neste meio [43].

No modo potencioestático, a aplicação de potencial de 0,9 V permite a oxidação do monômero, sem causar uma degradação significativa do polímero [43].

2.3.1.2.3 EM MEIO AQUOSO ÁCIDO

A maior parte das aminas aromáticas e em especial a anilina são eletropolimerizadas em meio ácido. Em meio neutro são obtidos filmes isolantes [27]. Estudos com diferentes ácidos (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄) em eletropolimerizações sobre eletrodos de Pt e carbono vítreo mostraram que o HClO₄ permite obter o crescimento mais rápido do PAN [43].

A eletropolimerização conduzida em HClO₄ 2M + 10⁻³M de monômero sobre eletrodo de carbono vítreo por voltametria cíclica entre 0 e 0,9V, conduz à produção de um filme de PAN delgado e condutor.

Neste meio observa-se um pico a +0,64V, devido à oxidação do monômero, conforme pode-se ver na figura 26. Após algumas varreduras, observa-se o surgimento de um sistema redox, muito reversível, situado a +0,23V. Observa-se um aumento da corrente a cada varredura, o que indica o crescimento do filme [43].

Para evitar um processo de degradação como o relatado para a PAni [17], que se constata pelo alargamento dos picos no voltamograma, faz-se a redução gradual do pico de potencial. Neste meio, o crescimento do filme de PAN se dá por um processo auto-catalítico, como já relatado para a PAni [17] e para o poli(2,5-dimetoxianilina) [49].

É também possível sintetizar o polímero por modo potencioestático [36,43,46], podendo-se usar um potencial entre 0,65 e 1,1V .

Pelo modo intenciosstático, com o monômero em concentração de 10^{-3}M , em meio HClO_4 2 M aplica-se uma corrente bem baixa ($10\mu\text{A}/\text{cm}^2$), que conduz à obtenção de um potencial da ordem de 0,65V, correspondente ao potencial de oxidação do monômero [43].

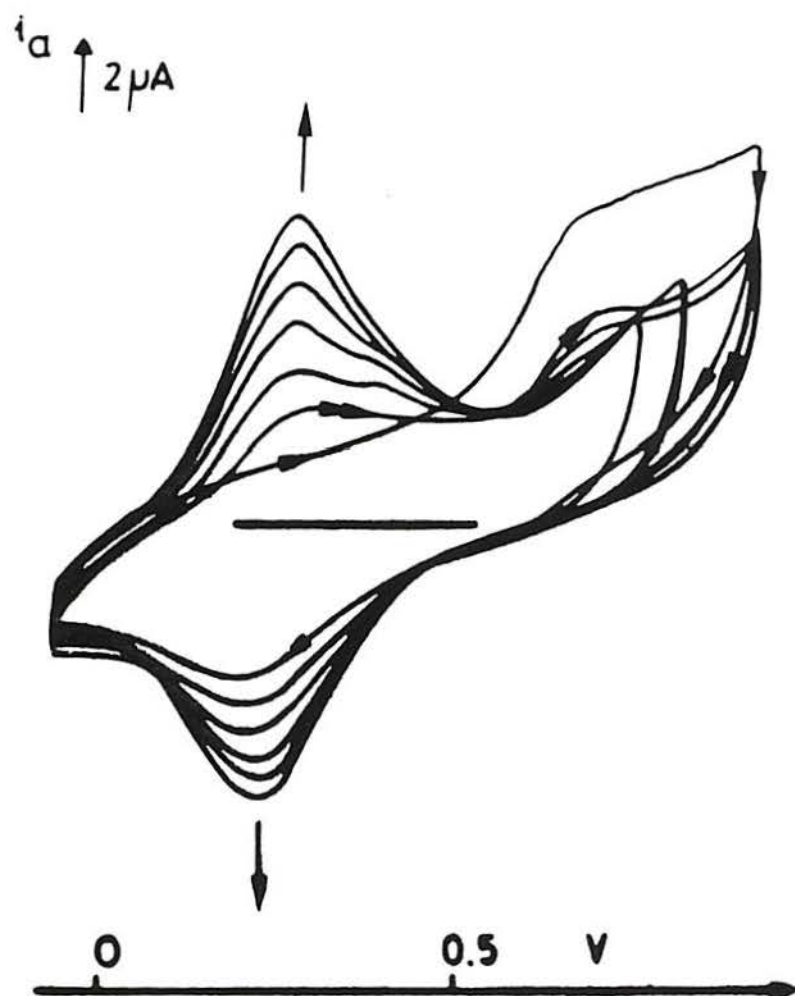


Figura 26 - Voltamograma de formação de um filme de PAN a uma velocidade de varredura de potencial de 50 mV/s sobre eletrodo de carbono vítreo. Meio: 5-amino 1-naftol 10^{-3}M + HClO_4 2M. Superfície de $0,07\text{ cm}^2$ [43].

2.3.1.3 CARACTERIZAÇÃO DO POLI(5-AMINO 1-NAFTOL)

2.3.1.3.1 UV-VISÍVEL

A figura 27 mostra o espectro UV-vis do PAN sintetizado por voltametria cíclica em meio HClO_4 2M, sobre eletrodo de vidro recoberto de ITO [46].

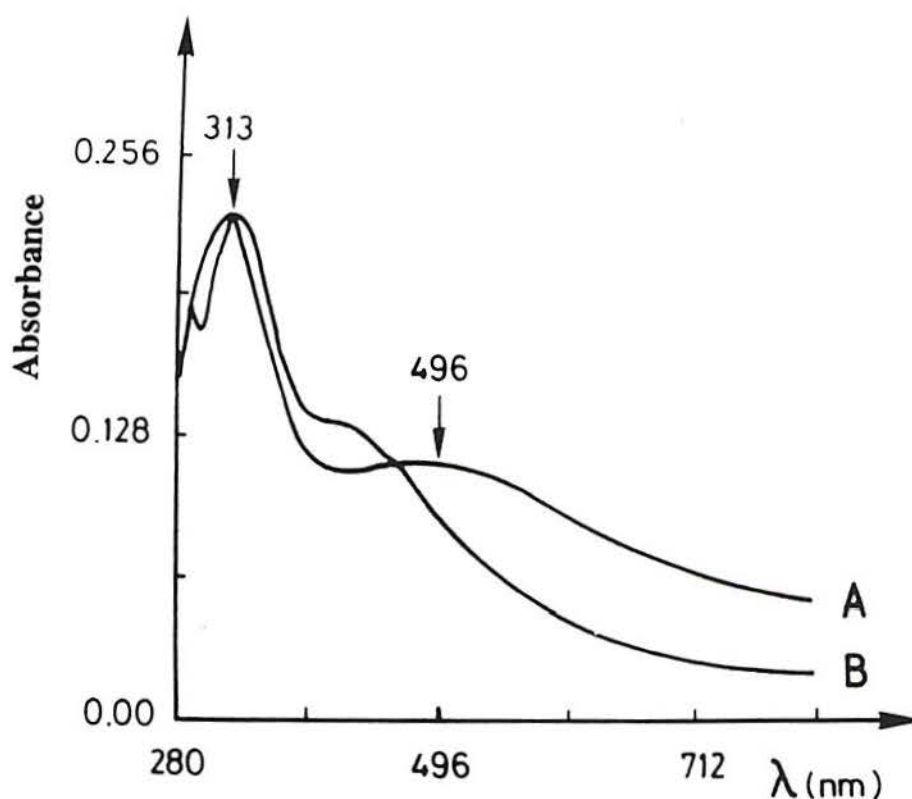


Figura 27 - Espectro de UV-Vis do PAN sintetizado por voltametria cíclica em meio HClO_4 2M sobre eletrodo de ITO. A) + 0,5V B) -0,5V [46].

A -0,5V o filme polimérico em seu estado reduzido é amarelo claro, e mostra uma banda de absorção ao redor de 313 nm. O ombro a 442 nm provavelmente é devido aos anéis benzenóides.

A +0,5V, o filme em seu estado oxidado é verde escuro e nota-se o surgimento de uma larga banda de absorção, com um pico em 496 nm relacionado com a formação de polarons ou com a transição quinona-imina, como já proposto para a PANi [17,50]. A banda a 313 nm está presente em ambas as formas do filme [46].

A análise por UV a reflexão difusa *in situ*, de um filme em produção por voltametria cíclica entre 0 e 0,9V e retorno a 0V a uma velocidade de 5 mV/s em meio

HClO₄ 2M + 10⁻³ M do monômero (Fig. 28 a e b), mostra para a primeira varredura, que até o potencial 0,62V, correspondente ao potencial de oxidação do monômero, nenhuma banda significativa aparece.

A partir deste potencial verifica-se o surgimento de uma banda a 270 nm e um patamar muito largo desde 300 até 560 nm. A intensidade da banda a 270 nm cresce durante a oxidação e se desloca até assumir um valor de 250 nm, ao potencial de 0,9V.

Ainda na primeira varredura até o potencial de oxidação máximo, identificam-se três picos situados a 250, 360 e 483 nm. Na varredura de retorno, a banda de 250 nm não muda e as bandas a 360 e 483 nm se fundem em uma banda a 430 nm.

Nas varreduras seguintes (Fig. 28 c e d), a banda a 430 nm se move até 483 nm e surge uma nova banda, bastante larga, a 700 nm.

Ao curso de várias varreduras (Fig. 28 e e f), se observa que a banda a 700 nm se mantém e a banda a 250 nm não é afetada pelo crescimento do polímero e pelo seu estado de oxidação [43].

Estes resultados mostram que como para o caso da poli(orto-toluidina) [51] descrito por J. M. Léger *et al*, ocorre a formação de espécies intermediárias diferentes daquelas do polímero. Após algumas varreduras, espectros só do polímero são obtidos [43].

No caso do PAN a espécie intermediária é caracterizada pelas bandas a 270, 340, 380 e 500 nm e o filme polimérico pelas bandas a 250, 483 e 700 nm (Fig 28) [43].

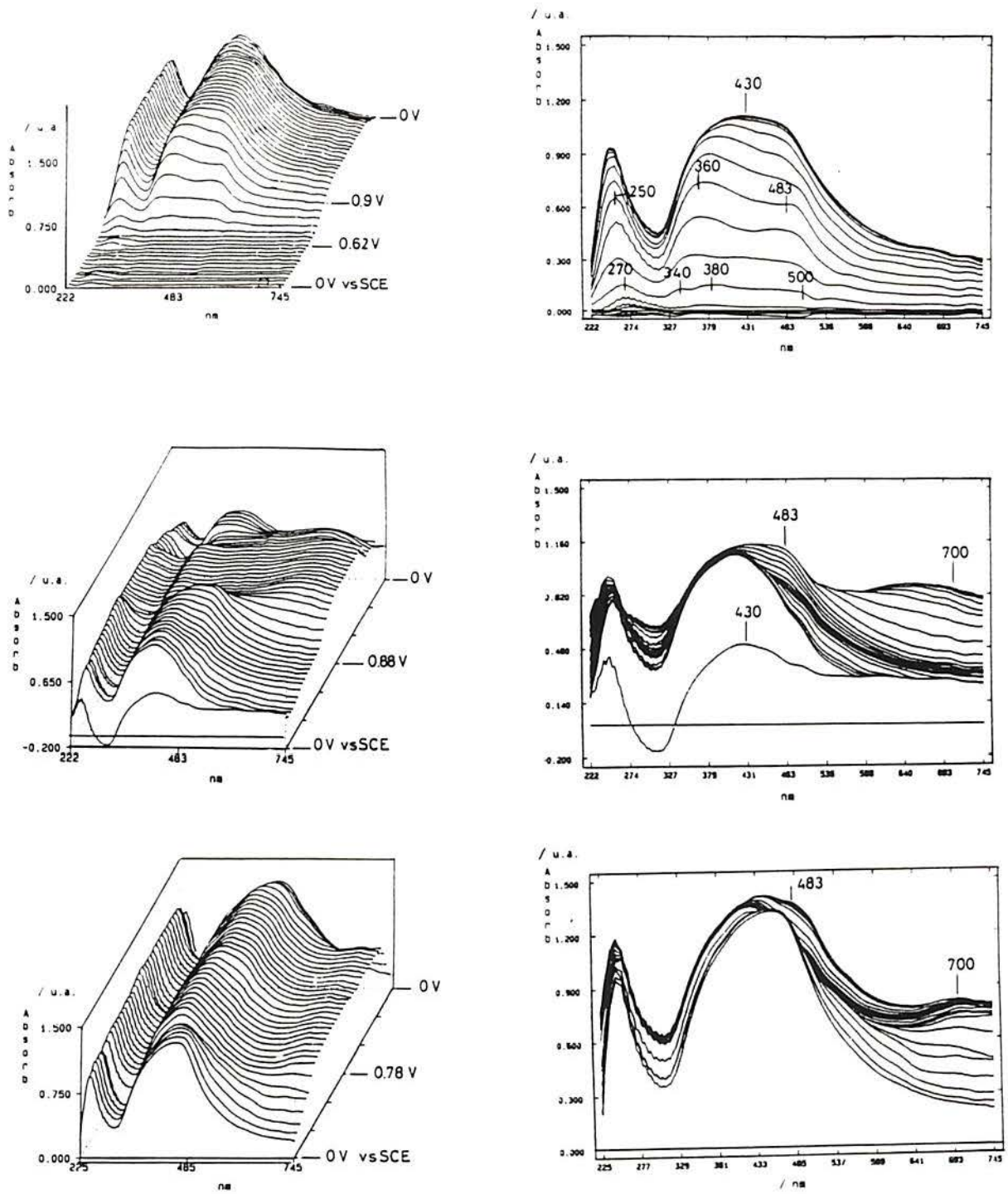


Figura 28 - a) Espectros em 3D b) Espectro em 2D registrados durante a primeira varredura de potencial. c) Espectros em 3D d) Espectro em 2D registrados durante a segunda varredura de potencial. e) Espectros em 3D f) Espectro em 2D registrados após a sétima varredura de potencial [43].

2.3.1.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A análise de espectroscopia IV *ex situ* [36,45] (Fig. 29) e *in situ* pelo método de múltipla reflexão interna (MIRFTIRS) [51] do PAN (Fig. 30 a), b) e c))

realizados por Pham *et al* [43] é usada para determinar a presença dos grupamentos químicos característicos do polímero e propor uma estrutura para o mesmo.

A análise pelo método MIRFTIRS *in situ* se reveste de grande importância, pois permite registrar o espectro do filme polimérico em cada etapa do seu crescimento sobre o eletrodo, o que permite acompanhar modificações estruturais originadas na formação de ligações químicas durante a eletropolimerização.

No espectro de IV *ex situ* (Fig. 29) do PAN sintetizado em HClO₄ 1M + 10⁻³ M do monômero por aplicação de um potencial constante de 0,9 V por 10 minutos, o grupo imina é detectado pelo pico em 1658 cm⁻¹, correspondente ao estiramento da ligação C=N. O grupo amina secundária, observado pela vibração de deformação da ligação N-H, em 1563 e 1256 cm⁻¹ [53], onde aparece o estiramento da ligação C-N. Este fato sugere que o grupo NH₂ toma parte da eletropolimerização [45].

O grupo OH é detectado pelo pico a 1036 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação C-O e pela vibração de deformação da ligação O-H, que aparece a 1182 cm⁻¹. Este fato confirma que o grupo -OH não toma parte da reação de polimerização [36].

A presença de três átomos de hidrogênio adjacentes é indicada pelas bandas a 803 e 755 cm⁻¹ e os dois átomos de hidrogênio adjacentes pela banda a 824 cm⁻¹. Como pode ser observado, a fórmula estrutural proposta por Pham *et al* (Fig 22) prevê esta situação.

A banda a 1102 cm⁻¹ é referente aos íons ClO₄⁻, indicando um PAN dopado.

Comparando com o espectro IV do monômero 5-amino 1-naftol, figura 31, o estiramento da ligação C-N (amina primária), aparece em 1374 e 1297 cm⁻¹, o estiramento N-H de amina primária aromática aparece em 3374 e 3302 cm⁻¹ e o estiramento da ligação O-H em 3030 cm⁻¹. O estiramento da ligação C-O aparece em 1046 - 1074 cm⁻¹. Uma grande banda é detectada em 768 cm⁻¹, com um ombro em 796 cm⁻¹, indicando a presença de três hidrogênios adjacentes. Não é detectado neste espectro a banda característica dos dois hidrogênios adjacentes, situada em 824 cm⁻¹, que é observada no caso do polímero [36].

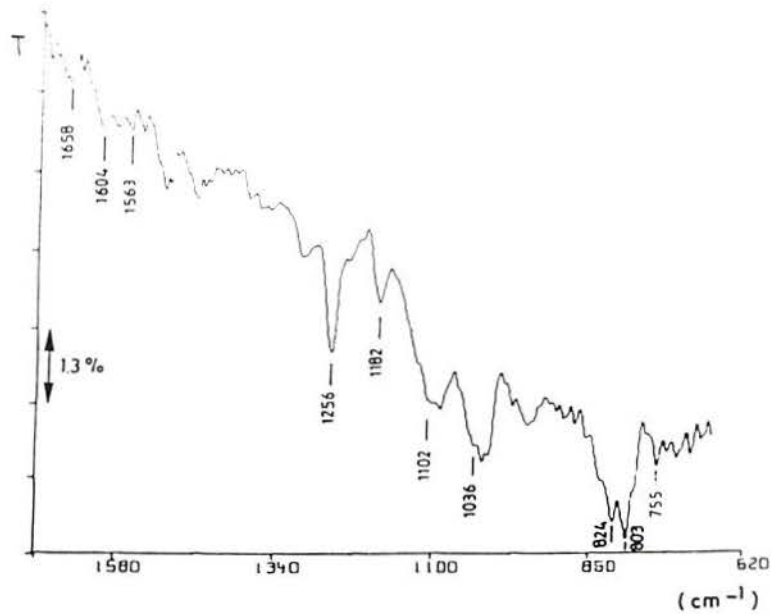


Figura 29 - Espectro IV *ex situ* por reflexão externa de um filme de PAN formado por potencial controlado (0,9 V) durante 10 minutos. Meio 5-amino 1-naftol + HClO₄ 2M em meio aquoso [36].

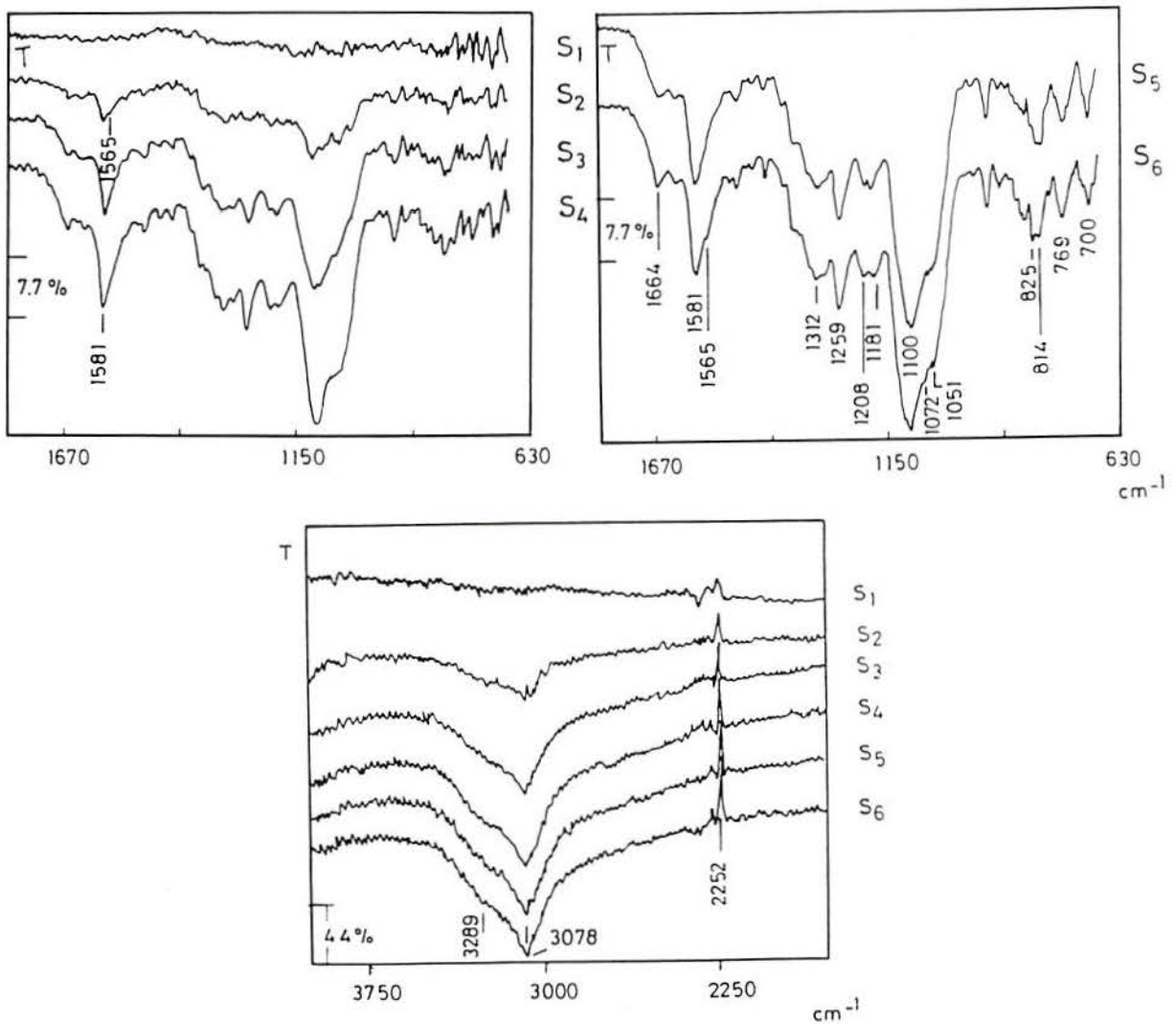


Figura 30 - a) e b) Espectro MIRFTIRS registrado durante a formação a potencial constante (0,9V) do filme de PAN em HClO₄ 0,2M + LiAsF₆ 0,1M + CH₃CN + 5.10⁻³ de monômero. (cada espectro é obtido a cada 130 segundos aproximadamente) [36].

Como pode ser visto na figura 30, a análise pelo método MIRFTIRS, que acompanha o aparecimento das bandas desde a situação S_1 no tempo zero até S_6 com intervalos de aproximadamente 130 segundos entre cada espectro, mostra o crescimento das bandas características do PAN e confirma estes resultados [36,47].

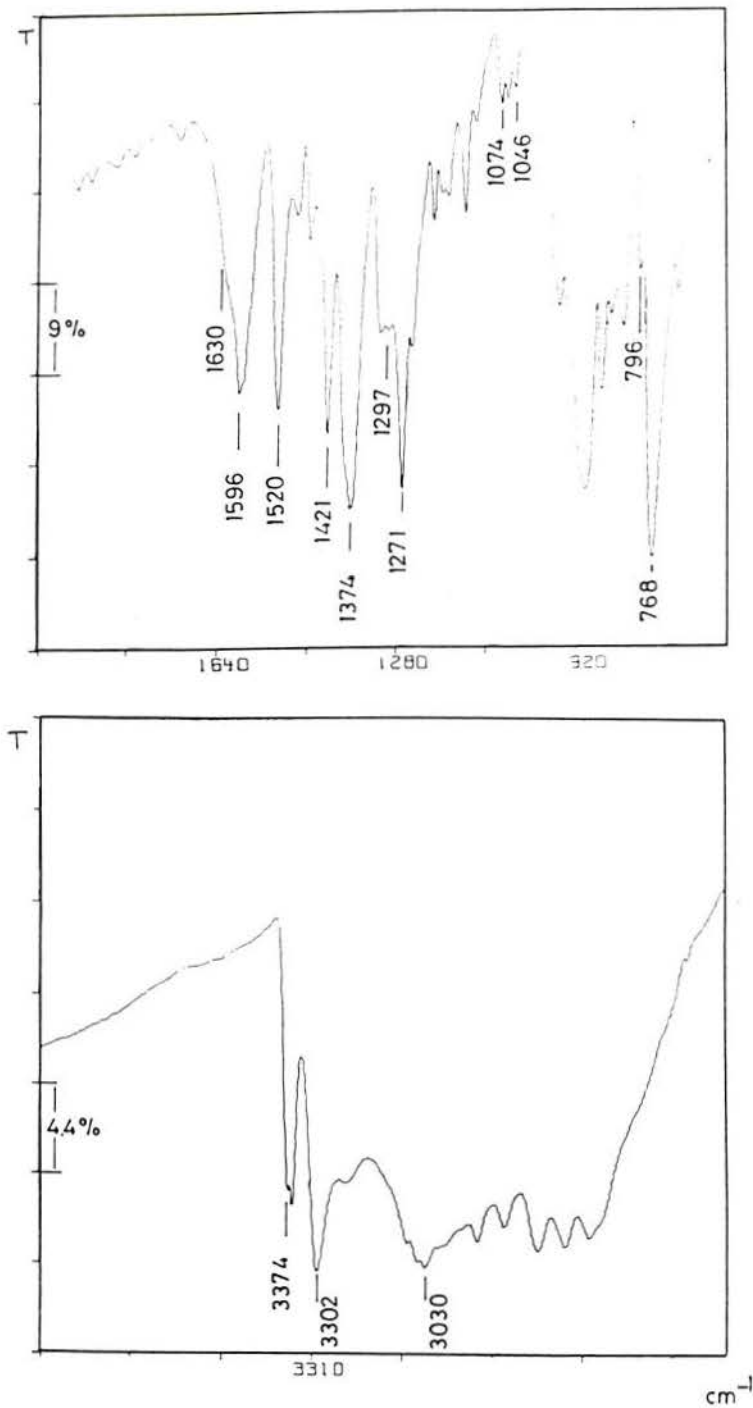


Figura 31 - Espectro de IV do monômero 5-amino 1-naftol [36].

2.3.1.3.3 ESPECTROSCOPIA XPS

A espectroscopia de fotoelétrons-X (XPS) permite realizar a análise química dos elementos presentes na superfície dos materiais e para o caso da eletropolimerização, principalmente se conduzida sobre eletrodos não inertes, ela se reveste de grande importância para conhecermos a superfície do eletrodo empregado [43].

A análise dos espectros de carbono e nitrogênio foram realizados por Pham *et al* [36] (Fig. 32 e 33), que mostram respectivamente os espectros C_{1s} e N_{1s} do PAN obtido em 5×10^{-2} M do monômero + 10^{-1} M NBu_4ClO_4 + 0,2 M $HClO_4$ em acetonitrila pela aplicação de 0,9 V por 15 minutos.

Como pode ser observado no espectro de C_{1s} , na figura 32 dois picos estão presentes, um a 285 eV, atribuído à ligações aromáticas e alifáticas entre dois átomos de carbono e um outro pico de menor intensidade aparece a 286,4 eV, atribuído à ligações simples do carbono com o oxigênio (C-O) ou nitrogênio (C-N e C=N). Não são observados picos ao redor de 288 eV, o que demonstra a inexistência de grupos quinônicos na cadeia polimérica [36, 43].

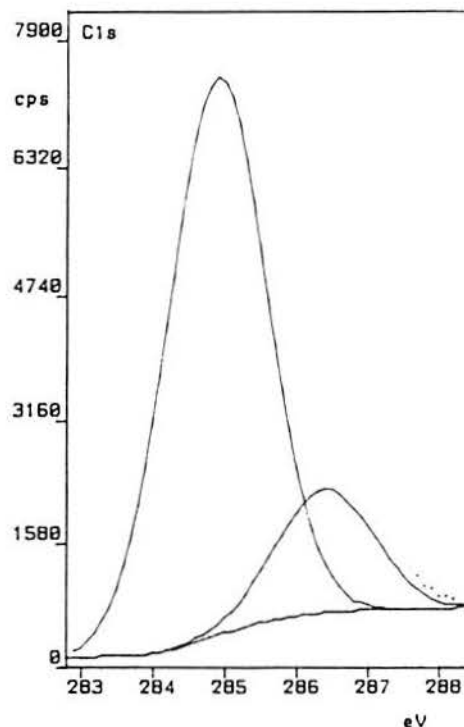


Figura 32 - Espectro XPS C_{1s} de um filme de PAN sintetizado a 0,9 V por 15 minutos em 5×10^{-2} M do monômero + 10^{-1} M NBu_4ClO_4 + 0,2 M $HClO_4$ em acetonitrila [36].

O espectro de N_{1s} (Fig. 33) apresenta três picos, o primeiro a 399,5 eV, atribuído a amina neutra (-NH-), o segundo a 400,8 eV e o terceiro a 402,6 eV são atribuídos a átomos de nitrogênio em aminas e iminas protonadas respectivamente.

Para Pham *et al* [43], o estudo MIRFTIRS conjugado aos resultados XPS permitiu mostrar que a estrutura principal do PAN é do tipo PANi, através de ligações -C=N- e C-NH-C, com o grupamento OH não intervindo na polimerização, pois aparecem as ligações características do grupamento imina e a amina primária passa para secundária.

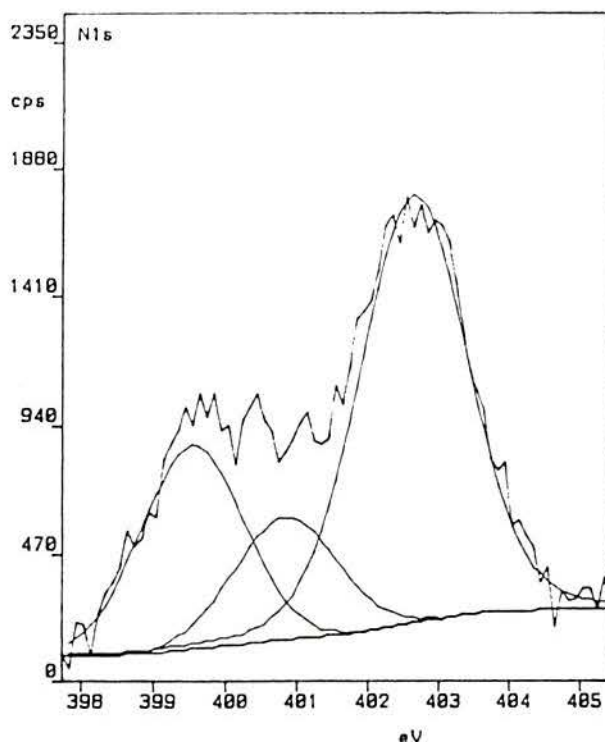


Figura 33 - Espectro XPS N_{1s} de um filme de PAN sintetizado a 0,9 V por 15 minutos em 5×10^{-2} M do monômero + 10^{-1} M NBu_4ClO_4 + 0,2 M $HClO_4$ em acetonitrila [36].

2.3.1.3.4 ELETROATIVIDADE DOS FILMES

Os filmes de PAN formados em meio orgânico neutro [45], orgânico ácido e aquoso ácido [36,43,47] são eletroativos em meio ácido e não ativos em meio neutro e básico [43].

O filme de PAN produzido em meio $HClO_4$ 2M sobre eletrodo de Pt, mostra um sistema reversível com um só sistema redox, conforme mostra o voltamograma da

figura 34. Este comportamento é diferente do encontrado para a PANi, que apresenta um segundo grupo redox [27,47].

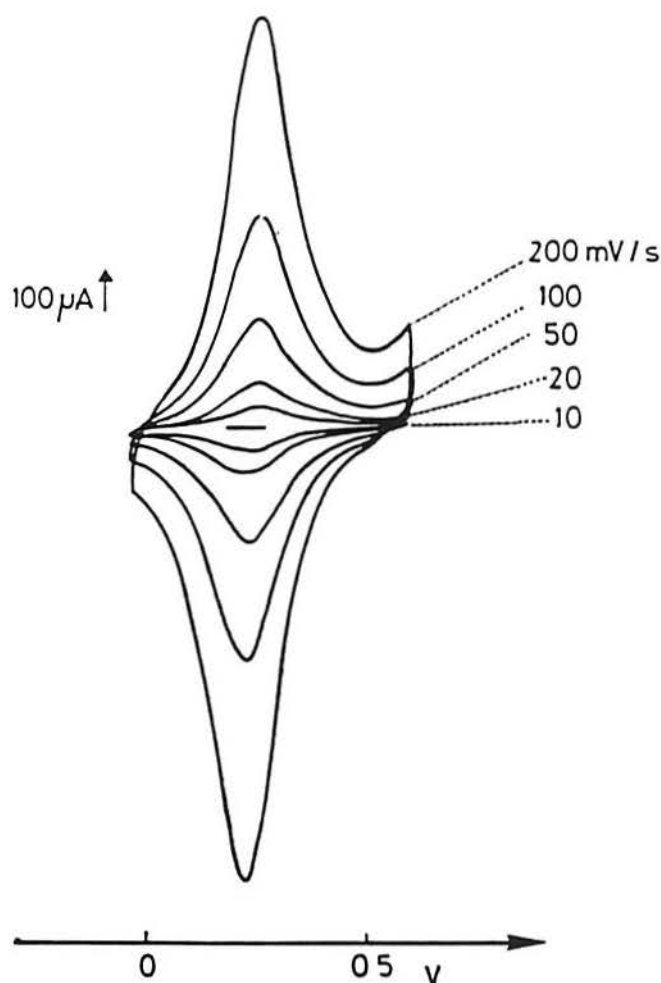


Figura 34 - Voltamograma da eletroatividade a diferentes velocidades de varredura de um eletrodo de carbono vítreo recoberto com um filme de PAN sintetizado em meio aquoso HClO₄ 2 M. superfície do eletrodo de 0,28 cm² [43].

Quando se submete um filme de PAN produzido sobre carbono vítreo a um grande número de ciclagens (da ordem de mil) em meio HClO₄ 1M, a corrente de pico decai a aproximadamente 50% da corrente inicial, o que indica uma lenta degradação do filme, proveniente da hidrólise das funções imina e/ou da reticulação no interior do filme [43].

Os filmes são eletroativos até que o pH alcance 5,0. Acima deste valor de pH os filmes se tornam não ativos, porém retomam sua eletroatividade assim que são reprotonados. Este comportamento é semelhante ao dos poli(amino fenóis) [54] e da PANi para pH abaixo de 2,0 [27].

O fato dos filmes de PAN serem eletroativos em meio ácido e não ativos em meio neutro e básico mostra um comportamento típico da PANi e indica uma dopagem do tipo protônica.

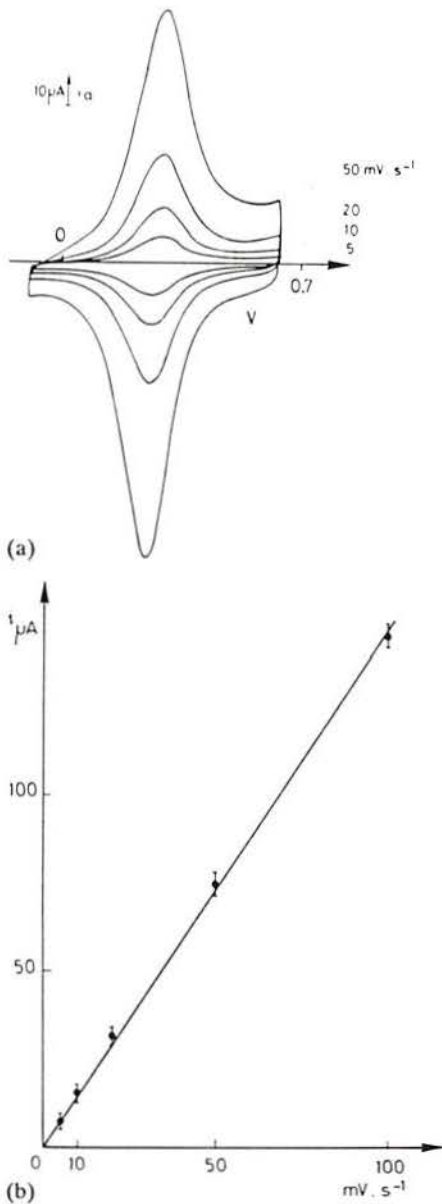


Figura 35- a) Resposta da voltametria cíclica do filme de PAN sobre eletrodo de Pt. (Filme preparado em acetonitrila + 5×10^{-2} M do monômero + 10^{-1} M NBu_4ClO_4 + 0,2 M HClO_4) a diferentes velocidades de varredura: a) 200; b) 100; c) 50; d) 20; e) 10; f) 5 mV/s . Meio H_2SO_4 2 M. Superfície do eletrodo de $0,03 \text{ cm}^2$. b) gráfico da intensidade de corrente vs velocidade de varredura [36].

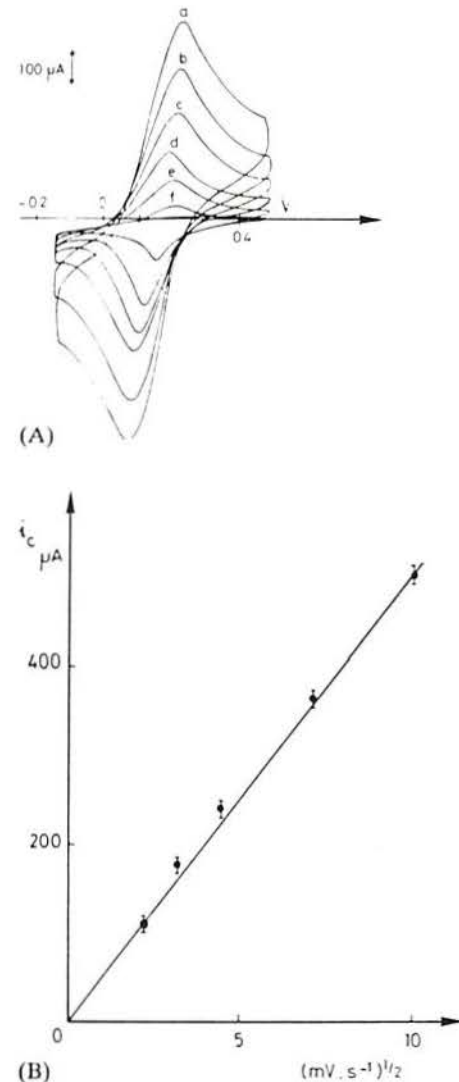


Figura 36 - a) Resposta da voltametria cíclica do filme de PAN sobre eletrodo de Pt. (Filme preparado em H_2SO_4 2 M em meio aquoso) a diferentes velocidades de varredura: a) 200; b) 100; c) 50; d) 20; e) 10; f) 5 mV/s . Meio H_2SO_4 2 M: Superfície do eletrodo de $1,4 \text{ cm}^2$ b) gráfico da intensidade de corrente vs $(\text{velocidade de varredura})^{1/2}$ [36].

Quando se relaciona $E \times \text{pH}$, tem-se uma relação linear de 60 mV/unidade de pH, indicando uma transferência de mesmo número de prótons e de elétrons no polímero [43].

Se for traçada uma curva da intensidade do pico (corrente) versus velocidade de varredura para o voltamograma em meio HClO_4 2M do filme de PAN produzido em meio acetonitrila ácido (Fig. 35 a) e b)), verifica-se um crescimento linear da curva, indicando uma cinética de transporte de carga para este filme.

Se o mesmo procedimento for realizado com o filme produzido em meio aquoso ácido, obtém-se um crescimento linear se traçarmos uma curva de intensidade do pico (corrente) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura (Fig. 36 a) e b)), o que indica para este filme uma cinética difusional [36].

2.3.1.3.5 MORFOLOGIA

O PAN sintetizado em meio aquoso ácido não apresenta um relevo particular. Os filmes são compactos e muito homogêneos, independente do modo de síntese utilizado neste meio (Fig. 37). Para Pham *et al* [43] a falta de relevo e a compactação do filme são devidas a hidrofobicidade dos filmes, o que também explica a dificuldade de crescimento dos filmes em meio aquoso, onde só são obtidos filmes muito finos.

Neste meio a coloração dos filmes de PAN vai do verde no estado oxidado ao azul no estado reduzido. Com 10 minutos de aplicação de um potencial de 0,9V obtém-se um filme da ordem de 0,5 μm de espessura sobre eletrodo de Pt [36].

Já os filmes sintetizados em meio acetonitrila + HClO_4 0,2M + NBu_4ClO_4 10^{-1} M + 5×10^{-2} M do monômero têm uma morfologia muito diferente do PAN formado em meio aquoso ácido (Fig. 38). Os filmes produzidos neste meio são pouco aderentes, porosos e apresentam estrutura globular, principalmente quando a síntese se dá por aplicação de potencial constante.

Este comportamento provavelmente se deve ao efeito de solvatação da acetonitrila, que encharca o filme e modifica sua morfologia em relação ao polímero formado em meio aquoso [36].

2.3.1.3.6 SOLUBILIDADE

Qualquer que seja o meio ou o mecanismo de síntese, os filmes de PAN são totalmente solúveis em dimetil formamida (DMF), n-metil pirrolidona (NMP) e dimetil sulfóxido (DMSO) e são insolúveis em meio aquoso [43].



Figura 37 - Microfotografia de um filme de PAN formado por 10 minutos a 0,9V sobre eletrodo de Pt em meio H_2SO_2 2M + 5-amino 1-naftol 10^{-3} M.

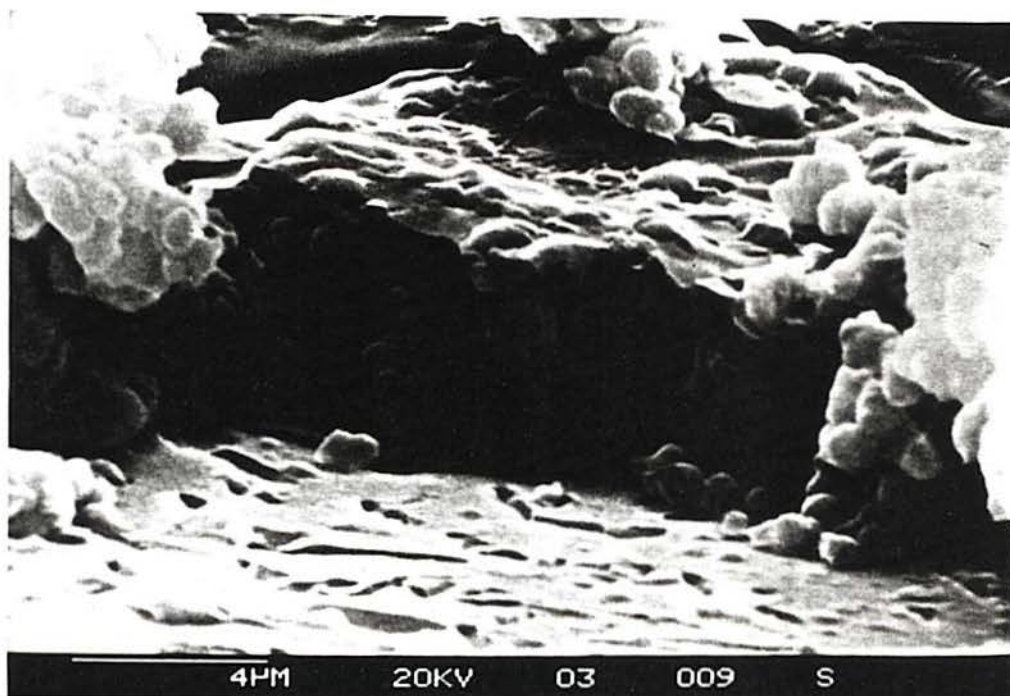


Figura 38 - Microfotografia de um filme de PAN formado por 15 minutos a 0,9V sobre eletrodo de Pt em meio 5-amino 1-naftol $5 \cdot 10^{-2}$ M + NBu_4ClO_4 10^{-1} M + HClO_4 0,2M + CH_3CN .

CAPÍTULO 3

3. MÉTODO EXPERIMENTAL:

3.1 MATERIAIS

3.1.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

O monômero 5-amino 1-naftol 97% p.a. (Aldrich) foi utilizado sem nenhuma purificação prévia.

Na síntese eletroquímica foram utilizados ácido sulfúrico p.a. (Merck), ácido oxálico p.a. (Vetec), ácido perclórico 70% p.a. (Merck) e oxalato de potássio p.a. (Vetec).

Para a síntese química foi utilizado o cloreto férrico p.a. (Synth), persulfato de amônio p.a (Synth), tetrahidrofurano p.a. (Nuclear), acetonitrila p.a. (Vetec) e acetona p.a. (Merck).

O polímero foi solubilizado em DMF p.a. (Quimex) ou NMP p.a. (Merck) para preparar as amostras para a análise de espectroscopia de infravermelho e voltametria cíclica. Todas as soluções aquosas foram obtidas utilizando-se água destilada e posteriormente deionizada.

O desengraxe dos eletrodos de aço 1010 AISI foi realizado a 90 °C por 10 minutos utilizando-se solução desengraxante aquosa com a seguinte composição.

NaOH	3,5%
Na ₂ CO ₃	1,0%
Ác.Sulfônico	0,5%
Água destilada	

3.2 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS

3.2.1 ELETRODOS DE Pt

Os eletrodos de Pt (chapa e arame) foram levados à chama até o rubro, resfriados ao ar, lavados com água destilada e secos com jato de ar.

3.2.2 ELETRODOS DE AÇO 1010 AISI

Foram utilizados eletrodos de aço 1010 AISI comercial na forma de chapas de 2 cm x 10 cm x 1 mm e cilindros de 5 mm de diâmetro embutidos em Teflon. Os eletrodos foram limpos manualmente com papel toalha, para retirar-se o excesso de óleo e posteriormente levados a uma solução desengraxante alcalina a 90 °C por 10 minutos, sendo após lavados abundantemente com água destilada, lixados com lixa de granulação grossa (mesh 240), levados novamente ao desengraxe alcalino por 1 minuto a 90 °C, novamente lavados abundantemente com água destilada e secos com jato de ar.

Também foram preparados eletrodos de aço 1010 AISI com ataque em ácido nítrico 15% por 1 e 5 minutos, em ácido clorídrico 10% por 1 e 5 minutos, por ataque com "água régia" por 1 minuto e só com desengraxe alcalino, porém estes tratamentos não apresentaram resultados satisfatórios.

3.3 EQUIPAMENTOS

3.3.1 ELETRODO DE REFERÊNCIA

Um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) (Analion) foi utilizado para as nossas experiências. Salvo indicações ao contrário, todos os valores de potencial apresentados neste trabalho são medidos em relação a esta referência.

3.3.2 CÉLULA ELETROLÍTICA

Para os experimentos eletroquímicos foi utilizada uma célula de 3 eletrodos e um só compartimento com 10 x 4 x 8 cm construída em acrílico. A célula comporta um ou dois contra-eletrodos de Pt ou aço inoxidável dispostos simetricamente em relação ao eletrodo de trabalho e a uma distância fixa de 2 cm. Todos os experimentos foram conduzidos sem a desaeração dos meios.

3.3.3 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

Para estudar o comportamento eletroquímico dos eletrodos e dos filmes obtidos nos diferentes meios eletrolíticos e para sintetizar os filmes de polímero, nós utilizamos um potenciostato Pine modelo AFRDE 5, acoplado a um registrador BBC Goerz Metrawatt modelo SE 780.

3.3.4 ESPECTROSCOPIA INFRA VERMELHO (IV)

A espectroscopia de IV foi realizada junto á faculdade de Farmácia da UFRGS com a ajuda de um espectrofotômetro FTIR Shimatzu modelo 8101. As amostras dos filmes após sintetizadas foram dissolvidas em DMF, secas em estufa a vácuo a 40 °C e preparadas com pastilhas de KBr + 1% de PAN.

3.3.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS X (XPS)

Os ensaios XPS foram conduzidos junto ao ITODYS - Université Paris 7 em dois espectrofotômetros, um espectrofotômetro V.G. MK1 sobre uma pressão de 10^{-8} mbar, utilizando uma fonte não monocromática Mg K α (1253,6 eV), no modo de energia constante de 200 W aplicado ao ânodo e um espectrofotômetro Surface Science Instruments modelo SSX 100 utilizando uma fonte monocromática Al K (1486,6 eV). Todas as energias de ligação dos espectros são referenciadas em relação ao C_{1s} a 285 eV

Uma grande vantagem da análise espectroscópica XPS é que ela não é uma técnica destrutiva, devido à fraca intensidade de radiação utilizada. A degradação do polímero é geralmente negligenciável nas condições experimentais utilizadas [34].

3.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - (MEV)

A análise morfológica dos polímeros produzidos foi realizada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL20.

Com a análise da MEV é possível verificar a espessura dos filmes obtidos, bem como sua forma estrutural e homogeneidade.

3.3.7 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE

As medidas de condutividade foram realizadas pela técnica das 4 pontas. O sistema de medida de condutividade é composto por um suporte de 4 ponteiras, dispostas linearmente, igualmente espaçadas entre si por uma distância "s". A corrente flui através das pontas externas e nas internas mede-se o potencial desenvolvido [54].

Por este método se calcula a resistividade do filme, através das seguintes equações;

1- Resistividade de um filme espesso (pastilha de um filme prensado)

$$\delta = (V/I) WC (d/s) F (W/S), \quad \text{onde:}$$

V/I = Resistência medida pelas 4 pontas

W = Espessura da pastilha em cm

$C (d/s)$ e $F (W/S)$ = Fatores de correção tabelados por Smits [55], onde

d = Diâmetro da pastilha

s = Distância entre as pontas

2- Resistividade de um filme fino;

$$\delta = (V/I) C(a/d, d/s), \quad \text{onde:}$$

V/I = Resistência medida entre as quatro pontas

$C(a/d, d/s)$ = É um fator de correção tabelado por Smits [55].

a, d = São as duas dimensões do retângulo do filme

s = É a distância entre as pontas.

Como no filme a espessura é extremamente pequena quando comparada com as outras duas dimensões, utiliza-se neste caso a resistividade para um filme bi-dimensional

Para um filme eletropolimerizado sobre eletrodo metálico, a medida não pode ser feita diretamente sobre o eletrodo. Para superar esta limitação os filmes devem ser retirados da superfície, dissolvidos, aplicados sobre lâmina de vidro e secos e então proceder-se as medidas. Porém este procedimento pode alterar a

condutividade original do filme. Para os filmes sintetizados quimicamente foram produzidas pastilhas conforme o método de produção de pastilhas de KBr para análises de IV.

As medidas de condutividade foram conduzidas a temperatura ambiente.

3.3.8 ADERÊNCIA DOS FILMES

Os ensaios de aderência dos filmes eletropolimerizados seguiram a norma ABNT-PMBB-985, que avalia qualitativamente a aderência de uma ou mais camadas de tinta sobre a sua base.

As amostras são cortadas até a base com 6 cortes cruzados em ângulo reto. Uma fita adesiva é colada, fortemente pressionada e puxada rapidamente, avaliando-se o número de quadrados descolados da base. Quando nenhum quadrado é removido ao descolar-se a fita, considera-se aderência Gr 0.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentaremos os resultados relativos à eletropolimerização do PAN nos meios HClO_4 1M, H_2SO_4 2M e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2M em água.

Inicialmente apresentaremos um estudo da eletropolimerização do PAN nos três diferentes meios sobre eletrodo de Pt, para conhecermos a influência dos diferentes meios eletrolíticos nas reações de eletropolimerização.

Em seguida mostraremos o comportamento eletroquímico dos eletrodos de aço 1010 AISI nos respectivos meios, a fim de podermos selecionar as melhores condições de síntese eletroquímica.

Como objetivo central deste trabalho, conduziremos a síntese do PAN sobre eletrodos de aço 1010 AISI por aplicação de um potencial fixo nos três diferentes meios.

Apresentaremos também os resultados da síntese química do PAN, resultado que inicialmente não havia sido perseguido.

O polímero será caracterizado por análise morfológica e espectroscópica e será apresentado o seu comportamento eletroquímico. Com estes procedimentos poderemos mostrar que o PAN condutor eletrônico é obtido por eletropolimerização sobre eletrodos de aço 1010 AISI e também por oxidação química, por dois diferentes métodos.

Na literatura conhecida, estes resultados não foram mencionados até a presente data.

4.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO PAN

4.2.1 PRODUÇÃO DO PAN SOBRE ELETRODOS DE Pt

A síntese do PAN por voltametria cíclica sobre eletrodos de Pt foi conduzida para obtermos informações sobre o comportamento da reação de eletropolimerização nos três diferentes meios estudados (H_2SO_4 2M, HClO_4 1M e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2M em água) e para determinar qual o potencial de oxidação do monômero nos três meios. A partir destas informações pode-se desenvolver a eletrossíntese sobre eletrodos de aço 1010 AISI com mais propriedade.

As figuras 39a, b e c mostram os voltamogramas obtidos durante a oxidação de $2 \cdot 10^{-3}$ M de 5-amino 1-naftol respectivamente nos meios H_2SO_4 2M, HClO_4 1M e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2M em meio aquoso, sobre eletrodos de Pt varrendo-se o potencial de 0 a 0,85 V à velocidade de 50 mV/s por 10 vezes.

Nos três casos observa-se o aparecimento de um pico anódico na primeira varredura de potencial, a 0,65 V (H_2SO_4 2M), 0,68 V (HClO_4 1M) e 0,7 V ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2M), que corresponde ao potencial de oxidação do monômero.

Para os meios H_2SO_4 2M e HClO_4 1M, no decorrer das varreduras a intensidade deste pico diminui, até praticamente desaparecer após 10 ciclos. A potenciais mais baixos se forma um bem definido sistema redox, a + 0,23 V (pico anódico) e +0,20 V (pico catódico), com a corrente catódica e anódica crescendo a cada ciclo, refletindo o crescimento do filme sobre o eletrodo [43].

No meio $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2M, figura 39c, observa-se que o pico correspondente à oxidação do monômero (0,70 V), praticamente desaparece após o primeiro ciclo, e o crescimento do filme é muito mais lento que nos outros dois meios, praticamente cessando após 10 ciclos, indicado por um valor mais baixo das correntes catódicas e anódicas no par redox no decorrer das ciclagens, em comparação com os outros dois meios. Neste meio o sistema redox, apesar de aparecer, é bem menos nítido e os picos catódicos e anódicos aparecem bem mais deslocados.

Os voltamogramas de produção do PAN mostram que um filme eletroativo é formado nos três meios, tendo-se um maior crescimento do filme em HClO_4 1M, o que está de acordo com a literatura [43], e uma pequena produção do filme em

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M, para o mesmo número de varreduras de potencial. Este último fato pode estar relacionado com o pH dos meios, pois em meio ácido oxálico verifica-se um valor de pH menos ácido que nos outros dois meios.

O potencial de oxidação do monômero nos três meios apresenta uma pequena variação, situando-se ao redor de 0,65 V.

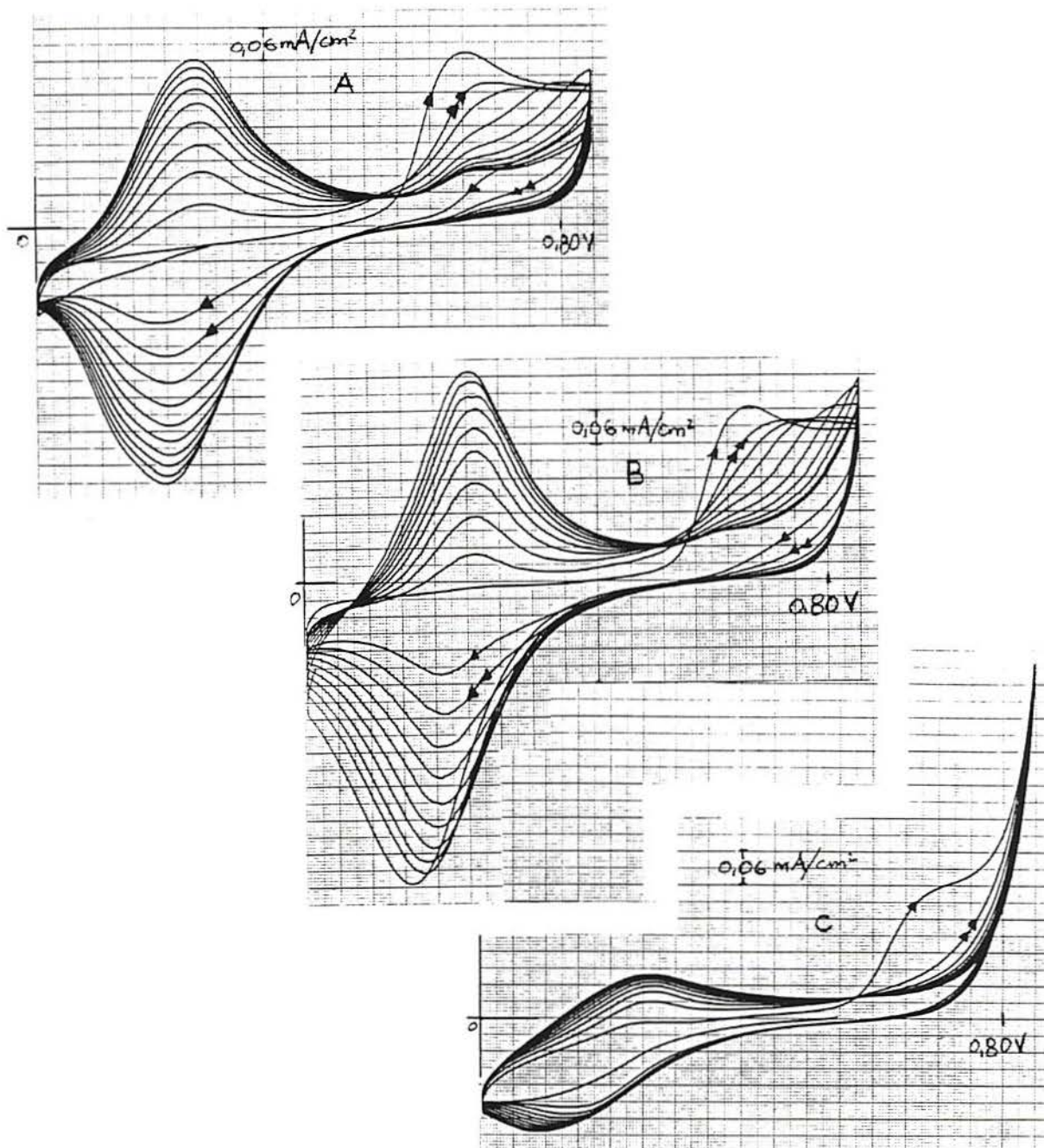


Figura 39 - Voltamogramas de formação de um filme de PAN a uma velocidade de varredura de 50 mV/s sobre eletrodos de Pt. Meios: a) 5-amino 1-naftol $2 \cdot 10^{-3}$ M + H_2SO_4 2M; b) 5-amino 1-naftol $2 \cdot 10^{-3}$ M + HClO_4 1M; c) 5-amino 1-naftol $2 \cdot 10^{-3}$ M + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M.

4.3 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS DE AÇO 1010 AISI

Como os eletrodos usados neste estudo são de aço 1010 AISI, material facilmente atacado nos meios reacionais propostos (H_2SO_4 2M, HClO_4 1M e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2M), inicialmente foi necessário determinar-se o comportamento eletroquímico deste material nos três diferentes meios, em busca da região de potencial onde o eletrodo apresenta-se passivo. Antes de serem utilizados, os eletrodos de aço 1010 AISI foram desengraxados a 90°C por 10 minutos em solução desengraxante alcalina e lixados com lixa de 240 mesh e novamente levados por 1 minutos na solução desengraxante alcalina. Após cada operação o eletrodo foi lavado abundantemente com água destilada e finalmente seco com jato de ar.

4.3.1 MEIO H_2SO_4 2 M

A varredura de potencial foi conduzida partindo-se do potencial de equilíbrio do eletrodo de aço 1010 AISI no meio (- 520 mV) até 1400 mV e retornando-se a 0 mV a uma velocidade de varredura de 20 mV/s.

Pela análise da figura 40 pode-se ver que a partir de aproximadamente +400 mV o aço 1010 AISI sofre uma passivação, com a formação de óxidos férricos, seguindo passivo até +1400 mV e no retorno da varredura a despassivação só ocorre a aproximadamente +250 mV. A passivação do eletrodo não bloqueia totalmente a sua superfície.

A partir destes resultados pode-se conduzir a eletropolimerização neste meio a potenciais que vão de +400 mV até +1400 mV ou pela aplicação de uma corrente constante desde que esta corrente produza um potencial dentro desta faixa.

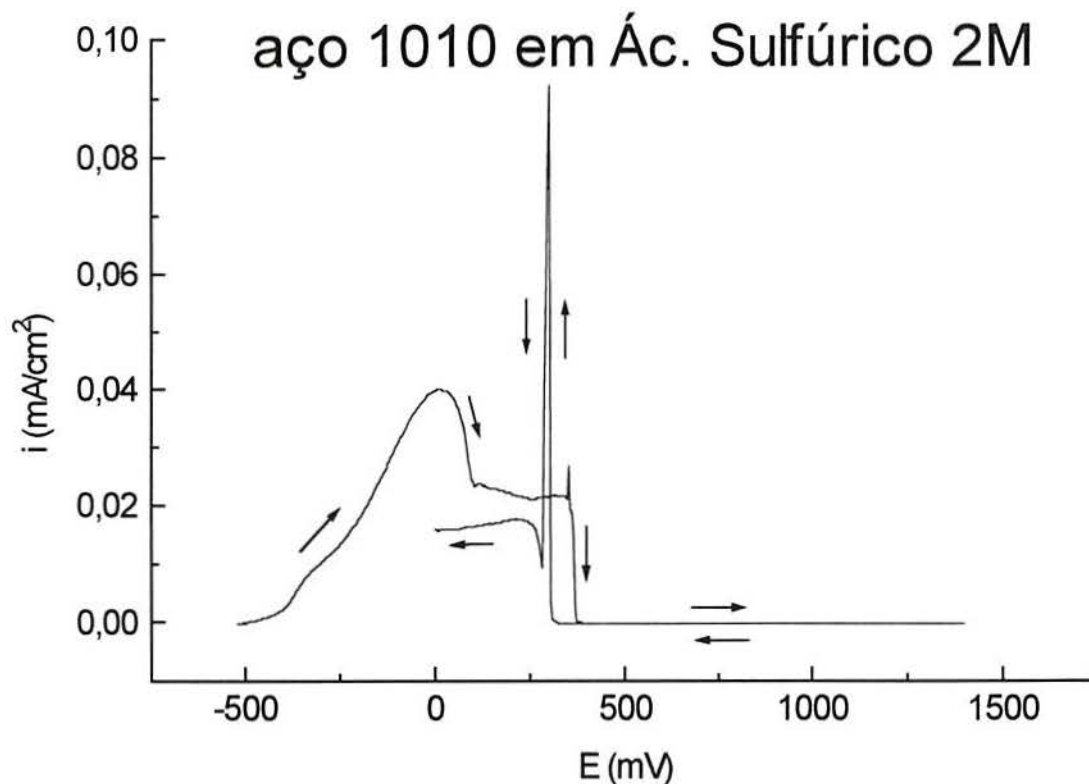


Figura 40-Voltametria cíclica sobre eletrodo de aço 1010 AISI em meio H₂SO₄ 2 M; velocidade de varredura: 20 mV/s.

4.3.2 MEIO HClO₄ 1M

Neste meio variamos o potencial desde -500 mV (potencial de equilíbrio do aço 1010 AISI neste meio) até +1400 mV, retornando-se até 0 mV (Fig. 41).

Também neste meio, conforme a figura 41, com o aumento do potencial têm-se uma passivação do eletrodo a aproximadamente +750 mV, que continua até aproximadamente + 1180 mV. No retorno do potencial têm-se uma despassivação do eletrodo a aproximadamente +300 mV.

Este comportamento permite que se possa conduzir a reação de polimerização entre o potencial de passivação do eletrodo (+750 mV) até o potencial de aproximadamente +1180 mV.

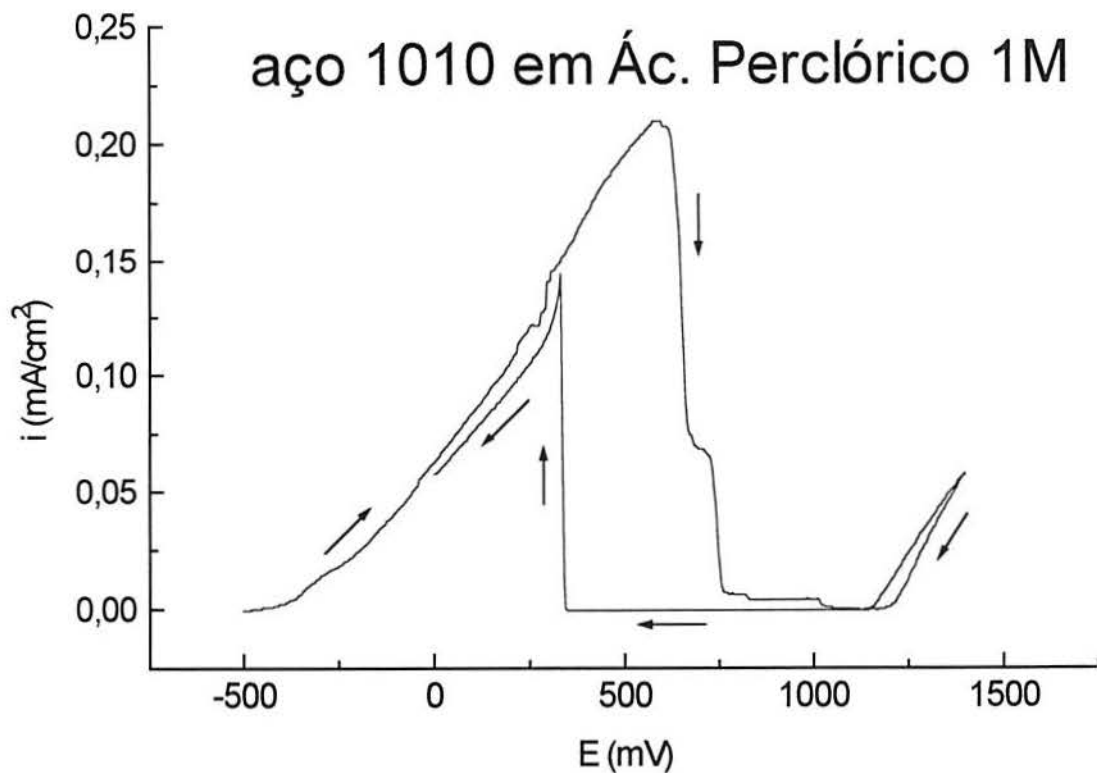


Figura 41 Voltametria cíclica sobre eletrodo de aço 1010 AISI em meio HClO_4 1 M; velocidade de varredura: 20 mV/s.

4.3.3 MEIO $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M

Também aqui variamos o potencial partindo-se de -520 mV até 1400 mV, retornando-se após a 0 mV.

A análise do voltamograma (Fig. 42) mostra que neste meio o aço 1010 AISI sofre uma passivação em aproximadamente -300 mV, segue passivado até +1400 mV e no retorno do potencial sofre uma despassivação a aproximadamente +200 mV. Porém esta passivação não bloqueia totalmente a superfície do eletrodo.

Pelo comportamento eletroquímico do aço 1010 AISI neste meio pode-se concluir que a eletropolimerização pode ser conduzida por potencial constante ou variável desde valores de potencial superiores a +200 mV até +1400 mV, ou por corrente constante, desde que esta corrente produza um potencial dentro desta faixa.

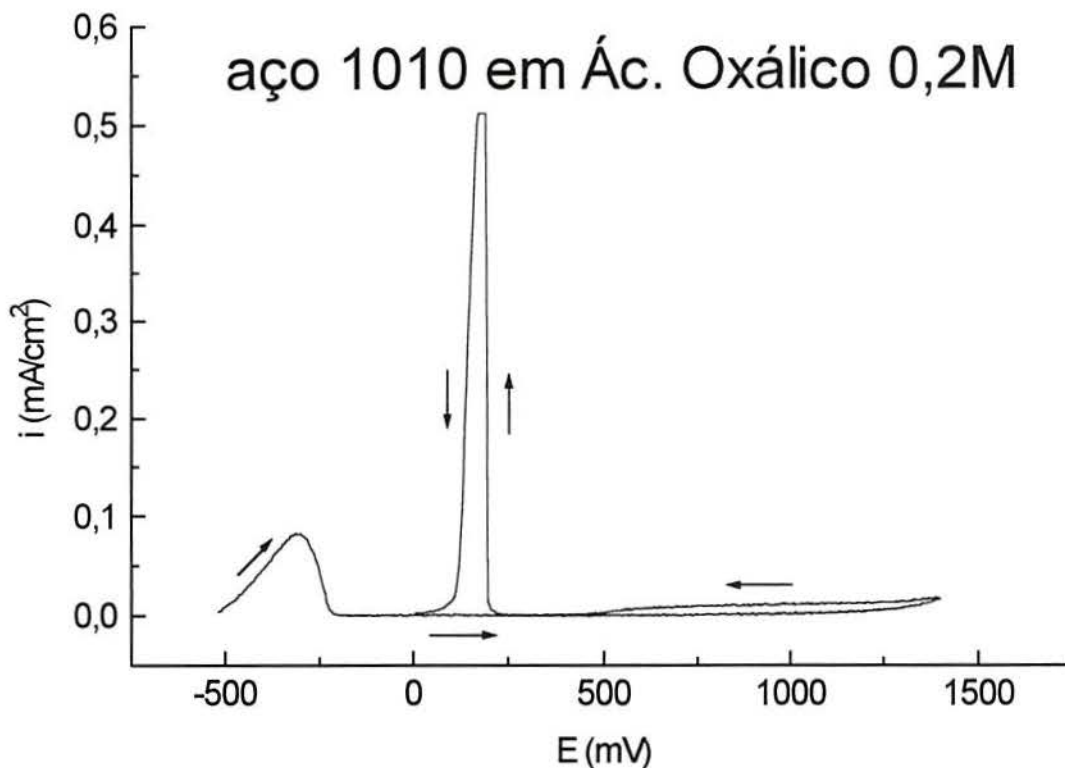


Figura 42 - Voltametria cíclica sobre eletrodo de aço 1010 AISI em meio $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M; velocidade de varredura: 20 mV/s.

4.4 SELEÇÃO DO POTENCIAL DE OXIDAÇÃO

A eletropolimerização do 5-amino 1-naftol com a correspondente formação do PAN só ocorre a um potencial igual ou maior que o potencial de oxidação do monômero no respectivo meio.

Alem disso, a reação de eletro-oxidação do monômero sobre o eletrodo de aço 1010 AISI nos três meios propostos deve ser conduzida em um valor de potencial onde não ocorram reações devidas ao substrato.

Na eletropolimerização do PAN em eletrodo de Pt, conforme mostrado anteriormente (Fig 39), observa-se que a oxidação do monômero ocorre a potenciais ao redor de 0,65 V nos três meios propostos.

Por estas duas informações, para a eletropolimerização do PAN sobre eletrodos de aço 1010 AISI pode-se concluir que o potencial a ser aplicado deve

estar situado em um valor superior ao potencial de oxidação do monômero (0,65 V), porém dentro da faixa de potencial onde o aço 1010 AISI é passivo em cada meio.

Foi eleito o potencial de 0,9 V, que cumpre as exigências acima elencadas, com a vantagem de se poder usar este mesmo potencial para os três meios eletrolíticos objeto de estudo, o que permite uma melhor comparação dos resultados obtidos nos três sistemas.

Este potencial já foi utilizado com bons resultados utilizando eletrodos de Pt e carbono vítreo em meio aquoso ácido [36,43].

4.5 OBTENÇÃO ELETROQUÍMICA DO PAN SOBRE AÇO 1010 AISI

4.5.1 MEIO H₂SO₄ 2M E HClO₄ 1M

Nestes dois meios a reação de eletropolimerização foi conduzida por 15 e 30 minutos a 0,9 V, com a presença de $2 \cdot 10^{-3}$ M de 5-amino 1-naftol em meio aquoso. As curvas $i \times t$ (Fig. 43 e 44) mostram uma diminuição da corrente em função do tempo, devido ao crescimento de um filme polimérico de maior resistência elétrica que o eletrodo em H₂SO₄ 2M e HClO₄ 1M respectivamente.

Nestes dois meios observa-se um pico no início da reação (aproximadamente 1 minuto), típico de um fenômeno de nucleação em processo eletroquímico [56,57].

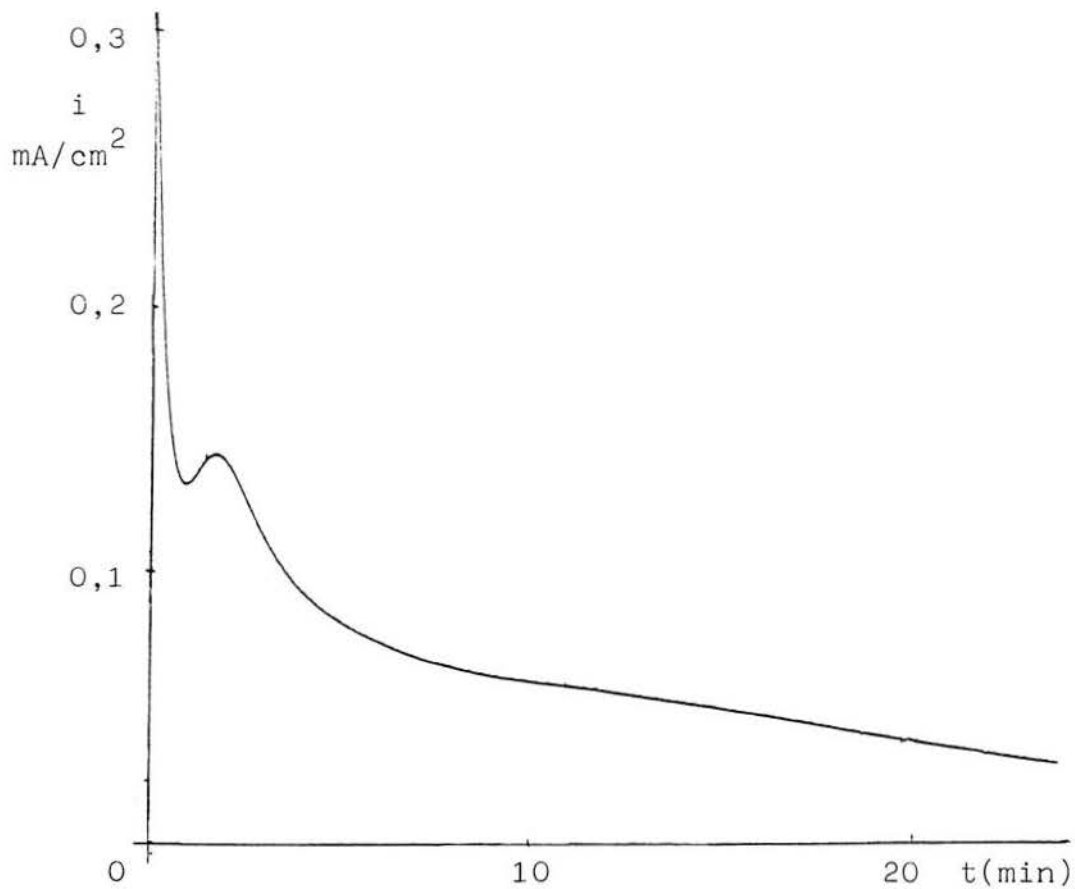


Figura 43- Curva cronogalvanométrica ($E=0,9$ V) sobre placa de aço 1010 AISI após tratamento de desengraxe; meio H_2SO_4 2 M + $2 \cdot 10^{-3}$ de monômero.

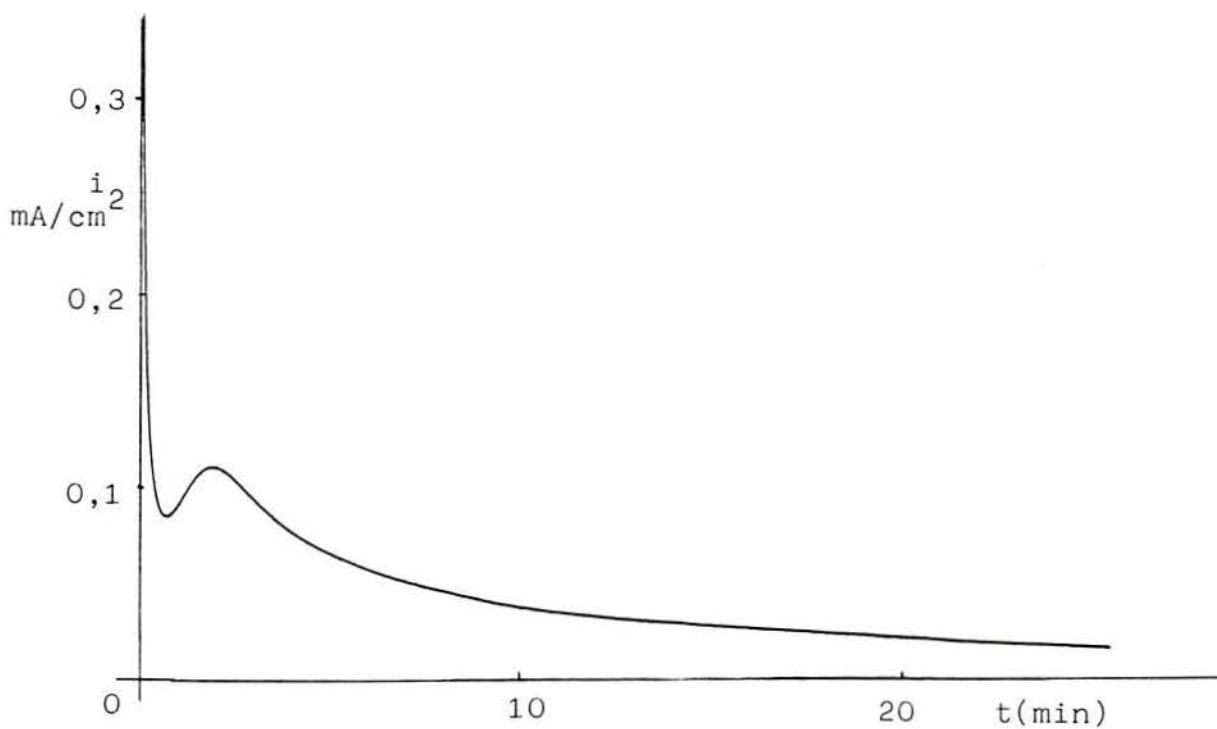


Figura 44 - Curva cronogalvanométrica ($E=0,9$ V) sobre placa de aço 1010 AISI após tratamento de desengraxe; meio $HClO_4$ 1 M + $2 \cdot 10^{-3}$ de monômero.

4.5.2 EM MEIO $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M

A reação de eletropolimerização também foi conduzida neste meio com $2 \cdot 10^{-3}$ M de 5-amino 1-naftol por 15 e 30 minutos a potencial constante de 0,9 V. Foi registrado a variação da corrente em função do tempo (Fig. 45), onde se pode ver uma diminuição da corrente no decorrer do tempo, devido ao crescimento de um filme com maior resistência elétrica que o eletrodo de aço 1010 AISI.

Este potencial permite a oxidação do monômero sem causar uma degradação considerável do polímero.

Neste caso, diferentemente do que vimos para os meios eletrolíticos anteriores, não se observa no gráfico de $i \times t$ um fenômeno de nucleação de processo eletroquímico [56,57], indicando que o potencial aplicado estava em valor inferior ao necessário para a visualização deste fenômeno.

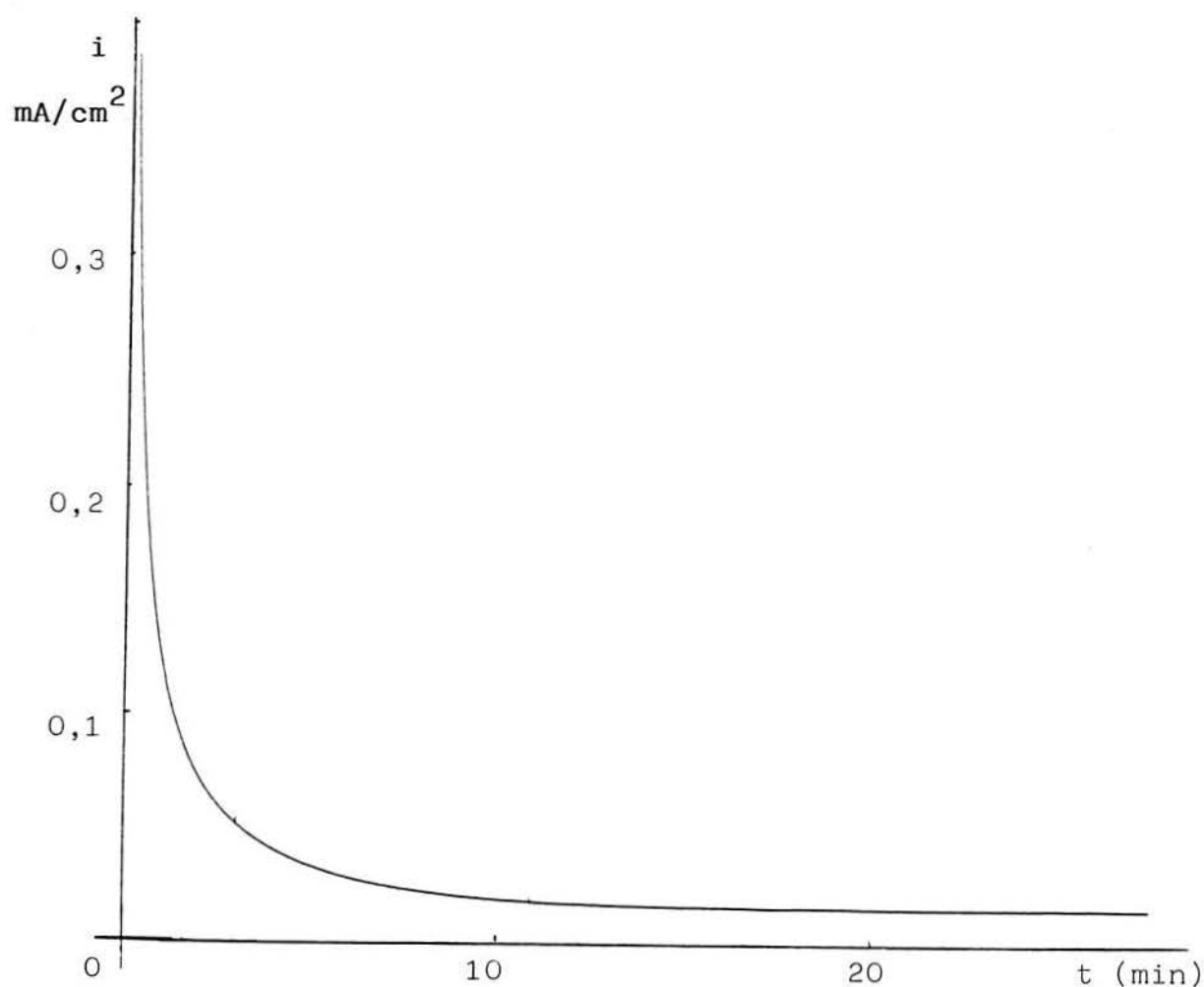


Figura 45 - Curva cronogalvanométrica ($E=0,9$ V) sobre placa de aço 1010 AISI após tratamento de desengraxe; meio $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M + $2 \cdot 10^{-3}$ de monômero.

4.6 PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DOS FILMES

4.6.1 MORFOLOGIA

Os filmes eletrosintetizados em HClO_4 1 M se mostram homogêneos e compactos. As imagens de MEV de um filme produzido neste meio por 30 minutos sobre eletrodo de aço 1010 AISI pela aplicação de um potencial constante de 0,9 V (Fig. 46) mostra a ausência de relevo especial. Pode-se observar pela imagem da MEV para um filme produzido sob as mesmas condições, (Fig. 47) que um filme muito delgado ($0,15 \mu\text{m}$) é obtido.

Para Pham *et al*, esta ausência de relevo e compactação são imputáveis à hidrofobicidade destes filmes, o que explicaria também a pouca espessura alcançada [43]. Porém esta explicação não é satisfatória pois nós observamos que os filmes são hidrofílicos (uma gota de água se espalha sobre a superfície).

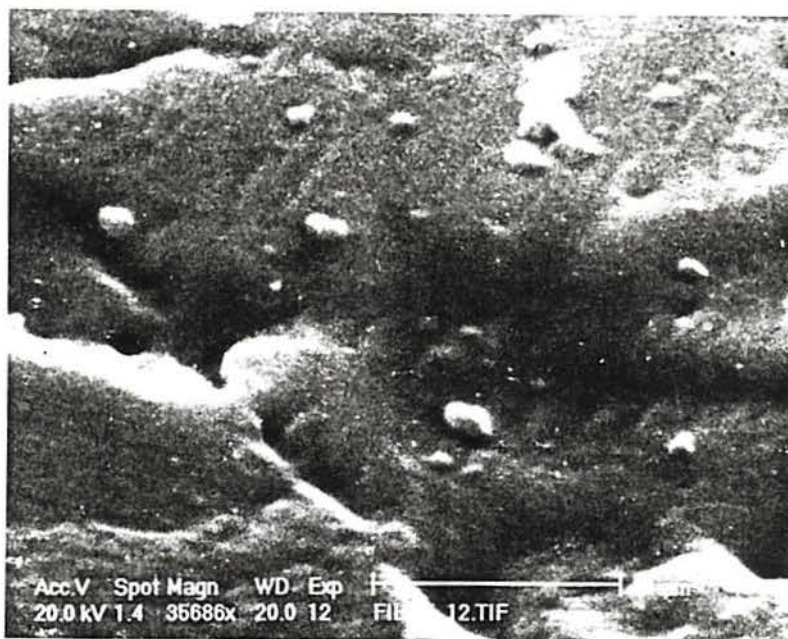


Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura de topo de um filme de PAN formado sobre eletrodo de aço 1010 AISI pela aplicação de um potencial constante de 0,9 V por 30 min. Meio $2 \cdot 10^{-3}$ M de 5-amino 1-naftol + HClO_4 1M.

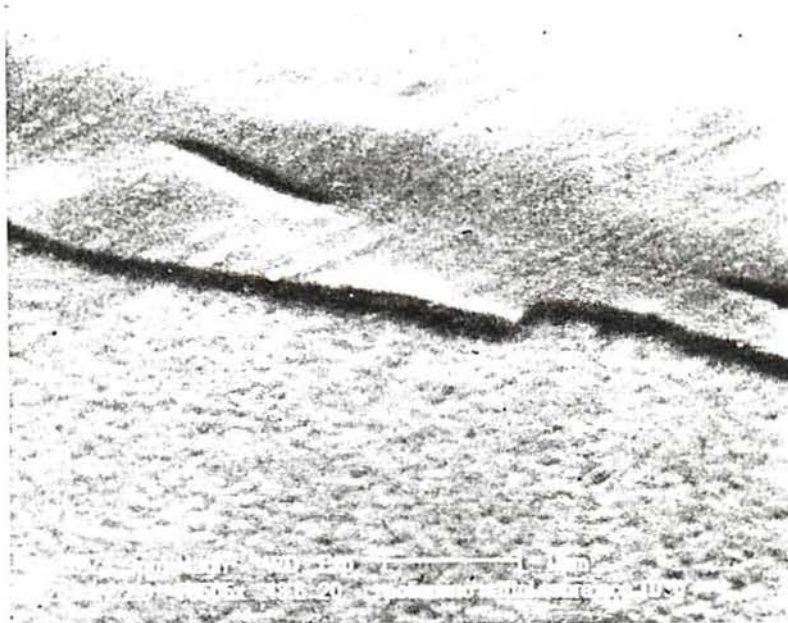


Figura 47 - Microscopia eletrônica de varredura de perfil de um filme de PAN formado sobre eletrodo de aço 1010 AISI pela aplicação de um potencial constante de 0,9 V por 30 min. Meio $2 \cdot 10^{-3}$ M de 5-amino 1-naftol + HClO_4 1M.

4.6.2 ELETROCROMISMO

Nos três meios eletrolíticos estudados os filmes mudam de coloração com o decorrer da reação, sendo amarelo dourados até 15 minutos de reação e evoluindo para azul a partir de 30 minutos de reação. Para a eletropolimerização do 1,8-diaminonaftaleno este mesmo fenômeno foi registrado e foi imputado a um possível aumento do comprimento da cadeia polimérica com o aumento do tempo de reação [58].

4.6.3 SOLUBILIDADE

Os filmes poliméricos se mostraram muito solúveis em DMF e NMP, o que se reveste de importância já que a maioria dos polímeros condutores apresentam uma grande dificuldade de serem solubilizados, constituindo-se num empecilho à sua aplicação tecnológica em grande escala.

4.6.4 ADERÊNCIA

Os filmes de PAN obtidos nos três meios eletrolíticos utilizados se mostraram muito aderentes, alcançando o grau GR 0 para a norma ABNT P-MB 985, o que sugere que um eficiente tratamento da superfície do eletrodo e também uma interação filme-substrato de altas intensidade foram alcançados.

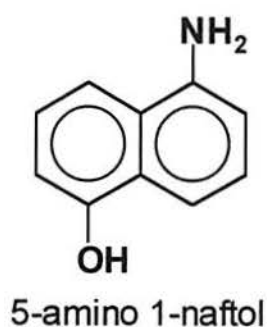
Este resultado é muito significativo quando se busca estudar as propriedades do PAN como protetor contra a corrosão, já que de maneira geral apenas filmes aderentes e de baixa porosidade apresentam bons resultados como revestimentos protetores.

4.7 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA DO FILME

4.7.1 ANÁLISE IV

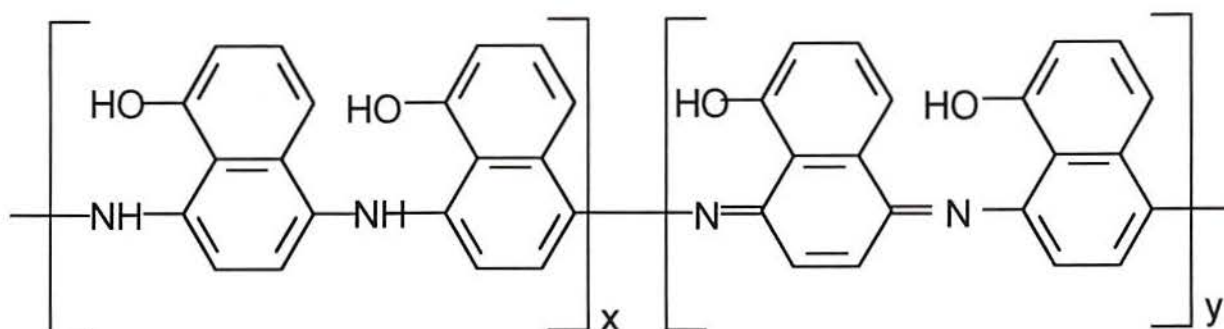
4.7.1.1 MONÔMERO

O monômero 5-amino 1-naftol possui a seguinte fórmula:



O monômero apresenta as ligações características do grupo amina primária (-NH₂), hidroxila (-OH), ligações C-H, C-O, e a presença de 3 hidrogênios adjacentes nos dois anéis aromáticos.

Já a estrutura do PAN proposta por Pham *et al* [36,43] possui a seguinte fórmula estrutural:



Aqui constatamos que diferentemente do monômero, o PAN apresenta também o grupo imina (-N=), bem como dois hidrogênios adjacentes sobre um dos anéis aromáticos e três sobre o outro anel. No polímero todas as aminas presentes são secundárias.

De fato, pelo espectro de IV do monômero (Fig. 48) conforme Pham *et al* [36,43], podemos observar a banda de elongação C-N das aminas primárias em 1300 e 1375,4 cm^{-1} . A banda a 1597 cm^{-1} e o ombro a 1630 cm^{-1} são atribuídos à elongação das ligações C=C aromáticas dos anéis e as vibrações N-H das aminas primárias respectivamente.

O grupamento hidroxila é detectado pelas vibrações de elongação do grupamento C-O a 1072,6 e 1045 cm^{-1} e a vibração de deformação da ligação O-H aparece na banda a 1271,2 cm^{-1} . Em 3383,6 e 3298,7 cm^{-1} aparece a vibração de elongação N-H de amina primária e a vibração de elongação O-H aparece em 3030 cm^{-1} .

A banda em 769,7 e o ombro a 795 cm^{-1} são atribuídos aos três hidrogênios adjacentes e a grande intensidade desta banda deve-se ao fato dos dois anéis aromáticos possuírem os três hidrogênios adjacentes.

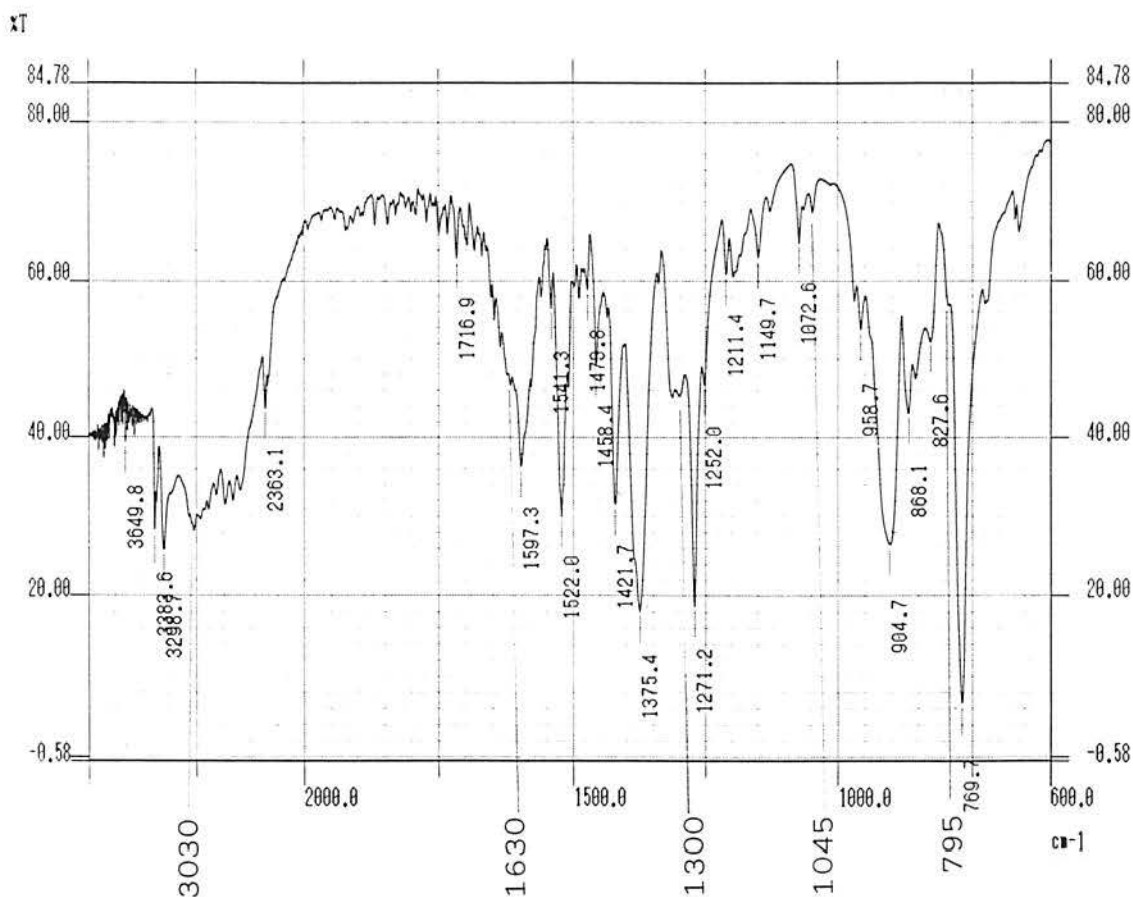


Figura 48 - Espectro IV do monômero 5-amino 1-naftol em pastilha de KBr

4.7.1.2 POLI(5-AMINO 1-NAFTOL)

4.7.1.2.1 MEIO H_2SO_4 2 M

Foi analisado o PAN formado sobre eletrodo de Pt neste meio, com $10^{-3}M$ de monômero, em meio aquoso, pela aplicação de um potencial constante de 0,9 V durante 10 minutos, segundo a técnica descrita [43].

O espectro de IV (Fig. 49) mostra os grupamentos imina ($-C=N$) a 1655 cm^{-1} , os grupamentos amina secundária ($-NH-$) aparecem a 1560 cm^{-1} (deformação N-H) e $1259,7\text{ cm}^{-1}$ (vibração de alongação C-N). A vibração de alongação C-O é detectada a 1035 cm^{-1} e a vibração de deformação da ligação O-H a $1161,3\text{ cm}^{-1}$.

Na região de 1000 a 600 cm^{-1} , duas bandas relativas à deformação fora do plano de 3 H adjacentes aparece em $765,8$ e $802,5\text{ cm}^{-1}$. A 825 cm^{-1} aparece a banda atribuída à vibração de deformação de 2 hidrogêneos adjacentes.

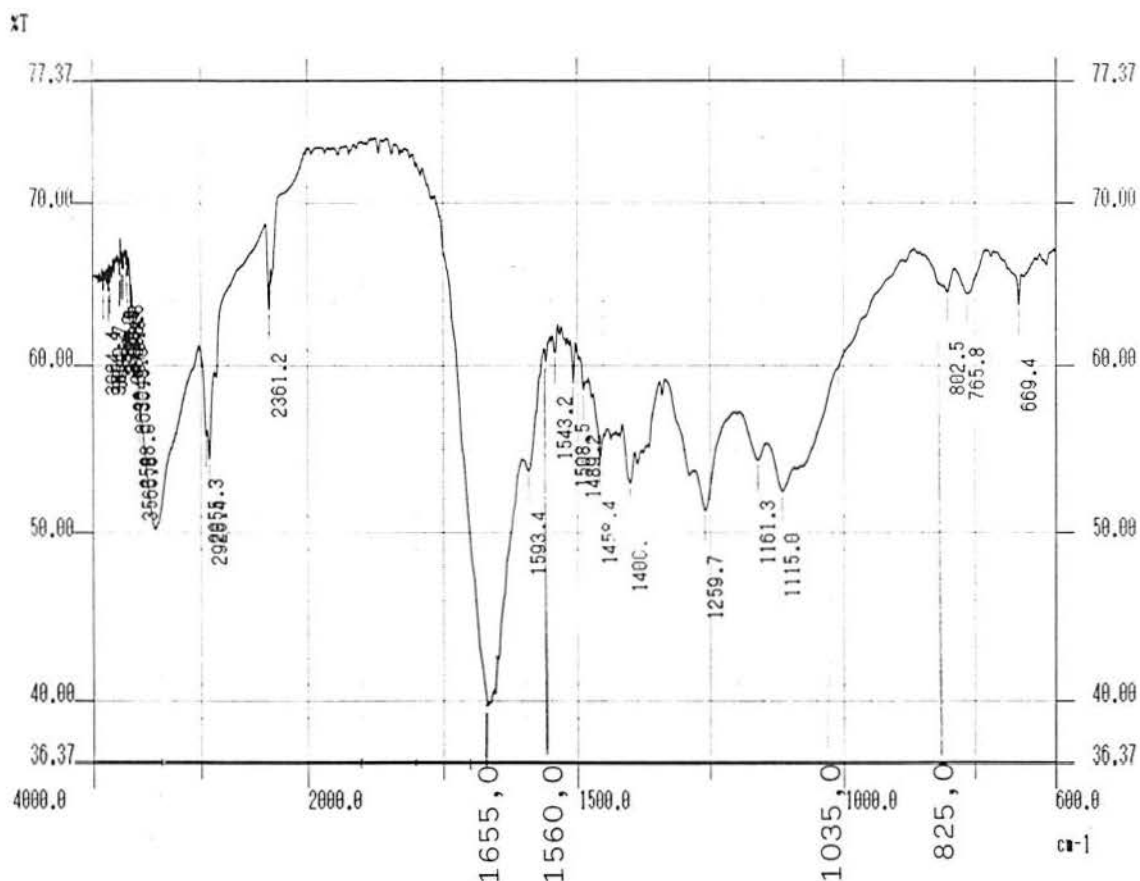


Figura 49 - espectro de IV de um filme de PAN formado por potencial controlado (0,9 V) durante 10 minutos sobre eletrodo de Pt. Meio: 10^{-3} M de 5-amino 1-naftol + H_2SO_4 2 M

O aparecimento do grupo imina, os dois hidrogênios adjacentes e as aminas secundárias tornam bastante razoável afirmar-se que a polimerização se efetua sobre o anel que porta o grupo $-NH_2$, por ligações C-NH-C e C=N-C [36].

4.7.1.2.2 MEIO $HClO_4$ 1M

Foi registrado o espectro de um filme de PAN preparado sobre eletrodo de aço 1010 AISI em $HClO_4$ 1M + $2 \cdot 10^{-3}$ M do monômero pela aplicação de um potencial constante de 0,9 V, por 30 minutos (Fig. 50). Por comparação à interpretação de Pham *et al* [36,43], em $1653,2 \text{ cm}^{-1}$ observa-se a banda do grupamento imina (C=N-C), os grupamentos amina secundária aparecem a 1571 cm^{-1} (deformação N-H) e

1253.9 cm^{-1} (vibração de alongação C-N), as vibrações de alongação C=C_{ar} são visíveis a 1589,5 cm^{-1} e o grupamento hidroxila é identificado pela vibração de alongação C-O em 1047 cm^{-1} e pela vibração de deformação da ligação O-H em 1180 cm^{-1} .

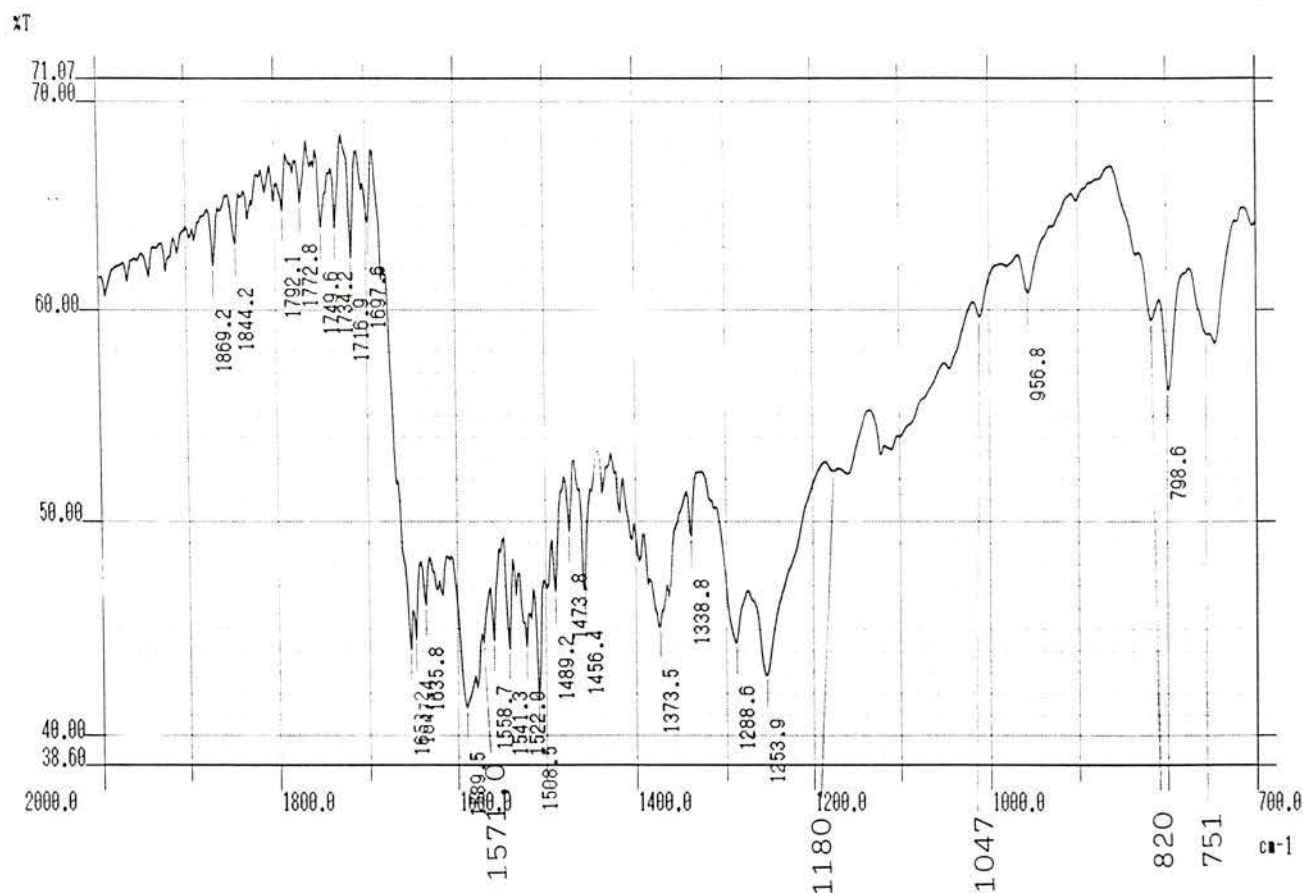


Figura 50 - espectro de IV de um filme de PAN formado por potencial controlado (0,9 V) durante 30 minutos sobre eletrodo de aço 1010 AISI. Meio: 2.10^{-3} M de 5-amino 1-naftol + HClO_4 1 M

A vibração dos dois hidrogênios adjacentes aparece em 820 cm^{-1} e a deformação fora do plano dos três hidrogênios adjacentes aparece em 798,6 e 751 cm^{-1} .

Estes resultados são perfeitamente comparáveis aqueles obtidos por outros autores [36,43] para a síntese eletroquímica do PAN sobre eletrodos inertes, comprovando-se assim a possibilidade de síntese eletroquímica deste polímero sobre eletrodos de aço 1010 AISI em meio ácido perclórico.

Observa-se neste espectro a ausência de uma banda a 1100 cm^{-1} correspondente ao ClO_4^- , mostrando que este filme não se encontra dopado com este ânion.

4.7.1.2.3 MEIO $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2M

A figura 51 mostra o espectro do PAN obtido por eletropolimerização em meio aquoso de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M + $2 \cdot 10^{-3}$ M do monômero em eletrodo de aço 1010 AISI, pela aplicação de um potencial fixo de 0,9 V por 30 minutos.

Também neste meio observamos a formação de um filme que apresenta todas as bandas características do PAN, com a banda de deformação fora do plano dos 3 hidrogênios adjacentes em 755 e $785,1\text{ cm}^{-1}$, a banda dos dois hidrogênios adjacentes em $841,1\text{ cm}^{-1}$, o grupamento amina secundária aparece em $1558,7\text{ cm}^{-1}$ (deformação N-H) e 1255 (vibração de alongação da ligação C-N). Para o grupamento hidroxila aparece a vibração de alongação C-O em 1045 cm^{-1} e a vibração de deformação da ligação O-H em $1165,1\text{ cm}^{-1}$ [36,43].

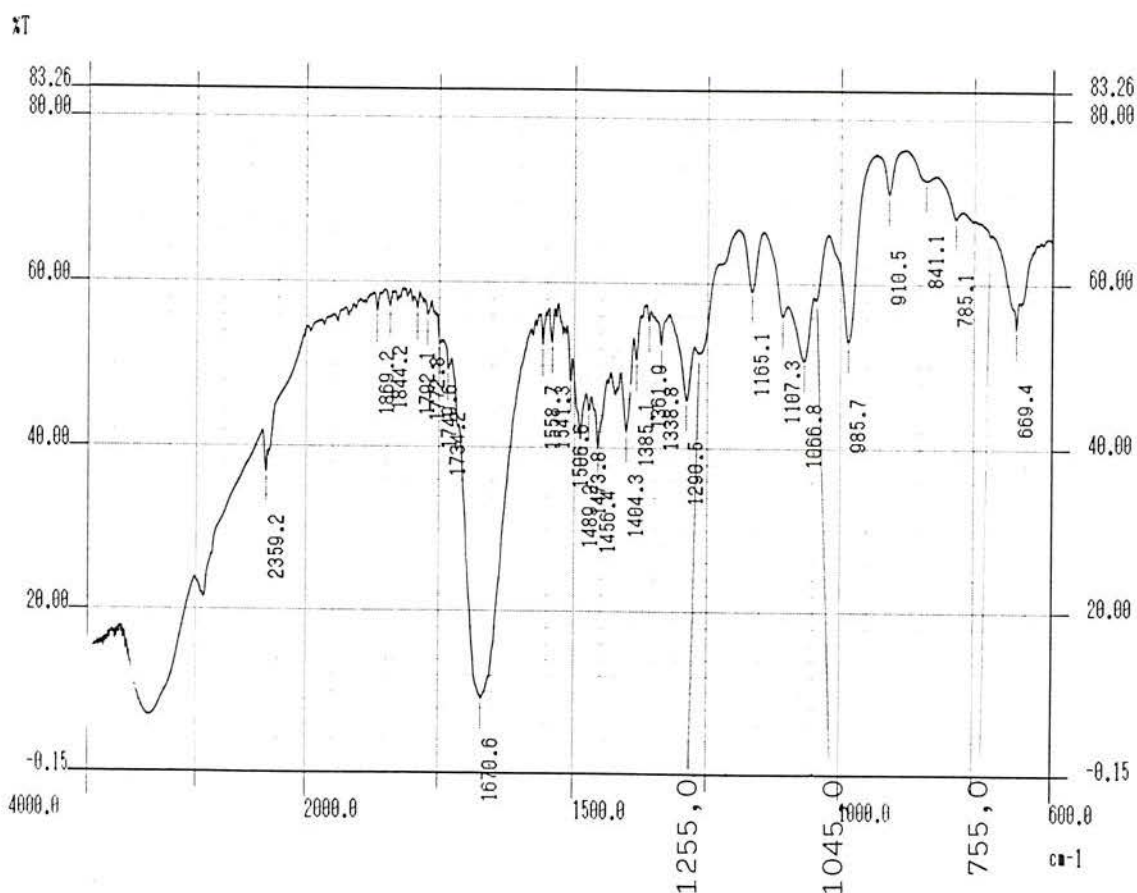


Figura 51 - espectro de IV de um filme de PAN formado por potencial controlado (0,9 V) durante 30 minutos sobre eletrodo de aço 1010 AISI. Meio: $2 \cdot 10^{-3}$ M de 5-amino 1-naftol + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M

Neste espectro aparece uma grande banda em $1670,6\text{ cm}^{-1}$, na região de absorção das ligações $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$, $-\text{C}=\text{N}-$ e $\text{C}=\text{O}$. A correta atribuição desta banda não pode ser feita de forma definitiva pela técnica de infravermelho pois o meio eletrolítico contém o íon oxalato (OOC-COO^-) que comporta o grupamento $\text{C}=\text{O}$. Esta técnica não permite fazer a distinção entre as duas ligações e será necessário utilizar a espectroscopia XPS (seção 4.7.2.2.3).

4.7.2 ANÁLISE XPS

A espectroscopia XPS foi utilizada com o objetivo de analisar a superfície dos eletrodos de aço 1010 AISI, identificar os elementos químicos presentes nos filmes poliméricos e os seus estados eletrônicos, bem como identificar a possível presença de ferro na superfície do filme e são complementares aos dados fornecidos pela espectroscopia IV na determinação da composição do filme polimérico.

4.7.2.1 ANÁLISE XPS DA SUPERFÍCIE DO ELETRODO

A análise XPS da superfície do eletrodo foi realizada após a etapa de desengraxe alcalino e revelou a presença dos elementos Fe, O, C e traços de N.

a- Espectro do C_{1s}

O espectro do C_{1s} (Fig. 52 a) apresenta três picos, sendo um bastante intenso, a 285 eV, atribuído a ligações entre carbonos aromáticos ou alifáticos ($\text{C}-\text{C}$ e $\text{C}=\text{C}$) [4,34,35,36,37,43,59]. Os dois outros picos, a 286,3 e 288,7 eV, são atribuídos à ligações do carbono com oxigênio e nitrogênio [43], devidos provavelmente a compostos provenientes de contaminações nos tratamentos a que o material foi submetido [34].

b- Espectro do O_{1s}

O sinal O_{1s} (Fig. 52 b) apresenta três componentes, a 530, 531,8 e 533,2 eV. Os dois primeiros picos correspondem respectivamente aos óxidos Fe_2O_3 e Fe_3O_4 e ao hidróxido FeOOH . O último pico, a 533,2 eV é atribuído a compostos orgânicos oxigenados, confirmados pelo espectro do C_{1s} a 286,3 e 288,7 eV [4, 34,37].

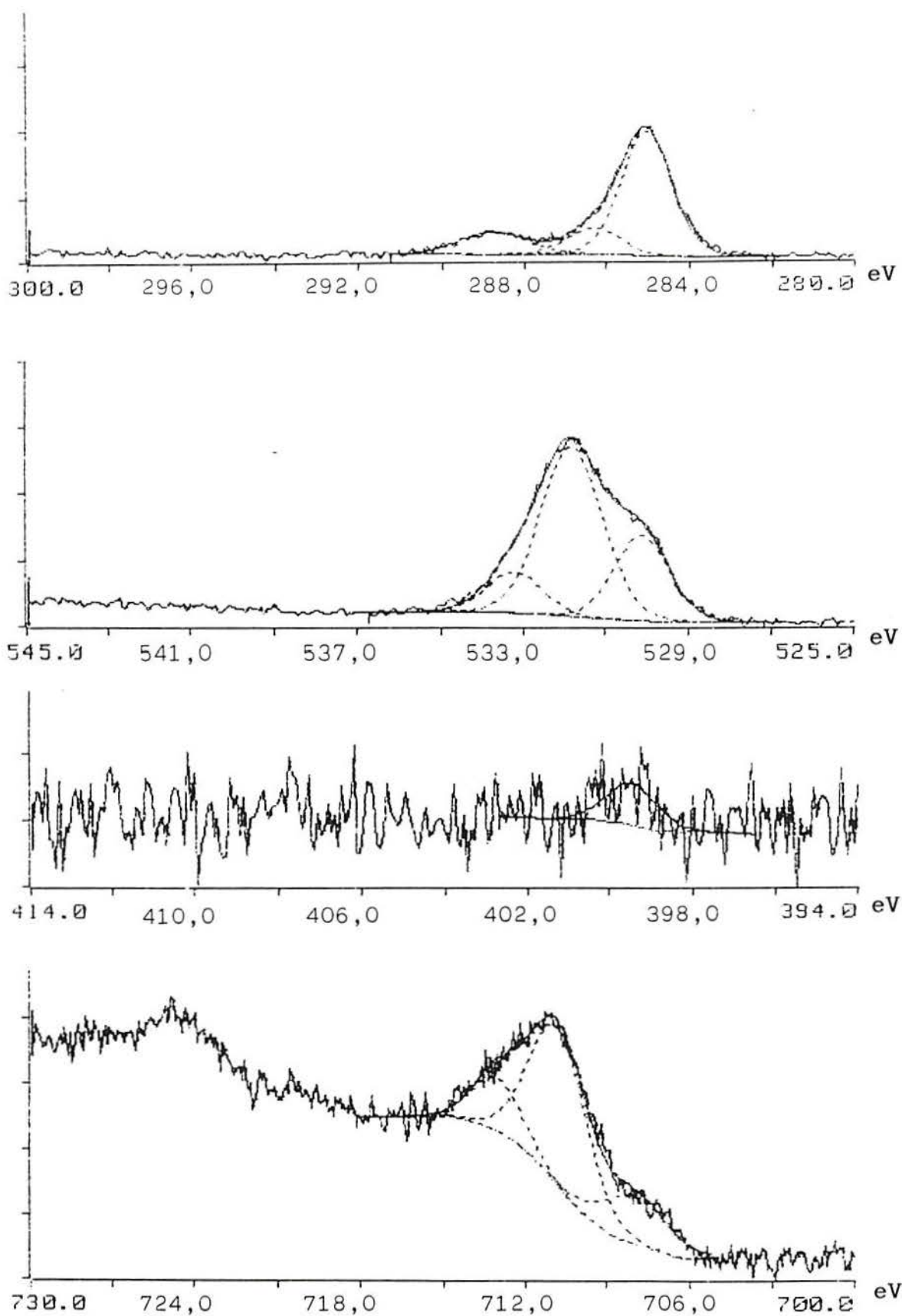


Figura 52 - Espectro XPS da superfície de um eletrodo de aço 1010 AISI após desengraxe alcalino. a- espectro do C_{1s}; b- espectro do O_{1s}; c- espectro do N_{1s}; d- espectro do Fe_{2p}^{3/2}.

c- Espectro de N_{1s}

Um sinal muito fraco na região do sinal do N_{1s} (Fig. 52 c) a 399,5 eV indica a presença de uma pequena quantidade de amina neutra [4,35,43,59], confirmando as interpretações acima de que o nitrogênio deve estar presente como contaminante em muito pouca quantidade [34].

d Espectro do Fe_{2p}^{3/2}

O sinal do Fe_{2p}^{3/2} (Fig. 52 d) apresenta 3 picos, sendo o primeiro a 708 eV, atribuído ao ferro metálico. O segundo e o terceiro picos, a 711 e 713 eV, são atribuídos à presença de óxidos e hidróxidos de ferro (Fe₂O₃, Fe₃O₄ e FeOOH) [34].

4.7.2.2 ANÁLISE XPS DOS FILMES DE PAN

4.7.2.2.1 MEIO H₂SO₄ 2M

Para proceder a análise XPS neste meio, foi sintetizado o filme em H₂SO₄ 2 M + 10⁻³ M do monômero, por aplicação de um potencial constante de 0,9 V, durante 1 hora.

a- Espectro C_{1s}

O espectro do carbono C_{1s} é apresentado na figura 53 a. O carbono apresenta dois componentes principais, indicados por dois picos, o primeiro a 285 eV, devido às ligações entre carbonos aromáticos (C-C e C=C) [43], representando 85% da área total e um segundo pico a 286,5 eV, atribuído aos carbonos ligados aos átomos de nitrogênio e oxigênio (ligações C-O, C-N e C=N) [34,35,36,37,43], representando 15% da área. A área total permitirá apresentar mais adiante a taxa de protonação total do polímero.

É detectado um sinal pouco intenso em 288 eV, que pode ser desconsiderado, o que indica que o grupamento quinona não está presente na cadeia polimérica [36].

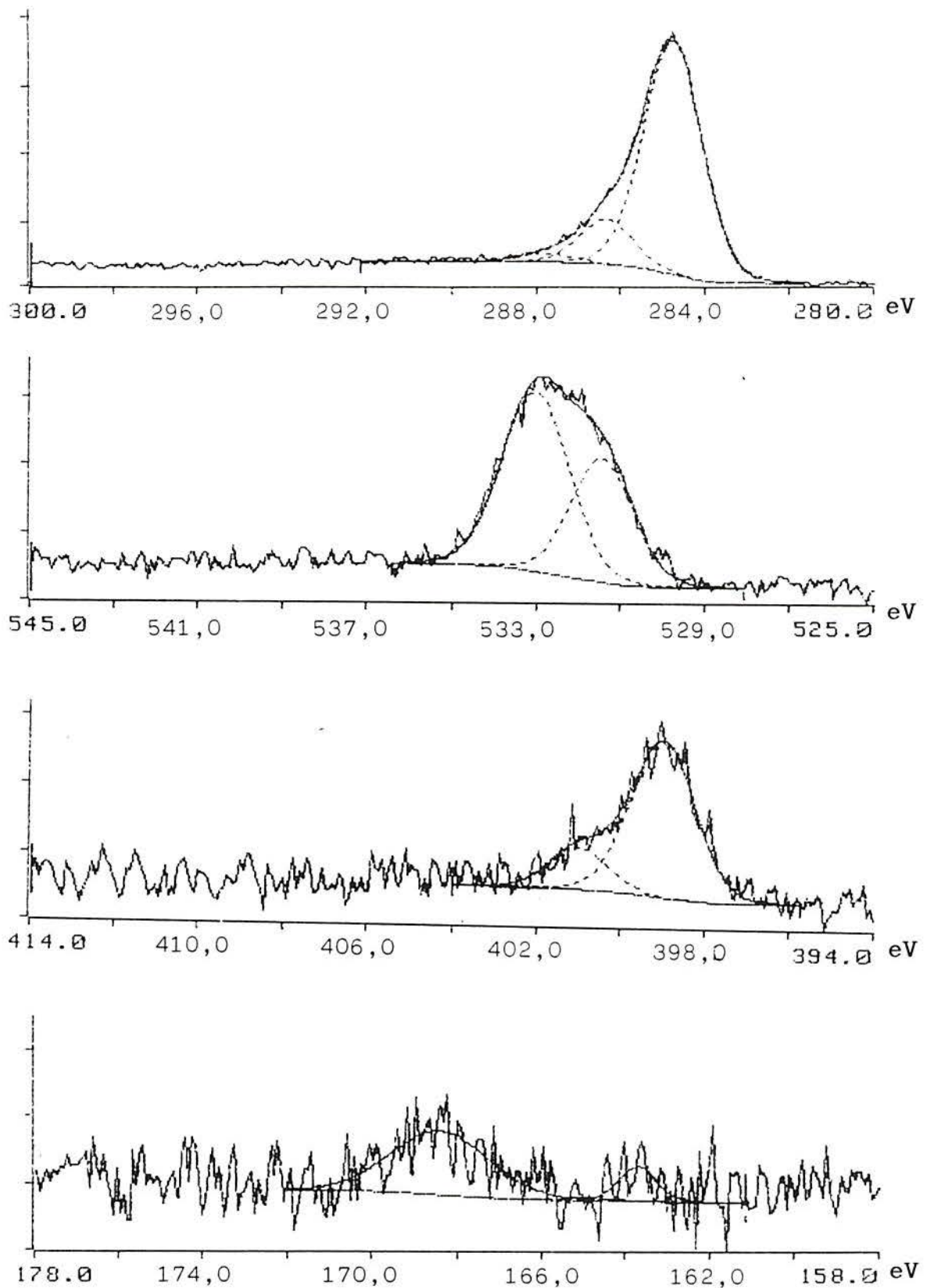


Figura 53 - Espectro XPS de um filme de PAN preparado sobre eletrodo de aço 1010 AISI por aplicação de um potencial controlado de 0,9 V durante 1 hora. Meio: Meio: 10^{-3} M de 5-amino 1-naftol + H_2SO_4 2M. a) Espectro C_{1s} ; b) Espectro O_{1s} ; c) Espectro N_{1s} ; d) Espectro $S_{2p}^{3/2}$.

b- Espectro de O_{1s}

Foi observado no espectro de O_{1s} (Fig. 53 b), dois sinais a 531,7 e 533,2 eV, devidos ao oxigênio do polímero e ao oxigênio dos íons dopantes (SO₄⁻² e/ou HSO₃⁻¹) respectivamente [34].

c- Espectro de N_{1s}

A figura 53 c apresenta o espectro do nitrogênio N_{1s}. O sinal apresenta-se decomposto em dois componentes principais, o primeiro situado a 399 eV é atribuído às funções iminas neutras (-N=) e representa 80% da área total. O segundo pico, situado a 401 eV, é atribuído às aminas protonadas (-N⁺H₂-) e representa 20% da área total do nitrogênio.

d- Espectro de S_{2p}^{3/2}

O sinal S_{2p}^{3/2} a 168,6 eV (Fig. 53 d) é característico do enxofre sob as formas SO₄⁻² e HSO₄⁻¹, já que o sinal do S⁻² apareceria a 163 eV [34], o que confirma a dopagem por SO₄⁻² e/ou HSO₃⁻¹ do filme obtido neste meio, conforme já mostrado anteriormente.

Estes resultados estão em acordo com os obtidos pela espectroscopia IV (seção 4.7.1.2.1), e confirmam que o PAN é formado por eletropolimerização em eletrodos de aço 1010 AISI neste meio.

A análise por XPS mostra a ausência de ferro na superfície do filme, indicando que não ocorre dissolução do eletrodo durante a reação de eletropolimerização neste meio ou se ocorre, o Fe não se encontra na superfície do PAN. Este comportamento já era esperado, pois se trabalhou em um potencial onde o eletrodo estava passivado.

4.7.2.2.2 MEIO HClO₄ 1M

O filme de PAN foi obtido neste meio pela aplicação de um potencial constante de 0,9V durante 1 hora, em presença de 10⁻³ M do monômero.

a- Espectro de C_{1s}

O espectro de C_{1s} (Fig. 54 a) mostra dois picos, um com grande intensidade a 285 eV atribuído às ligações entre carbonos aromáticos (C-C e C=C), representando 80% da área total e um segundo pico menos intenso a 286,6 eV atribuído a ligações C-O, C-N e C=N [35,36,37,43], representando 20% da área total.

Nenhum pico está presente a 288 eV, o que indica a ausência do grupamento quinona (-C=O-) na cadeia polimérica [36].

b- Espectro de O_{1s}

Observa-se para o oxigênio a presença de dois picos a 531,7 e 533,3 eV (Fig. 54 b), o primeiro atribuído ao oxigênio do polímero. Como o íon ClO₄⁻ não está presente neste filme (a análise XPS mostra a ausência de cloro no filme). Fica difícil atribuir uma ligação ao segundo pico e é possível que a estrutura do polímero seja mais complexa que aquela proposta por Pham *et al* (seção 2.3.1.1) e que uma parte do oxigênio esteja na forma C-O-C [45].

c- Espectro de N_{1s}

A figura 54 c apresenta o espectro do N_{1s}, onde verifica-se apenas a presença de um pico a 399,2 eV, atribuído à forma imina neutra (-N=) [35,36,43,59]. Constata-se a ausência do grupamento amina secundária (-N-), indicando que o filme formado neste meio se encontra todo no estado oxidado (Fig 23). O filme não possui grupamentos N protonados.

d- Espectro do Cl_{2p}

O espectro mostra a ausência de sinal de cloro, o que confirma que o polímero não se encontra sob forma dopada neste meio (Fig. 54 d).

Novamente para este meio os resultados confirmam a análise por espectroscopia de IV e mostram a formação de um filme de PAN no seu estado 100% oxidado.

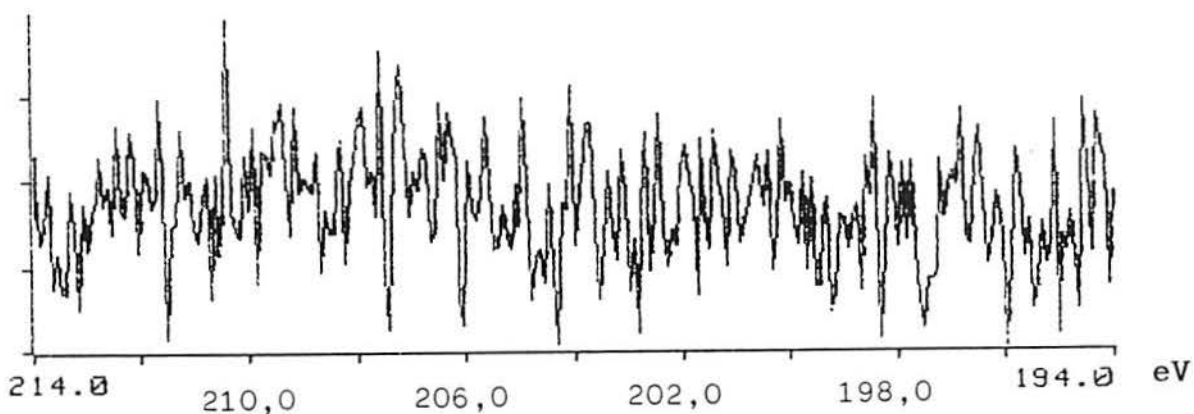
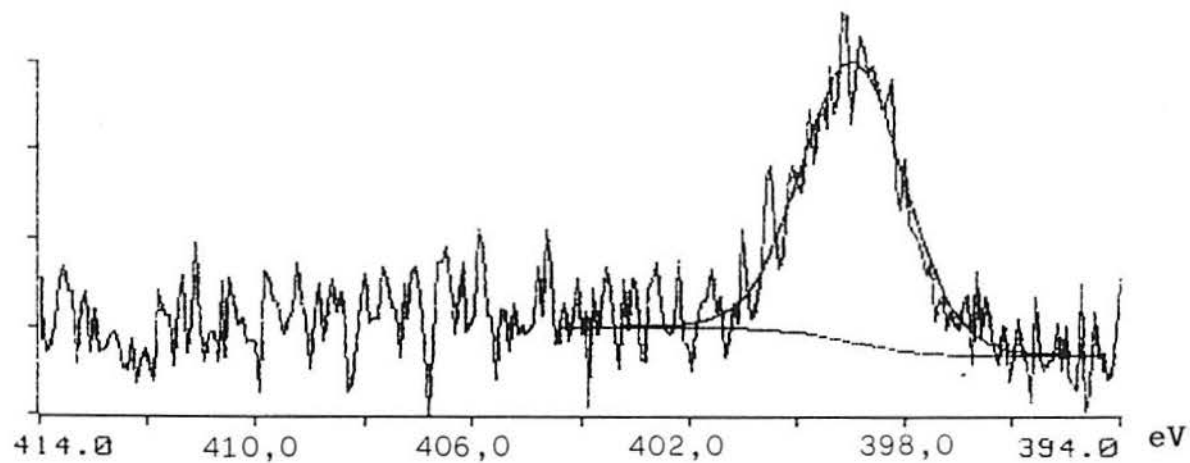
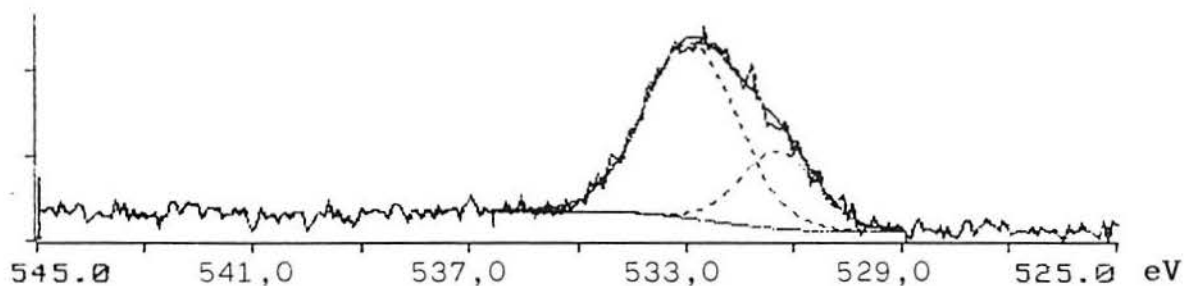
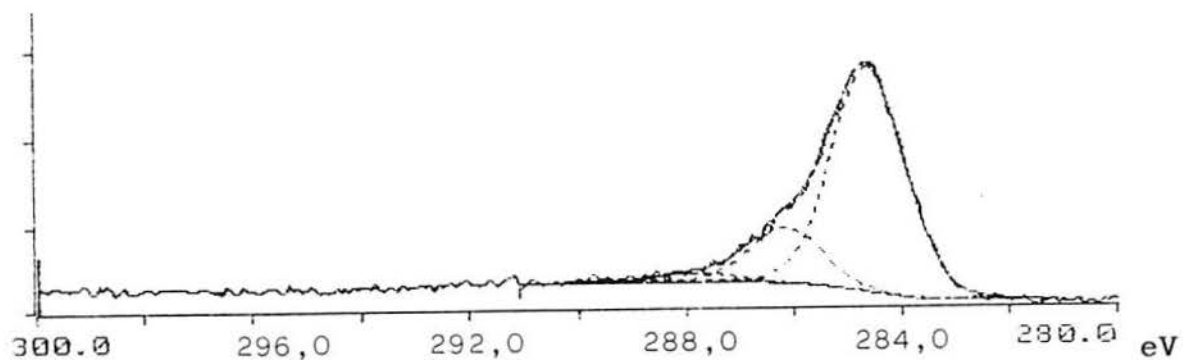


Figura 54 - Espectro XPS de um filme de PAN preparado sobre eletrodo de aço 1010 AISI por aplicação de um potencial controlado de 0,9 V durante 1 hora. Meio: 10^{-3} M de 6-amino 1-naftol + HClO_4 1 M. a) Espectro C_{1s} ; b): Espectro O_{1s} ; c) Espectro N_{1s} ; d).Espectro Cl_{2p} .

Também neste meio o espectro XPS mostra a ausência de ferro na superfície do filme.

4.7.2.2.3 MEIO $H_2C_2O_4$ 0,2 M

O filme de PAN neste meio foi obtido pela aplicação de um potencial controlado de 0,9 V durante 1 hora em presença de 10^{-3} M do monômero.

a- Espectro de C_{1s}

Um pico muito intenso aparece em 285 eV, acompanhado de outros dois de menor intensidade, a 286,4 e 288,1 eV, como se pode constatar na figura 55 a. O pico a 285 eV é atribuído às ligações entre carbonos aromáticos (C-C e C=C) e representa 73,5% da área total e o pico a 286,4 eV é atribuído às ligações C-O, C-N e C=N, representando 18% da área total [35,36,37,43]. O pico a 288,1 eV é atribuído à ligação C=O [34,43], proveniente da dopagem do filme com o íon oxalato.

b- Espectro de O_{1s}

Pela figura 55 b pode-se observar o aparecimento de dois picos, um a 531,8 eV e o outro a 533,3 eV, atribuídos respectivamente ao oxigênio do polímero e ao oxigênio do íon dopante $C_2O_4^{2-}$ (ligação C=O).

c- Espectro de N_{1s}

No espectro do N_{1s} (Fig. 55 c) aparecem dois picos, um mais intenso a 399,3 eV e um de menor intensidade a 401 eV. O primeiro é atribuído à imina neutra (-N=) [34,36,43,59] e representa 86% da área total e o segundo é atribuído à amina protonada (-N⁺H₂-) [43], representando 14% da área.

Os resultados da espectroscopia XPS do filme obtido por eletropolimerização no meio $H_2C_2O_4$ 0,2 M elucidam a dúvida deixada pela análise de IV (seção 4.7.1.2.3), relativa à banda a $1670,6\text{ cm}^{-1}$. Pela análise XPS, pode-se afirmar que aquele pico do IV é devido à energia de absorção das três ligações, C=O, C=N e C=C_{ar}, confirmando-se assim que também neste meio o polímero foi obtido e apresenta-se dopado pelo ânion oxalato (HOOC-COO⁻ ou ⁻OOC-COO⁻).

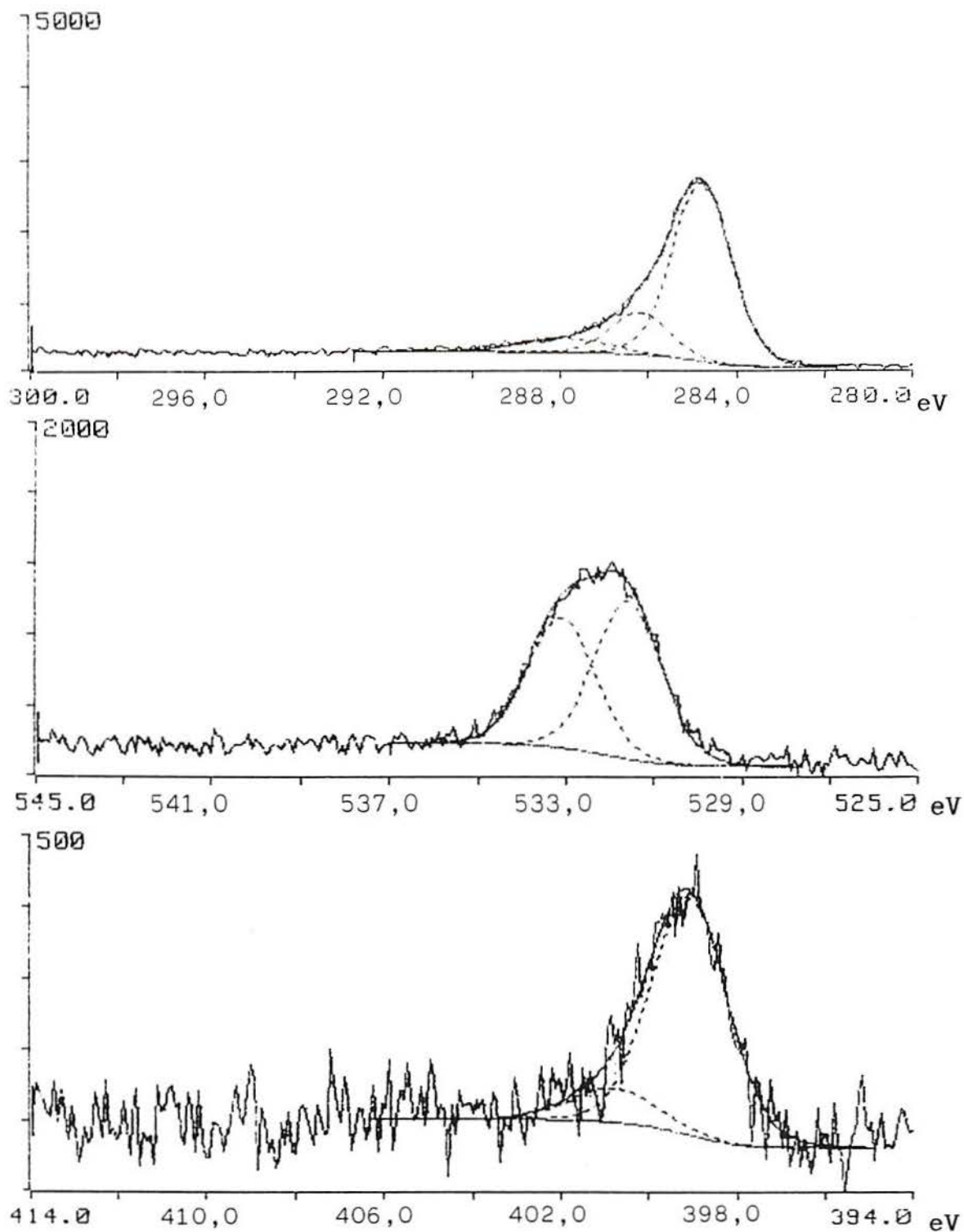


Figura 55 - Espectro XPS de um filme de PAN preparado sobre eletrodo de aço 1010 AISI por aplicação de um potencial controlado de 0,9 V durante 1 hora. Meio: 10^{-3} M de 5-amino 1-naftol + $H_2C_2O_4$ 0,2M. a) Espectro C_{1s}; b) Espectro O_{1s}; c) Espectro N_{1s}.

4.8 TAXA DE PROTONAÇÃO GLOBAL

A taxa de protonação global (δ) foi medida com o auxílio dos resultados da análise XPS. Foi calculada a taxa de protonação total e não a taxa de dopagem ou

taxa de oxidação (IN imina / IN total) pois é extremamente difícil por XPS diferenciar-se os grupamentos amina (-NH-) e imina (-N=) [43].

A técnica de XPS permite porém uma diferenciação entre os grupamentos N protonados e N não protonados, o que permite o cálculo da protonação global. Normalmente, a taxa de dopagem é muito próxima à taxa de protonação total, pois o polímero busca a sua neutralidade elétrica.

A taxa de protonação total foi calculada pela seguinte fórmula:

$$\delta = \text{I N protonado global} / \text{I N total}$$

onde:

I N protonado global = intensidade do sinal do nitrogênio devido às formas aminas e iminas protonadas.

I N total = intensidade total do sinal do nitrogênio.

Os resultados foram os seguintes:

Tabela 1 - Taxa de protonação global do PAN

meio	I N protonado global	I N total	δ
H ₂ C ₂ O ₄ 0,2M	347	381	12 %
H ₂ SO ₄ 2M	121	578	21 %
HClO ₄ 1M	0	318	0%

Estes resultados são confirmados quando se analisa a taxa de dopagem calculada indiretamente através da relação (ClO₄⁻¹ / N total) pelo total de Cl presente no respectivo espectro XPS e (SO₄⁻² + HSO₄⁻¹ / N total) pelo total de S presente no

respectivo espectro XPS para os meios HClO_4 1M e H_2SO_4 2M respectivamente, onde obtivemos os seguintes resultados:

Tabela 2 - Taxa de dopagem do PAN

meio	signal do íon	signal do N total	dopagem
H_2SO_4 2M	$(\text{SO}_4^{2-} + \text{HSO}_4^{-1})$ 1,28	4,62	27%
HClO_4 1M	(ClO_4^{-1}) 0,0	4,4	0,0%

Para o meio $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M este procedimento não é possível pois os íons dopantes ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e $\text{HC}_2\text{O}_4^{-1}$) não podem ser facilmente isolados da totalidade do sinal do carbono ou do oxigênio, que também estão presentes na estrutura do polímero.

4.9 ELETROATIVIDADE DOS FILMES DO PAN

4.9.1 PAN OBTIDO SOBRE ELETRODO DE Pt

Analisou-se o comportamento eletroquímico em solução H_2SO_4 2M dos filmes de PAN sintetizados eletroquimicamente sobre eletrodos de Pt em, H_2SO_4 2 M, HClO_4 1 M e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M.

Os filmes foram obtidos nos respectivos meios pela aplicação de um potencial constante de 0,9 V por 10 minutos, lavados ligeiramente com jato de água destilada e secos com jato de ar.

Nas figuras 56a, 57a e 58a, pode-se observar os voltamogramas cíclicos dos filmes produzidos respectivamente em H_2SO_4 2 M, HClO_4 1 M e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M. Nos três casos fica evidente um bem definido sistema redox, mostrando que um filme condutor é obtido nos três meios.

No caso do filme produzido em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2M, observa-se uma diminuição de intensidade dos picos anódicos e catódicos em relação aos outros dois meios, devido à menor espessura do filme obtido para um mesmo tempo de síntese que para

os outros dois meios. O maior alargamento do sistema redox observado no voltamograma do filme obtido neste meio indica uma estrutura do filme menos ordenada e mais complexa [43].

Para os três casos, como pode ser observado nas figuras 56 b, 57 b e 58 b, a corrente cresce linearmente com a velocidade de varredura, indicando uma cinética de transporte de carga para estes filmes [36].

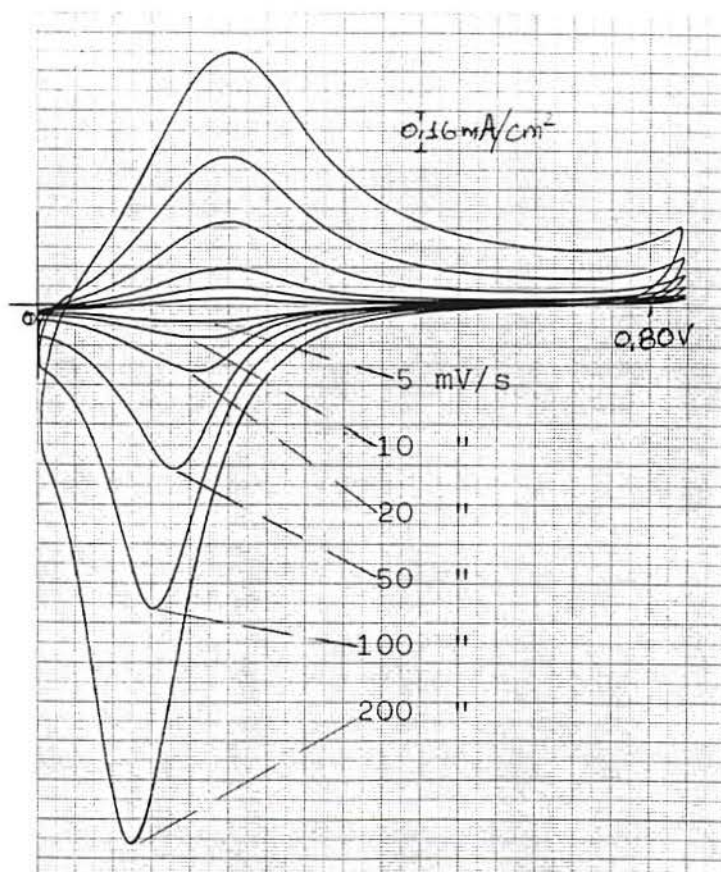
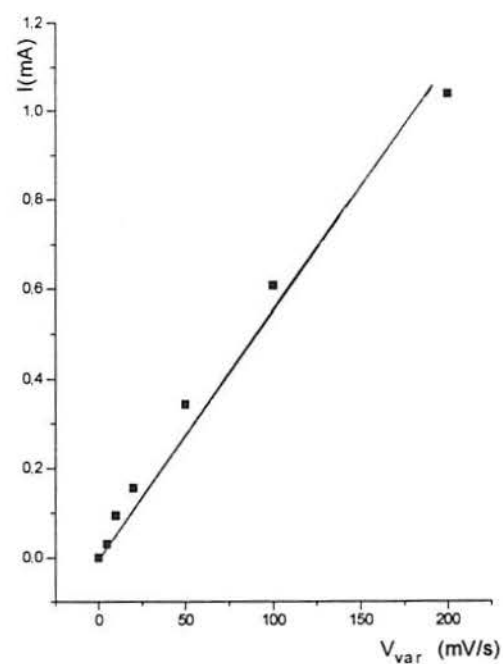


Figura 56 a : Voltamograma da eletroatividade em H_2SO_4 2 M de um filme de PAN sintetizado sobre Pt em meio H_2SO_4 2M + $2 \cdot 10^{-3}$ M de 5-amino 1-naftol.



b: Variação da intensidade de corrente de pico pela velocidade de varredura.

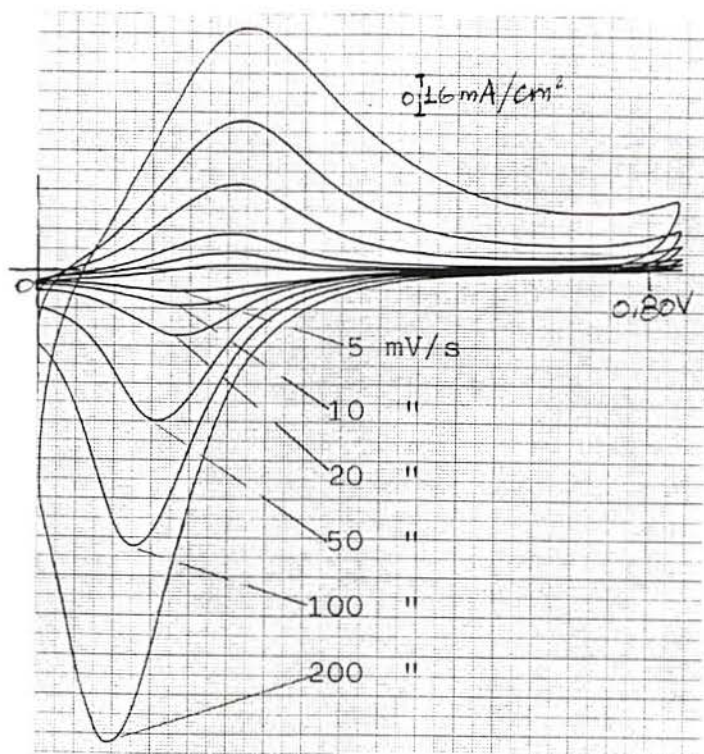
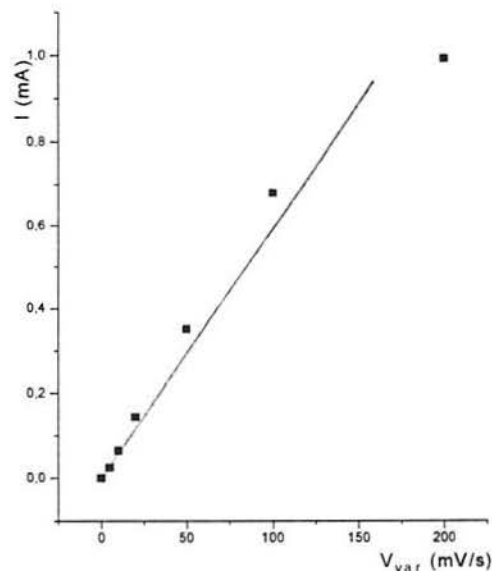


Figura 57a : Voltamograma da eletroatividade em H_2SO_4 2 M de um filme de PAN sintetizado sobre Pt em HClO_4 1M + $2 \cdot 10^{-3}$ M de monômero



b: Variação da intensidade de corrente de pico pela velocidade de varredura.

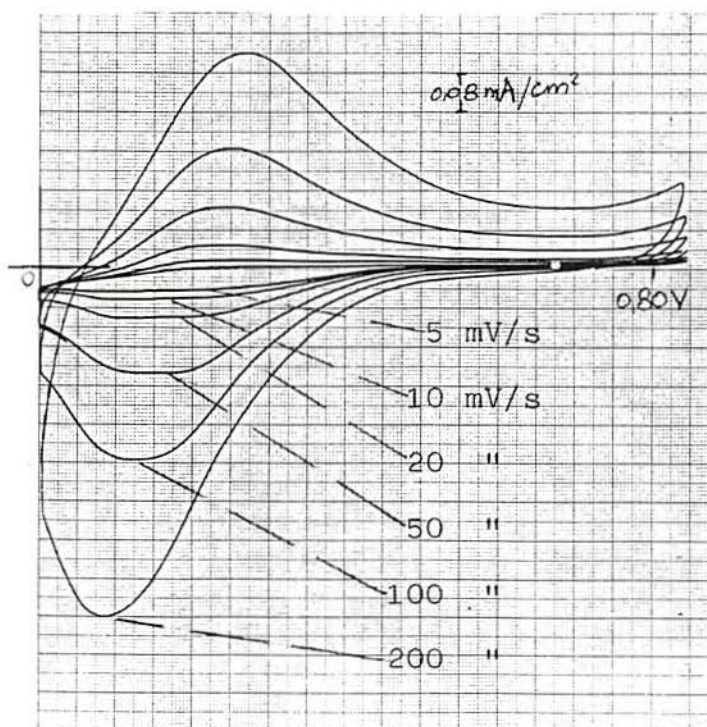
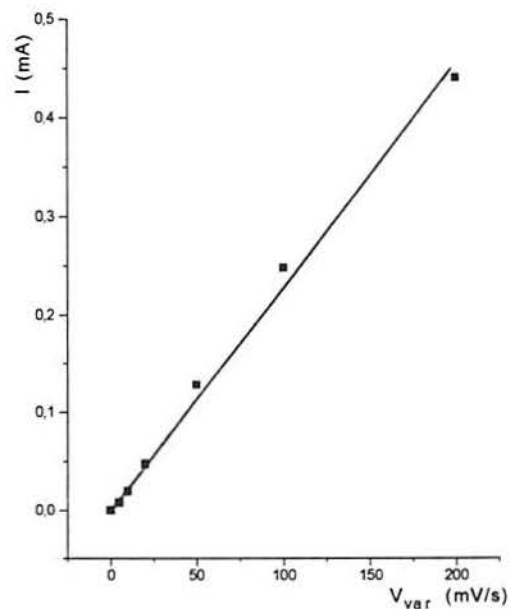


Figura 58 a: Voltamograma da eletroatividade em H_2SO_4 2M de um filme de PAN sintetizado sobre Pt em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2M + $2 \cdot 10^{-3}$ M monômero



b: Variação da intensidade de corrente de pico pela velocidade de varredura.

4.9.2 PAN OBTIDO SOBRE ELETRODO DE AÇO 1010 AISI

Para realizar o ensaio voltamétrico do PAN produzido sobre eletrodo de aço 1010 AISI, foi produzido o filme de PAN neste eletrodo em meio HClO_4 1M + $2 \cdot 10^{-3}$ M do monômero em meio aquoso, pela aplicação de um potencial constante de 0,9 V por 30 minutos. Posteriormente o filme foi dissolvido com DMF, aplicado sobre eletrodo de Pt e colocado em estufa a vácuo por 24 horas a 40°C

Na figura 59a, pode-se observar que o filme assim ensaiado também se mostra eletroativo, formando um sistema redox bem definido, com E_{pa} a 210 mV e E_{pc} a 65 mV, para uma velocidade de varredura de 200 mV/s, indicando que também sobre eletrodo de aço 1010 AISI se obtém um filme de PAN condutor eletrônico.

Neste caso, como pode-se observar na figura 59b, a corrente cresce linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando para este filme uma cinética difusional [36].

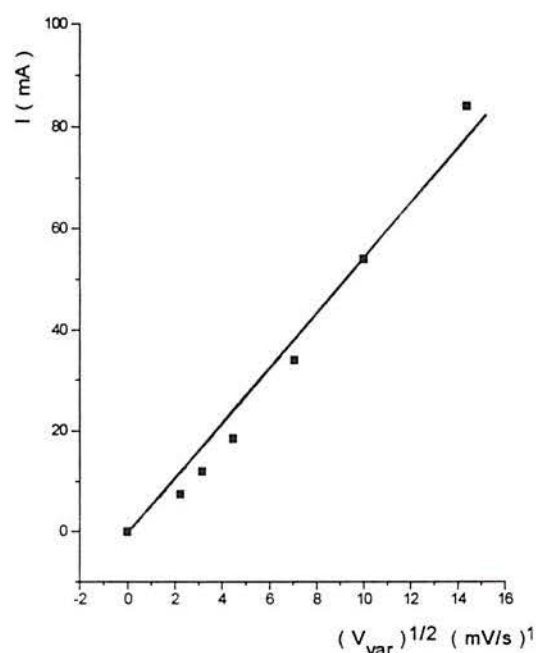
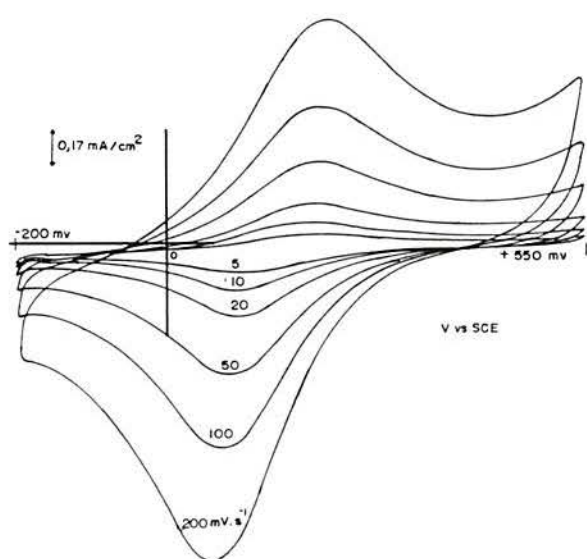


Figura 59: Voltamograma da eletroatividade em H_2SO_4 2 M a diferentes velocidades de varredura de um eletrodo de Pt recoberto com um filme de PAN sintetizado em meio HClO_4 1M + $2 \cdot 10^{-3}$ M de 5-amino 1-naftol sobre aço 1010 AISI.

b: Variação da intensidade de corrente de pico pela raiz quadrada da velocidade de varredura

4.10 SÍNTESE QUÍMICA DO PAN

Neste capítulo serão apresentados dois métodos de obtenção do PAN por síntese química, um com a utilização de agentes oxidantes, num procedimento semelhante ao empregado na síntese do PPy e da PANi [13,14,15,20] e outro por oxidação química do monômero sobre platina metálica em meio ácido. Na literatura não encontra-se nenhuma referência à obtenção do PAN por síntese química.

4.10.1 SÍNTESE QUÍMICA UTILIZANDO AGENTES OXIDANTES

Foi obtido o PAN por síntese química com o emprego de agentes oxidantes em meio aquoso e em meio orgânico (acetona, THF, acetonitrila, etc.), em pH ácido e pH neutro. A reação é praticamente instantânea e conduz a um pó preto, solúvel em DMF e NMP. Após dopagem ácida com HClO_4 o PAN assim obtido é condutor eletrônico.

A reação foi conduzida utilizando-se cloreto férrico ou persulfato de amônio como agentes oxidantes e verificamos que a reação é mais rápida com a utilização do primeiro. A reação ocorre tanto em presença de excesso como com quantidade de agente oxidante menor que a estequiométrica.

Por este método de síntese pode-se obter grandes quantidades do polímero, o que não é atingido quando a obtenção é conduzida por síntese eletroquímica.

Porém, por este método o PAN deve ser purificado após a síntese, já que estarão presentes o ácido utilizado na síntese, a água, o excesso de monômero ou agente oxidante e prováveis oligômeros formados. A purificação pode ser conduzida facilmente por dissolução seletiva, já que o PAN não é solúvel em água nem na maioria dos solventes orgânicos e os produtos indesejáveis da mistura reacional são solúveis em água e/ou acetona, THF, acetonitrila e vários outros solventes orgânicos.

4.10.2 SÍNTESE QUÍMICA SOBRE PLATINA

No decorrer das sínteses eletroquímicas do PAN, observou-se o aparecimento de um depósito preto sobre a superfície da Pt quando imersa em solução ácida com a presença do monômero, sem a aplicação de corrente elétrica.

Os experimentos conduzidos com o objetivo de estudar melhor este fenômeno, com a imersão de chapa de Pt em solução ácida aquosa do monômero ((H₂SO₄ 2M, HClO₄ 1M, HCl 1M, HNO₃ 1M) + 10⁻³ M do monômero) levaram ao aparecimento de um depósito que no início da formação apresenta-se amarelo e que após 24 horas da reação evoluiu a preto opaco. Provavelmente a reação é promovida por um efeito catalítico da platina em meio ácido, pois o mesmo fenômeno não foi observado quando a mesma reação é promovida sobre prata.

Como veremos adiante este depósito será caracterizado por IV como sendo o PAN.

4.10.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO PAN OXIDADO QUIMICAMENTE

O PAN obtido quimicamente sobre Pt em meio HClO₄ 1M + 2.10⁻³ M de monômero por 24 horas, analisado por MEV (Fig. 60) se apresenta homogêneo, compacto, sem o aparecimento de relevo especial. O filme é muito frágil e se rompe ao ser seco com jato de ar e é muito pouco aderente.

A mudança gradual da coloração do depósito, do amarelo ao preto opaco pode ser atribuída a um possível aumento do comprimento da cadeia polimérica com o aumento do tempo de reação, fenômeno já observado por Lee *et al* na síntese eletroquímica do 1-8 diaminonaftaleno [58].

O PAN formado por este método é solúvel em DMF e NMP e é obtido bastante puro, a exemplo do PAN sintetizado eletroquimicamente.



Figura 60: Fotografia de microscopia eletrônica de varredura de um filme de PAN formado sobre Pt por oxidação química por 24 horas. Meio 2.10^{-3} M de 5-amino 1-naftol + $HClO_4$ 1 M.

4.10.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO PAN OXIDADO QUIMICAMENTE

4.10.4.1 SOBRE PLATINA

O PAN foi obtido pela síntese química do monômero sobre Pt, pela imersão de uma chapa do metal em solução 1M de $HClO_4$ + 2.10^{-3} M do monômero por 24 horas, lavado com jato de água destilada e seco com jato de ar. O PAN foi posteriormente retirado da superfície da chapa de Pt por dissolução com DMF e seco em estufa a vácuo a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas. Com a amostra assim preparada foi produzida a pastilha de KBr + 1% de PAN.

Como pode ser visto no espectro (Fig. 61), os grupamentos imina surgem a $1653,2\text{ cm}^{-1}$, os grupamentos amina secundária aparecem na banda de deformação da ligação N-H a 1560 cm^{-1} e na banda de vibração de alongação da ligação C-N a $1253,9\text{ cm}^{-1}$. A vibração de alongação da ligação C-O é detectada a $1045,5\text{ cm}^{-1}$ e a

1178 cm^{-1} aparece a vibração de deformação da ligação O-H. Estas duas últimas bandas identificam a presença do grupamento -OH [36,43].

As vibrações de elongação $\text{C}=\text{C}_{ar}$ são visíveis a 1589,5 cm^{-1} . Os três hidrogênios adjacentes são visíveis através das bandas de deformação fora do plano em 798,6 e 762 cm^{-1} . A banda atribuída à vibração de deformação de dois hidrogênios adjacentes aparece a 819,8 cm^{-1} [36,43].

Este filme apresenta-se protonado com ClO_4^- como pode ser visto pela presença de uma banda a 1109,2 cm^{-1} referente a este íon.

Trata-se portanto do PAN, já que o espectro aqui apresentado é semelhante aos relatados na literatura para este polímero [36,43] e aos apresentados neste trabalho para a síntese eletroquímica do PAN.

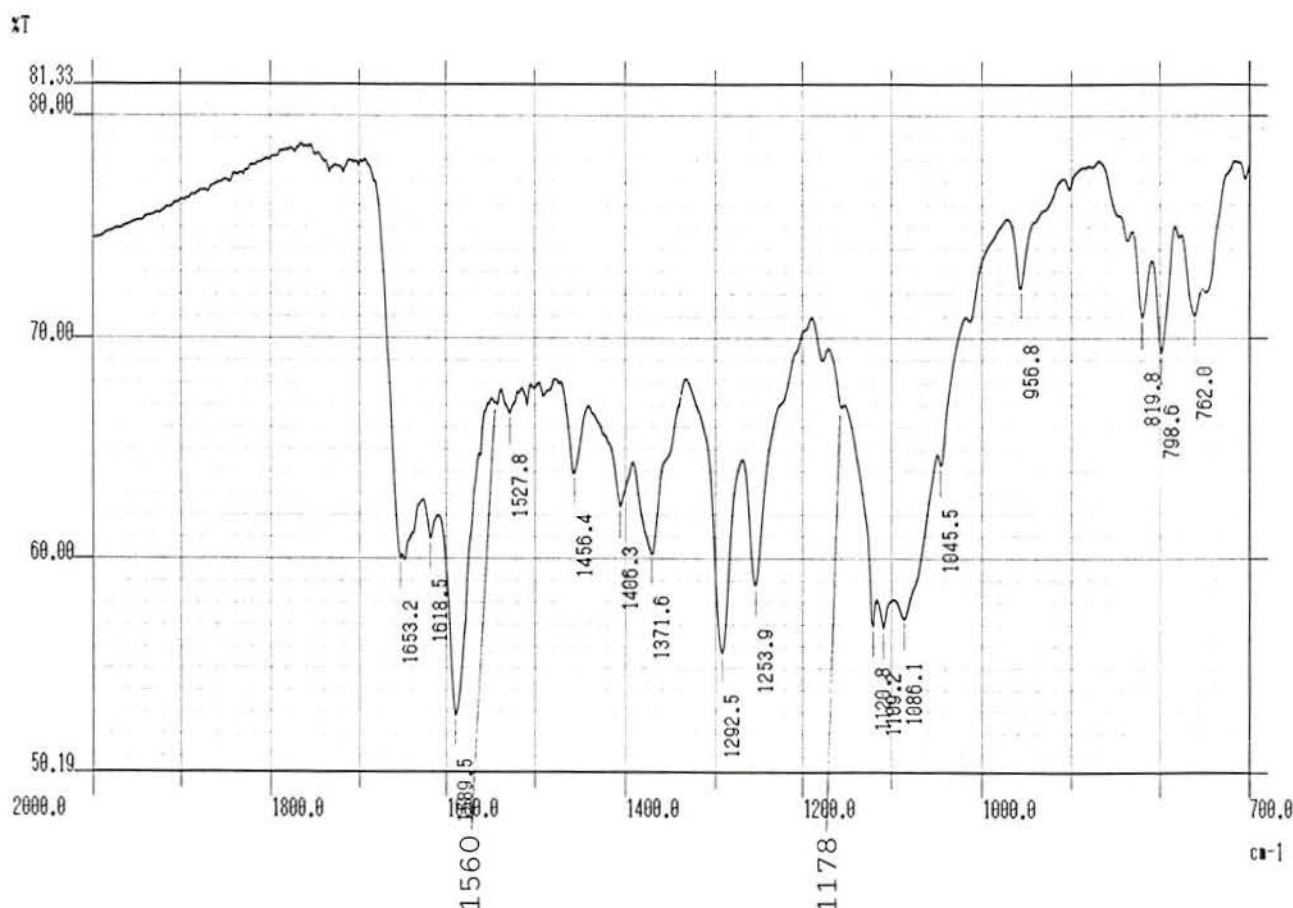


Figura 61 - espectro de IV de um filme de PAN formado por oxidação química sobre Pt durante 24 horas. Meio: $2.1 \cdot 10^{-3}$ M de 5-amino 1-naftol + HClO_4 1 M

4.10.4.2 OXIDADO COM FeCl_3

O PAN foi obtido em meio HClO_4 1M com excesso de monômero, lavado com água destilada, seco e lavado com THF. O espectro apresentado na figura 62 mostra um pico a $1653,2 \text{ cm}^{-1}$ atribuído ao grupamento imina. O ombro a 1560 cm^{-1} referente a deformação da ligação N-H e a vibração de alongação da ligação C-N a $1253,9 \text{ cm}^{-1}$ caracterizam o grupamento amina secundária.

O grupamento hidroxila é caracterizado pelas bandas a 1045 cm^{-1} referente à vibração de alongação da ligação C-O e a 1180 cm^{-1} atribuído à vibração de deformação da ligação O-H. A $1593,4 \text{ cm}^{-1}$ aparece a vibração de alongação da ligação $\text{C}=\text{C}_{ar}$.

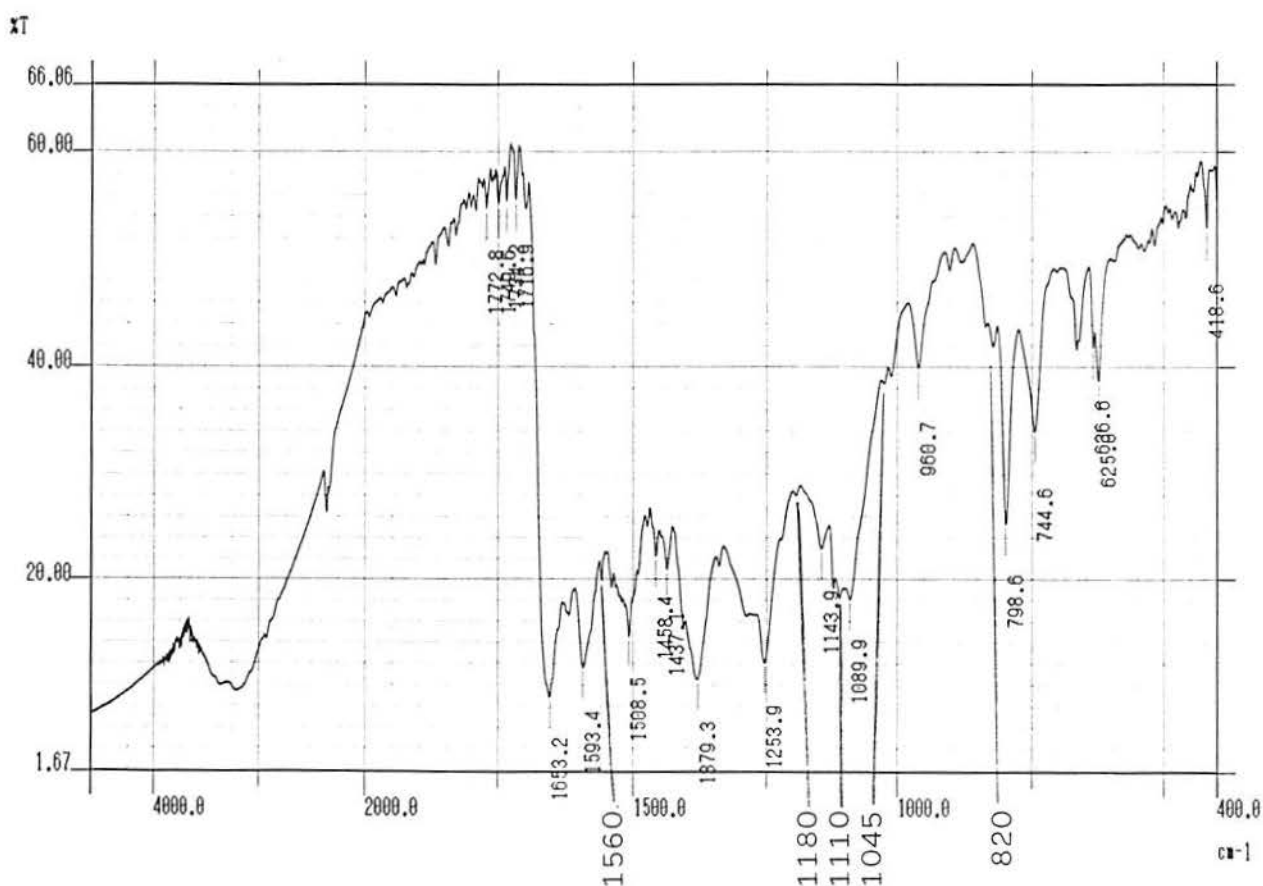


Figura 62 - espectro de IV do PAN formado por oxidação química com o emprego de FeCl_3
Meio: 5-amino 1-naftol + HClO_4 1 M

A 1110 cm^{-1} aparece uma pequena banda atribuída ao ClO_4^- da dopagem do PAN. A $798,6$ e $744,6\text{ cm}^{-1}$ aparecem as duas bandas características dos três hidrogênios adjacentes e a 820 cm^{-1} aparece a banda correspondente aos dois hidrogênios adjacentes. [36,43]

Estes resultados para o PAN oxidado quimicamente estão de acordo com os relativos ao PAN sintetizados eletroquimicamente, tanto os da literatura [36,43] como os obtidos para a síntese eletroquímica antes apresentados neste trabalho, o que torna bastante razoável afirmar-se que estas duas rotas de síntese por oxidação química do monômero conduzem ao polímero.

4.10.5 COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO PAN SINTETIZADO QUIMICAMENTE

4.10.5.1 EM HClO_4 1M + FeCl_3 + EXCESSO DE MONÔMERO

Um único e bem definido par redox é observado quando se realiza a voltametria cíclica do PAN obtido por oxidação química com FeCl_3 como agente oxidante. O PAN foi dissolvido em DMF, aplicado sobre chapa de Pt, seco e ensaiado em H_2SO_4 2 M a várias velocidades de varredura, como se pode observar na figura 63a.

Neste caso o E_{pc} aparece a -150 mV e o E_{pa} a $+270\text{ mV}$, apresentando um comportamento eletroquímico semelhante àquele descrito na literatura [36] e também encontrado por nós para o PAN sintetizado eletroquimicamente.

De modo semelhante ao PAN sintetizado eletroquimicamente sobre aço 1010 AISI, verifica-se neste caso que a corrente cresce linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando que este filme apresenta uma cinética difusional, como mostra a figura 63b.

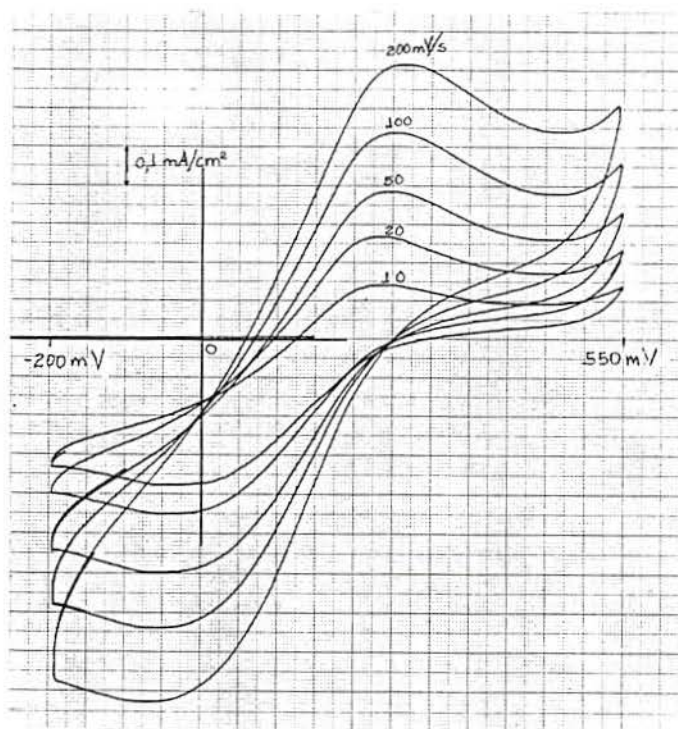
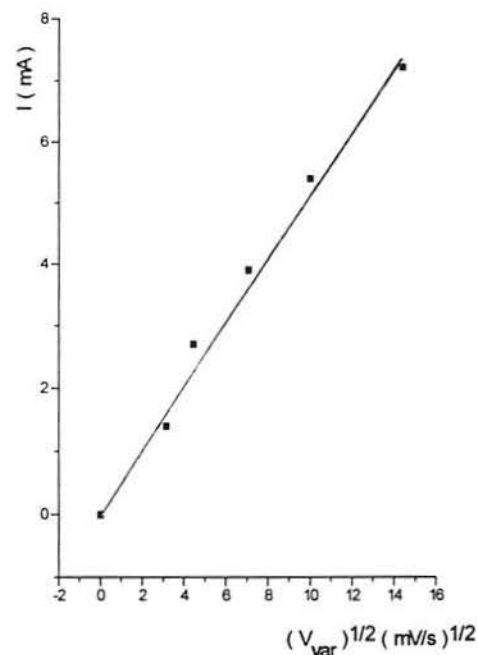


Figura 63a - Voltamograma da eletroatividade em H_2SO_4 2M a diferentes velocidades de varredura de um eletrodo de Pt recoberto com um filme de PAN sintetizado em meio 5-amino 1-naftol + HClO_4 1M com o emprego de FeCl_3 .



b: Variação da intensidade de corrente de pico pela raiz quadrada da velocidade de varredura.

4.10.5.2 EM HClO_4 1M + 10^{-3} M DE MONÔMERO SOBRE Pt

Na figura 64a verificamos um único e bem definido sistema redox com Epc igual a + 175 mV e Epa igual a + 250 mV, quando realizamos a voltametria cíclica a várias velocidades de varredura, diretamente sobre a chapa de Pt onde cresceu o polímero, indicando que um filme eletroativo é obtido quando o PAN é sintetizado quimicamente nestas condições.

A figura 64b mostra que a corrente aumenta linearmente com a velocidade de varredura, indicando que uma cinética de transporte de carga para este filme é muito rápida [36].

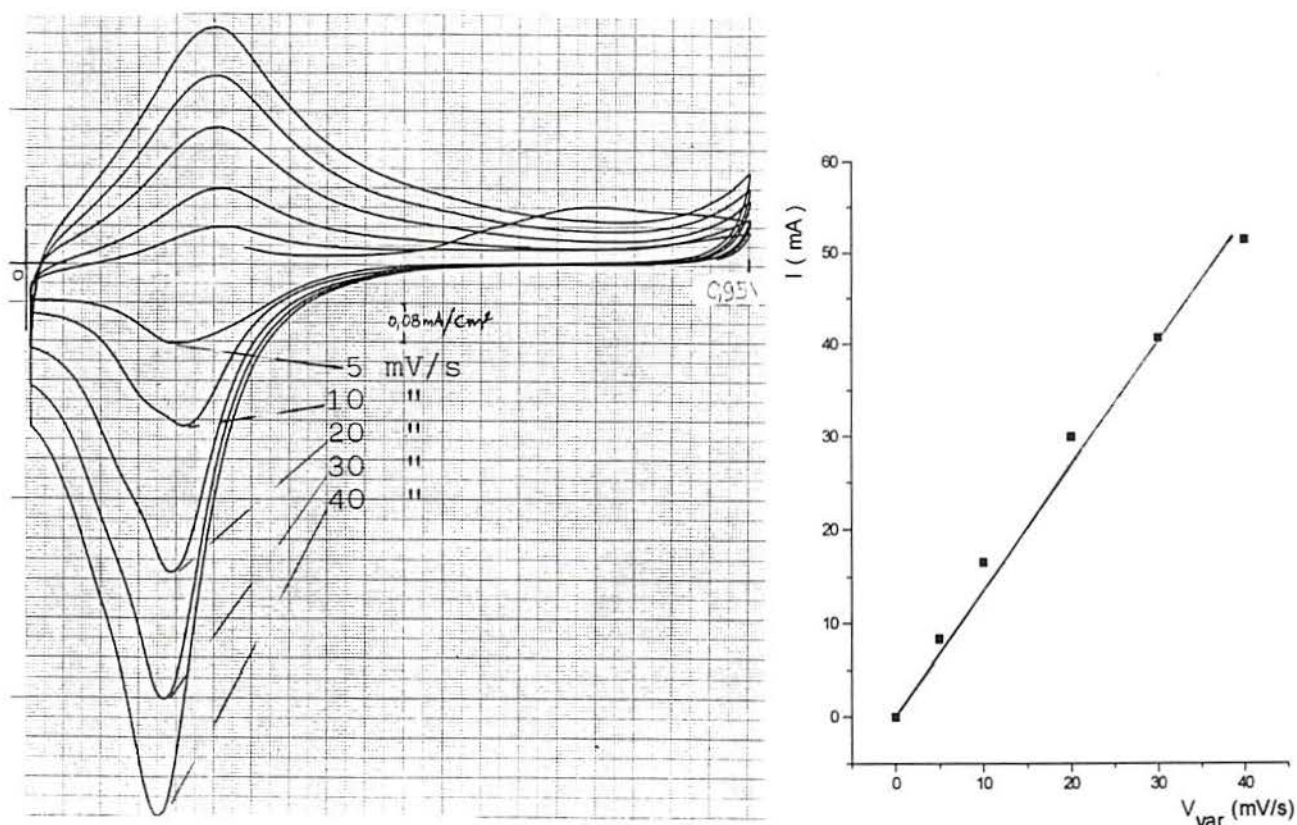


Figura 64a: Voltamograma da eletroatividade em H_2SO_4 a diferentes velocidades de varredura de um eletrodo de Pt recoberto com um filme de PAN sintetizado em meio $2 \cdot 10^{-3}$ M de 5-amino 1-naftol + HClO_4 1 M sobre Pt por oxidação química.

b: Variação da intensidade de corrente de pico pela velocidade de varredura.

4.11 CONDUTIVIDADE DO PAN SINTETIZADO QUIMICAMENTE

Foi procedida a medida da condutividade do PAN sintetizado quimicamente com o emprego de FeCl_3 em meio HClO_4 1 M aquoso e em meio THF neutro. Para os dois casos o PAN apresenta-se não condutor.

As mesmas amostras do PAN submetidas a dopagem com HClO_4 1M mostram-se condutoras com os seguintes valores;

Tabela 3 - Condutividade do PAN sintetizado quimicamente com FeCl₃.

AMOSTRA	CONDUTIVIDADE
PAN em HClO ₄ 1M após dopagem	1,6 x 10 ⁻⁴ S/cm
PAN em THF após dopagem	1,7 x 10 ⁻³ S/cm

4.12 PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

Foram verificadas as propriedades de proteção contra a corrosão dos filmes de PAN obtidos por síntese eletroquímica sobre aço 1010 AISI nos diferentes meios eletrolíticos.

Levando em consideração a espessura dos filmes, pode-se esperar que estes não devem oferecer uma proteção efetiva contra a corrosão por serem demasiadamente delgados, apesar de aparentemente não parecerem porosos. Realizando o ensaio de potencial de circuito aberto para os eletrodos de aço 1010 AISI cobertos com o filme de PAN e para um eletrodo de aço 1010 AISI sem filme, figuras 65, 66, 67 e 68, notamos que o comportamento dos três eletrodos com os filmes obtidos nos três diferentes meios é praticamente idêntico ao do eletrodo sem filme, o que confirma que a proteção oferecida pelos filmes de PAN obtidos eletroquimicamente é nula.

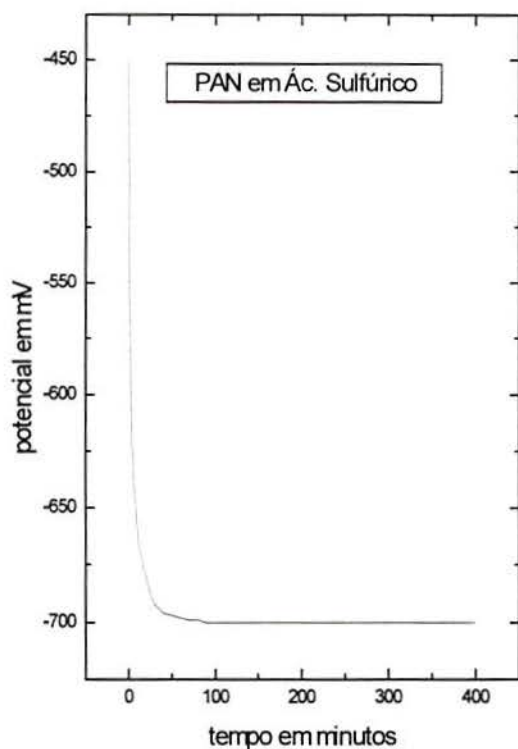


Figura 65: Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo em uma solução de NaCl 3% para um filme de PAN obtido pela aplicação de um potencial constante de 0,9 V por 30 min. sobre eletrodo de aço 1010 AISI. Meio: H_2SO_4 2M + $2 \cdot 10^{-3}$ M monômero.

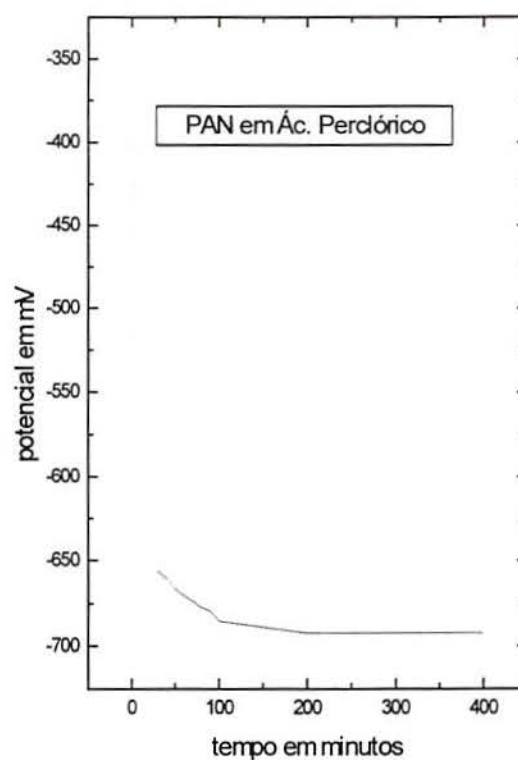


Figura 66Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo em uma solução de NaCl 3% para um filme de PAN obtido pela aplicação de um potencial constante de 0,9 V por 30 min. sobre eletrodo de aço 1010 AISI. Meio: HClO_4 1 M + $2 \cdot 10^{-3}$ M monômero.

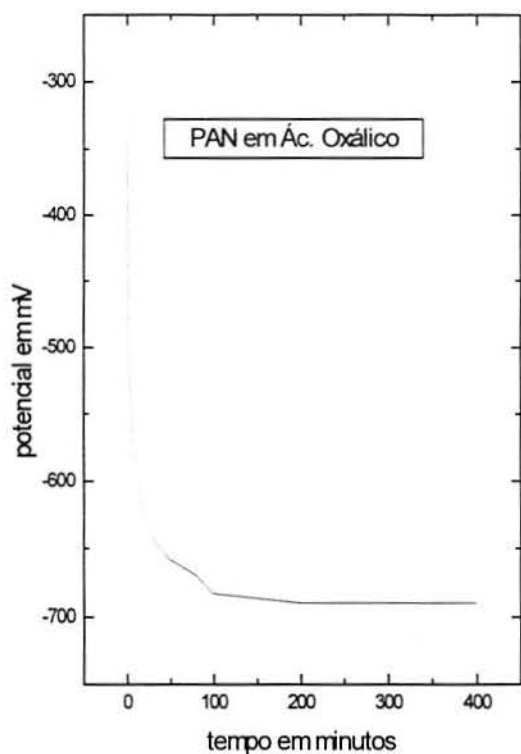


Figura 67: Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo em uma solução de NaCl 3% para um filme de PAN obtido pela aplicação de um potencial constante de 0,9 V por 30 min. sobre eletrodo de aço 1010 AISI. Meio: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2 M + $2 \cdot 10^{-3}$ M monômero.

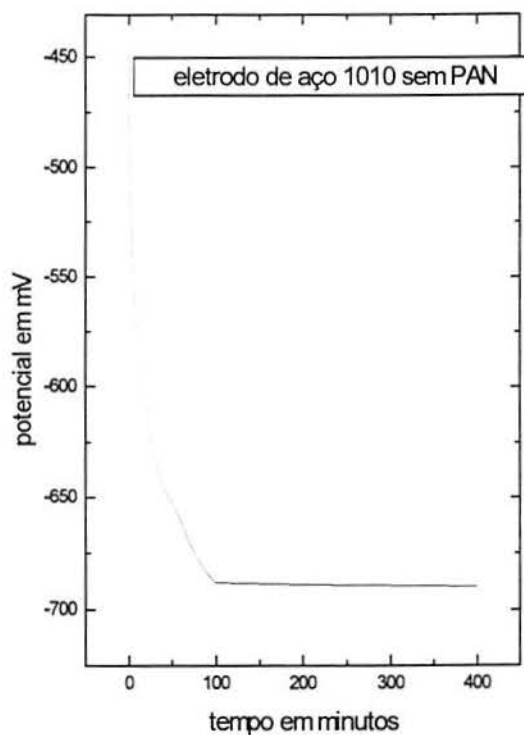


Figura 68: Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo em uma solução de NaCl 3% para uma chapa de aço 1010 AISI desengraxada e lixada, sem PAN.

5. CONCLUSÕES

5.1 POLIMERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Com o presente trabalho foi possível mostrar que:

-O poli(5-amino 1-naftol) é obtido pela aplicação de um potencial constante de 0,9 V, em meio H_2SO_4 2M, HClO_4 1M E $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,2M aquosos, sobre eletrodos de aço 1010 AISI.

O desengraxe alcalino , seguido de aplicação de lixa 240 mesh é um método eficaz de preparação dos eletrodos de aço 1010 AISI para se alcançar a eletropolimerização do 5-amino 1-naftol nos meios acima referidos.

-Os filmes poliméricos obtidos sobre eletrodos de aço 1010 AISI são amarelo-dourados quando a eletropolimerização é conduzida nas condições acima descritas por um tempo de 15 minutos e tomam uma coloração azul quando este tempo é elevado para 30 minutos.

-Quando analisados por espectroscopia de infravermelho, os espectros dos filmes obtidos sobre eletrodos de aço 1010 AISI se mostram praticamente idênticos aos referidos na literatura.

-A utilização da técnica de XPS nos possibilitou afirmar que não ocorre uma dissolução do eletrodo de aço 1010 AISI durante a reação de eletropolimerização nos três meios acima referidos, ou o Fe não está na superfície dos filmes.

-Através da espectroscopia XPS foi possível determinar uma taxa de protonação de 12% para o polímero sintetizado em ácido oxálico 0,2M, de 21% para

o polímero sintetizado em ácido sulfúrico 2M e de 0% quando a síntese foi conduzida em ácido perclórico 1M. Estes dados foram respaldados pela análise de IV.

-Os polímeros obtidos nos três meios acima citados são eletroativos e apresentam um bem definido sistema redox. Para o PAN obtido sobre eletrodo de Pt, quando a voltametria cíclica é conduzida em ácido sulfúrico 2M, observa-se uma cinética de transporte de carga. Quando o PAN foi sintetizado sobre eletrodo de aço 1010 AISI em meio ácido perclórico 1M, dissolvido e aplicado sobre eletrodo de Pt, a voltametria cíclica deste filme em meio ácido sulfúrico 2M mostra uma cinética difusional.

-Os filmes poliméricos se apresentam extremamente compactos e homogêneos, com uma espessura da ordem de 0,2 μm (MEV) quando a eletropolimerização é conduzida por 30 minutos e são extremamente aderentes à superfície. Os filmes são solúveis em DMF e NMP.

-Os filmes poliméricos obtidos nos três meios não se mostram protetores da corrosão dos próprios eletrodos de aço 1010 AISI onde foram produzidos. A baixíssima espessura alcançada já previa este comportamento.

5.2 POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA

-O poli(5-amino 1-naftol) também é obtido quando a síntese é conduzida quimicamente com a utilização de agentes oxidantes, tanto em meio aquoso ou orgânico, como em meio ácido ou neutro.

-O poli(5-amino 1-naftol) obtido por síntese química com a utilização de agentes oxidantes apresenta-se na forma de um pó preto, que é condutor após dopagem ácida.

-O polímero apresenta-se solúvel em DMF e NMP.

-O polímero, quando dissolvido e aplicado sobre Pt, é eletroativo e apresenta um bem definido sistema redox, quando a voltametria cíclica é conduzida nas mesmas condições que o polímero sintetizado eletroquimicamente.

-Quando analisados por espectroscopia infravermelho, o espectro do polímero é praticamente idêntico ao referido na literatura.

-O poli(5-amino 1-naftol) também pode ser sintetizado quimicamente sobre a superfície de Pt metálica, provavelmente por uma ação catalítica da Pt. O polímero se apresenta na forma de um filme preto aderido à superfície da Pt. Ele é homogêneo, compacto e pouco aderente e também é solúvel em DMF e NMP.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 POLIMERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA:

-Aumentar a espessura do filme de poli(5-amino 1-naftol) sintetizado sobre eletrodos de aço 1010 AISI, procurando outras condições de síntese, avaliar e controlar a porosidade do filme para buscar uma efetiva proteção anticorrosiva.

-Estudar as propriedades eletrocromicas do poli(5-amino 1-naftol) sintetizado eletroquimicamente.

-Investigar a influência da utilização de poliânions no eletrólito na eletropolimerização sobre eletrodos de aço 1010 AISI.

6.2 POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA:

-Estudar o mecanismo de polimerização química com a utilização de agentes oxidantes.

-Investigar o mecanismo de atuação da Pt como catalisador da reação de polimerização sobre a superfície do metal.

-Avaliar a influência sobre as propriedades e o rendimento da polimerização com a utilização de diferentes agentes oxidantes

-Estudar os efeitos da dopagem bem como a influência dos diferentes dopantes possíveis na condutividade do polímero.

-Investigar as propriedades eletrocromicas do polímero sintetizado quimicamente.

CAPÍTULO 7

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

01- SHIRIKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MAC DIARMID, A.G.; CHANG, C.K.; HEEGER, A.J.; Journal of the Chemical Society D, Chemical Communications, 1977, 578.

02- ANGELOPOULOS M.; RAY A.; MAC DIARMID A.G.; EPSTEIN A.J.; Synth. Met. 1987, **21**, 21

03- STOTHEIM T. A.; LEE H. S.; HALE P. D.; KARAN H.I.; OKAMOTO Y.; SAMUELSON L.; TRIPATHY S.; Synth. Met. 1991, **41-43**, 1433.

04- FERREIRA C.A.; AEIYACH S.; DELAMAR M.; LACAZE P.C.; J. Electroanal. Chem. 1990, **284**, 351.

05- BIDAN G.; DIVISIA-BLOHORN B.; BILLON M.; KERN J.M.; SAUVAGE J. P.; J. Electroanal. Chem., 1993, **360**, 189.

06- 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 da UFRGS.

07- SCHULTZ, M.E.R.; Processo de metalização de termoplásticos utilizando um polímero condutor eletrônico; o polipirrol. Porto Alegre, 1996, 97 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.

08- FORNARI, C.C.M.J.; HEILMANN, C.; FERREIRA, C.A.; VII International Macromolecular Colloquium, 1996, 45, Gramado, RS. Brasil.

09- DIAZ A. F.; BARGON J.; Handbook of Conducting Polymers, T.A. Skotheim (Ed), Marcel Dekker, New York, 1986, **vol 1**, 727.

10- STILWELL E. D.; PARK S. M.; J. Electrochem. Soc. 1985, **135**, 2497.

11- SHIM Y. B.; WON M. S., PARK S. J.; J. Electrochem. Soc.; 1990, **137**, 538.

12- KO J. M.; RHEE H. W.; PARK S.M.; KIM C. Y.; J. Electrochem. Soc. 1990, **137**, 905.

- 13- STREET G. B.; Handbook of Conducting Polymers, T.A. Skotheim (Ed), Marcel Dekker, New York, 1986, **vol 1**, 265.
- 14- GENIÈS E.M.; BOILE A.; LAPKOWSKI M.; TSINTAVIS C.; *Synt. Met.*; 1990, **36**, 139.
- 15- WEI Y.; TANG X.; SUN Y.; *Journal of Polymer Science, Part A*, 1989, **27**, 2385.
- 16- Mac DIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 1989, **88**, 317.
- 17- STILWEL, D.E.; PARK, S-M; *J. Electrochem. Soc.*, 1988, **135**, 2254.
- 18- BARBERO, C.; MIRAS, M. C.; HAAS, O.; KÖTZ, R.; *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 669.
- 19- HABIB, M. A.; MAHESWARI, S.; *J. Electrochem. Soc.*, 1989, **136**, 1050.
- 20- GENIÈS, E.M.; NOËL, P.; *Synt. Met.*, 1992, **46**, 285.
- 21- DOWNARD, A.J.; PLETCHER, D.; *J. Electroanal. Chem.*, 1986, **206**, 139.
- 22- CHIU, H-T.; LIN, J-S.; SHIAU, J.N.; *J. of Applied Electrochemistry*, 1992, **22**, 522.
- 23- FERMIN, D. J.; SCHARIFKER, B.R.; *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **357**, 273.
- 24- KOSINA, S.; BALÚCH, S.; ANNUS, J.; OMASTOVÁ, M.; KRISTIN, J.; *J. of Materials Science*, 1994, **29**, 3413.
- 25- MILLER, D.L.; BOCKRIS, J.O'M.; *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**, 967.
- 26- HÜLSER, P.; BECK, F.; *J. of Appl. electrochemistry.*, 1990, **20**, 596.
- 27- HUANG, W-S.; BRIAN, H.D.; MacDIARMID, A.G.; *J. Chem. Soc, Faraday Trans. 1*, 1986, **82**, 2385.
- 28- HABIB, M.A.; MAHESWARI, S.; *J. Electrochem. Soc.*, 1989, **4**, 1050.
- 29- RAY, A.; RICHTNER, A.F.; MacDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; *Synt. Met.*, 1989, **29**, 151.
- 30- WUDL, F.; ANGUS Jr., R.O.; LU, F.L.; ALLEMAND, P.M.; VACHON, D.J.; NOVAK, M.; LIU, Z.X.; HEEGER, A.J.; *Journal of American Chemical Society*, 1987, **109**, 3677.
- 31- ASAVAPIRIYANONT, S.; CHANDLER, G.K.; GUNAWARDENA, G.A.; PLETCHER, D.; *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **177**, 229.
- 32- PEI, Q.; QIAN, R.; *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **322**, 153.

- 33- CASAGRANDE, C.; PANERO, S.; PROSPERI, P.; SCROSATI, B.; J. of Appl. Electrochem., 1992, **22**, 195.
- 34- FERREIRA, C.A.; Electrosynthèse de Couches de Polypyrrole sur Électrodes de Fer et de Zinc. Application à la Protection des Métaux. Paris, 1991. 176p. Tese de Doutorado, Université Paris 7 - Denis Diderot.
- 35- PHAM, M.C.; MOSTEFAI, M.; LACAZE, P.C.; DAO, L.H.; Synt.Met., 1994, **68**, 39.
- 36- PHAM M. C.; MOSTEFAI M.; SIMON M.; LACAZE P. C.; Synth. Met.; 1994, **63**,
- 37- PHAM, M.C.; MOSLIH, J.; LACATE, P.C.; J.electrochem. soc., 1991, **138**, 449.
- 38- SUTTON, S.J.; VAUGHAN, S.A.; J. Materials Science, 1993, **28**, 4962.
- 39- MANSOURI, J.; BURFORD, R.P.; J. Materials Science, 1994, **29**, 2500.
- 40- PHAM, M.C. ; LACAZE, P.C. ;GENOUD, F.; DAO, L.H. ; NYGUYAN,M.; J. eletrochem. SOC. , 1993, **140**, 912.
- 41- PHAM, M.C.; MOSLIH, J.; LACAZE, P.C.; J.eletroanal. Chem. 1990, **278**, 415.
- 42- MOSTEFAI, M.; LACROIX, J.C.; HAVARD, G.; PHAM, M.C.; DOUCET, J.P.; FEILLEAUBOIS, E.J.; LACAZE, P.C.; New J. Chem., 1995, **19**, 47.
- 43-MOSTEFAI, M.; Les poly(amino-naphtols): une nouvelle famille de polimères conducteurs synthétisés par voie electrochimique. Etude des mécanismes d'électropolymerisation, des propriétés physico-chimiques et des processus de dopage-dédopage. Paris,1995, 210p. Tese de Doutorado, Universite Paris 7 - Denis Diderot.
- 44- PHAM, M.C.; MOSLIH, J.;LACAZE, P.C.; J.Eletroanal. Chem., 199, **303**, 297.
- 45- OHSAKA, T.; OHBA,M.; SATO, M.; OYAMA, N.; TANAKA, S.; NAKAMURA, S.; J. Electroanal. Chem., 1991, **300**, 51.
- 46- MOSTEFAI, M.; PHAM, M.C.; MARSAULT, J.P.; AUBARD, J.; LACAZE, P.C.; J. Eletrochem. Soc., in press.
- 47- BARBERO, C.; HAAS, O.; MOSTEFAI, M.; PHAM, M.C.; J. Electrochem. Soc., 1995, **142**, 1829.
- 48- LACROIX, J.C.; LACAZE, P.C.; New J. Chem., 1995, **19**, 979.
- 49- STORRIER, G.D.; COLBRAN, S.B.; HIBBERT, D.B.; Synt. Met., 1988, **239**, 387.
- 50- LI, Y.; YAN, B.; YANG, J.; CAO, Y.; QIAN, R.; Synt. Met., 1988, **25**, 79.
- 51- LÉGER, M,J.; BECEN, B.; LAMY, C.; OCON, P.; SIEIRO, C.; Synt. Met.; 1994, **62**, 9.

- 52- PHAM, M.C.; ADAMI, F.; LACAZE, P.C.; DOUCET, J.P.; DUBOIS, J.E.; J. Electroanal. Chem., 1986, **201**, 413.
- 53- STEWART, E.J.; J.Chem. Phys., 1959, **30**, 1259.
- 54- BARBERO, C.; SILBER, J.J.; SERENO, L.; J. Electroanal. Chem., 1989, **263**, 333.
- 55- SMITS, F.M.; The Bell System Technical Journal, 1958, 711.
- 56- ASAVAPIRIYANONT, S.; CHANDLER, G.K.; GUNAWARDENA, G.A.; PLETCHER, D.; J. Electroanal. Chem.; 1984, **177**, 245.
- 57- HILLMAN, A.R.; MALLEEN, E.; J. Electroanal. Chem.; 1987, **220**, 351.
- 58- LEE, J-W; PARK, D-S; SHIM, Y-B, PARK, S-M; J. Electrochem. Soc. 1992, **139**, 3507.
- 59- KANG, E.T.; NEOH, K.G.; TAN, B.T.G.; Synth. Met., 1992, **46**, 227.