



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**



FRED AUGUSTO RIBEIRO NOGUEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE DERIVADOS DE
POLIPIRROL PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS E
CAPACITORES**

Maceió

2014

FRED AUGUSTO RIBEIRO NOGUEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE DERIVADOS DE
POLIPIRROL PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ELETROCRÔMICOS E
CAPACITORES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como requisito para a obtenção do título de doutor.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro

Coorientadora: Profa. Dra. Fabiane Caxico de Abreu Galdino

Maceió

2014

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Maria Helena Mendes Lessa

N778s Nogueira, Fred Augusto Ribeiro.
Síntese e caracterização eletroquímica de derivados de polipirrol para
Aplicação em dispositivos eletrocromáticos e capacitores / Fred Augusto
Ribeiro Nogueira. – Maceió, 2014.

116 f. : il

Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.

Coorientadora: Fabiane Caxico de Abreu Galdino.

Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas.
Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em
Química e Biotecnologia. Maceió, 2014.

Bibliografia. f. 108-116.

1. Polímeros condutores. 2. Polipirrol. 3. Eletrocromismo.
4. Dispositivos – Capacitores . I. Título.

CDU: 544.653.1



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Taboão dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb-ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do doutorando **Fred Augusto Ribeiro Nogueira**, intitulada: “**Síntese e Caracterização Eletroquímica de Derivados de Polipirrol para Aplicação em Dispositivos Eletrocromáticos e Capacitores**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 16 de dezembro de 2014, às 09h, na Sala de Reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Fabiane Caxico de Abreu Galdino
(PPGQB/IQB/UFAL)

(Coorientadora e Representante da Orientadora Adriana Santos Ribeiro)

Prof. Dr. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta
(PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dr. Valéria Rodrigues dos Santos Malta
(PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dr. José Ginaldo da Silva Júnior
(IFAL - Campus Marechal Deodoro)

Prof. Dr. Abel Coelho da Silva Neto
(IFAL - Campus Maceió)

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro, por sua orientação e pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.
- À Profa. Dra. Fabiane Caxico de Abreu Galdino, por sua coorientação no desenvolvimento deste trabalho.
- À CAPES pela bolsa concedida;
- À BRASKEM, CNPq e INCT/INAMI pelo apoio financeiro;
- Aos meus pais, irmãos e namorada pelo apoio e incentivo aos estudos;
- Aos amigos do grupo de polímeros: Andresa, Ana Júlia, Gleidson, Rosanny, Wanessa e demais, pelas trocas de conhecimentos e experiências durante nossa convivência.
- Aos meus amigos Adilson, Andrea, Cássia, Cinthia, Cleylton, Francisco, Leonardo, Erivaldo, Lúcio e Waldomiro.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades eletroquímicas dos filmes de polipirrol, poli[ácido(12-pirolildodecanóico)], poli[1-(3-bromopropilpirrol)], poli[1-(3-iodopropilpirrol)] e de poli[ácido4-(3-pirrolil)-butírico] preparados por métodos eletroquímicos e depositados sobre eletrodos de óxido de índio dopado com estanho. Os polímeros foram obtidos através dos métodos eletroquímicos de deposição potenciodinâmico, potenciostático e galvanostático e caracterizados por técnicas eletroquímicas e espectroscópicas. O polipirrol e poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] apresentaram comportamento capacitivo enquanto o poli [ácido (12-pirolildodecanóico)], poli[1-(3-bromopropilpirrol)] e o poli[1-(3-iodopropilpirrol)] apresentaram um par redox atribuído ao processo de dopagem-desdopagem dos polímeros. As propriedades capacitivas dos polímeros foram investigadas através de cálculos da eficiência coulômbica e da capacitância específicas obtidas a partir das curvas de carga-descarga dos filmes. Os valores obtidos para esses parâmetros demonstraram a possibilidade de aplicações destes filmes em capacitores. Todos os filmes apresentaram variações de coloração conforme o potencial aplicado e os espectros por UV-Vis para os filmes mostraram bandas de absorção características e diminuição da energia de gap pelo aumento do nível de dopagem dos polímeros. Os filmes foram caracterização por microscopia de força atômica e apresentaram boa homogeneidade. Os valores obtidos para esses parâmetros demonstraram a possibilidade de aplicações destes filmes em dispositivos eletrocromáticos.

Palavras-chaves: Polímeros condutores. Polipirrol. Eletrocromismo. Capacitores.

ABSTRACT

In this research were studied electrochemical properties of films polypyrrole, poly[(12-pyrrol-1'yl)dodecanoic acid)], poly[1-(3-brominepropylpyrrole)], poly[1-(3-iodinepropylpyrrole)] and poly[4-(3-pyrrolyl)butyric acid] prepared by electrochemical methods and deposited onto Indium Tin doped Oxide. The polymers were obtained from the electrochemical deposition methods potentiodynamic, potentiostatic and galvanostatic and characterized by electrochemical and spectroscopic techniques. The polypyrrole and poly [4 - (3-pyrrolyl) butyric acid] showed capacitive behavior as poly[(12-pyrrol-1'yl dodecanoic acid)] e poly[1-(3-iodinepropylpyrrole)] presented a redox couple attributed to the process of doping - undoping of polymers. The capacitive properties of the polymer were obtained from calculations coulombic efficiency and specific capacitance obtained from the charge-discharge curves of the films. The values obtained for these parameters demonstrated the possibility of application of these films in capacitors. All films showed color variations depending on the applied potential and the UV-Vis spectra for the films showed characteristic absorption bands and decrease of the energy gap by increasing the doping level of the polymer. The films were characterized by atomic force microscopy and showed good homogeneity. The values obtained for these parameters demonstrated the possibility of application of these films in electrochromic devices.

Key words: Conductive Polymer. Polypyrrole. Electrochromism. Capacitors

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Determinação da corrente de pico	76
Equação 2	Determinação da Capacitância Específica dos polímeros.	84
Equação 3	Determinação da massa do polímero depositado.	85
Equação 4	Determinação da eficiência coulômbica na técnica de cronopotenciometria.	85
Equação 5	Determinação da energia de gap entre os estados.	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Gráfico contendo o número de publicações científicas com os termos “polímeros condutores” e “polipirrol” presentes nos títulos, resumos e palavras-chave nas últimas duas décadas.	19
Figura 2	Estrutura química dos polímeros condutores mais comuns.	24
Figura 3	Condutividade elétrica de materiais isolantes, semicondutores e condutores.	26
Figura 4	(a) Estrutura eletrônica do polipirrol neutro, (b) um polaron em polipirrol parcialmente dopado e (c) bipolaron em polipirrol completamente dopado	31
Figura 5	Diagrama eletrônico de energia para o polipirrol neutro (a), polaron (b), bipolaron (c) e polipirrol completamente dopado (d).	32
Figura 6	Defeitos químicos e de conformação no polipirrol.	33
Figura 7	Mecanismo da polimerização do polipirrol através do acoplamento de dois cátions radicais.	35
Figura 8	Exemplos de aplicações utilizando polímeros condutores com propriedades electrocromicas.	37
Figura 9	Eletrocromismo em filmes de polipirrol. A forma verde-amarelo (desdopado) sofre oxidação reversível à forma azul-violeta, com inserção de anions (X^-) para compensar a carga.	39
Figura 10	Reação de síntese do 1-(3-bromopropilpirrol).	45
Figura 11	Reação de síntese do 1-(3-iodopropilpirrol).	45
Figura 12	Reação de síntese do ácido (12-pirrolildodecanóico).	46
Figura 13	Estrutura do monômero 1-(3-iodopropilpirrol).	47
Figura 14	Estrutura do monômero ácido-4-(3-pirrolil)-butírico.	48
Figura 15	Estrutura do monômero de ácido (12-pirrolildodecanóico).	48
Figura 16	Estrutura do monômero de 1-(3-bromopropilpirrol).	49
Figura 17	Estrutura do monômero de pirrol.	50
Figura 18	Imagem da montagem da cela eletroquímica para os experimentos de espectroeletroquímica: eletrodo de referência (1), eletrodo de trabalho (2) e contraeletrodo (3).	51
Figura 19	Espectro de FTIR do monômero ácido (12-pirrolildodecanóico)	53

Figura 20	Espectro de FTIR do monômero ácido-4-(3-pirrolil)butírico.	53
Figura 21	Espectro de FTIR do monômero do 1-(3-iodopropilpirrol).	54
Figura 22	Espectro de FTIR do monômero do 1-(3-bromopropilpirrol).	55
Figura 23	Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição potenciodinâmica do filme de pirrol sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: <i>loop</i> de nucleação.	57
Figura 24	Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição potenciodinâmica do filme de ácido-4-(3-pirrolil)-butírico sobre eletrodos ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: <i>loop</i> de nucleação.	57
Figura 25	Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição potenciodinâmica do filme de ácido (12-pirrolildodecanóico) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: <i>loop</i> de nucleação.	58
Figura 26	Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição potenciodinâmica do filme de 1-(3-iodopropilpirrol) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: <i>loop</i> de nucleação.	58
Figura 27	Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição potenciodinâmica do filme de 1-(3-bromopropilpirrol) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: <i>loop</i> de nucleação.	59
Figura 28	Cronoamperograma obtido durante a deposição potencioestática dos filmes de pirrol sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).	60
Figura 29	Cronoamperograma obtido durante a deposição potencioestática dos filmes de ácido-4-(3-pirrolil)-butírico sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).	61
Figura 30	Cronoamperograma obtido durante a deposição potencioestática dos filmes de ácido (12-pirrolildodecanóico) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).	61
Figura 31	Cronoamperograma obtido durante a deposição potencioestática	

	dos filmes de 1-(3-iodopropilpirrol) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).	62
Figura 32	Cronoamperograma obtido durante a deposição potencioestática dos filmes de 1-(3-bromopropilpirrol) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).	62
Figura 33	Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do filme de pirrol sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$.	64
Figura 34	Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do filme de ácido-4-(3-pirrolil)butírico sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $j = 0,5 \text{ mAcm}^{-2}$.	64
Figura 35	Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do filme de ácido (12-pirrolildodecanóico) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $j = 1,0 \text{ mAcm}^{-2}$.	65
Figura 36	Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do filme de 1-(3-iodopropilpirrol) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $j = 1,0 \text{ mAcm}^{-2}$.	65
Figura 37	Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do filme de 1-(3-iodopropilpirrol) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $j = 1,0 \text{ mAcm}^{-2}$.	66
Figura 38	Voltamograma cíclico do filme de polipirrol depositado com carga de deposição de 20 mC cm^{-2} em solução de $LiClO_4$ em CH_3CN com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	70
Figura 39	Voltamograma cíclico dos filmes de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] e poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] depositados com carga de deposição de 20 mC cm^{-2} com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	72
Figura 40	Voltamograma cíclico dos filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] e poli[1-(3-bromopropilpirrol)] depositados com carga de deposição de 20 mC cm^{-2} em solução de $LiClO_4$ em CH_3CN com $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$.	74
Figura 41	Voltametria cíclica dos filmes de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] depositados pelo método galvanostático	

	com carga de deposição de 20 mC cm^{-2} em diferentes velocidades de varredura.	78
Figura 42	Voltametria cíclica dos filmes de poli[1-(3-bromopropilpirrol)] depositados pelo método galvanostático com carga de deposição de 20 mC cm^{-2} em diferentes velocidades de varredura.	78
Figura 43	Voltametria cíclica dos filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] depositados pelo método galvanostático com carga de deposição de 20 mC cm^{-2} em diferentes velocidades de varredura	79
Figura 44	Dependência de lpa versus v para os filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)], poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] e poli[1-(3-bromopropilpirrol)].	80
Figura 45	Cronopotenciometria do filme de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} , caracterizado usando LiClO_4 e $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$.	82
Figura 46	Cronopotenciometria do filme de polipirrol com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} , caracterizado usando LiClO_4 e $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$.	82
Figura 47	Cronopotenciometria do filme de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} , caracterizado usando LiClO_4 e $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$.	83
Figura 48	Cronopotenciometria do filme de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} , caracterizado usando LiClO_4 e $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$.	83
Figura 49	Cronopotenciometria do filme de poli[1-(3-bromopropilpirrol)] com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} , caracterizado usando LiClO_4 e $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$.	84
Figura 50	Capacitância específica em função do número de ciclos de carga/descarga dos filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)].	90
Figura 51	Capacitância específica em função do número de ciclos de carga/descarga dos filmes de polipirrol.	90
Figura 52	Capacitância específica em função do número de ciclos de carga/descarga dos filmes de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico].	91
Figura 53	Capacitância específica em função do número de ciclos de	

	carga/descarga dos filmes de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)].	91
Figura 54	Capacitância específica em função do número de ciclos de carga/descarga dos filmes de poli[1-(3-bromopropilpirrol)].	92
Figura 55	Voltamograma cíclico e espectros de absorção UV/Vis dos filmes de polipirrol depositados com carga de deposição de 20,0 mC cm ⁻² em solução de LiClO ₄ com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	94
Figura 56	Voltamograma cíclico e espectros de absorção UV/Vis dos filmes de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] depositados com carga de deposição de 20,0 mC cm ⁻² em solução de LiClO ₄ com $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$	95
Figura 57	Voltamograma cíclico e espectros de absorção UV/Vis dos filmes de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] depositados com carga de deposição de 20,0 mC cm ⁻² em solução de LiClO ₄ com $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$	96
Figura 58	Voltamograma cíclico e espectros de absorção UV/Vis dos filmes de poli[1-(3-bromopropilpirrol)] depositados com carga de deposição de 20,0 mC cm ⁻² em solução de LiClO ₄ com $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$	97
Figura 59	Voltamograma cíclico e espectros de absorção UV/Vis dos filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] depositados com carga de deposição de 20,0 mC cm ⁻² em solução de LiClO ₄ com $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$	98
Figura 60	Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] depositados com carga de deposição de 30 mC cm ⁻² .	103
Figura 61	Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de poli[1-(3-bromopropilpirrol)] depositados com carga de deposição de 30 mC cm ⁻² .	103
Figura 62	Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] depositados com carga de deposição de 30 mC cm ⁻² .	104
Figura 63	Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] depositados com carga de	

	deposição de 30 mC cm ⁻² .	104
Figura 64	Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de polipirrol depositados com carga de deposição de 30 mC cm ⁻² .	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Performances de pilhas usando polímeros condutores como cátodos.	40
Tabela 2	Potenciais de oxidação dos monômeros obtidos durante a deposição potenciodinâmica.	67
Tabela 3	Potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) dos filmes poliméricos obtidos através do método de deposição galvanostático com carga de deposição de 20 mC cm ⁻² .	75
Tabela 4	Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de poli[1-(3-iodopropilpirrol)], obtidos através do método de cronopotenciometria com carga de deposição de 30 mC cm ⁻² .	86
Tabela 5	Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de polipirrol, obtidos através do método de cronopotenciometria com carga de deposição de 30 mC cm ⁻² .	86
Tabela 6	Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico], obtidos através do método de cronopotenciometria com carga de deposição de 30 mCcm ⁻² .	87
Tabela 7	Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] obtidos através do método de cronopotenciometria com carga de deposição de 30 mC cm ⁻² .	87
Tabela 8	Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de poli[1-(3-bromopropilpirrol)], obtidos através do método de cronopotenciometria com carga de deposição de 30 mC cm ⁻² .	88
Tabela 9	Valores de comprimento de onda de máxima absorção (λ_{\max}) e energia de <i>gap</i> dos polímeros no estados reduzido e oxidado.	101
Tabela 10	Valores de rugosidade média para os filmes depositados pelo método galvanostático.	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampéres
Cesp	Capacitância específica
°C	Grau Celsius
cm	Centímetros
E	Potencial
e	Número de elétrons
EC	Eficiência coulômbica
E _g	Energia de <i>gap</i>
E _{pa}	Potencial de pico anódico
E _{pc}	Potencial de pico catódico
eV	Eletrovolts
F	Constante de <i>Faraday</i>
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
g	Grama
h	Constante de Planck
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
i	Corrente
i _{pa}	Corrente de pico anódica
i _{pc}	Corrente de pico catódica
j	Densidade de corrente
kHz	Kilohertz
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
m	Metro
mA	Miliampéres
mC	Milicoulomb
mg	Miligrama
mL	Mililitro

mm	Milimetro
MM	Massa molecular do polímero
mmol	Milimol
mV	Milivolts
N	Newton
nm	Nanômetro
Oxi	Oxidação
Q	Carga
Qdep	Carga de deposição
Qo	Cargas de oxidação
Qr	Cargas de redução
Rs	Resistência da superfície
Red	Redução
S	Siemens
S	Segundos
T	Tempo
V	Volts
ΔE_p	Diferença de potencial
λ	Comprimento de onda
μA	Microampéres
μm	Micrômetro
v	Velocidade de varredura de potencial
λ_{max}	Comprimento de onda máximo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Polímeros condutores	22
1.2 Eletropolimerização dos polímeros condutores	27
1.3 Polipirrol	30
1.4 Propriedades do polipirrol	35
1.4.1 Propriedades electrocrômicas	36
1.4.2 Propriedades capacitivas	39
2 OBJETIVOS	42
3 EXPERIMENTAL	43
3.1 Reagentes e solventes	43
3.2 Limpeza dos eletrodos de trabalho	43
3.3 Limpeza dos eletrodos de referência e contra eletrodo	43
3.4 Remoção do oxigênio das soluções	44
3.5 Síntese dos monômeros	44
3.6 Eletrodeposição dos polímeros	46
3.6.1 Eletrodeposição do 1-(3-iodopropilpirrol)	47
3.6.2 Eletrodeposição do ácido-4-(3-pirrolil)-butírico	47
3.6.3 Eletrodeposição do ácido (12-pirrolildodecanóico)	48
3.6.4 Eletrodeposição do 1-(3-bromopropilpirrol)	49
3.6.5 Eletrodeposição do pirrol	49
3.7 Caracterização dos polímeros	50
3.7.1 Caracterização eletroquímica dos polímeros	50
3.7.2 Caracterização espectroeletroquímica dos polímeros	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 Análise dos monômeros por espectroscopia no Infravermelho	52
4.2 Eletrodeposição dos polímeros	55
4.3 Caracterização eletroquímica dos polímeros	69
4.3.1 Caracterização eletroquímica do polipirrol	69
4.3.2 Caracterização eletroquímica do poli[ácido(12-pirrolildodecanóico)] e poli[ácido -(4-3pirrolil)butírico]	70
4.3.3 Caracterização eletroquímica do poli[1-(3-iodopropilpirrol)] e poli[1-(3-bromopropilpirrol)]	73

4.4 Estudo do comportamento dos filmes através da variação da velocidade de varredura	76
4.5 Cronopotenciometria dos filmes	81
4.6 Caracterização espectroeletroquímica dos polímeros	92
4.7 Caracterização morfológica dos filmes	102
5 CONCLUSÕES	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

1 INTRODUÇÃO

Um histórico sobre o uso de polímeros evidencia que uma das propriedades mais importantes destes materiais sintéticos é a capacidade de comportarem-se como excelentes isolantes elétricos. No entanto, nos últimos anos uma nova classe de polímeros tem sido desenvolvida, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir eletricidade. O interesse evidente é combinar em um mesmo material as propriedades elétricas de um semicondutor ou metal com as vantagens de um polímero (DALTAMIR et al, 2000; WALLACE et al., 2009).

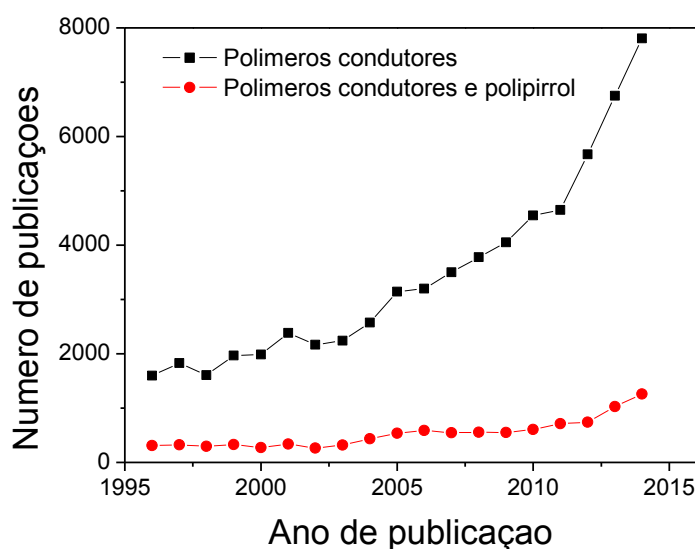
A ideia de associar as propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros ocorreu por volta dos anos 50, pela incorporação de cargas condutoras aos polímeros, produzindo os chamados “polímeros condutores extrínsecos”. Recentemente, outra classe de materiais condutores, os “polímeros condutores intrínsecos” ou simplesmente “polímeros condutores”, vem sendo estudada e suas propriedades específicas têm contribuído muito para uso em diversas aplicações. Estes polímeros conduzem corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras (ATKINS e JONES, 2012; De PAOLI, 2000).

Ao longo das últimas duas décadas verificou-se um progresso significativo no número de trabalhos científicos nesta área de pesquisa, como pode ser observado na figura 1, que mostra a quantidade de artigos publicados nos últimos 20 anos com as palavras chave “polímero condutor” e “polipirrol”. A figura 1 mostra o aumento relativamente rápido e linear neste período relacionado à área dos polímeros condutores.

A ideia de que polímeros poderiam conduzir corrente elétrica, assim como os metais e os semicondutores inorgânicos, teve sua origem no início dos anos 60 (LITTLE et al, 1964). Mas foi em 1973, que um importante passo foi dado em direção aos polímeros condutores conhecidos hoje, quando WALATKA et al. (1973) relataram a elevada condutividade de um polímero, o poli(nitrito de enxofre). Entretanto, a maior descoberta na área de polímeros condutores aconteceu em 1977 com os pesquisadores Heeger, MacDiarmid e Shirakawa no preparo do poliacetileno altamente condutor. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno, um estudante produziu um filme prateado semelhante a uma folha de alumínio. Revendo a metodologia, ele

verificou que havia utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior do que a necessária.

Figura 1. Gráfico contendo o número de publicações científicas com os termos “polímeros condutores” e “polipirrol” presentes nos títulos, resumos e palavras-chave nas últimas duas décadas (Busca feitas no site www.sciencedirect.com).



Na década de 80, os pesquisadores Naarmann e Theophilou da *BASF* conseguiram incrementar ainda mais a condutividade do poliacetileno, através de um novo catalisador e orientando o filme por estiramento. Após o processo de dopagem do polímero eles conseguiram uma condutividade semelhante à do cobre na temperatura ambiente. A descoberta do poliacetileno condutor mostrou que um polímero pode ser um bom condutor de eletricidade. Em 2000, os pesquisadores Heeger, MacDiarmid e Shirakawa dividiram o prêmio Nobel de química pela descoberta e desenvolvimentos dos chamados polímeros condutores (CINCOTTO, 2012; BAGHERI et al, 2013; TOPPARE et al, 2008a).

Em 1979 Diaz e colaboradores, eletrodepositaram um filme de polipirrol de boa resistência mecânica, com boa condutividade elétrica e excelente estabilidade ao ar, abrindo o caminho para intensivas sínteses e estudos de polímeros condutores heterocíclicos (DIAZ e VALLEJO et al, 1981). Na década de 80 estudos de polimerização (JOACHIM e SHAMSHER, 1983) estenderam-se para outros monômeros heterocíclicos como o politiofeno e no mesmo período houve o primeiro

grande interesse sobre a polianilina, quando Diaz e Logan (1980) conseguiram depositá-la sobre platina como um filme fino. A polianilina e seus derivados são hoje em dia muito estudados, pois estes podem ser dopados por processos não redox e por possuírem diferentes estados de oxidação.

Desde a publicação do trabalho de Heeger, MacDiarmid e Shirakawa (1977), houve um crescimento significativo da pesquisa sobre estruturas poliméricas conjugadas, levando ao desenvolvimento de novas famílias de polímeros condutores. Após a descoberta do poliacetileno condutor era importante encontrar materiais que além da condutividade elétrica, apresentassem maior processabilidade e estabilidade química que o poliacetileno. Um dos maiores desafios para melhorar e garantir o desempenho destes materiais consiste na busca de polímeros condutores com maior homogeneidade, estabilidade, maior organização entre as cadeias, reprodutibilidade e maiores valores de condutividade. Assim, uma das grandes mudanças na área de novos materiais diz respeito à construção de polímeros funcionalizados que exibirão propriedades químicas e físicas pré-determinadas, as quais são características da molécula, ou seja, são oriundas da adição de grupamentos substituintes a um esqueleto básico da cadeia polimérica (DAL TAMIR et al, 2000; INZELT, 2008).

Alguns autores como Neves et al (2007), Ho e Lin (2005), Zhang et al (2010) e Udun et al (2008) investigaram as mudanças provocadas nas propriedades de derivados de polímeros condutores pela adição de grupos substituintes. Algumas destas modificações, como a adição de grupos substituintes nas posições não preferenciais de acoplamento dos anéis no processo de polimerização, aumentam a homogeneidade e a condutividade dos filmes obtidos, mas em alguns casos o tamanho e os efeitos eletrônicos do substituinte adicionado ao polímero condutor provoca uma diminuição na condutividade e homogeneidades dos filmes obtidos. Embora algumas propriedades se tornem inferiores quando comparadas aos núcleos básicos dos polímeros condutores a adição de grupos substituintes é favorável pelo ganho de estabilidade e processabilidade dos filmes (TOPPARE et al, 2006; AK et al, 2008; JIN et al, 2008).

A aplicabilidade destes materiais é extensa, embora existam algumas limitações no âmbito tecnológico devido à baixa processabilidade, instabilidade em condições ambientes e propriedades mecânicas não satisfatórias de alguns destes

polímeros em certas condições. Uma das propostas que visou contornar o problema foi o uso de polímeros condutores em combinação com outros materiais, sejam eles polímeros convencionais, metais ou até mesmo outros polímeros. Em busca de melhorar as propriedades mecânicas e elétricas destes materiais poliméricos muitos pesquisadores prepararam compósitos destes polímeros com outros polímeros convencionais. De Paoli et al (1984 e 1985) que obtiveram um compósito condutor quando sintetizaram polipirrol em uma matriz de policloreto de vinila. O compósito obtido possuía as propriedades mecânicas do policloreto de vinila juntamente com as propriedades elétricas do polipirrol. Foram também obtidos compósitos de polímeros condutores com policarbonato (POUZET et al, 1993), poli(etileno-co-acetato de vinila (YANG e RUCKENSTEIN, 1993) e poli(metacrilato de alquila) (RUCKENSTEIN e YANG, 1993).

A técnica de copolimerização também tem sido usada para obter polímeros condutores com propriedades intermediárias entre os homopolímeros de origem. Os copolímeros são formados por dois monômeros diferentes e as propriedades físicas e químicas do material final podem ser controladas pela mudança apropriada dos monômeros que formam a cadeia polimérica (ALVES et al, 2011; HOLZE, 2011). O poli (3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT) é um derivado do tiofeno e é caracterizado por apresentar boa estabilidade química e térmica, rápida mudança dos estados redox e alta condutividade elétrica (XU et al, 2011). Devido a estas características é fácil encontrar na literatura copolímeros de pirrol (YIGITSOY et al, 2007) e do tiofeno (VARIS et al, 2010) formando copolímeros com o monômero do PEDOT. Os estudos revelam que a copolimerização melhora as propriedades capacitivas e eletrocromáticas dos filmes obtidos, assim como sofrem uma melhora na estabilidade quando comparado aos polímeros polipirrol e politiofeno (HOLZE e WU, 2014).

Os polímeros condutores podem ser utilizados em diferentes áreas de aplicações comerciais, tais como, baterias (KARTHIKEYAN et al, 2014), diodos emissores de luz (RAKHSHANI, 2014), células solares (YOON et al 2011), transistores (SINGH et al, 2005), sensores de gases (LANGE et al, 2008; HAJIAN, 2014), biossensores (ATES, 2013), proteção à corrosão (RIAZ et al, 2014), dispositivos eletrocromáticos (KOYUNCU, 2009), displays e dispositivos eletrônicos (CIHANER et al, 2009). Atualmente um dos grandes interesses no estudo de polímeros condutores é o desenvolvimento de materiais compósitos que combinem

a condutividade eletrônica a outras propriedades, tais como alta resistência mecânica, atividade catalítica ou propriedades magnéticas (BRUCE, 1997; HOLZE e WU, 2013). Dentre as possíveis aplicações destes materiais as mais revolucionárias são as do campo da biomedicina, das quais podemos destacar a sua utilização em engenharia de tecidos e próteses musculares (ALBERTSSON et al, 2013; GUIMARD et al, 2007).

A maioria dos trabalhos relatados na literatura sobre os polímeros condutores, em especial o polipirrol, baseiam-se na caracterização de um de seus derivados e sua aplicabilidade. Inicialmente em nosso trabalho, o que nos motivou foi a possibilidade de sintetizar e caracterizar alguns derivados do polipirrol para estudar as suas características eletroquímicas e ópticas e em seguida realizar uma comparação dos efeitos provocados pela adição de diferentes grupos substituintes ao pirrol. Alguns dos polímeros condutores estudados durante a tese já haviam sido sintetizados pelo nosso grupo de polímeros em trabalhos anteriores ou servidos de precursor para a síntese de outros monômeros, mas ainda não tinham sido eletropolimerizados para a verificação do seu potencial para aplicações em dispositivos eletroquímicos. (RIBEIRO et al., 1999; RIBEIRO et al., 2008; RIBEIRO et al., 2009).

1.1 Polímeros condutores

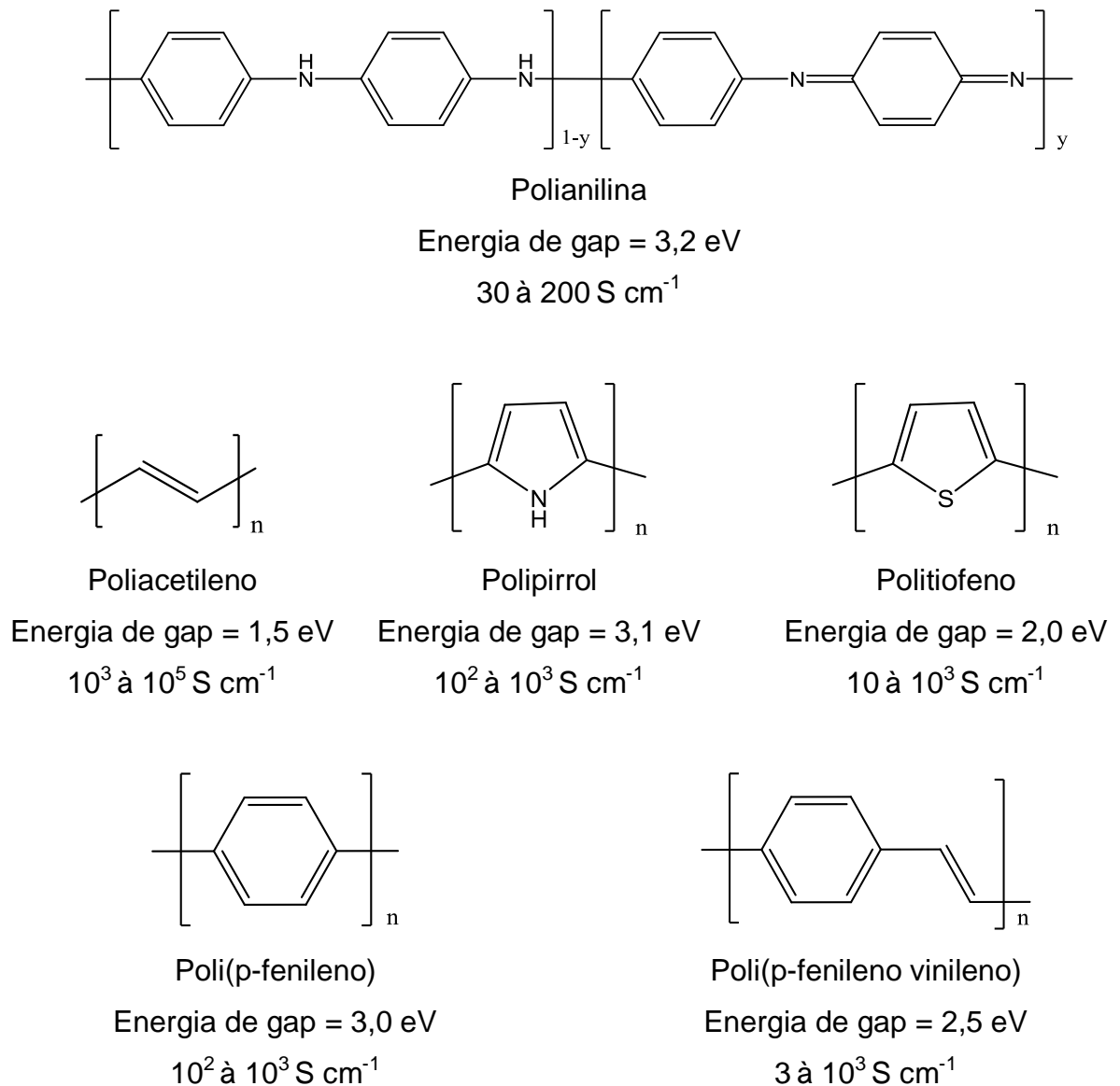
Os polímeros condutores ou polímeros conjugados são classificados como materiais com uma cadeia polimérica com ligações π altamente conjugadas, que exibem as propriedades eletrônicas dos metais e semi-condutores associados com as propriedades mecânicas dos polímeros convencionais. Além disso, estes polímeros podem ser preparados de forma a serem aplicados em diferentes campos. Isto pode ser conseguido através de alterações na estrutura do polímero variando os grupos funcionais que estão ligados a cadeia principal do polímero precursor. Como resultado destas pesquisas, foram desenvolvidos diferentes polímeros condutores, como o poli-(p-fenileno), polipirrol, poliacetileno, politiofeno, polianilina, além de seus derivados (Figura 2) (EFIMOV e VERNITSKAYA, 1997; BAGHERI et al, 2013; TOPPARE et al, 2014).

O poliacetileno (Figura 2) foi o primeiro polímero condutor, obtido em 1977, no entanto, é muito pouco estável ao ambiente e reage rapidamente com o oxigênio do ar (SKOTHERM, 1998; BAGOTSKY, 2006). O politiofeno (Figura 2) e seus derivados apresentam características eletrônicas, além de demonstrarem estabilidade notável na forma condutora oxidada (dopado) e na forma neutra (desdopado) e relativa facilidade de modificação da estrutura do monômero (YIGITSOY et al., 2007).

A polianilina (Figura 2) caracteriza-se pelo arranjo de unidades repetitivas, as quais contêm quatro anéis separados por átomos de nitrogênio, apresentando três estados de oxidação bem definidos que apresentam propriedades físicas e químicas distintas (LIN e HO, 2006; LIN et al., 2009). A polianilina pode ser obtida pela polimerização química ou eletroquímica em meio ácido e foi sintetizada pela primeira vez por Lethby em 1862 através da oxidação eletroquímica da anilina em ácido sulfúrico. Sua grande importância deve-se principalmente à estabilidade da sua forma condutora em condições ambientes, baixo custo do monômero, facilidade de polimerização e de dopagem (AMADO et al., 2008; KUMAR e SHARMA, 1998; MOLINA et al., 2009).

O polipirrol (Figura 2) é um dos polímeros condutores que mais tem atraído a atenção de pesquisadores, tanto do ponto de vista fundamental, quanto aplicado, devido a sua alta condutividade, estabilidade química e ambiental, síntese relativamente simples em meios aquosos ou orgânicos por métodos químicos e eletroquímicos e suas propriedades ópticas e elétricas o torna potencial para diversas aplicações (ROCCO et al., 2008; LIU e OLIVEIRA, 2007).

Figura 2. Estrutura química dos polímeros condutores mais comuns e seus valores de energia de gap e condutividade (Condutividade elétrica em $S\text{ cm}^{-1}$) (REYNOLDS e SKOTHEIM, 2007).



Os polímeros condutores são diferentes dos polímeros convencionais porque eles respondem a um determinado estímulo de forma reprodutível e específica, assim, um estímulo elétrico poderá provocar mudança de cor (dispositivos electrocromicos), contração com movimento mecânico (dispositivos eletromecânicos, músculos artificiais) ou uma reação de redução ou oxidação (armazenamento químico de energia - baterias ou capacitores). Um estímulo com luz poderá provocar o aparecimento de um potencial elétrico (células fotoeletroquímicas). Um estímulo

com variação de pH poderá provocar a mudança de cor (sensor de pH) (WALLACE et al, 2009; YIGITSOY et al, 2007).

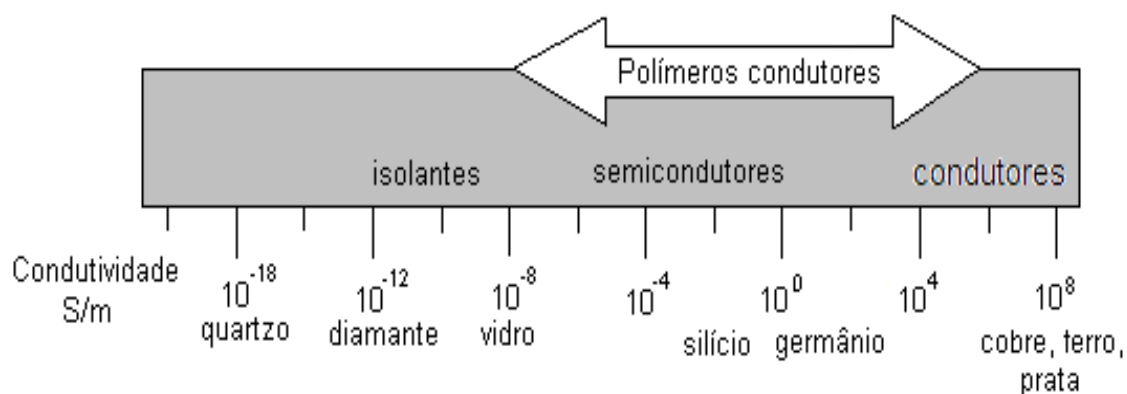
Nos polímeros convencionais, tais como o polietileno, todos os elétrons de valência são usados em ligações covalentes. Assim a distância entre a banda de valência (HOMO) e a banda de condução (LUMO) é muito grande e o material apresenta propriedades típicas de materiais isolantes. Nos polímeros condutores um sistema π é formado ao longo da cadeia polimérica. Neste arranjo, os átomos de carbono envolvidos na formação da estrutura polimérica formam três ligações σ com seus átomos vizinhos e o orbital p restante participa do sistema de conjugação π . Em alguns polímeros conjugados, tais como a polianilina e o polipirrol, átomos de nitrogênio estão também envolvidos no sistema de conjugação π (ELSCHNER, 2011).

O modelo teórico mais utilizado para explicar a condutividade dos polímeros condutores é o modelo da teoria de bandas. Do ponto de vista da teoria de bandas, as propriedades elétricas de uma substância são determinadas pela diferença de energia entre a sua banda de valência (formada pelos orbitais que contém os elétrons de maior energia) e a sua banda de condução (formada pelos orbitais vazios de menor energia) (MARINHO, 2005; BAGHERI, et al, 2013). Segundo a teoria de bandas os inúmeros níveis de energia localizam-se muito próximos uns dos outros formando uma “banda”. Estes níveis de energias formam duas bandas: banda de condução e banda de valência. Dependendo do material analisado a banda de valência e a banda de condução que estão separadas por uma região onde não é possível existir elétrons, chamada de banda proibida ou gap de energia. Comparando com a teoria do orbital molecular a banda de valência seria o HOMO (orbital molecular de maior energia ocupado) e a banda de condução seria o LUMO (orbital molecular de menor energia desocupado) (KITTEL, 1996; BAGHERI, et al, 2013). Na teoria de bandas, a oxidação ou a redução das moléculas poliméricas provoca o aparecimento de estados eletrônicos interbandas que facilita o processo de condução (PRON e RONNOU, 2002).

A presença da conjugação destes materiais reduz o “gap” entre as banda de valência e a banda de condução. No entanto, esta redução do gap das bandas, devido à conjugação não é suficiente para alcançar valores de condutividade elétrica apreciáveis. O processo de dopagem pode ser realizado por oxidação ou redução da

cadeia do polímero. A oxidação da cadeia leva à formação de um polímero com carga positiva (dopagem tipo **p**) e a redução conduz à formação de um polímero carregado negativamente (dopagem tipo **n**). Este processo de dopagem conduz à formação de defeitos de conjugação, como polarons e bipolarons na cadeia do polímero e com isso os polímeros condutores apresentam valores de condutividade intermediário entre os materiais condutores e semicondutores (Figura 3) (TRIVEDI, 1995; ELSCHNER, 2011).

Figura 3. Faixa de condutividade elétrica típica dos polímeros condutores (BALCERZAK, 2011; WALLACE, et al, 2009).



Esta característica dos polímeros condutores de mudarem reversivelmente a condutividade elétrica quando são submetidos a um processo redox é acompanhada da inserção de contra-íons na estrutura do polímero para garantir a eletroneutralidade do sistema. No processo de dopagem do tipo-**p** ocorre a oxidação da cadeia polimérica acompanhada da inserção de ânions dopantes para balancear a carga e no processo de dopagem do tipo-**n** a cadeia polimérica é reduzida e cátions dopantes entram em sua estrutura pra balancear a carga (RIOS, 2007).

Os polímeros condutores podem ser preparados por vários métodos, tais como: químicos, eletroquímicos e fotoquímicos. Entre esses métodos de preparação, as polimerizações eletroquímica e química têm sido amplamente aplicada na indústria e nas áreas de pesquisa (SHIMOMURA et al, 2013; BAGHERI, et al, 2013).

A polimerização química é o método mais útil para preparação de grandes quantidades de materiais, mas a introdução de reagentes e de produtos pode afetar as propriedades dos polímeros produzidos. Na polimerização química ocorre a oxidação direta dos monômeros envolvidos por um oxidante químico apropriado,

levando à formação de um cátion radical. A princípio, o requisito básico para a espécie ser utilizada como oxidante é possuir um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero. Para iniciar a polimerização são utilizados como agentes iniciadores $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , FeCl_3 e CuClO_4 (DAVIS, 2004; BAGHERI et al, 2013).

A polimerização eletroquímica apresenta vantagens interessantes, tais como, fácil controle da espessura dos filmes através da carga de deposição, formação de filmes com boa aderência e propriedades mecânicas. Além disso, variáveis como concentração do monômero, solvente, natureza e concentração do eletrólito dopante, bem como a perturbação eletroquímica programada pode ser controlado durante a polimerização (SILVA et al, 2012; COSNIER E KARYAKIN, 2010).

1.2 Eletropolimerização dos polímeros condutores

No processo de eletropolimerização o monômero do polímero condutor e um sal de eletrólito são dissolvidos em um solvente adequado e, então a solução é submetida a oxidação, o que resulta no crescimento de um filme fino do polímero em um eletrodo de trabalho (BALCERZAK, 2011). O processo eletroquímico de polimerização é realizado em solventes que possuem uma janela de potencial adequada usando uma concentração relativamente alta de monômero (geralmente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e sais como eletrólito, como o tetrafluorborato de tetralbutilmônio e o perclorato de lítio. As técnicas eletroquímicas geralmente utilizadas na eletrodeposição são as técnicas potenciostática, galvanostática e a potenciodinâmica, onde esta última é amplamente utilizada para a investigação das condições preliminares do sistema (LAMY-MENDES et al, 2014).

O método de deposição potenciodinâmico baseia-se na aplicação da técnica da voltametria cíclica que consiste em uma varredura de potencial, onde o potencial varia de forma linear de um potencial inicial (E_1) até atingir o potencial final desejado (E_2). Durante a deposição do polímero condutor. Durante o crescimento do filme polimérico ocorrem simultaneamente mudanças entre o estado neutro (isolante) do polímero e seu estado dopado (condutor). Os polímeros condutores eletrodepositados pela técnica potenciodinâmica são geralmente obtidos no seu estado neutro e os que são eletrodepositados pelos métodos potenciostáticos e

galvanostáticos são obtidos no seu estado condutor (INZELT et al, 2008; PACHECO et al, 2013). Como resposta à técnica de voltametria cíclica originam os voltamogramas cíclicos que são curvas de corrente em função do potencial aplicado. A integração do voltamograma cíclico produz a carga consumida no processo (RAMIA et al, 2013).

O método de deposição potencioestático baseia-se na aplicação da técnica de cronoamperometria que consiste de uma técnica na qual se aplica um salto de potencial no eletrodo de trabalho em função do tempo. Como resposta a este potencial aplicado, obtém-se um gráfico da corrente em função do tempo onde a carga envolvida no processo pode ser calculada através da área sob a curva (SKOTHERM et al, 1998; BRETT e BRETT, 1993). E o método de deposição galvanostático baseia-se na aplicação da técnica de cronopotenciometria que consiste em aplicar uma densidade de corrente constante sobre o eletrodo de trabalho por um determinado período de tempo e como resposta obtém-se um gráfico de potencial em função do tempo (RAMIA et al, 2013).

O processo de eletropolimerização envolve muitas variáveis experimentais, tais como, solvente, concentração de monômero, o tipo de eletrólito, a temperatura, o material do eletrodo e as condições elétricas aplicadas. O solvente deve ter uma constante dielétrica alta o suficiente para assegurar a condutividade iônica do meio eletrolítico, ou seja, para dissolver e dissociar o eletrólito de suporte e possuir uma janela grande de potencial abrangendo os potenciais necessários para oxidar ou reduzir o monômero. Com a exceção de alguns polímeros solúveis em água, o solvente utilizado é orgânico, preferencialmente acetonitrila e benzonitrila por estes permitirem uma utilização na faixa de potencial entre -3,2 e 2,7 V (em eletrodo de calomelano saturado), mas frequentemente são usados amidas (Dimetilformamida: -2,5 à 1,5 V), éteres (Tetraidrofurano: -3,3 à 2,1 V) e cloreto de metileno (-1,7 à 1,8 V) (NALWA, 1997; INZELT et al, 2008).

A adição de substituintes no monômero provoca efeitos sobre a eletrodeposição dos polímeros que podem ser efeitos eletrônicos e/ou efeitos estéricos. A modificação do monômero pode facilitar ou dificultar a eletropolimerização. Efeitos semelhantes foram observados em pirróis, onde a substituição no anel do pirrol afeta o potencial do processo de polimerização e pode mover o potencial de oxidação para regiões mais ou menos anódicas comparado ao

monômero pirrol não substituído. O efeito dos substituintes têm sido explicado, em parte, por motivos das interações estéricas, mas também tendo em conta a interação eletrônica entre o substituinte e o sistema π do monômero (NALWA, 1997; BALCERZAK, 2011).

Os efeitos estéricos são importantes, tanto na etapa de acoplamento no processo de polimerização e no grau de coplanaridade dos anéis aromáticos ao longo da cadeia de polímero, os quais irão influenciar na condutividade dos filmes (NALWA, 1997). Considerando os efeitos estéricos, a introdução de substituintes volumosos próximos da posição de acoplamento pode produzir um bloqueio no processo de polimerização. Isto é atribuível, em parte, a uma diminuição da reatividade, mas muito mais pelo fato de que os impedimentos estéricos produzem sequências mal conjugadas que são, portanto, difícil de oxidar e podem sofrer degradação. Nos últimos anos um grande esforço tem sido feito para melhorar as propriedades físicas dos polipirróis, tais como, a estabilidade, a facilidade de processamento, a solubilidade, a fusibilidade e a resistência mecânica, que são funções importantes da estrutura macromolecular do polímero (LAMY-MENDES et al, 2014). Com relação à processabilidade, vários métodos são utilizados para melhorar esta característica, como a síntese de novos polímeros precursores, formação de soluções, dispersões ou emulsões do polímero na forma condutora, copolimerização ou a utilização de derivados de pirrol com substituintes flexíveis, que de modo geral, modificam as propriedades físicas e/ou químicas pela inclusão de substituintes. Além disso, a utilização de substituintes específicos abre novas possibilidades de aplicação destes materiais em diferentes campos da ciência (NALWA, 1997).

A síntese de um derivado do polipirrol requer que a modificação introduzida conserve as propriedades elétricas do material. Na molécula do pirrol há duas posições que podem ser substituídas a fim de se obter polímeros condutores: a posição β (ou 3) e a posição do nitrogênio (posição N). A literatura sugere que os monômeros de pirrol β -substituídos exigem um potencial mais anódico para a sua oxidação e são mais condutores do que os filmes de polipirrol N-substituídos (BALCERZAK, 2011; NALWA, 1997). Casanovas et al (2005) e Kart et al (2015) mostraram que a condutividade elétrica de materiais obtidos por alquilação do átomo de nitrogênio do pirrol é menor do que a do polipirrol não substituído, enquanto a alquilação no átomo de carbono β do anel produz polímeros com condutividades.

Em geral, as substituições na posição N do polipirrol reduzem a condutividade do material devido a diminuição da planaridade da cadeia provocada pela torção dos anéis adjacentes devido aos efeitos estéricos. Um grande número de pirróis N-substituídos com uma variedade de grupos foram sintetizados nos últimos anos, e verificou-se que as interações estéricas inibem a formação de polímeros com alguns substituintes (CASANOVAS et al, 2005; NALWA, 1997). Os filmes com substituintes arilas na posição N são mais difíceis de preparar devido aos efeitos estéricos e eletrônicos deste grupo. Uma possível vantagem dos polipirróis substituídos é a capacidade de controlar a condutividade do polipirrol por copolimerização de pirrol com outros derivados N-substituídos. Os polipirróis β -substituídos são muito mais condutores do que os polímeros N-substituídos e sob algumas condições são ainda mais condutores do que o próprio polipirrol. Os polipirróis β -substituídos com grupos metilas e fenilas apresentam condutividade da ordem de 10 e $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, respectivamente, o que indica que o grupo fenila mais volumoso que o grupo metila provoca uma distorção na coplanaridade da cadeia do polímero. Apesar da baixa condutividade dos filmes de polipirróis N-substituídos, em comparação com o polipirrol, a polimerização eletroquímica de alguns derivados é um método atraente para a preparação de polímeros que contêm um grupo específico de interesse para aplicações tecnológicas (NALWA, 1997).

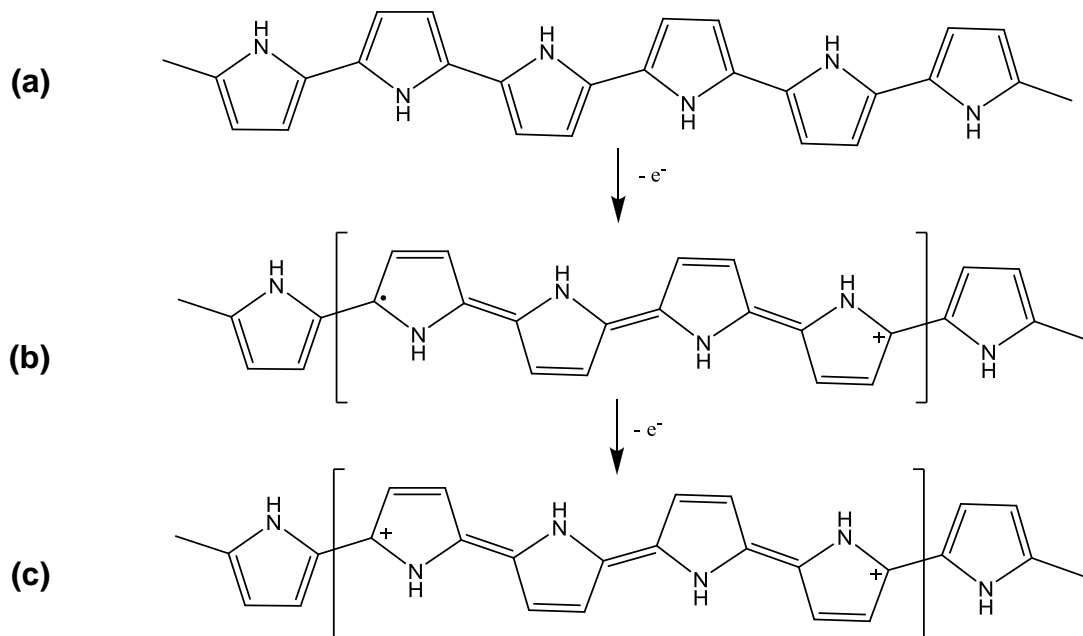
1.3 Polipirrol

Dentre os vários polímeros condutores, o polipirrol é um dos mais estudados e utilizados em aplicações comerciais, devido principalmente à sua elevada estabilidade química e ambiental, elevada condutividade elétrica e facilidade de síntese (FAEZ et al, 2014). As aplicações do polipirrol incluem dispositivos eletrônicos, eletrodos para baterias recarregáveis e supercapacitores, sensores, dispositivos eletrocromáticos, materiais de blindagem eletromagnética, materiais de proteção de corrosão, membranas funcionais, dentre outras (RAMANAVICIUS, 2014; MAHJANI et al, 2014). Uma característica fundamental do polipirrol para suas aplicações práticas é que as suas propriedades eletroquímicas podem ser facilmente alteradas a partir da escolha das condições de sínteses experimentais, tais como, as condições de polimerização, o tipo e tamanho dos íons dopantes incorporados

durante o processo de polimerização, bem como os íons presente na solução do eletrólito (ELSCHNER et al, 2011; SALAM e HERMAS, 2012).

O polipirrol no estado neutro é classificado como um material isolante, onde o *gap* de energia é de 3,16 eV, o que é muito significativo para possibilitar a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução à temperatura ambiente. Durante a reação de polimerização, a cadeia do polipirrol é dopada e os contra-íons presentes na solução são incorporados nas cadeias do polímero em crescimento para manter a neutralidade elétrica do sistema polimérico. Após a extração de uma carga negativa de um segmento neutro da cadeia do polipirrol através do processo de dopagem, ocorre uma deformação local para a estrutura na forma quinóide, uma vez que esta forma é favorecida energeticamente (Figura 4) (REYNOLDS E SKOTHEIM, 2007).

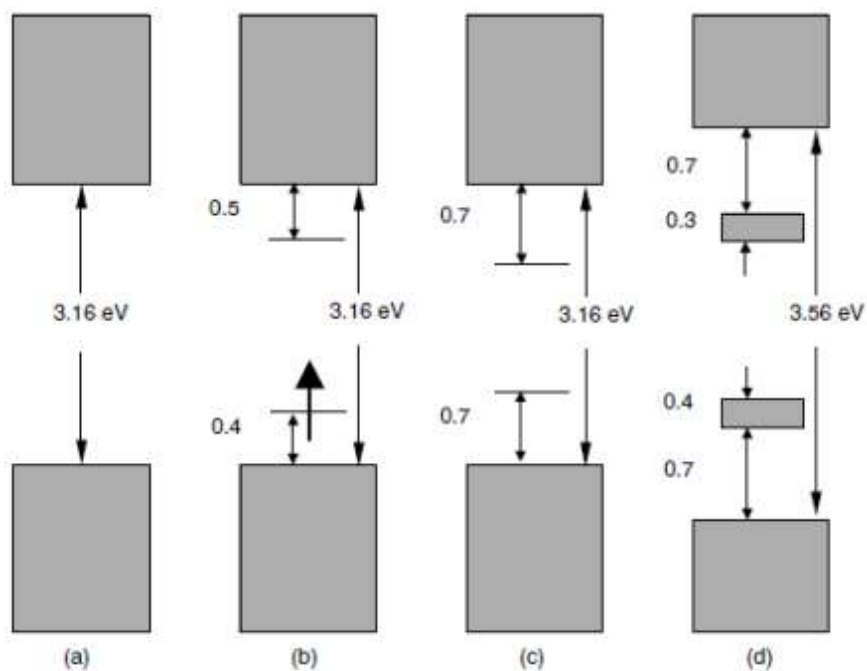
Figura 4. (a) Estrutura eletrônica do polipirrol neutro, (b) um polaron em polipirrol parcialmente dopado e (c) bipolaron em polipirrol completamente dopado (REYNOLDS E SKOTHEIM, 2007).



A formação de um polaron induz dois novos estados intermediários entre as bandas de valência e de condução. Por definição, um polaron é um íon cation radical associado a uma distorção da rede e à presença de estados eletrônicos dentro do *gap* de energia. À medida que o grau de oxidação aumenta, os estados de

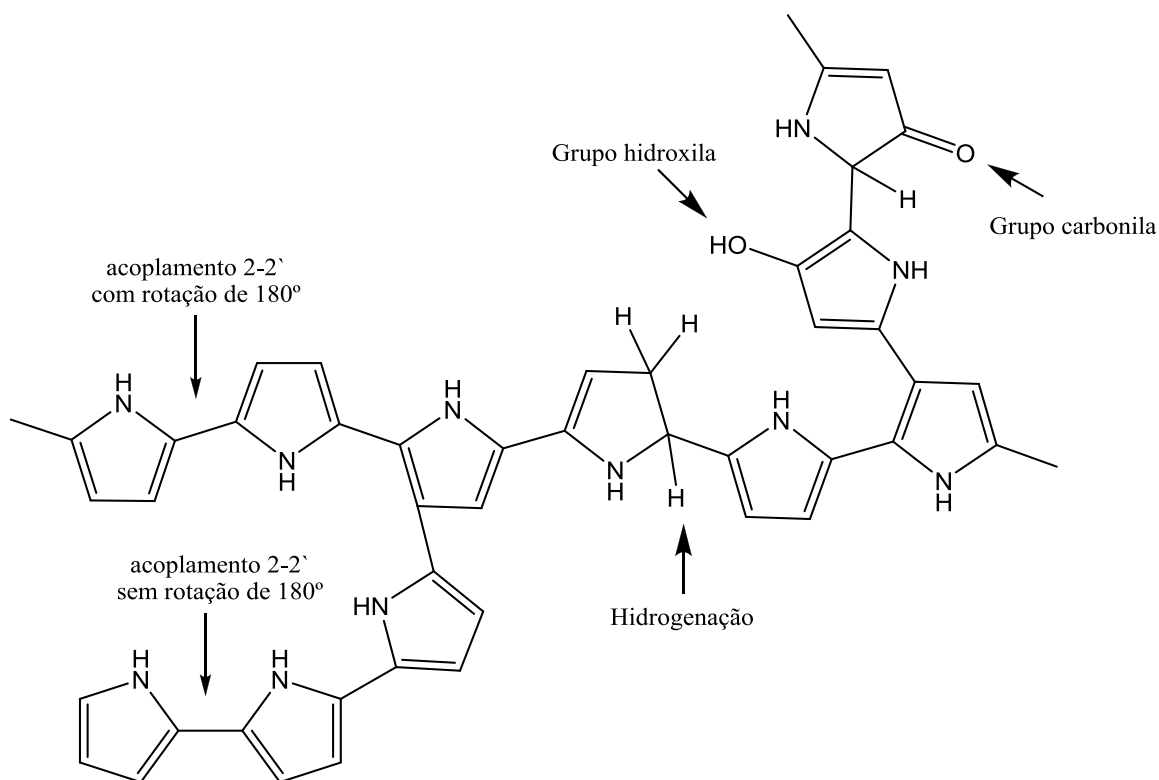
energia bipolarônicos se sobrepõem resultando na formação de estruturas de bandas intermediárias (Figura 5). O diagrama de energia mostrado na figura 5 corresponde a um estado dopado de cerca de 30% em mol, que é próximo ao valor máximo encontrado para o polipirrol oxidado eletroquimicamente (REYNOLDS E SKOTHEIM, 2007).

Figura 5. Diagrama eletrônico de energia para o polipirrol neutro (a), polaron (b), bipolaron (c) e polipirrol completamente dopado (d) (REYNOLDS E SKOTHEIM, 2007).



O crescimento ideal das cadeias do polipirrol resultante de uma polimerização apresenta preferencialmente acoplamento das posições α - α dos átomos de carbono do anel do pirrol (Figura 6), onde é assumido que os anéis do pirrol alternam as faces. Desta maneira, a conjugação entre as ligações duplas e simples seriam maximizadas, uma vez que aumentam a mobilidade dos portadores de carga. Contudo, um grande número de acoplamentos em outros átomos de carbono do anel é verificado, diminuindo a mobilidade dos portadores de carga. Estima-se que cerca de 30% das ligações C-C entre os anéis pirrólicos não são do tipo ideal α - α (WALLACE et al, 2009; TKACH et al, 2014).

Figura 6. Defeitos químicos e de conformação no polipirrol (WALLACE et al, 2009).



Embora as cadeias de polipirrol sejam intrinsecamente planares e lineares, muitos defeitos conformacionais e estruturais podem ser formados durante a polimerização (Figura 6). Os defeitos diminuem a planaridade e a linearidade da cadeia de polipirrol e reduzem a extensão de sobreposições de orbitais p diminuindo assim a condutividade do polímero. Podem ocorrer defeitos de conformação, tais como, o acoplamento não regular nas posições α - α' com rotação de 180° da cadeia, defeitos químicos, como o acoplamento 2-3' ou 2-4' e formação de grupos carboxilas e hidroxilas nas cadeias de polipirrol devido à sobreoxidação (Figura 6), que é o processo de degradação irreversível que resulta na redução do comprimento da cadeia polimérica e/ou formação de defeitos ao longo da cadeia de polipirrol. Para resolver estes problemas, tem ocorrido a síntese de muitos derivados de polipirrols 3,4-dissubstituídos, sendo os mais comuns o poli(3,4-dimetoxipirrol) e o poli(3,4-dietilenodioxipirrol) (REYNOLDS E SKOTHEIM, 2007; TKACH et al, 2012).

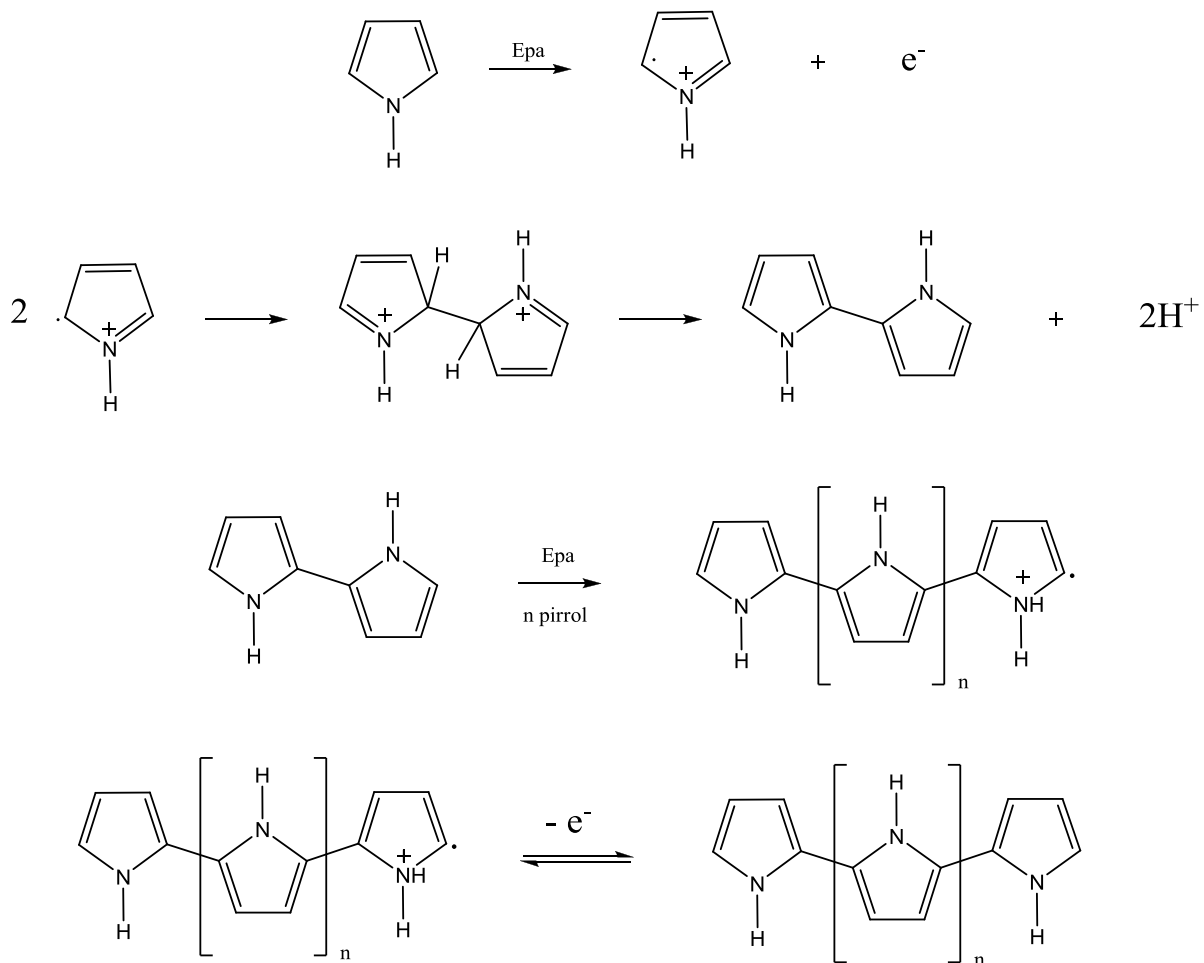
Um dos defeitos presentes nas cadeias poliméricas é provocado devido a presença de água no meio reacional que permite a reação lenta desta com os cátions radicais da cadeia polimérica gerando uma cetona quinoide, quebrando

assim a conjugação estendida do polímero, finalizando a reação de polimerização e comprometendo a condutividade do polímero (GEFFROY et al, 1999).

O mecanismo de polimerização mais aceito para o polipirrol é o acoplamento entre cátions radicais (Figura 7). Na etapa inicial, ocorre a oxidação de um monômero de pirrol que produz um cátion radical. O acoplamento de dois cátions radicais gerados e desprotonação produz um bipirrol (AUDRIEUX, 1991). O bipirrol é oxidado novamente e liga-se com outro segmento oxidado. Nos passos seguintes ocorre a propagação, reoxidação, acoplamento e desprotonação para formar oligômeros e finalmente o polipirrol. O acoplamento entre as espécies radicais de oligômeros do pirrol é favorecida, uma vez que o potencial de oxidação dos oligômeros é menor do que o monômero (DIAS, 1981). Na etapa final, o comprimento da cadeia dos oligômeros excede o limite de solubilidade do solvente e ocorre a precipitação do polipirrol (REYNOLDS E SKOTHEIM, 2007).

Embora o polipirrol apresente boa condutividade e alta estabilidade na sua forma oxidada, as suas propriedades são diminuídas pela ocorrência de acoplamentos α - β e β - β . Assim, as estruturas químicas modificadas com substituintes nas posições 3 e 4 do polipirrol são extensamente estudadas (REYNOLDS E SKOTHEIM, 2007).

Figura 7. Mecanismo da polimerização do polipirrol através do acoplamento de dois cátions radicais (REYNOLDS E SKOTHEIM, 2007).



1.4 Propriedades do polipirrol

Na literatura é possível encontrar uma série de derivados de polipirrol que apresentam diferentes propriedades e que são de interesse na construção de dispositivos eletroquímicos. Para serem usados como dispositivos, os polímeros condutores devem ter a capacidade de reconhecimento de estímulos, de processamento de informação e de atuação da resposta. Em consequência, eles devem possuir propriedades químicas apropriadas que mudam em resposta a estímulos e propriedades elétricas apropriadas (WALLACE et al, 2009; RAMÔA, et al, 2014). O grande interesse em pesquisar polímeros condutores é naturalmente devido as suas potenciais aplicações. Na literatura as

propriedades mais exploradas do polipirrol são as propriedades eletrocromicas e capacitivas.

1.4.1 Propriedades eletrocromicas

Muitos materiais produzidos pela indústria moderna possuem a propriedade de mudar sua coloração de forma reversível a partir de algum estímulo físico, tal como, quando expostos à luz visível ou ultravioleta, quando sofrem uma variação de temperatura, pela variação da pressão ou através de algum estímulo elétrico. Esta propriedade de alteração na cor do material é chamada de cromismo, e recebe um nome específico de acordo com a origem do estímulo físico que ocasiona esse efeito, tal como fotocromismo, termocromismo, barocromismo ou eletrocromismo. Dentre todos esses processos, o eletrocromismo é a propriedade que tem o maior interesse tecnológico, sendo que, os materiais que apresentam esta característica são chamados de eletrocromicos. Define-se um material eletrocromico como aquele que tem sua coloração alterada de maneira persistente, mas reversível, por uma reação eletroquímica de oxirredução (QUINTANILHA et al, 2014).

Alguns polímeros condutores apresentam estados redox com espectros de absorção eletrônica distintos. Este efeito pode ser usado em dispositivos para a transmissão de informações e armazenamento óptico (monitores), ou para os sistemas de redução de brilho e "janelas inteligentes" em carros e edifícios (Figura 8). Para ser aplicável neste contexto, o tempo de resposta do polímero condutor deve ser suficientemente rápido (<100 ms) e o processo deve ser altamente reversíveis com a carga/descarga (de até 100 ou mais ciclos). Nos polímeros condutores, a mudança de cor pode ser ajustada por meio de diferentes derivados do mesmo monômero (INZELT et al, 2008; SKOTHEIM E REYNOLDS, 2007).

Figura 8. Exemplos de aplicações utilizando polímeros condutores com propriedades eletrocromáticas (ROSSI e CARPI, 2005).



Os compostos eletrocromáticos apresentam diversas utilidades e com a inovação e desenvolvimento destes novos materiais, têm surgido cada vez mais aplicações em diferentes áreas. As janelas e vidros eletrocromáticos (Figura 8) surgiram com o objetivo de reduzir o consumo de energia e gastos em aquecimento/arrefecimento de espaços internos. As janelas eletrocromáticas impedem que a luz solar penetre dentro das casas, reduzindo a necessidade de utilização de ar condicionado e, quando necessário, maximizando a luz solar e com isso reduzir a necessidade de iluminação elétrica. Com esta tecnologia, é possível reduzir os gastos energéticos de iluminação. São ainda comuns as lentes de óculos inteligentes à base de polímeros eletrocromáticos, esta aplicação resulta da criação de um dispositivo com múltiplas

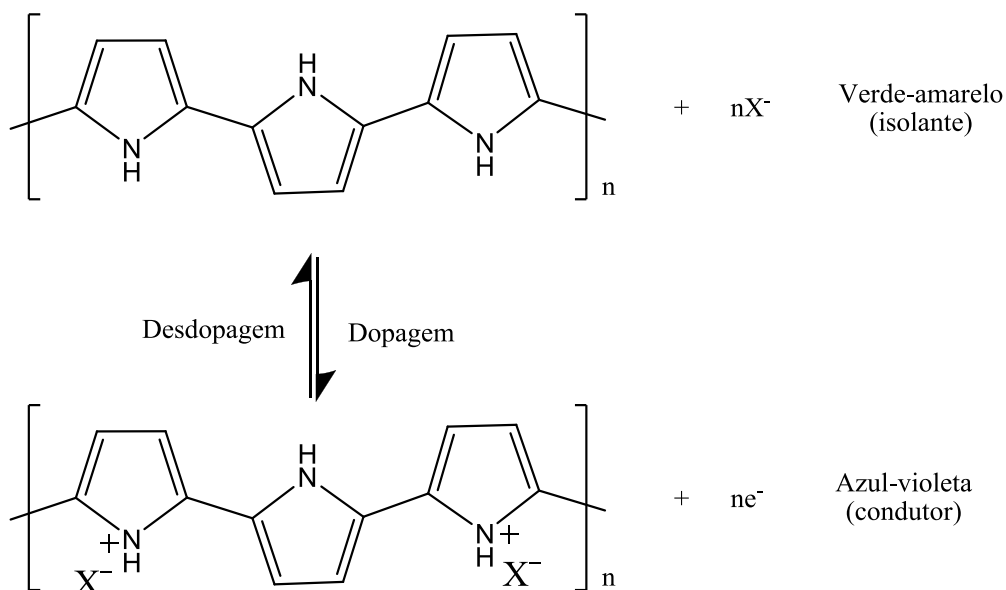
camadas. Estes óculos permitem alterar a cor das lentes, em meios com diferentes graus de luminosidade (REYNOLDS et al, 2010; ZMIJA e MALACHOWSKI, 2011).

Nos polímeros condutores, o eletrocromismo é uma alteração induzida por processos redox que são acompanhadas por inserção/expulsão de íons e resulta em uma modificação das propriedades eletrônicas do polímero que dá origem a alterações de cor do material. A cor exibida pelo polímero é estreitamente relacionada com a energia do *gap* entre as bandas e a natureza dos íons dopantes. Comparado com os materiais inorgânicos, os polímeros condutores oferecem os benefícios de um rápido tempo de resposta, alta relação de contraste, boa habilidade do processo e a capacidade de ajustar o *gap* entre as bandas, modificando a estrutura e o processo de síntese. Além disso, os materiais poliméricos são leves, de baixo custo e flexíveis (ALIZADEH E TAVOLI, 2014).

No estado oxidado, a carga dos polímeros condutores são balanceadas com contra-ânions o que provoca uma deslocalização dos elétrons π . A redução do estágio de dopagem dos polímeros condutores, com a concomitante saída dos contra-ânions remove a conjugação eletrônica para formar o polímero neutro "não dopado" na forma isolante. O *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução determina as propriedades ópticas intrínsecas destes materiais (Figura 9) (MORTIMER et al, 2006).

Nos polímeros condutores os requisitos mais importantes que um filme polimérico deve possuir para ser usado como materiais eletrocromicos são: baixo consumo de energia, alto contraste cromático, alta eficiência eletrocromica, baixo tempo de resposta, boa estabilidade e memória óptica (ZARBIN e NOSSOL, 2013; TOPPARE et al, 2008b).

Figura 9. Eletrocromismo em filmes de polipirrol. A forma verde-amarelo (não dopada) sofre oxidação reversível à forma azul-violeta, com inserção de anions (X^-) para compensar a carga.



O contraste cromático dos polímeros condutores varia entre 18 e 36 % para grande maioria dos polímeros com algumas exceções. A eficiência eletrocromática dos polímeros é da ordem de 100 a 250 $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$. E o tempo de resposta encontra-se na faixa de 1,0 a 3,0 s para os polímeros condutores (NOGUEIRA, 2010).

1.4.2 Propriedades capacitivas

Os sistemas de armazenamento de carga eletroquímica (baterias e supercapacitores) são atualmente empregados numa grande variedade de aplicações; há uma demanda constante por melhorias no desempenho e redução do impacto ambiental provocado por esses dispositivos. Os polímeros condutores são materiais promissores para uso em baterias e supercapacitores por causa de suas altas capacidade de armazenar cargas, rápida velocidade de carga/descarga e baixo custo relativo aos óxidos de metais nobres. A capacidade do polipirrol ser reversivelmente dopado e desdopado por métodos eletroquímicos faz deste material um ótimo candidato para a construção de baterias recarregáveis (BALCERZAK, 2011; NALWA, 1997).

Embora, em princípio, os polímeros condutores possam ser utilizados tanto como ânodos (explorando a sua redução ou processos de dopagem tipo-**n**) ou como cátodos (explorando a sua oxidação ou processos de dopagem tipo-**p**), os modelos de pilhas e baterias que utilizam polímeros condutores possuem o polímero condutor como o cátodo que é separado de um ânodo (lítio, sódio, magnésio e zinco) por um eletrólito. Normalmente, as pilhas de polímeros condutores podem atingir voltagens de até 3,5 V. Os polímeros condutores que têm sido utilizados em pilhas recarregáveis incluem materiais baseados em poliacetileno, polipirrol, politiofeno e poli(p-fenileno) (HOLZE E WU, 2014). A tabela 1 resume alguns valores de voltagem e densidade de carga para algumas pilhas usando polímeros como cátodos. A desvantagem para a utilização completa dos polímeros condutores em pilhas e baterias recarregáveis são as limitações associadas com a baixa mobilidade iônica nos polímeros e nos eletrólitos. Desde 1987, a Bridgestone comercializa pilhas constituídas de um cátodo de polianilina e um ânodo de lítio e uma pilha de polipirrol foi desenvolvida e testada pela *BASF* e *VARTA Batterie AG*. O eletrodo positivo consiste de polipirrol sintetizado eletroquimicamente e dopado com tetrafluoroborato. (IRVIN, 2011; SNOOK et al, 2011; NALWA 1997, WALLACE et al, 2009).

Tabela 1. Performances de pilhas usando polímeros condutores como cátodos (WALLACE et al, 2009).

Ânodo	Cátodo	Voltagem (V)	Densidade de carga (Ah/kg)
	Poliacetileno	3,5 – 3,9	100 – 300
Lítio	Polianilina	3,0 – 4,0	50 – 150
	Polipirrol	3,0 – 4,0	50 -170

Os polímeros condutores também têm sido investigados para o uso em supercapacitores. Estes dispositivos fornecem uma densidade de potência maior do que as baterias com uma tensão de operação mais baixa. Os supercapacitores têm uma densidade de energia mais elevada do que os capacitores tradicionais devido à

alta capacitância dos materiais do eletrodo (PEKMEZ et al, 2014). As aplicações possíveis são como memória de computadores e potência de pico para os veículos elétricos (através da capacidade de descarga rápida). O óxido de rutênio, o material inorgânico mais promissor para ser usado em supercapacitores, exibe valores de capacitância de até 720 F g^{-1} e os supercapacitores baseados em polímeros condutores apresentam valores de capacitância de até 530 F g^{-1} com a vantagem de serem mais baratos do que aqueles baseados em óxidos metálicos (IRVIN, 2011; SNOOK et al, 2011).

Os polímeros que são mais comumente estudados para uso em dispositivos supercapacitores são o polipirrol, poli(p-fenilenovinileno), polianilina e politiofeno. Dentre estes, a polianilina e o polipirrol e seus derivados são considerados os materiais mais promissores para a aplicação devido à sua elevada condutividade, rápidas reações de oxiredução, alta densidade de carga, facilidade de síntese e baixo custo. Na maioria das aplicações, os supercapacitores são usados acoplados como uma bateria secundária por causa de suas propriedades únicas de entrega rápida de potência, juntamente com uma demanda de energia alta em curto intervalo de tempo agindo assim como uma reserva para as altas taxas de descarregamento de carga (MOUSAVI, 2012; ZHU et al, 2013).

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

- Sintetizar e caracterizar os polímeros poli[1-(3-iodopropilpirrol)], poli[1-(3-bromopropilpirrol)], poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)], poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] e polipirrol com propriedades eletrocrômicas e/ou capacitivas para serem aplicados em dispositivos eletroquímicos.

Objetivos Específicos:

- Eletropolimerizar os monômeros empregando os métodos eletroquímicos de deposição potenciodinâmico, potenciostático e galvanostático.
- Caracterizar os filmes eletrodepositados pelas técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica, cronopotenciometria, e espectrovoltametria cíclica.
- Definir as melhores condições de polimerização para que sejam obtidos filmes poliméricos adequados à aplicação em um capacitor eletroquímico e um dispositivo eletrocrômico.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e solventes

Nos estudos eletroquímicos e nas preparações auxiliares foram utilizados reagentes e solventes grau P.A. (*Aldrich, Merck e Vetec*).

3.2 Limpeza dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos de óxido de índio dopados com estanho (**ITO**, do inglês: *Indium Thin Oxid*) (*Delta Technologies*) usados como eletrodos de trabalho foram imersos em uma solução 10 % de Extran alcalino (*MERCK*) e mantidos na solução por 30 minutos, em seguida os eletrodos foram lavados com água destilada e deixados imersos em água destilada por mais 30 minutos. Os eletrodos foram imersos em isopropanol, mantidos por mais 15 minutos no solvente e secos em dessecador sob vácuo.

Após a secagem foi utilizado um multímetro digital (MD-6300) para identificar a superfície condutora do eletrodo, que foi delimitada em uma área de 1,0 cm² usando uma fita adesiva. Em seguida os eletrodos de **ITO** foram então devidamente armazenados em dessecador sob vácuo.

Após a deposição eletroquímica dos polímeros, o eletrodo modificado **ITO-polímero** foi lavado com acetonitrila anidra (99,8 %) (CH₃CN) por cinco minutos para a retirada do excesso de eletrólito e de monômero/oligômero da superfície da matriz polimérica.

3.3 Limpeza dos eletrodos de referência e contra eletrodo

Os eletrodos utilizados nos experimentos eletroquímicos foram limpos antes e depois da realização dos experimentos. O eletrodo de platina utilizado como contra eletrodo foi limpo com um feltro umedecido com alumina. O fio de cobre utilizado como contato elétrico do eletrodo de trabalho (**ITO**) foi limpo com uma lixa d' água. O eletrodo de Ag/Ag⁺ em CH₃CN utilizado como eletrodo de referência foi lavado com CH₃CN.

3.4 Remoção do oxigênio das soluções

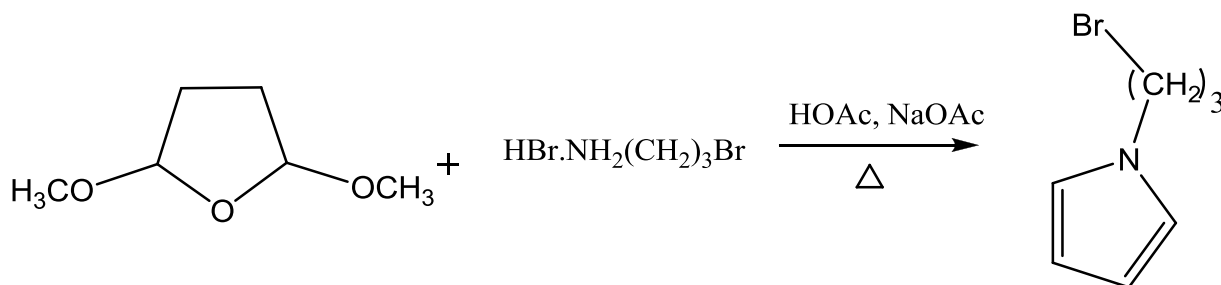
O oxigênio dissolvido em solução é facilmente reduzido em potenciais catódicos em um eletrodo, desta forma a presença de oxigênio interfere, muitas vezes, na determinação precisa de outras espécies nos experimentos eletroquímicos, então a remoção do oxigênio é geralmente o primeiro passo nos procedimentos eletroquímicos por desaeração da solução. Para eliminar o oxigênio contido nas soluções nos experimentos de eletropolimerização e caracterização dos polímeros foi borbulhado argônio por cerca de 5 minutos.

3.5 Síntese dos monômeros

O monômero 1-(3-bromopropilpirrol) foi sintetizado utilizando o procedimento descrito por Ribeiro et al., (1999) (Figura 10). Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados os seguintes reagentes: hidrobrometo de 3-bromopropilamina (2,53 g; 11,5 mmol), 2,5-dimetoxitetrahidrofurano (1,5 mL; 11,5 mmol) e acetato de sódio (2,0 g; 24,4 mmol), sob agitação, a uma solução de ácido acético/água destilada 1:1 (10 mL). A mistura reacional foi mantida a 90 – 100 °C durante 1,5 horas e o óleo preto resultante foi resfriado à temperatura ambiente e extraído com diclorometano (CH_2Cl_2) (4 x 10 mL). A solução foi seca com sulfato de sódio anidro, deixado por 15 minutos, filtrada e o solvente foi removido em um evaporador rotatório a uma temperatura de aproximadamente 35 °C. O acompanhamento da síntese foi realizado com o auxílio de cromatografia em camada delgada usando diclorometano como eluente, realizada no início e no final da reação.

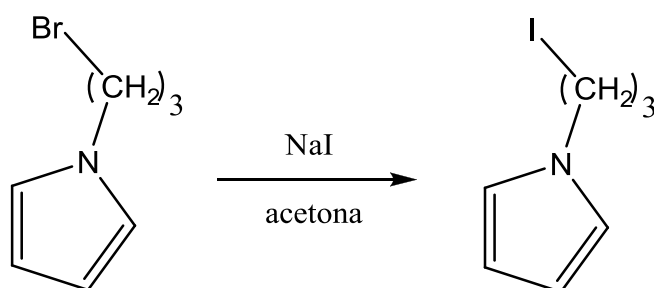
A separação e/ou purificação dos produtos da síntese foram realizadas utilizando técnica de cromatografia em coluna, onde foi empregada sílica gel 60 vetec (0,04 – 0,063 mm) (230 – 400 *mesh*), como fase estacionária e uma mistura de hexano:acetato de etila (7:3) como fase móvel. O acompanhamento da coluna foi efetuado por cromatografia em camada delgada utilizando-se cromatoplasas que foram eluídas com diclorometano e reveladas com iodo

Figura 10. Reação de síntese do 1-(3-bromopropilpirrol).



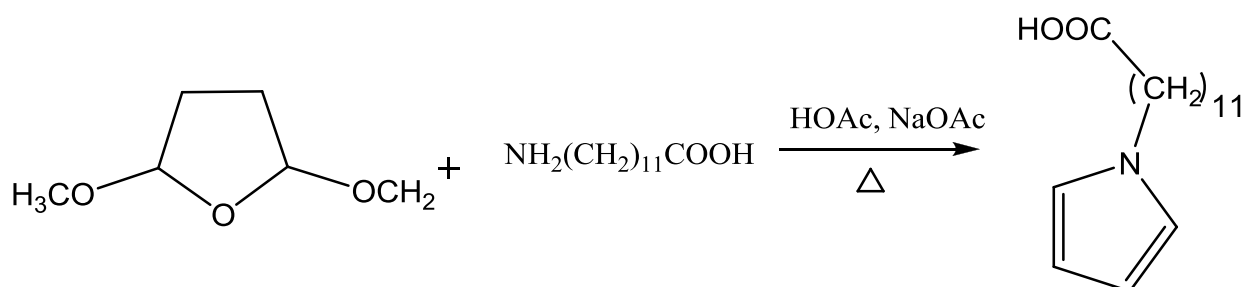
A síntese do 1-(3-iodopropilpirrol) foi realizada em um balão de 50,0 mL onde foram adicionados os seguintes reagentes: 1-(3-bromopropilpirrol) (18,30 mmol) e NaI (20,10 mmol), sob agitação, a 20,0 mL de acetona (Figura 11). A mistura reacional foi mantida sob refluxo durante 3 horas. O NaBr formado durante a reação foi filtrado e lavado com éter etílico. A solução resultante foi evaporada e, após a adição de nova porção de acetona e refluxo, o sólido branco foi novamente filtrado e lavado. O acompanhamento da síntese foi realizado com o auxílio de cromatografia em camada delgada usando diclorometano como eluente. Após esta etapa o solvente foi evaporado e o material destilado a uma temperatura de 125°C. Esse material foi purificado em uma coluna cromatográfica usando diclorometano como fase móvel.

Figura 11. Reação de síntese do 1-(3-iodopropilpirrol).



O monômero ácido (12-pirrolildodecanóico) foi preparado usando o procedimento adaptado descrito por Clauson-Kass (AMARATH, 1991) pela condensação do ácido 12-aminododecanóico (7,41 mol) com 2,5-dimetoxitetraidrofurano (11,3 mmol) em solução de ácido acético glacial e água (1:1) contendo acetado de sódio (RIBEIRO, 2009) (Figura 12).

Figura 12. Reação de síntese do ácido (12-pirrolildodecanóico).



Os monômeros do pirrol e do ácido-4-(3-pirrolil)-butírico foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O monômero de pirrol foi destilado sob pressão reduzida antes do uso e o 4-(3-pirrolil)-butírico foi utilizado como recebido.

3.6 Eletrodeposição dos polímeros

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em triplicata em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 onde a aquisição dos dados e o gerenciamento do potenciostato/galvanostato foram realizados por um microcomputador usando o software fornecido pela Autolab.

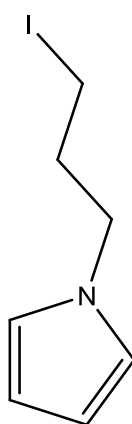
Os filmes foram obtidos através dos métodos de deposição potenciodinâmico, galvanostático e potenciostático em eletrodos transparentes de **ITO**. Inicialmente as tentativas de obtenção do polímero foram realizadas através do método de deposição potenciodinâmico, onde a faixa de potencial foi aumentada gradativamente até a obtenção do polímero. A eletrodeposição foi realizada em uma célula de um único compartimento, utilizando uma placa de platina ($1,0 \text{ cm}^2$) como contraeletrodo e um eletrodo de Ag/Ag^+ em CH_3CN como eletrodo de referência. Como eletrólito suporte foi usado tetrafluoroborato de tetrabutylamônio em CH_3CN com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.6.1 Eletrodeposição do 1-(3-iodopropilpirrol)

Para os experimentos de eletrodeposição dos filmes de 1-(3-iodopropilpirrol) (Figura 13) em **ITO** foram preparadas soluções do monômero de 1-(3-iodopropilpirrol) com concentração de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN anidra (99,8%)

contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito de suporte. Os filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] foram depositados em **ITO** através dos métodos potenciodinâmico ($0,0 \leq E \leq 0,85 \text{ V}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$), potenciostático ($E_{\text{aplicado}} = 0,85 \text{ V}$ e $t = 30 \text{ s}$) e galvanostático ($j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $20 \leq t \leq 60 \text{ s}$). As condições experimentais foram variadas para obter diferentes cargas de deposição em uma escala de 20 a 60 mC cm^{-2} , produzindo assim filmes com diferentes espessuras.

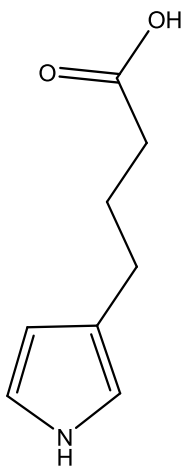
Figura 13. Estrutura do monômero 1-(3-iodopropilpirrol).



3.6.2 Eletrodeposição do ácido-4-(3-pirrolil)-butírico

Para os experimentos de eletrodeposição dos filmes de ácido-4-(3-pirrolil)-butírico (Figura 14) em **ITO** foram preparadas soluções do monômero ácido-4-(3-pirrolil)-butírico com concentração de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN anidra contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito de suporte. Os filmes de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] foram depositados em **ITO** através dos métodos potenciodinâmico ($0,0 \leq E \leq 0,70 \text{ V}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$), potenciostático ($E_{\text{aplicado}} = 0,85 \text{ V}$ e $t = 40 \text{ s}$) e galvanostático ($j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $20 \leq t \leq 60 \text{ s}$).

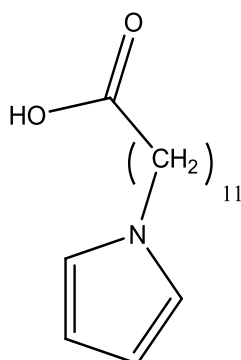
Figura 14. Estrutura do monômero ácido-4-(3-pirrolil)-butírico.



3.6.3 Eletrodeposição do ácido (12-pirrolildodecanóico)

Para os experimentos de eletrodeposição dos filmes de ácido (12-pirrolildodecanóico) (Figura 15) em **ITO** foram preparadas soluções do monômero ácido (12-pirrolildodecanóico) com concentração de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN anidra contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito de suporte. Os filmes de poli [ácido (12-pirrolildodecanóico)] foram depositados em **ITO** através dos métodos potenciodinâmico ($0,0 \leq E \leq 0,9 \text{ V}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$), potenciostático ($E_{\text{aplicado}} = 0,9 \text{ V}$ e $t = 30 \text{ s}$) e galvanostático ($j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $20 \leq t \leq 60 \text{ s}$).

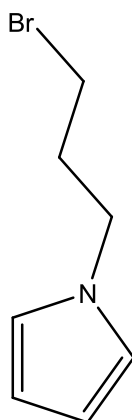
Figura 15. Estrutura do monômero de ácido (12-pirrolildodecanóico).



3.6.4 Eletrodeposição do 1-(3-bromopropilpirrol)

Para os experimentos de eletrodeposição dos filmes de 1-(3-bromopropilpirrol) (Figura 16) foram preparadas soluções do monômero 1-(3-bromopropilpirrol) com concentração de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN anidra contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito de suporte. Os filmes de poli [1-(3-bromopropilpirrol)] foram depositado em **ITO** através dos métodos potenciodinâmico ($0,0 \leq E \leq 0,85 \text{ V}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$), potenciostático ($E_{\text{aplicado}} = 0,85 \text{ V}$ e $t = 20 \text{ s}$) e galvanostático ($j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $20 \leq t \leq 60 \text{ s}$).

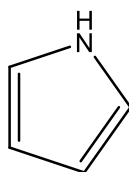
Figura 16. Estrutura do monômero de 1-(3-bromopropilpirrol).



3.6.5 Eletrodeposição do pirrol

Para os experimentos de eletrodeposição dos filmes de pirrol (Figura 17) em **ITO** foram preparadas soluções do monômero pirrol com concentração de $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito de suporte. Os filmes de polipirrol foram depositados em **ITO** através dos métodos potenciodinâmico ($0,0 \leq E \leq 0,75 \text{ V}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) e galvanostático ($j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $20 \leq t \leq 60 \text{ s}$).

Figura 17. Estrutura do monômero de pirrol.



3.7 Caracterização dos polímeros

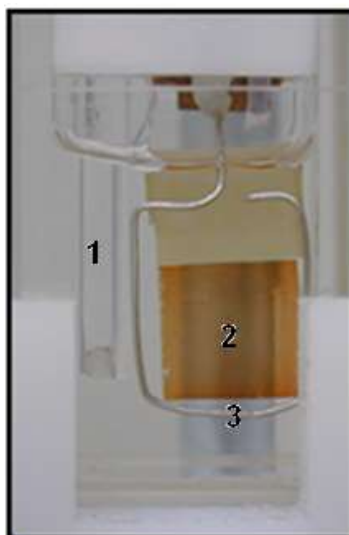
3.7.1 Caracterização eletroquímica dos polímeros

Os filmes eletrodepositados pelos métodos galvanostático, potenciostático e potenciodinâmico foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura, cronopotenciometria ($j = \pm 10,0 \mu\text{A cm}^{-2}$) e espectrovoltametria cíclica ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $300 \leq \lambda \leq 1100 \text{ nm}$). Como eletrólito suporte foi usado perclorato de lítio (LiClO_4) em CH_3CN com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.7.2 Caracterização espectroeletroquímica dos polímeros

Os espectros na região do ultravioleta/visível foram registrados em um espectrofotômetro *Shimadzu Multispec 1501* com arranjo de diodos onde a cela eletroquímica utilizada nos experimentos espectroeletroquímicos foi montada usando uma cubeta de vidro óptico com seção de $1,0 \times 3,0 \text{ cm}$ com uma tampa de teflon. A figura 18 mostra a montagem da cela eletroquímica. O eletrodo de trabalho (ITO) foi colocado no caminho óptico do espectrofotômetro, o contraeletrodo (fio de platina) foi colocado paralelo e a uma distância fixa do eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência foi fixado fora do caminho do feixe de luz do espectrofotômetro.

Figura 18. Imagem da montagem da cela eletroquímica para os experimentos de espectroeletroquímica: eletrodo de referência (1), eletrodo de trabalho (2) e contraeletrodo (3).



Os experimentos de espectroeletroquímica dos polímeros depositado em eletrodos de **ITO** foram realizados em uma solução de LiClO_4 em CH_3CN anidra ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Os espectros foram adquiridos pela varredura do comprimento de onda na faixa de 300 - 1100 nm. Nestes experimentos foram realizadas voltametrias cíclicas, juntamente com a aquisição de espectros na região ultravioleta /visível, com o objetivo de acompanhar as modificações cromáticas do filme de acordo com a variação do potencial aplicado. Nos experimentos o espectrofotômetro foi ajustado para registrar a variação de absorbância em intervalos de tempo de 5,0 s para a obtenção de espectros nos estados reduzido e oxidado dos polímeros. Durante os experimentos de espectrovoltametria estes experimentos o eletrodo de **ITO** foi utilizado como branco.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise dos monômeros por espectroscopia no Infravermelho

Para comprovar a estrutura dos monômeros sintetizados foram realizados experimentos de espectroscopia no infravermelho. As figuras 19, 20, 21 e 22 mostram os espectros de transmissão no infravermelho dos monômeros em pastilha de KBr.

O espectro do monômero ácido (12-pirrolildodecanóico) (Figura 19) mostra bandas características em 3200-3400 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H, bandas em 3100 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações C-H $_{\alpha}$ do anel do pirrol, as bandas 2931-2854 cm^{-1} típicas do estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, das ligações C-H do grupamento CH $_2$, uma banda em 1695 cm^{-1} característica do grupamento carbonila do ácido carboxílico (C=O), uma banda em 1130 cm^{-1} atribuída a ligação carbono nitrogênio (C-N) e em 721 cm^{-1} uma banda característica da ligação C – H do anel do pirrol.

O espectro do monômero ácido-4-(3-pirrolil)butírico (Figura 20) mostram bandas características em 3395 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação N-H, bandas em 3095 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações C-H $_{\alpha}$ do anel do pirrol, as bandas 2929-2960 cm^{-1} típicas do estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H do grupamento CH $_2$, uma banda em 1705 cm^{-1} característica do grupamento carbonila do ácido carboxílico (C=O) e uma banda em 760 cm^{-1} característica da ligação C – H do anel do pirrol.

Figura 19. Espectro de FTIR do monômero ácido (12-pirrolildodecanóico).

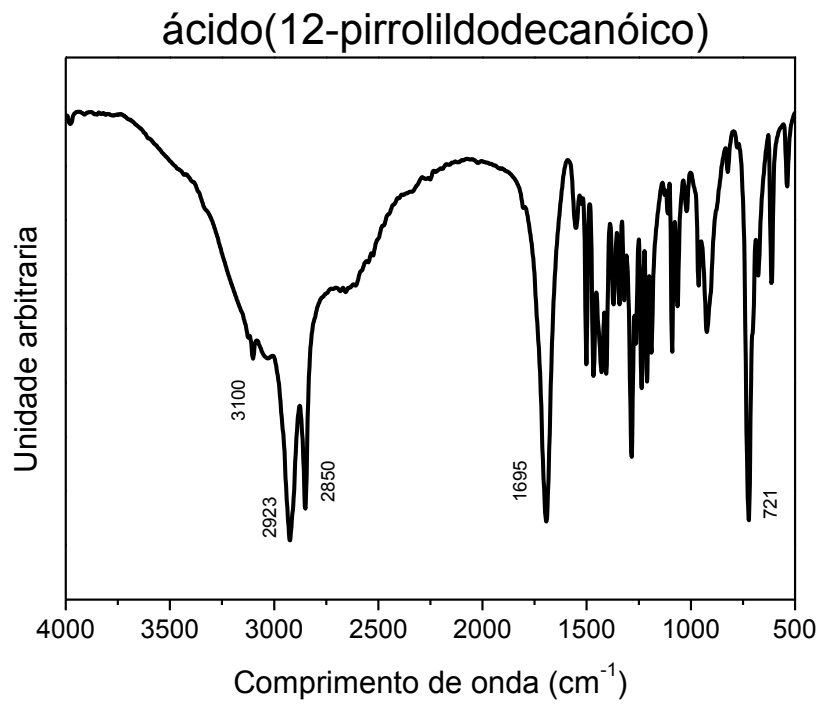
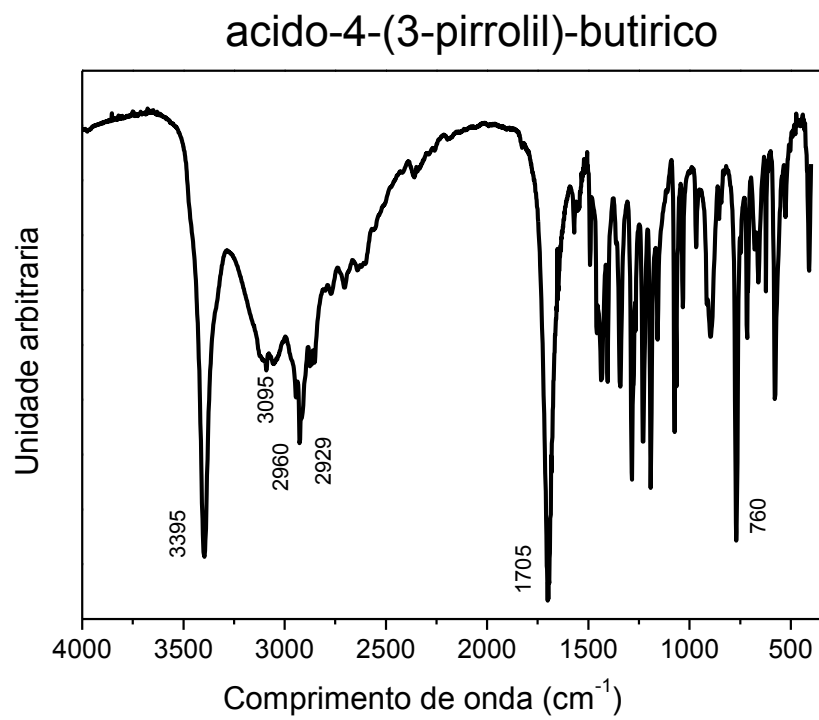


Figura 20. Espectro de FTIR do monômero ácido-4-(3-pirrolil)butírico.



O espectro dos monômeros 1-(3-iodopropilpirrol) (Figura 21) e 1-(3-bromopropilpirrol) (Figura 22) mostram bandas características em 3099 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações C-H_α do anel do pirrol, as bandas $2920\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ típicas do estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H do grupamento CH_2 , uma banda em 1090 cm^{-1} atribuída a ligação carbono nitrogênio (-C-N) e em 725 cm^{-1} uma banda característica da ligação C-H do anel do pirrol. A diferença entre os dois monômeros é a presença da banda em 1245 cm^{-1} para o 1-(3-bromopropilpirrol) e a banda em 1215 cm^{-1} para o 1-(3-iodopropilpirrol) atribuída a deformação angular assimétrica da ligação CH_2Br e CH_2I dos monômeros. As bandas em 550 cm^{-1} para o 1-(3-bromopropilpirrol) e a banda em 509 cm^{-1} para o 1-(3-iodopropilpirrol) são atribuídas às deformações axiais e angulares da ligação C-Br e C-I dos monômeros.

Figura 21. Espectro de FTIR do monômero do 1-(3-iodopropilpirrol).

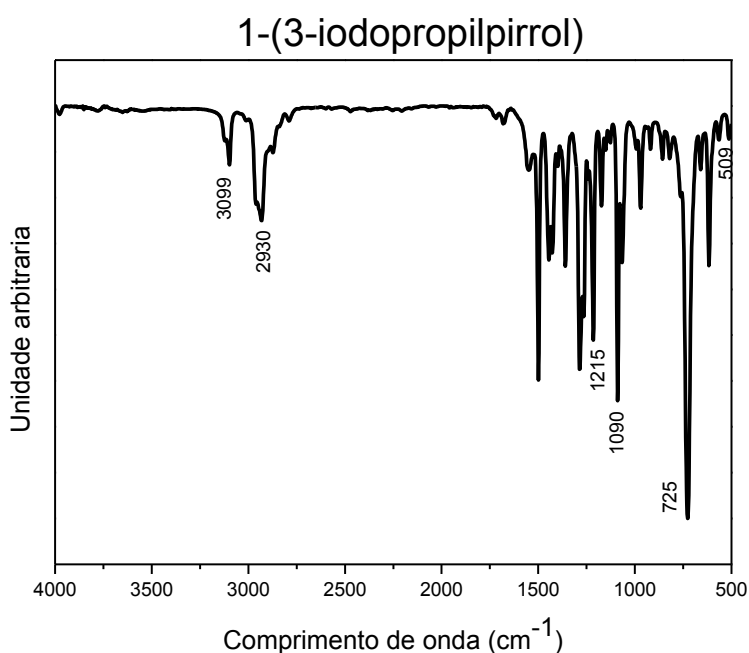
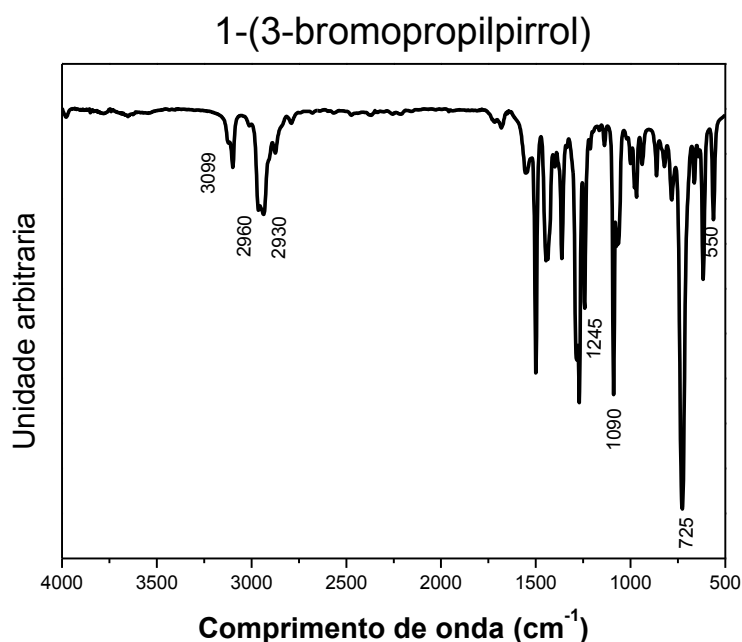


Figura 22. Espectro de FTIR do monômero do 1-(3-bromopropilpirrol).



4.2 Eletrodeposição dos polímeros

Os polímeros poli[1-(3-iodopropilpirrol)], poli[1-(3-bromopropilpirrol)], poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)], poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] e polipirrol foram eletrodepositados através dos métodos eletroquímicos potenciodinâmico, potenciostático e galvanostático formando os filmes poliméricos na superfície dos eletrodos de ITO.

Para iniciar a eletrodeposição dos polímeros foram realizadas varreduras de potencial a partir de valores inicial (0,0 V) até o aparecimento do *loop* de nucleação do polímero. As figuras 23, 24, 25, 26 e 27 mostram os voltamogramas cíclicos referentes à eletrodeposição do pirrol, do ácido-4-(3-pirrolil)-butírico, do 1-(3-iodopropilpirrol), do 1-(3-bromopropilpirrol) e do ácido (12-pirrolildodecanóico) pelo método potenciodinâmico que foram realizados em solução de (C₄H₉)₄NBF₄ em CH₃CN (0,1 mol L⁻¹), com velocidade de varredura (*v*) de 20 mV s⁻¹. Durante o experimento de deposição potenciodinâmica a formação dos filmes poliméricos sobre a superfície do **ITO** foi evidenciada pela presença do *loop* de nucleação do polímero (HEINZE et al, 2010).

O aumento súbito da corrente neste potencial é indicativo do processo de polimerização, visto que no mecanismo de polimerização do pirrol, há formação do cátion radical que prontamente acopla com outro cátion radical formando um dímero. Como o potencial de oxidação do dímero é menor que o potencial de oxidação do monômero, há formação de trímeros e assim sucessivamente (mecanismo ECE) neste mesmo potencial, sendo assim a corrente neste potencial aumenta abruptamente. Quando o potencial começa a decrescer ainda há polimerização e a corrente permanece elevada ocorrendo o *loop* de nucleação (HEINZE et al, 2007; ZHAO e PICKUP, 2006). O crescimento do polímero pode ser controlado pela varredura do potencial de oxidação do monômero e pelo potencial de redução do polímero formado. O crescimento do polímero condutor aparece claramente como um pico crescente reversível a partir do segundo ciclo de varredura, com um potencial menor do que o monômero.

Outra maneira de evidenciar a formação dos polímeros é observar a diferença entre os picos anódicos do primeiro e dos ciclos seguintes. Na figura 20 pode ser observado que existe um pico anódico em 0,7 V e no segundo ciclo de varredura um pico anódico foi observado em 0,6 V indicando a formação do polipirrol através da oxidação dos cátions radicais que necessitam de um potencial maior do que os oligômeros formados no primeiro ciclo de varredura (BALCERZAK, 2011).

Figura 23. Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição potenciodinâmica do filme de pirrol sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: *loop* de nucleação.

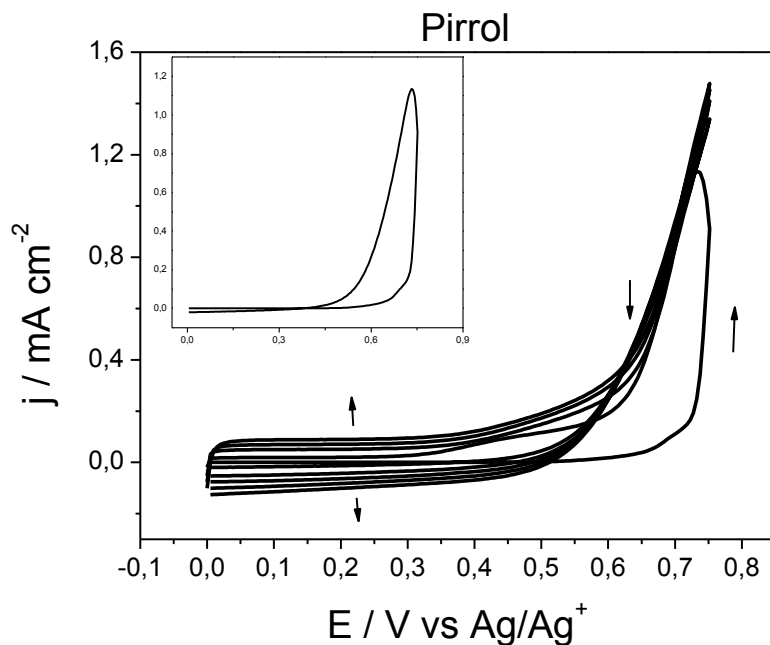


Figura 24. Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição potenciodinâmica do filme de ácido-4-(3-pirrolil)-butírico sobre eletrodos ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: *loop* de nucleação.

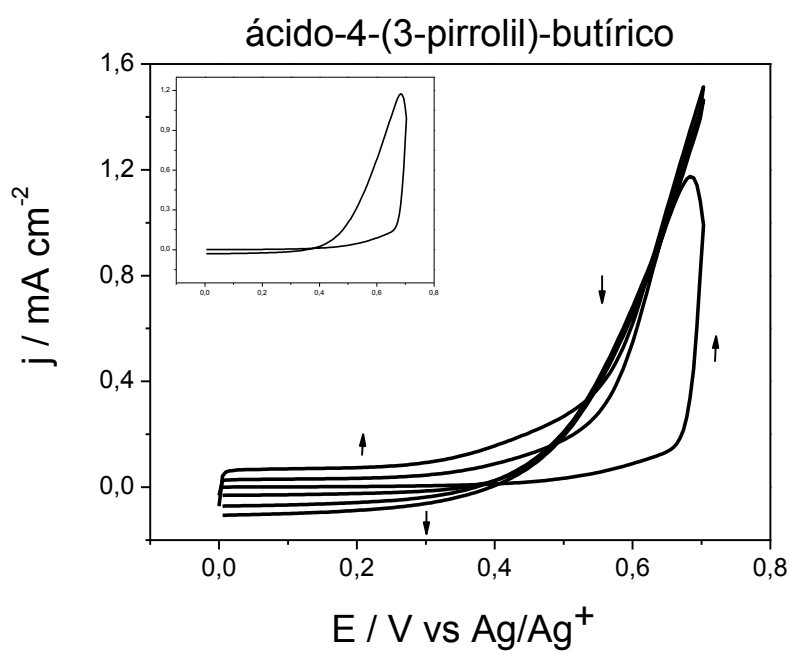


Figura 25. Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição potenciodinâmica do filme de ácido (12-pirrolildodecanóico) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: *loop* de nucleação.

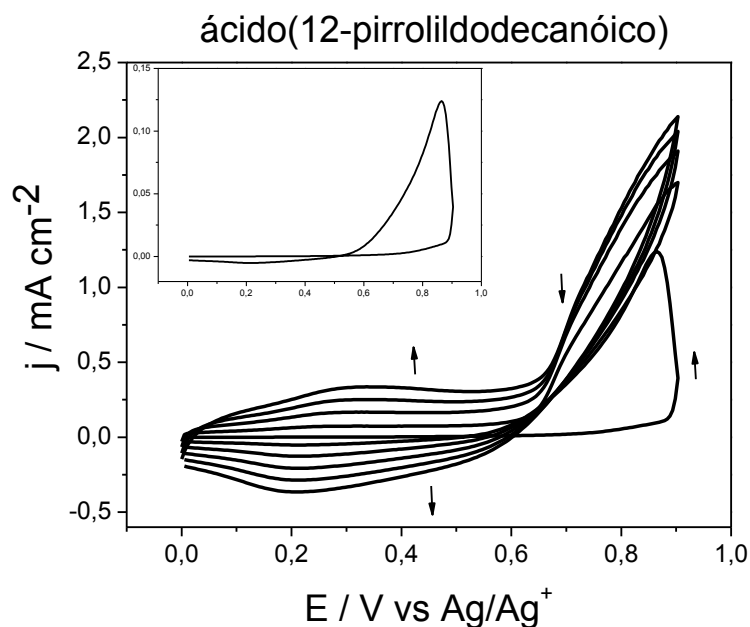


Figura 26. Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição potenciodinâmica do filme de 1-(3-iodopropilpirrol) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: *loop* de nucleação.

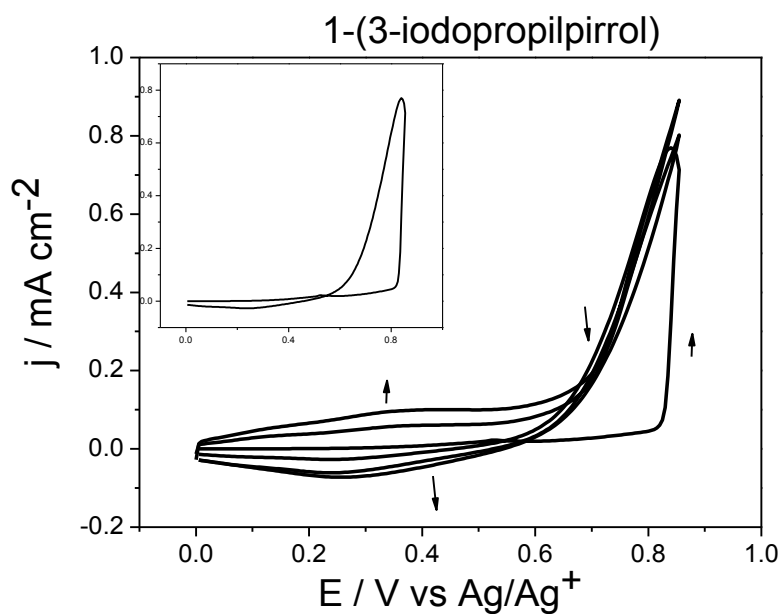
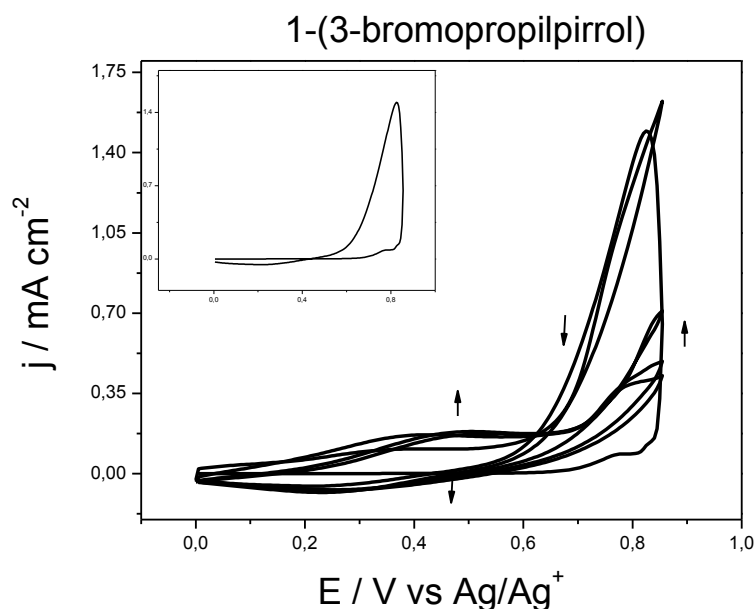


Figura 27. Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição potenciodinâmica do filme de 1-(3-bromopropilpirrol) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. No detalhe: *loop* de nucleação.



É possível verificar nas figuras 23, 24 e 25 que o perfil dos voltamogramas de eletrodeposição para os monômeros de pirrol, ácido (12-pirrolildodecanóico) e ácido-4-(3-pirrolil)-butírico apresentam uma resposta com perfil típico de material capacitivo. Nos voltamogramas cíclicos do ácido (12-pirrolildodecanóico) é possível verificar também a presença de um par redox em 0,25 V e 0,35 V referentes ao processo dopagem/desdopagem do polímero (WALLACE et al., 2003).

Os voltamogramas cíclicos do 1-(3-iodopropilpirrol) (Figura 26) e do 1-(3-bromopropilpirrol) (Figura 27) evidenciam a oxidação do monômero em potencial de 0,85 V, onde é possível verificar um par redox em 0,23 V e 0,37 V, para o 1-(3-iodopropilpirrol) e em 0,22 V e 0,41 V para o 1-(3-bromopropilpirrol) referente ao processo dopagem/desdopagem dos polímeros (WALLACE et al., 2003). Outra característica dos voltamogramas deste polímeros é que em sucessivas varreduras o pico anódico muda para potencial cada vez mais positivo com um aumento correspondente na corrente. Um efeito semelhante é observado para o pico catódico, exceto que a mudança é para um potencial mais negativo. O deslocamento é, em parte, devido à resistência do filme do polímero que encontra-se depositado (THOMPSON, 1997).

As figuras 28, 29, 30, 31 e 32 mostram os cronoamperogramas obtidos durante a deposição potenciostática dos filmes de pirrol ($E = 0,75 \text{ V}$; $t = 30 \text{ s}$), ácido-

4-(3-pirrolil)-butírico ($E=0,85$ V; $t = 20$ s), ácido (12-pirrolildodecanóico) ($E = 0,9$ V; $t = 30$ s), 1-(3-iodopropilpirrol) ($E = 0,85$ V; $t = 30$ s) e 1-(3-bromopropilpirrol) ($E = 0,85$ V; $t = 30$ s), respectivamente. Os valores de potenciais usados na deposição potencioestática foram retirados dos voltamogramas obtidos nas figuras 28, 29, 30, 31 e 32. Nos cronoamperogramas observa-se que ocorre inicialmente uma diminuição do valor da corrente e em seguida ocorre um aumento, esta diminuição inicial está relacionada com a polarização do eletrodo. A partir destes dados da deposição potencioestática é retirado o valor limite máximo alcançado pela corrente dos filmes, portanto, a densidade de corrente a ser utilizada nos experimentos de deposição dos filmes pelo método galvanostático deverá ser igual ou inferior a este valor. Acima disto, corre-se o risco de causar sobreoxidação dos filmes.

Figura 28. Cronoamperograma obtido durante a deposição potencioestática dos filmes de pirrol sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1$ mol L^{-1}).

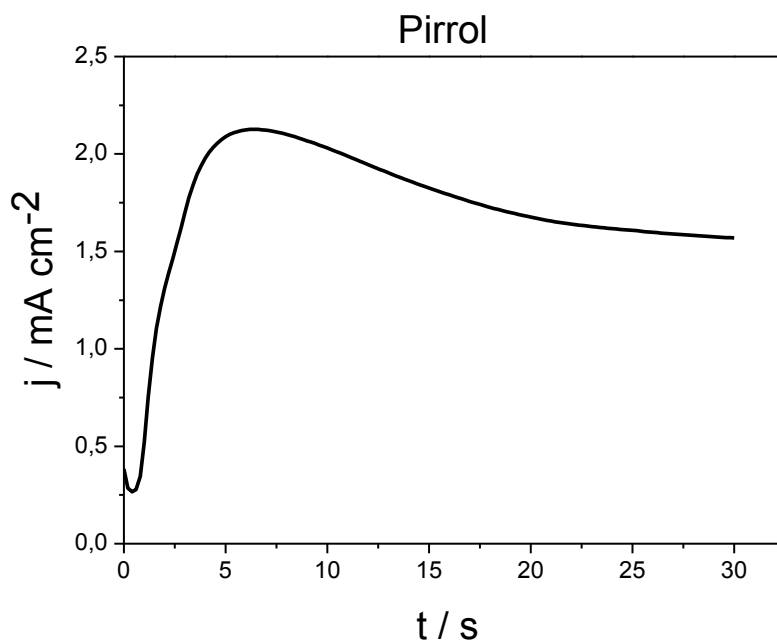


Figura 29. Cronoamperograma obtido durante a deposição potencioestática dos filmes de ácido-4-(3-pirrolil)-butírico sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

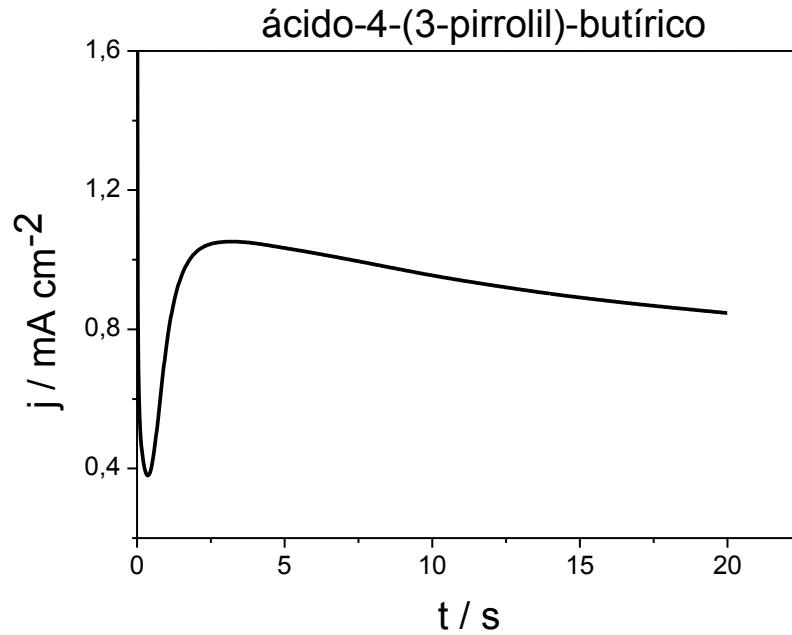


Figura 30. Cronoamperograma obtido durante a deposição potencioestática dos filmes de ácido (12-pirrolildodecanóico) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

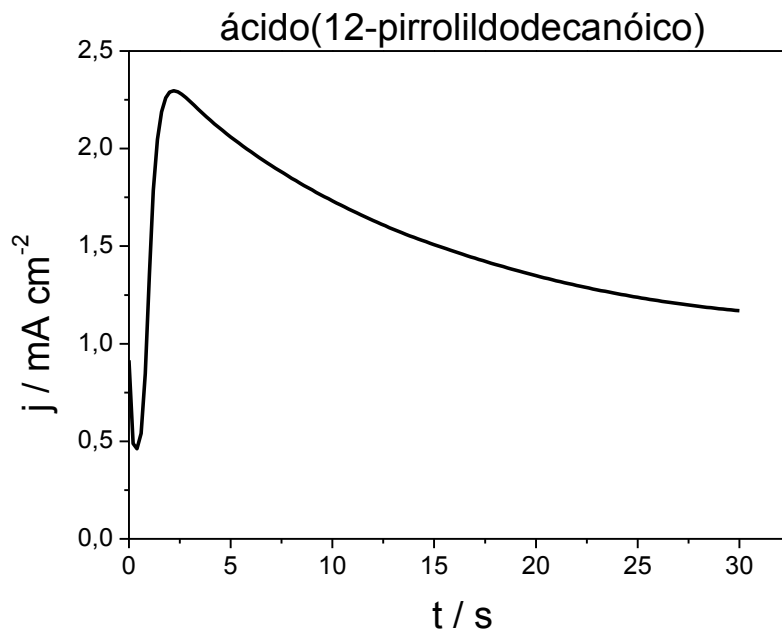


Figura 31. Cronoamperograma obtido durante a deposição potencioestática dos filmes de 1-(3-iodopropilpirrol) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

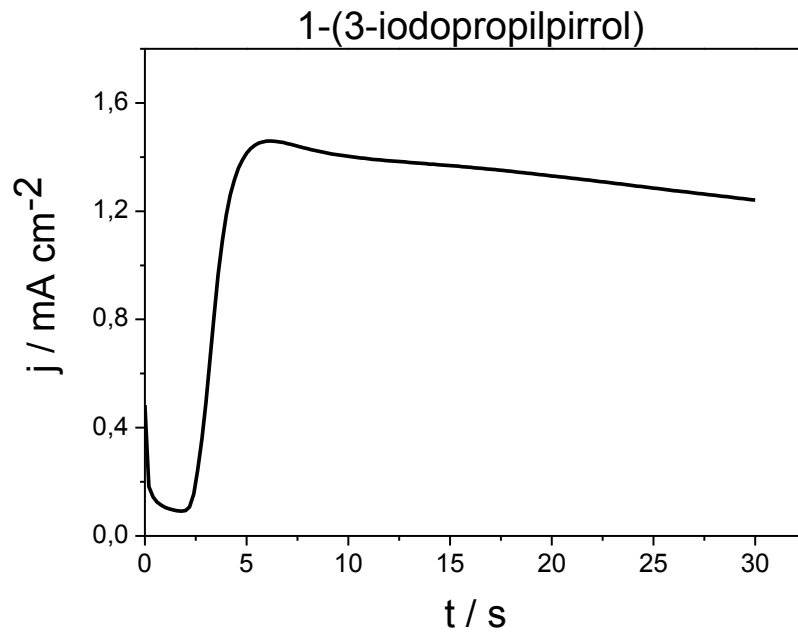
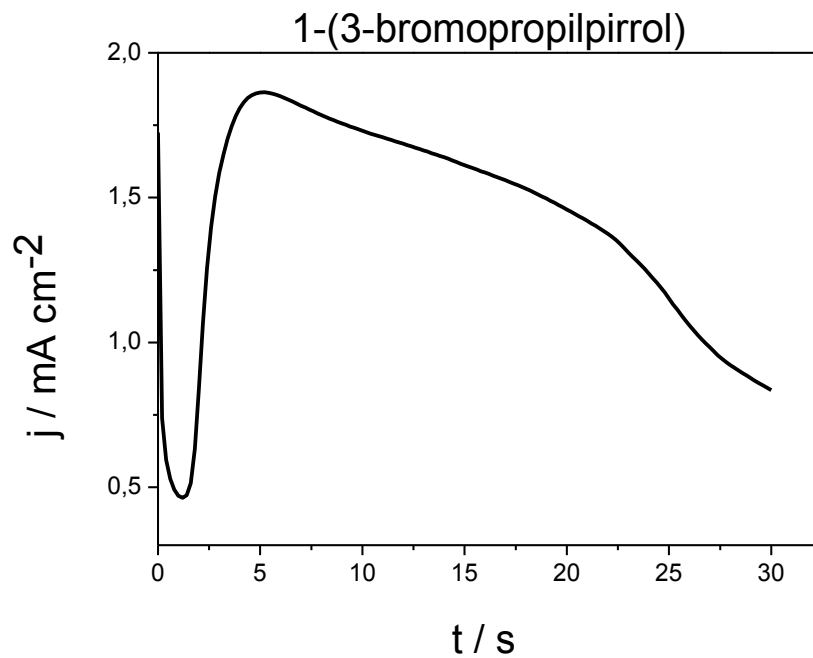


Figura 32. Cronoamperograma obtido durante a deposição potencioestática dos filmes de 1-(3-bromopropilpirrol) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).



As figuras 33, 34, 35, 36 e 37 mostram as curvas obtidas durante a deposição galvanostática dos filmes obtidos com aplicação de densidade de corrente (j) constante de $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, controlando-se o tempo de polimerização para obter filmes com diferentes densidades de cargas de deposição na faixa de 20 a 60 mC cm^{-2} . Durante o seu processo inicial de polimerização, para todos os polímeros, observa-se um aumento no valor do potencial, devido à formação do cátion radical. Esse potencial inicial maior é necessário para que ocorra a oxidação dos monômeros. Em seguida, a curva tende a estabilizar em uma faixa média de potencial, ou seja, o potencial necessário para o crescimento da cadeia polimérica (acoplamento dos dímeros, trímeros, etc.). Por exemplo, durante o processo inicial de polimerização do ácido (12-pirrolidodecanóico) (Figura 35) observa-se um aumento no valor do potencial até $0,9 \text{ V}$ e em seguida, a curva tende a estabilizar em uma faixa média de potencial de $0,74 \text{ V}$.

Já para o filme de poli[1-(3-bromopropilpirrol)] (Figura 37) durante o seu processo inicial de polimerização observa-se um aumento no valor do potencial até $0,95 \text{ V}$ e em seguida a curva tende a estabilizar em uma faixa média de potencial de $0,75 \text{ V}$. Na figura 36 referente ao poli[1-(3-iodopropilpirrol)] é verificado que o potencial não estabiliza em uma faixa média de potencial e ao invés disso sofre um leve aumento de potencial ao longo do tempo, este efeito está associado a diferenças na resistência do filme formado para cada monômero.

Para o ácido-4-(3-pirrolil)-butírico (Figura 34) foi utilizado na deposição galvanostática uma corrente de $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ já que foi constatado durante o processo de deposição que a utilização de uma corrente de $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ provoca sobreoxidação do filme. Desta forma utilizando a metade da corrente de deposição e o dobro do tempo é possível uniformizar a carga de deposição (20 mC cm^{-2}) para todos os filmes.

Figura 33. Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do filme de pirrol sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

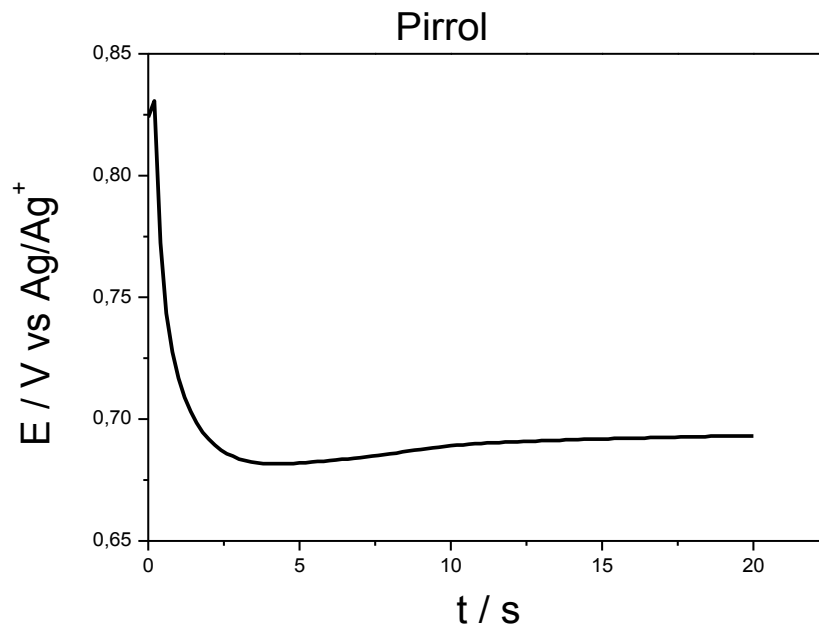


Figura 34. Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do filme de ácido-4-(3-pirrolil)butírico sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $j = 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$.

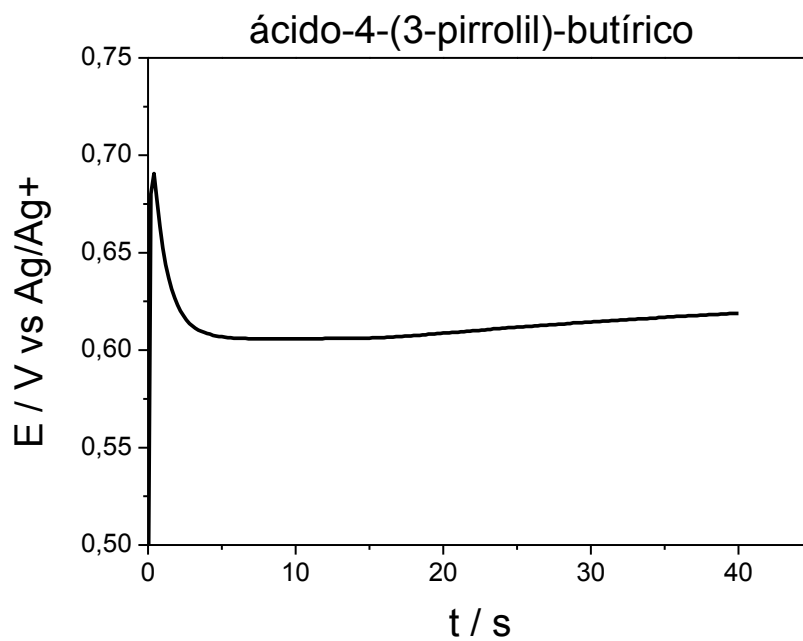


Figura 35. Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do filme de ácido (12-pirrolildodecanóico) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

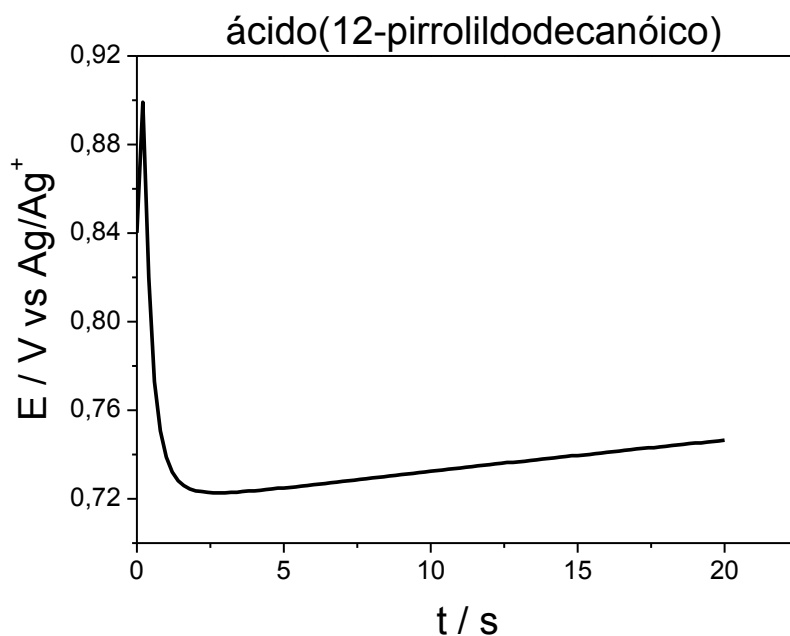


Figura 36. Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do filme de 1-(3-iodopropilpirrol) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

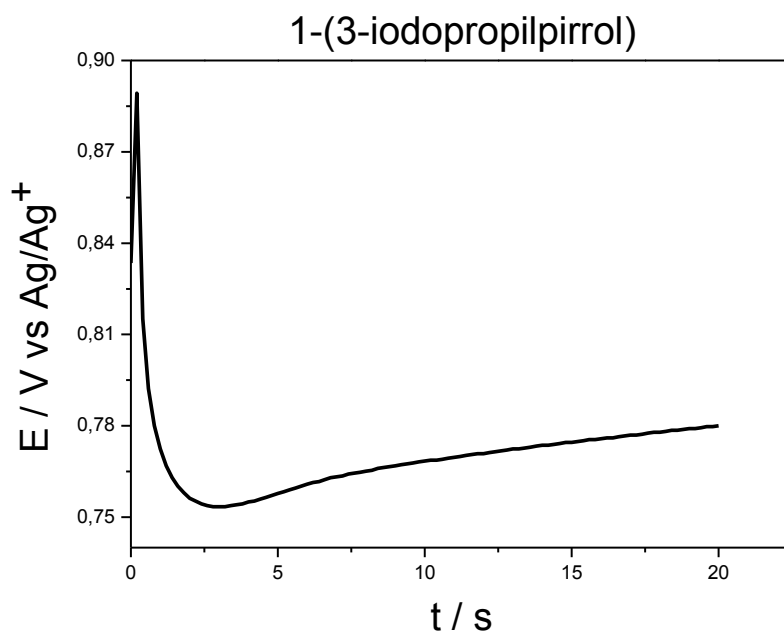
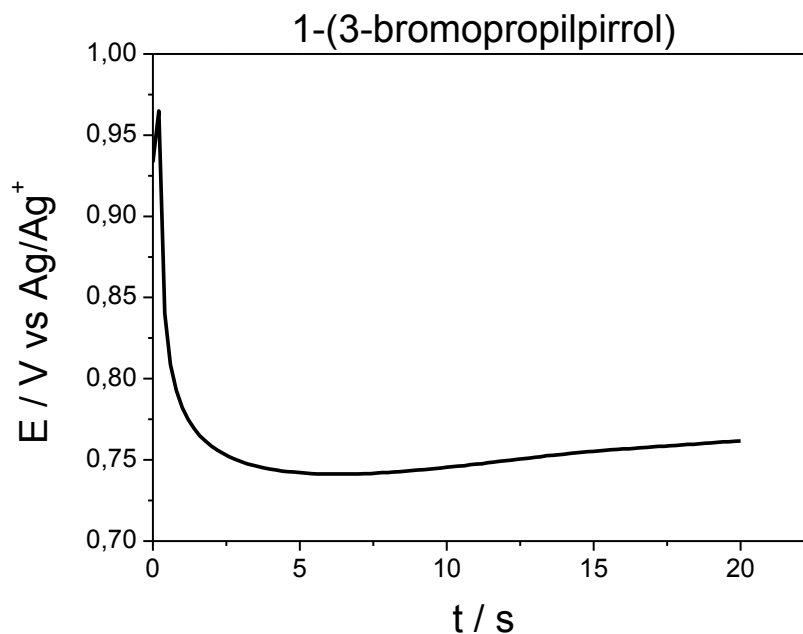


Figura 37. Cronopotenciograma obtido durante a deposição galvanostática do filme de 1-(3-bromopropilpirrol) sobre eletrodos de ITO em solução de $(C_4H_9)_4NBF_4$ em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), $j = 1,0 \text{ mA cm}^{-2}$.



A tabela 2 apresenta os valores de potencial de oxidação obtido para os monômeros durante o processo de deposição. O potencial de oxidação do pirrol e dos seus derivados com exceção do ácido-4-(3-pirrolil)-butírico apresentam um potencial de oxidação mais anódico. Como o ácido-4-(3-pirrolil)-butírico é o único derivado do polipirrol β -substituído podemos associar este comportamento com a posição de substituição no anel do pirrol. A literatura mostra que filmes com substituintes na posição do nitrogênio são mais difíceis de preparar, devido aos efeitos estéricos e eletrônicos dos grupos nesta posição (NALWA, 1997). Embora os monômeros do ácido (12-pirrolildodecanóico), 1-(3-iodopropilpirrol) e 1-(3-bromopropilpirrol) tenham apresentado maiores valores para os potenciais de oxidação a literatura relata que os derivados do pirrol N-substituídos são menos sensíveis à oxidação atmosférica (THOMPSON et al, 1997).

Tabela 2. Potenciais de oxidação dos monômeros obtidos durante a deposição potenciodinâmica.

	Potencial
Pirrol	0,75 V
Ácido (12-pirrolildodecanóico)	0,90 V
Ácido-4-(3-pirrolil)-butírico	0,70 V
1-(3-iodopropilpirrol)	0,85 V
1-(3-bromopropilpirrol)	0,85 V

A introdução de um grupo eletrofílico como o átomo de bromo e o átomo de iodo ligado a uma cadeia alquílica que por sua vez está ligado ao nitrogênio do anel pirrólico induz um aumento no potencial de oxidação devido ao efeito de retirada de elétrons provocado por estes átomos. É possível observar na tabela 2 que o monômero 1-(3-bromopropilpirrol) possui um potencial de oxidação mais anódico do que 1-(3-iodopropilpirrol), devido, em parte, ao átomo de bromo possuir um efeito de retirada de elétrons maior e ser um átomo menor do que o átomo de iodo facilitando o acoplamento dos cátions radicais formados.

Os maiores potenciais de oxidação para os derivados de polipirrol N-substituídos pode ser atribuída, em parte, aos efeitos indutivos extras de atração dos elétrons pelo grupo carboxila e pelos átomos de bromo e iodo no anel pirrólico o que o torna mais positivo. Dentre os derivados N-substituídos o ácido (12-pirrolildodecanóico) apresenta o potencial de oxidação deslocado para valores mais anódico quando comparado aos outros monômeros, considerando-se que, em geral, quanto maior o substituinte, maior será a distorção da cadeia, ou seja, menor será a planaridade da cadeia esta característica pode ser explicada pelo fato de que o grupo substituinte volumoso do ácido (12-pirrolildodecanóico) provoca um impedimento estérico bem maior do que os outros monômeros dificultando a aproximação dos anéis do polipirrol nas posições em que ocorre a polimerização.

Thompson et al (1997) realizou a eletropolimerização de vários derivados de polipirróis N-substituídos com radicais alquilas, dentre eles o polipirrol ($E_{\text{oxidação}} = 0,85 \text{ V}$), N-metilpirrol ($E_{\text{oxidação}} = 0,90 \text{ V}$), 2-carboxietilpirrol ($E_{\text{oxidação}} = 1,06 \text{ V}$) e N-butilpirrol ($E_{\text{oxidação}} = 1,08 \text{ V}$). Comparando os valores obtidos para estes pirróis N-

substituídos é possível verificar que o aumento da cadeia carbônica ligada ao átomo de nitrogênio provoca um deslocamento anódico no potencial de oxidação do derivado do pirrol. Em nosso trabalho foram adicionados grupos funcionais (bromo, iodo e ácido carboxílico) e estes monômeros foram oxidados em potenciais menores do que os relatados por Thompson et al (1997). Esta diminuição no potencial de oxidação pode ter sido ocasionada pelos efeitos eletrônicos causados pelos substituintes localizados ao final da cadeia alquílica.

Além das diferenças dos substituintes ligados ao anel do pirrol uma série de fatores pode influenciar as propriedades morfológicas e eletroquímicas dos filmes poliméricos incluindo o método e a velocidade de polimerização, a corrente e o tempo utilizado na deposição. Ribeiro (2009) constatou que os filmes depositados usando os métodos de deposição potenciodinâmico e galvanostático apresentaram grãos bem definidos e maiores do que os obtidos pelo método potencioestático. Os filmes depositados usando o método potencioestático apresentaram filmes mais compactos quando comparados com os outros dois métodos de deposição. Geralmente, os filmes com maior área superficial são materiais adequados para aplicação em armazenamento de energia dispositivos, como capacitores eletroquímicos (RIBEIRO et al., 2009).

Outro fator para analisar além do método de deposição é a carga de deposição utilizada para eletropolimerizar o filme. Nogueira (2009) verificou a capacitância específica dos filmes e constatado que os filmes depositados com 60 mC cm^{-2} apesar de apresentarem uma maior capacitância específica nos primeiros ciclos de varredura ao longo do processo de carga e descarga estes valores tendem a estabilizar-se em valores próximos aos dos filmes mais finos (30 mC cm^{-2}) (NOGUEIRA, 2009)

Como os filmes depositados pelo método de deposição galvanostático apresentaram uma melhor uniformidade dos grãos e por este método apresentar uma maior facilidade para ajustar os parâmetros de eletropolimerização em comparação com os outros métodos os filmes escolhidos para realizar a caracterização eletroquímica foram os filmes depositados pelo método galvanostático.

Mark et al (1985) mostraram alguns valores de condutividade de filmes de polipirrol eletropolimerizado com diferentes eletrólitos, com o uso do eletrólito de

LiClO_4 , o polipirrol apresentou condutividade elétrica da ordem de $200 - 400 \text{ S cm}^{-1}$, enquanto que usando o $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ como eletrólito foi encontrado para o polipirrol uma condutividade de 100 S cm^{-1} . Isto pode ser explicada pela diferença de volume dos dois eletrólitos incorporados na matriz polimérica durante a eletropolimerização, onde $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4] > \text{LiClO}_4$. A movimentação do ânion dentro da estrutura polimérica está diretamente relacionada às propriedades do polímero (RIOS, 2007).

De acordo com Ribeiro (2008) que estudou os efeitos nas condições de eletrodeposição de um derivado de polipirrol a deposição de filmes na presença de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ e posterior caracterização na presença de LiClO_4 proporcionaram as melhores condições eletrolíticas para a formação do filme polimérico, baseado nestes resultados todos os polímeros foram eletrodepositados usando o $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ e caracterizados usando o LiClO_4 como eletrólito de suporte.

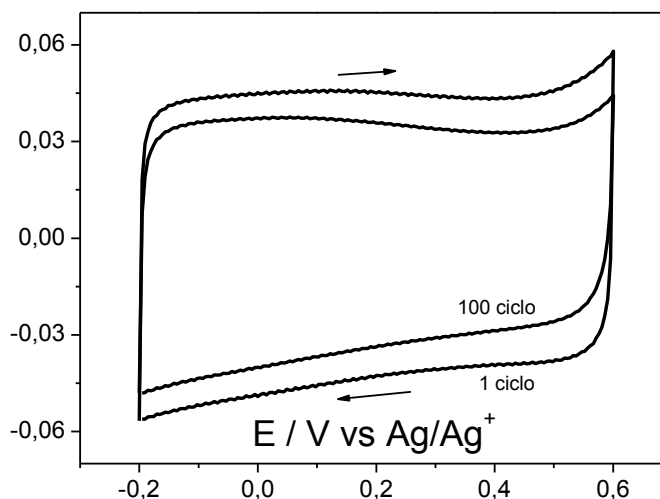
4.3 Caracterização eletroquímica dos polímeros

Todos os filmes poliméricos foram inicialmente estudados por voltametria cíclica e a partir dos resultados obtidos desta técnica foram realizados experimentos complementares adequados à aplicação proposta a cada um deles.

4.3.1 Caracterização eletroquímica do polipirrol

Após a eletrodeposição dos filmes de pirrol foram realizadas medidas de voltametria cíclica desses filmes usando como eletrólito LiClO_4 em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) variando o potencial de $-0,2$ à $0,6 \text{ V}$ e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Os voltamogramas obtidos para o primeiro e o centésimo ciclo de varredura do polipirrol são apresentados na figura 38. O voltamograma cíclico do filme de polipirrol depositado pelo método galvanostático com carga de deposição de 20 mC cm^{-2} mostra um comportamento tipicamente capacitivo na região de potencial estudada.

Figura 38. Voltamograma cíclico do filme de polipirrol depositado com carga de deposição de 20 mC cm^{-2} em solução de LiClO_4 em CH_3CN com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



4.3.2 Caracterização eletroquímica do poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] e poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico]

Durante o processo de eletropolimerização dos monômeros ácido (12-pirrolildodecanóico) e ácido-4-(3-pirrolil)-butírico foi verificado que ambos apresentaram um comportamento típico de material capacitivo o que foi confirmado através da caracterização eletroquímica dos filmes através de voltametria cíclica (Figura 39).

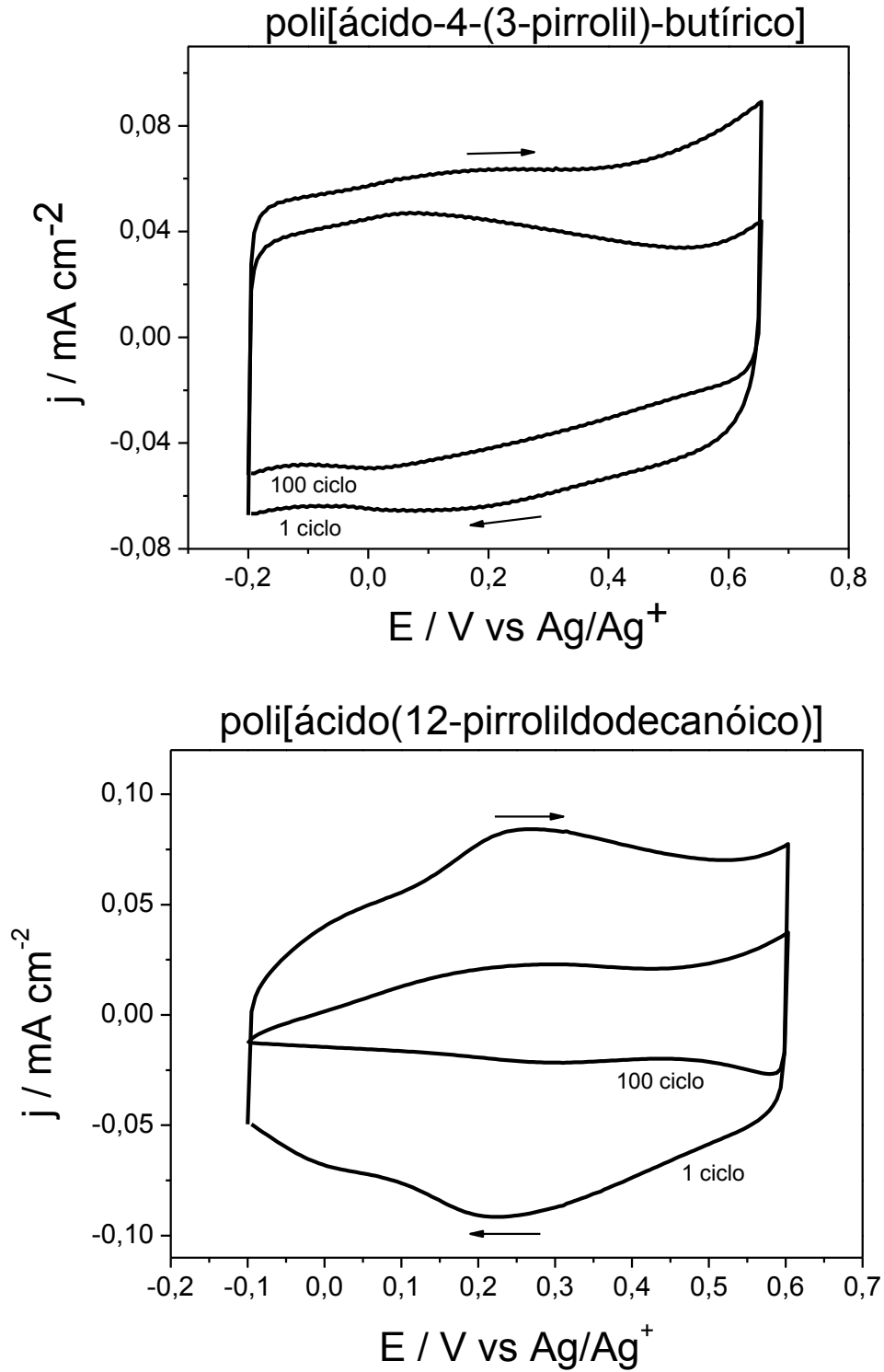
Após a eletrodeposição dos filmes de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] e poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] foram realizadas medidas de voltametria cíclica desses filmes usando como eletrólito LiClO_4 em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Para o poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] foi usado uma faixa de potencial de $-0,1$ à $0,6 \text{ V}$ e para o poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] foi variado o potencial na faixa de $-0,2$ à $0,65 \text{ V}$. Os voltamogramas obtidos para o primeiro e centésimo ciclo de varredura dos polímeros são apresentados na figura 39. O voltamograma cíclico dos filmes depositados pelo método galvanostático com carga de deposição de 20 mC cm^{-2} mostram que os filmes apresentam um comportamento

capacitivo na faixa de potencial estudada. Comparando os voltamogramas destes filmes com o voltamograma do polipirrol (Figura 38) é possível verificar que a adição do substituinte nas posições β e a adição de grupos carboxilas mantêm características capacitivas típicas de polipirróis.

No voltamograma cíclico do filme de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)], além do comportamento capacitivo, o filme apresenta um par redox bem definido, com potencial de pico anódico (**E_{pa}**) em $0,27 \pm 0,02$ V e potencial de pico catódico (**E_{pc}**) em $0,23 \pm 0,02$ V, atribuído ao processo de dopagem/desdopagem do polímero. O valor de **ΔE_p** para o poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] é apresentado na tabela 3.

Para verificar a estabilidade dos filmes de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] e poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] (Figura 39) estes foram submetidos a 100 ciclos sucessivos através do método potenciodinâmico. No primeiro voltamograma a corrente do pico anódico para o poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] é de $0,084$ mA cm⁻² e no centésimo ciclo a corrente diminui para $0,023$ mA cm⁻² havendo uma diminuição de 73 % no valor da corrente.

Figura 39. Voltamograma cíclico dos filmes de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] e poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] depositados com carga de deposição de 20 mC cm^{-2} com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.



4.3.3 Caracterização eletroquímica do poli[1-(3-iodopropilpirrol)] e poli[1-(3-bromopropilpirrol)]

Após a eletrodeposição dos filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] e poli[1-(3-bromopropilpirrol)] foram realizadas medidas de voltametria cíclica desses filmes usando como eletrólito LiClO_4 em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} variando o potencial de $-0,2$ à $0,6 \text{ V}$ para o poli[1-(3-iodopropilpirrol)] e $0,1$ à $0,6 \text{ V}$ poli[1-(3-bromopropilpirrol)] (Figura 40). Os voltamogramas obtidos para o primeiro ciclo de varredura do poli[1-(3-iodopropilpirrol)] e do poli[1-(3-bromopropilpirrol)] depositados pelo método galvanostático com carga de deposição de 20 mC cm^{-2} são apresentados na figura 40. O voltamograma cíclico do filme de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] mostra um único par redox, bem definido com potencial de pico anódico (**Epa**) em $0,34 \pm 0,02 \text{ V}$ e potencial de pico catódico (**Epc**) em $0,27 \pm 0,02 \text{ V}$, e o voltamograma cíclico do filme de poli[1-(3-bromopropilpirrol)] também apresenta um único par redox bem definido, com potencial de pico anódico (**Epa**) em $0,32 \pm 0,02 \text{ V}$ e potencial de pico catódico (**Epc**) em $0,25 \pm 0,02 \text{ V}$, atribuído ao processo de dopagem/desdopagem dos polímeros. O valor de ΔE_p para os polímeros são apresentados na tabela 3.

Na figura 40 podemos observar o comportamento do primeiro e do centésimo ciclo da voltametria cíclica dos filmes poli[1-(3-iodopropilpirrol)]. No primeiro ciclo de varredura do poli[1-(3-iodopropilpirrol)] a corrente do pico anódica é de $0,11 \text{ mA cm}^{-2}$ e no centésimo ciclo a corrente diminui para $0,037 \text{ mA cm}^{-2}$ havendo uma diminuição de 66% no valor da corrente. Para o poli[1-(3-bromopropilpirrol)] no primeiro ciclo a corrente do pico anódico é de $0,078 \text{ mA cm}^{-2}$ e no centésimo ciclo a corrente diminui para $0,036 \text{ mA cm}^{-2}$ havendo uma diminuição de 54% no valor da corrente.

Os valores da diferença entre **Epa** e **Epc** (ΔE_p) comumente observados para polímeros condutores são entre $0,15$ e $0,20 \text{ V}$, sendo atribuído aos processos de reorganização estrutural dentro do filme. O valor de ΔE_p para os polímeros estudados é apresentado na tabela 3.

Figura 40. Voltamograma cíclico dos filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] e poli[1-(3-bromopropilpirrol)] depositados com carga de deposição de 20 mC cm^{-2} em solução de LiClO_4 em CH_3CN com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

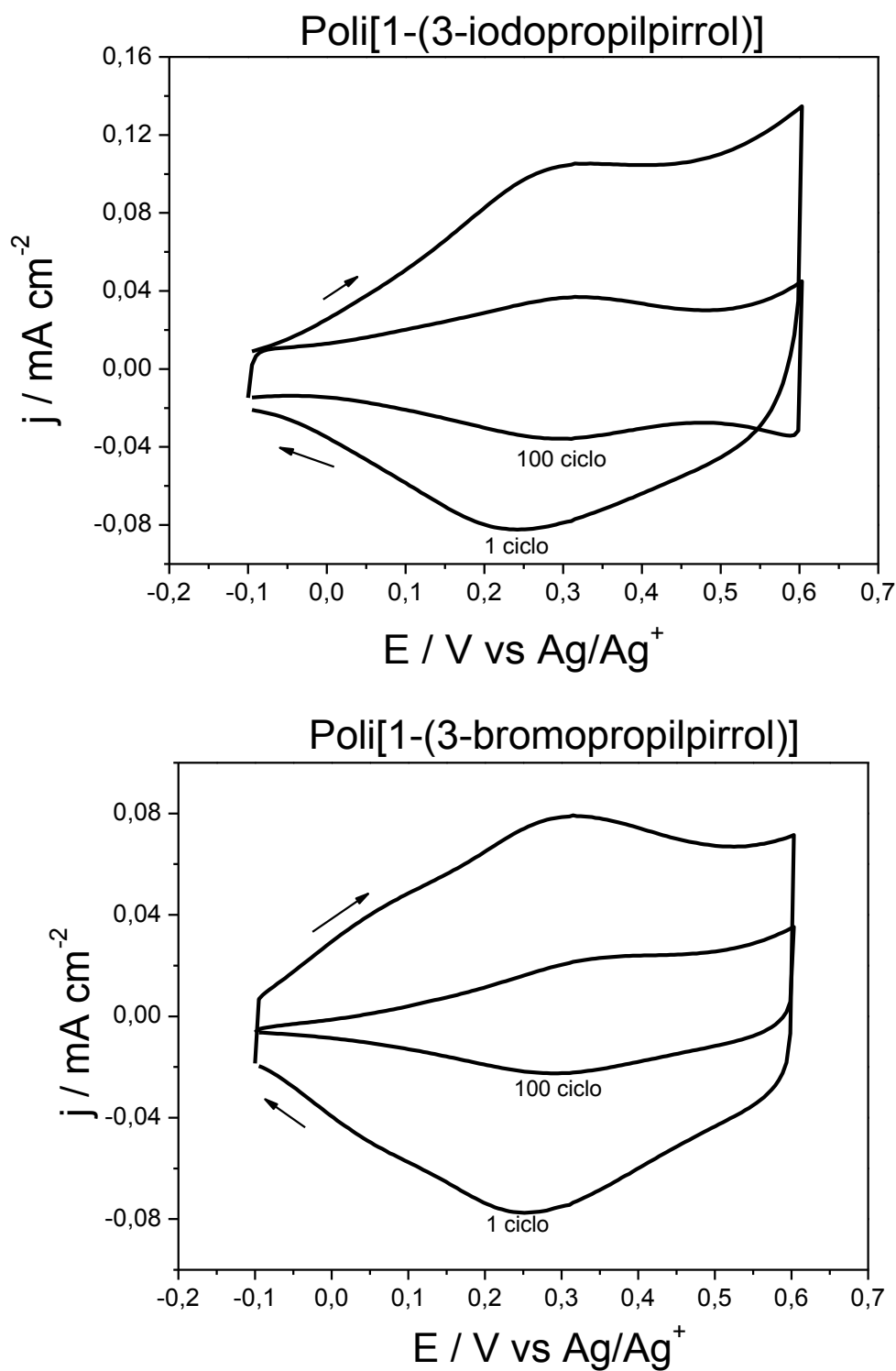


Tabela 3. Potenciais de pico anódico (Epa) e catódico (Epc) dos filmes poliméricos obtidos através do método de deposição galvanostático com carga de deposição de 20 mC cm⁻².

Polímero	Epa (V)	Epc (V)	ΔEp (V)
Poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico]	-	-	-
Polipirrol	-	-	-
Poli[1-(3-iodopropilpirrol)]	0,34	0,27	0,07
Poli [ácido(12-pirrolildodecanóico)]	0,33	0,22	0,11
Poli[1-(3-bromopropilpirrol)]	0,58	0,26	0,32

A comparação entre os voltamogramas cíclicos obtidos para cada um dos filmes poliméricos mostra que o poli[ácido(12-pirrolildodecanóico)] apresentou um menor potencial de oxidação em relação ao poli[1-(3-iodopropilpirrol)] e poli[1-(3-bromopropilpirrol)]. Este comportamento apresentado pelos polímeros indica a influência de efeitos estéricos e eletrônicos do substituinte nas propriedades dos polímeros investigados, oriundo da variação no tamanho da cadeia alquílica e do tipo de substituinte e efeitos relacionados as conformações das cadeias poliméricas devido a existência dos grupos funcionais. O efeito do comprimento da cadeia lateral na porosidade do polímero prever que à medida que o comprimento do substituinte da cadeia aumenta, as cadeias de polímero serão forçadas a ficarem mais distantes, tornando mais fácil para os contra-íons difundirem para dentro e fora do filme (NALWA, 1997). Estudos recentes demonstram a influência de diferentes substituintes alquílicas ligado ao nitrogênio do polipirrol sobre as propriedades do polímero e demonstram que uma cadeia alquílica de comprimento com cerca de 10 à 12 carbonos induz a formação de estruturas em camadas no polipirrol e que uma cadeia alquílica com comprimento adequado contribui para tornar o polímero mais solúvel, ampliando a possibilidade de usá-lo em aplicações tecnológicas, além de neutralizar os efeitos eletrônicos do grupo terminal em relação ao anel pirrólico, permitindo um acréscimo na conjugação do polímero e uma maior planaridade da cadeia principal (RIBEIRO et al., 2009; RONCALI et al., 1989).

Com relação a diferença no substituinte é possível verificar que o poli[1-(3-iodopropilpirrol)] apresentou um potencial de oxidação menor do que o poli[1-(3-bromopropilpirrol)] este comportamento pode ser atribuído aos efeitos indutivos de

atração dos elétrons pelo átomo de bromo ser maior do que o átomo de iodo dificultando a retirada de elétrons do anel pirrólico.

4.4 Estudo do comportamento dos filmes através da variação da velocidade de varredura

A voltametria cíclica é a técnica mais utilizada para a aquisição de informações qualitativas sobre as reações eletroquímicas. A corrente de pico para um par reversível é dada pela equação de Randles e Sevcik onde é assumido que a corrente é diretamente proporcional à concentração e aumenta com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Para estes processos é assumido que os reagentes e os produtos são solúveis em solução e os processos de adsorção da superfície são negligenciados. O processo redox de um polímero é classificado como quasireversível uma vez que o polímero é imobilizado na superfície do eletrodo e o processo redox não é controlado por difusão. Assim, nestas circunstâncias a equação de Randles e Sevcik não é mais válida e a corrente de pico é dada pela equação 1 (YIGITSOY et al, 2007)..

$$I_p = \left[\frac{(nF)^2 C_{ox} v l A}{4 RT} \right] \quad \text{Equação 1}$$

Sendo: I_p = densidade de corrente de pico ($A \text{ cm}^{-2}$), n = número de elétrons envolvidos, C_{ox} = concentração das espécies em solução (mol cm^{-3}), v = velocidade de varredura ($V \text{ s}^{-1}$) e l é a espessura do filme aderido à superfície do eletrodo de trabalho.

De acordo com a equação 1 a corrente de pico depende linearmente da velocidade de varredura. Assim, a investigação de intensidade de corrente de pico em relação à velocidade de varredura vai indicar a natureza de o processo eletroquímico ser controlado por difusão ou se o polímero é bem aderido à superfície do eletrodo (YIGITSOY et al, 2007).

Os valores de potencial de pico anódico (**E_{pa}**), potencial de pico catódico (**E_{pc}**), corrente de pico anódica (**I_{pa}**) e corrente de pico catódica (**I_{pc}**) para os polímeros foram obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos registrados nas diferentes velocidades de varredura. Nos voltamogramas cíclicos dos filmes de poli[ácido (12-pirrolidodecanóico)] (Figura 41), poli[1-(3-bromopropilpirrol)] (Figura 42) e poli[1-(3-iodopropilpirrol)] (Figura 43) em diferentes velocidades de varredura (2, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 mVs⁻¹) onde podemos observar o aumento de **I_p** em função do aumento da velocidade de varredura. Nos voltamogramas é possível verificar que a intensidade da corrente de pico anódica e catódica aumenta linearmente com a velocidade de varredura, enquanto que a separação do pico também aumenta. A velocidade de varredura afeta significativamente as posições dos picos e este fato demonstra a importância do papel de fatores cinéticos no processo redox. Os voltamogramas revelam que os picos catódicos e anódicos tornam-se progressivamente mais largos e mudam para potenciais mais negativos e positivos, respectivamente, com o aumento da velocidade de varredura. Isto implica que os cátions e ânions não são mais capazes de participar plenamente no processo de dopagem/desdopagem em altas velocidades de varredura.

Figura 41. Voltametria cíclica dos filmes de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] depositados pelo método galvanostático com carga de deposição de 20 mC cm^{-2} em diferentes velocidades de varredura.

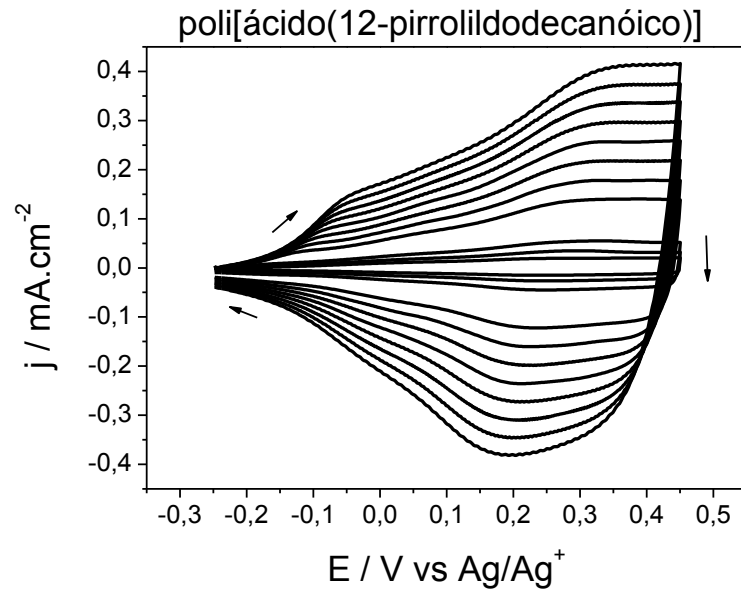


Figura 42. Voltametria cíclica dos filmes de poli[1-(3-bromopropilpirrol)] depositados pelo método galvanostático com carga de deposição de 20 mC cm^{-2} em diferentes velocidades de varredura.

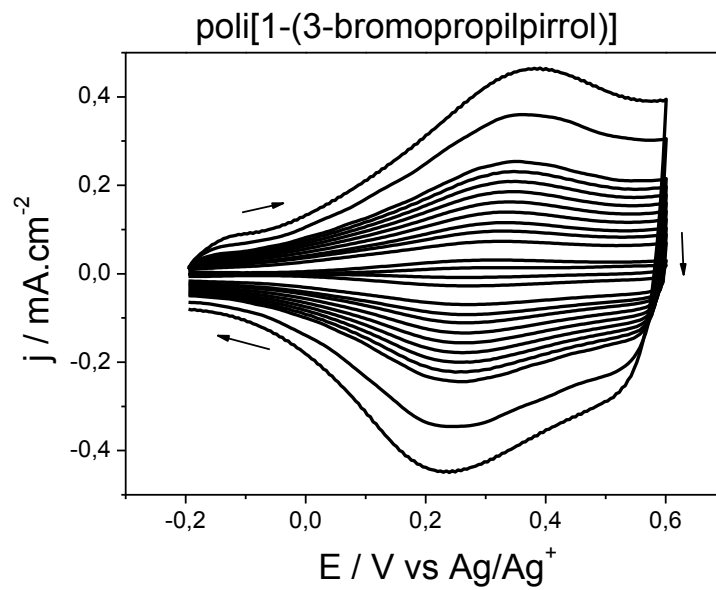
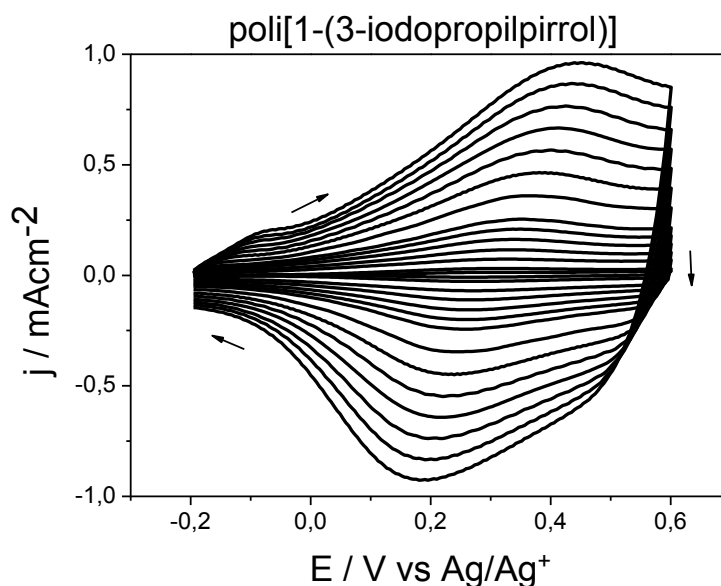
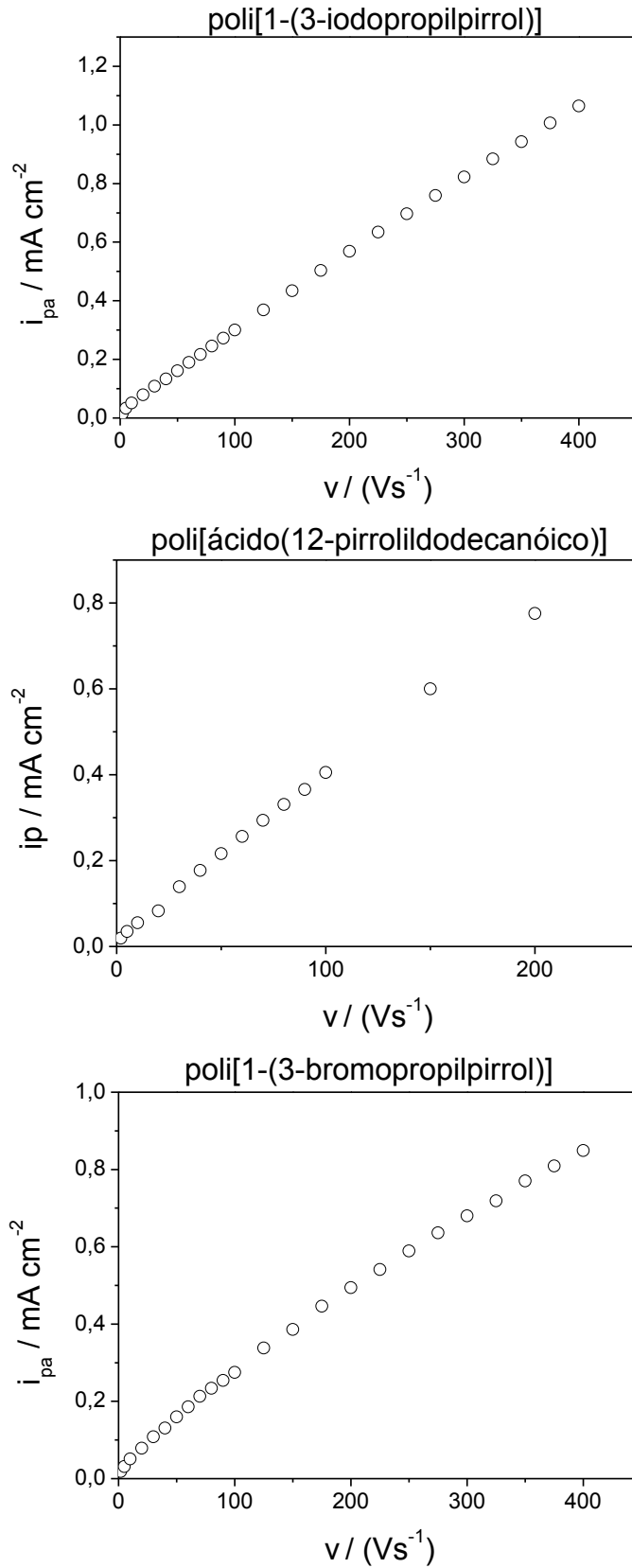


Figura 43. Voltametria cíclica dos filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] depositados pelo método galvanostático com carga de deposição de 20 mC cm^{-2} em diferentes velocidades de varredura



A reversibilidade do sistema foi verificada através dos gráficos de corrente de pico anódico em função da velocidade de varredura. Na figura 44 é possível verificar que os polímeros poli[1-(3-iodopropilpirrol)] e poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] apresentaram comportamento semelhante nos estudos de velocidade. Os valores da corrente de pico catódica apresentam comportamento semelhante a corrente de pico anódica, ambos foram proporcionais a velocidade de varredura, desta forma para uma melhor visualização foram construídos apenas gráficos de corrente de pico anódica em função da velocidade de varredura e o poli[1-(3-bromopropilpirrol)] apresenta um comportamento linear apenas em velocidades acima de 50 mV s^{-1} .

Figura 44. Dependência de i_{pa} versus v para os filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)], poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] e poli[1-(3-bromopropilpirrol)].



A partir da figura 44 é possível observar que os filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] e poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] apresentam um comportamento linear em toda a faixa de velocidade estudada indicando um processo redox não difusional e que os filmes poliméricos foram eletroativos e bem aderidos ao eletrodo (VARIS, 2007). Além disso, estes filmes podem sofrer ciclos de potencial repetidos entre os estados neutros e oxidados sem decomposição significativa do material, indicando uma boa estabilidade estrutural e eletroquímica do polímero.

4.5 Cronopotenciometria dos filmes

Foram realizados testes de carga e descarga para caracterizar o comportamento capacitivo dos filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] (Figura 45), polipirrol (Figura 46), poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] (Figura 47), poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] (Figura 48) e poli[1-(3-bromopropilpirrol)] (Figura 49). A partir dos resultados obtidos nos experimentos de cronopotenciometria, foi possível determinar os valores dos tempos de carga e descarga dos filmes estudados e estes valores foram usados para calcular a capacitância específica dos filmes. As figuras 45, 46, 47, 48 e 49 mostram os parâmetros de carga e descarga destes filmes com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} eletrodepositado usando o eletrólito $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ e caracterizado em LiClO_4 usando uma densidade de corrente de $10 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Figura 45. Cronopotenciometria do filme de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} , caracterizado usando LiClO_4 e $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$.

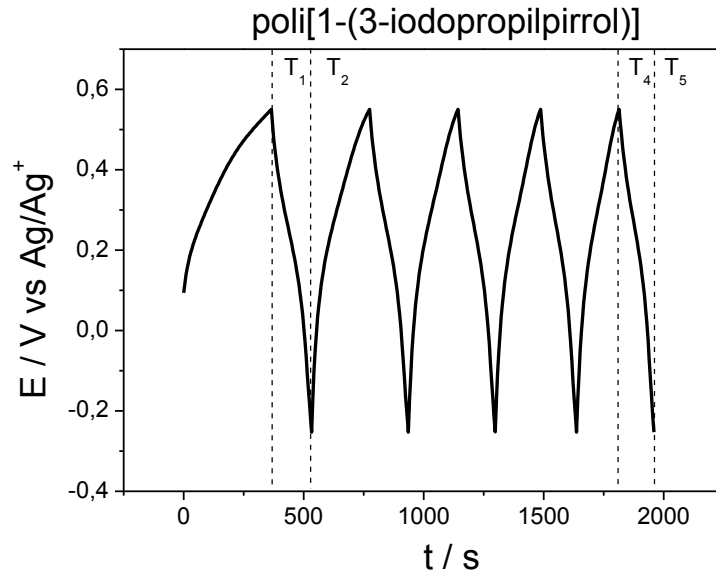


Figura 46. Cronopotenciometria do filme de polipirrol com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} , caracterizado usando LiClO_4 e $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$.

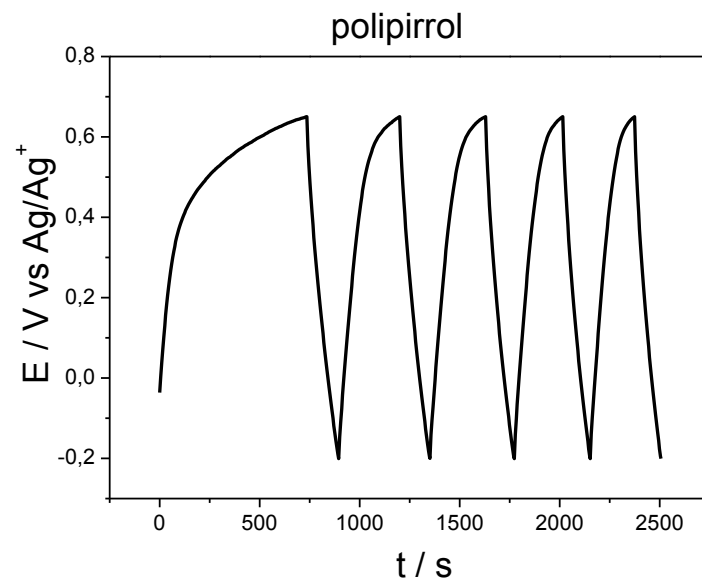


Figura 47. Cronopotenciometria do filme de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} , caracterizado usando LiClO_4 e $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$.

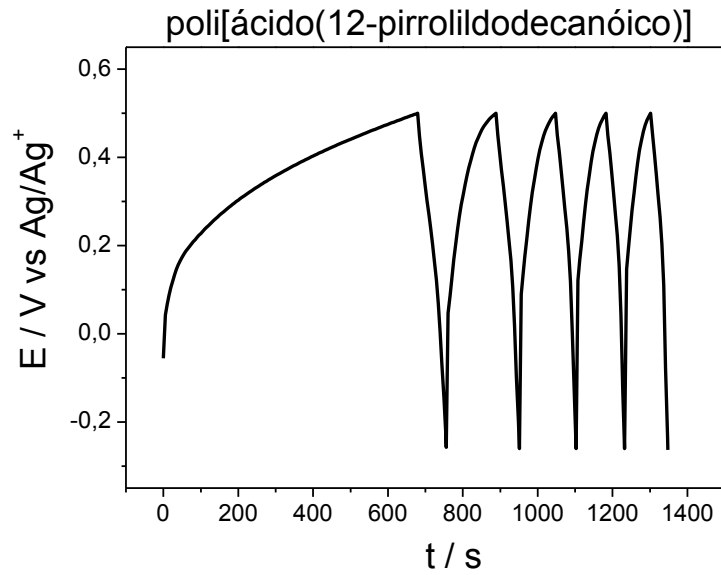


Figura 48. Cronopotenciometria do filme de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} , caracterizado usando LiClO_4 e $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$.

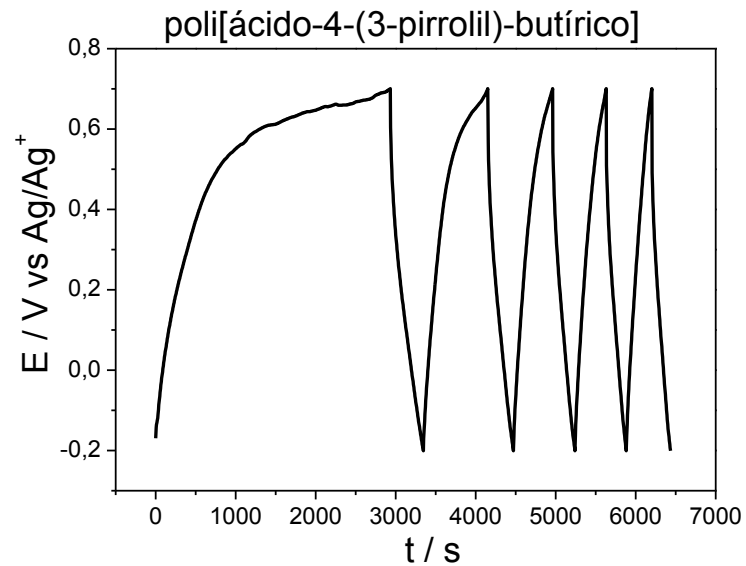
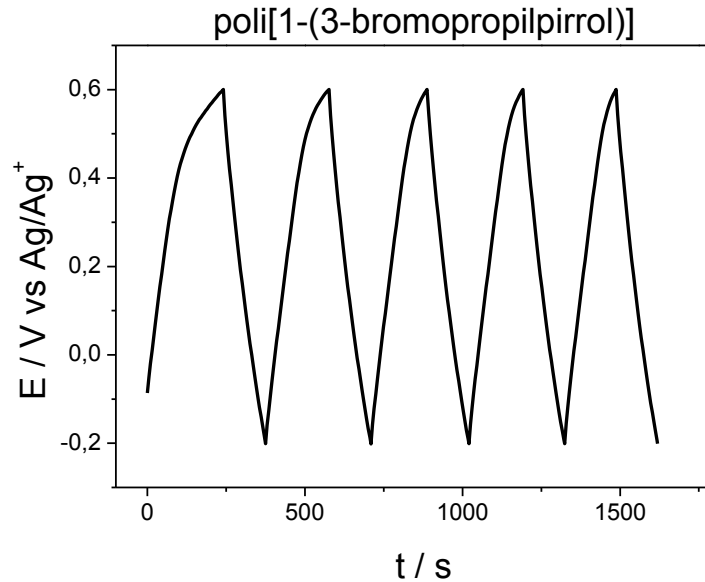


Figura 49. Cronopotenciometria do filme de poli[1-(3-bromopropilpirrol)] com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} , caracterizado usando LiClO_4 e $j = 10 \mu\text{A cm}^{-2}$.



Os dados obtidos a partir das figuras 45, 46, 47, 48 e 49 fornecem o tempo de carga e descarga em cada ciclo, onde:

T_1 = tempo de carga do 1° ciclo

$T_2 - T_1$ = tempo de descarga do 1° ciclo

$T_4 - T_5$ = tempo de carga do 5° ciclo

$T_5 - T_4$ = tempo de descarga do 5° ciclo

Os valores de tempo de carga e descarga também permitiram calcular o valor da capacitância específica obtida de acordo com a equação 2 (KIM et al, 2001; RAMYA et al, 2013).

$$\text{Capacitância específica} = \frac{i \times t}{\Delta V \times m} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo a, i : corrente capacitiva de carga (A), t : tempo de carga e descarga referente a cada ciclo (s), ΔV : variação de potencial (V), m : massa do polímero (g).

A massa do polímero (Γ) foi calculada a partir da carga de deposição do filme de acordo com a equação 3 (KIM et al, 2001).

$$\Gamma = \frac{MM \times Q}{F \times n e}$$

Equação 3

Sendo a, MM: massa molecular do polímero (g mol^{-1}), Q: carga de deposição (mC cm^{-2}), F: constante de Faraday (C mol^{-1}), $n e^-$: número de elétrons.

A eficiência coulômbica (**EC**) foi calculada com a mesma corrente usada na carga e descarga através da equação 4 (KIM et al, 2001).

$$EC = \frac{t_{\text{descarga}}}{t_{\text{carga}}} \times 100$$

Equação 4

Sendo a, **EC**: eficiência coulômbica (%), t_{descarga} : tempo de descarga (s) e t_{carga} : tempo de carga (s).

Com os resultados obtidos a partir dos cálculos das equações descritas foi possível construir tabelas com os valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para os filmes. A partir dos valores das tabelas 4, 5, 6, 7 e 8 foram construídos gráficos de capacitância específica *versus* número de ciclos (Figuras 50, 51, 52, 53 e 54), onde é possível observar que a capacitância específica de cargas e descargas dos filmes foram maiores nos primeiros ciclos.

Tabela 4. Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de poli[1-(3-iodopropilpirrol)], obtidos através do método de cronopotenciometria com carga de deposição de 30 mC cm⁻².

Ciclos	t_{carga} (s)	t_{desc} (s)	C_{esp. carga} (F g⁻¹)	C_{esp. desc} (F g⁻¹)	EC (%)
1	365,4	167,7	117,6	54,0	45,9
2	241,4	161,6	77,7	52,0	66,9
3	206,9	155	66,6	49,9	74,9
4	189,3	149,7	60,9	48,2	79,1
5	175	147,4	56,3	47,5	84,2
15	128	112	41,2	36,1	87,5

Tabela 5. Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de polipirrol, obtidos através do método de cronopotenciometria com carga de deposição de 30 mC cm⁻².

Ciclos	t_{carga} (s)	t_{desc} (s)	C_{esp. carga} (F g⁻¹)	C_{esp. desc} (F g⁻¹)	EC (%)
1	736,1	158,6	343,4	74,0	21,5
2	305,4	152,3	142,5	71,1	49,9
3	276,9	143,4	129,2	66,9	51,8
4	242,8	137,4	113,3	64,1	56,6
5	221,4	132,6	103,3	61,9	59,9
15	104,2	87,4	48,6	40,8	83,9

Tabela 6. Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico], obtidos através do método de cronopotenciometria com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} .

Ciclos	$t_{\text{carga}} \text{ (s)}$	$t_{\text{desc}} \text{ (s)}$	$C_{\text{esp. carga}} \text{ (F g}^{-1}\text{)}$	$C_{\text{esp. desc}} \text{ (F g}^{-1}\text{)}$	EC (%)
1	2931,6	414,3	1367,8	193,3	14,1
2	804,9	321,1	375,5	149,8	39,9
3	489,3	280	228,3	130,6	57,2
4	389,8	251,8	181,9	117,5	64,6
5	317,2	234,9	148,0	109,6	74,1
15	167,9	155,6	78,3	72,6	92,7

Tabela 7. Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de poli[ácido (12-pirrolidodecanóico)] obtidos através do método de cronopotenciometria com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} .

Ciclos	$t_{\text{carga}} \text{ (s)}$	$t_{\text{desc}} \text{ (s)}$	$C_{\text{esp. carga}} \text{ (F g}^{-1}\text{)}$	$C_{\text{esp. desc}} \text{ (F g}^{-1}\text{)}$	EC (%)
1	679,3	96,6	247,8	35,2	14,2
2	112,4	62,7	41,0	22,9	55,8
3	96,7	55	35,3	20,1	56,8
4	80	49,7	29,2	18,1	62,1
5	69,5	45,8	25,4	16,7	65,9
15	31,8	25,4	11,6	9,3	79,9

Tabela 8. Valores de tempo de carga/descarga, capacitância específica e eficiência coulômbica para o filme de poli[1-(3-bromopropilpirrol)], obtidos através do método de cronopotenciometria com carga de deposição de 30 mC cm⁻².

Ciclos	t_{carga} (s)	t_{desc} (s)	C_{esp. carga} (F g⁻¹)	C_{esp. desc} (F g⁻¹)	EC (%)
1	240,8	134,4	112,4	62,7	55,8
2	200,8	133,6	93,7	62,3	66,5
3	175	135,7	81,7	63,3	77,5
4	171,3	132,2	79,9	61,7	77,2
5	163,5	131,9	76,3	61,5	80,7
15	150,8	127,5	70,4	59,5	84,5

As figuras 50, 51, 52, 53 e 54 mostram os valores de capacitância específica dos filmes com carga de deposição de 30 mC cm⁻², obtidos a partir dos experimentos de carga-descarga. Os maiores valores de capacitância específica de carga foram observados no primeiro ciclo de varredura. O poli[1-(3-iodopropilpirrol)] (Figura 50) apresentou uma capacitância específica de carga de 117,6 F g⁻¹, o poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] (Figura 52) apresentou uma capacitância específica de carga de 1367,8 F g⁻¹, o poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] (Figura 53) apresentou uma capacitância específica de carga 247,8 F g⁻¹ e o poli[1-(3-bromopropilpirrol)] (Figura 54) apresentou uma capacitância específica de carga 112,4 F g⁻¹. Quando comparado com o polipirrol (capacitância específica de 343,4 F g⁻¹) (Figura 51), os filmes apresentam propriedades capacitivas dentro da faixa para polímeros, com o poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] possuindo os maiores valores, como previsto pelos resultados da caracterização por voltametria cíclica.

No décimo quinto ciclo o poli[1-(3-iodopropilpirrol)] apresenta uma eficiência coulômbica com valor de 87,5% e uma capacitância específica na faixa de 41,2 F g⁻¹ (Figura 50). O poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] apresenta uma eficiência coulômbica com valor de 92,7 % e uma capacitância específica 78,3 F g⁻¹ (Figura 52). O poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] apresenta uma eficiência coulômbica com valor de 79,9% e uma capacitância específica no décimo quinto ciclo na faixa de 11,6 F g⁻¹ (Figura 53). O poli[1-(3-bromopropilpirrol)] apresenta uma eficiência coulômbica com valor de 84,5% e uma capacitância específica no décimo quinto ciclo na faixa de

70,4 F g⁻¹ (Figura 54). Quando comparado ao polipirrol, que possui uma eficiência coulômbica de 83,9 % e uma capacitância específica de carga de 48,6 no décimo quinto ciclo os polímeros, com exceção do poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)], tiveram esses valores melhorados.

Nas figuras 50, 51, 52, 53 e 54 é possível observar que ocorre uma contínua diminuição do valor de capacitância específica em função do número de ciclos indicando uma baixa estabilidade eletroquímica desses filmes que pode ser atribuída à presença do substituinte, onde o menor valor foi obtido para o de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] (Figura 53). Esse comportamento está relacionado maior área superficial do poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] devido a sua organização estrutural causada pela presença do grupo ácido dodecanóico.

Pode ser observado que o poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] (Figura 52) foi o que apresentou os melhores valores de capacitância específica e de eficiência coulômbica, como este é o único polímero β -substituído podemos atribuir este fato a posição de substituição do anel pirrólico. Além disso, dentre os grupos substituintes o poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] é o que apresenta o menor grupo o que facilita a entrada e saída de íons do filme polimérico.

Figura 50. Capacitância específica em função do número de ciclos de carga/descarga dos filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)].

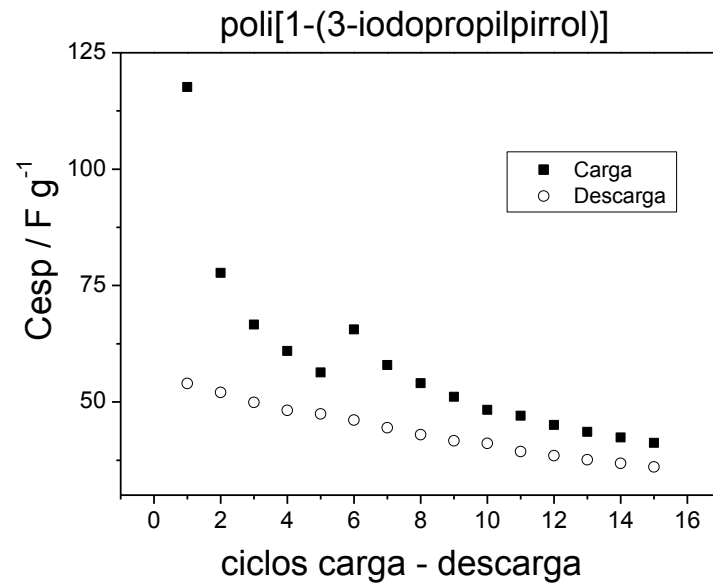


Figura 51. Capacitância específica em função do número de ciclos de carga/descarga dos filmes de polipirrol.

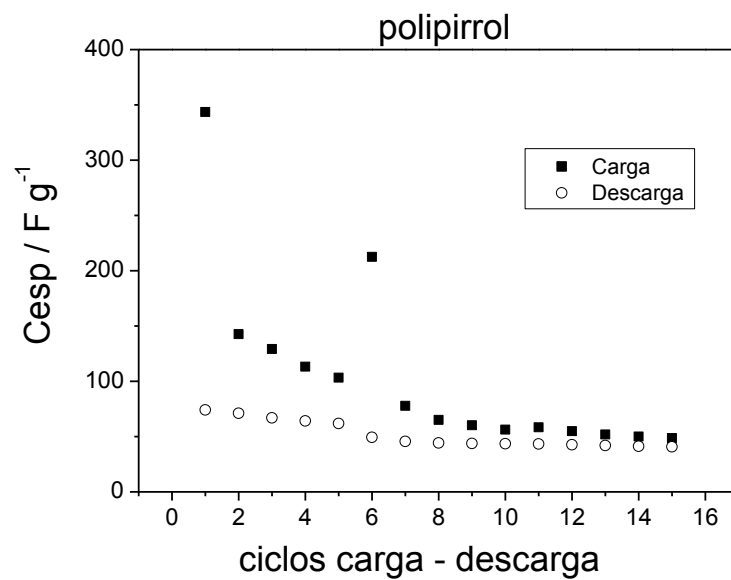


Figura 52. Capacitância específica em função do numero de ciclos de carga/descarga dos filmes de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico].

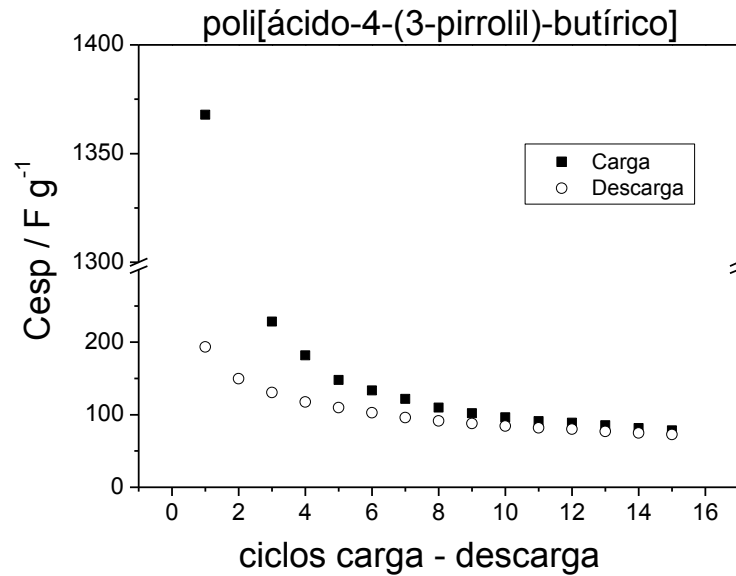


Figura 53. Capacitância específica em função do numero de ciclos de carga/descarga dos filmes de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)].

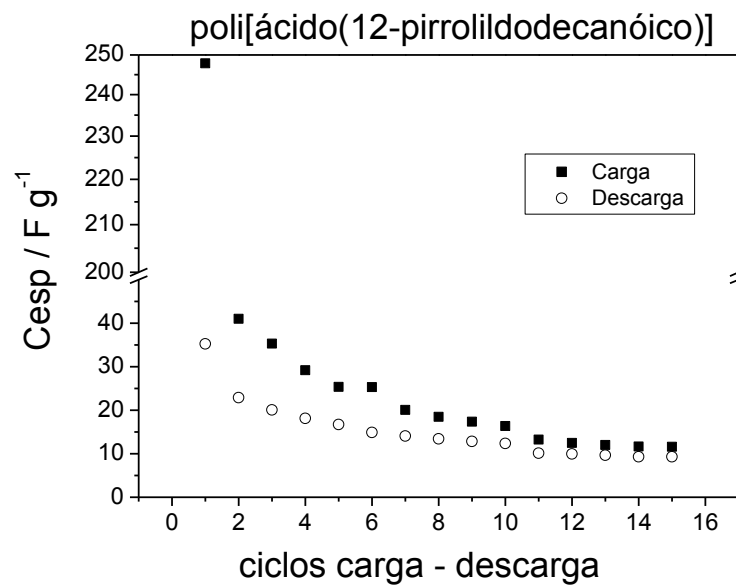
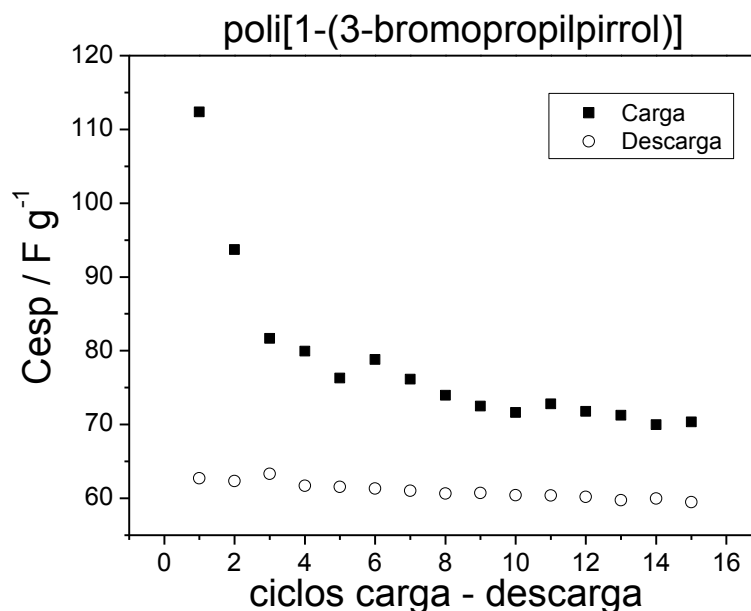


Figura 54. Capacitância específica em função do número de ciclos de carga/descarga dos filmes de poli[1-(3-bromopropilpirrol)].



4.6 Caracterização espectroeletroquímica dos polímeros

A espectroeletroquímica combina técnicas espectroscópicas aliadas aos experimentos de eletroquímica (espectrovoltametria cíclica ou espectrocronoamperometria) e a aquisição dos resultados é realizada de forma simultânea. Isto permite a aquisição de parâmetros eletroquímicos e ópticos dos filmes de polímeros condutores depositados sobre eletrodos de **ITO**, fornecendo informações adicionais sobre o que está ocorrendo durante a reação eletrodica a fim de encontrar a relação entre os processos redox e as absorções UV-Vis (HÄRTINGER, 1998; LAPKOWSKI et al, 2012).

Os dados de espectroeletroquímica foram adquiridos utilizando uma cubeta de vidro usada como uma célula eletroquímica com configuração de três eletrodos. Os espectros com comprimento de onda na faixa de 300 a 1100 nm foram registrados simultaneamente com a caracterização eletroquímica por voltametria cíclica dos filmes depositados sobre eletrodos de **ITO** em uma solução 0,1 molL⁻¹ de (C₄H₉)₄NBF₄ em CH₃CN. Nos espectros mostrados nas figuras 55, 56, 57, 58 e 59, o

conjunto **ITO** + solução de eletrólito + cubeta de vidro com caminho óptico de 1,0 cm foi usado como “branco”.

As figuras 55, 56, 57, 58 e 59 mostram os espectros de absorção dos filmes de polipirrol (Figura 55), poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] (Figura 56), poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] (Figura 57), poli[1-(3-bromopropilpirrol)] (Figura 58) e poli[1-(3-iodopropilpirrol)] (Figura 59) quando se aplica uma varredura de potencial. Foi observado que os filmes apresentaram comportamento electrocrômico quando submetidos a ciclos redox, pois ocorrem diferenças de absorção significativas do filme na forma oxidada e na forma neutra. Para os polímeros o estado neutro é caracterizado por uma banda entre 320 e 345 nm e durante o processo de oxidação, por aumento de potencial e dopagem electroquímica, ocorre o surgimento de duas bandas entre 490 - 505 nm e 1040 - 1070 nm, este comportamento indica a formação de polarons e bipolarons nos polímeros.

Figura 55. Voltamograma cíclico e espectros de absorção UV/Vis dos filmes de polipirrol depositados com carga de deposição de $20,0 \text{ mC cm}^{-2}$ em solução de LiClO_4 com $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$

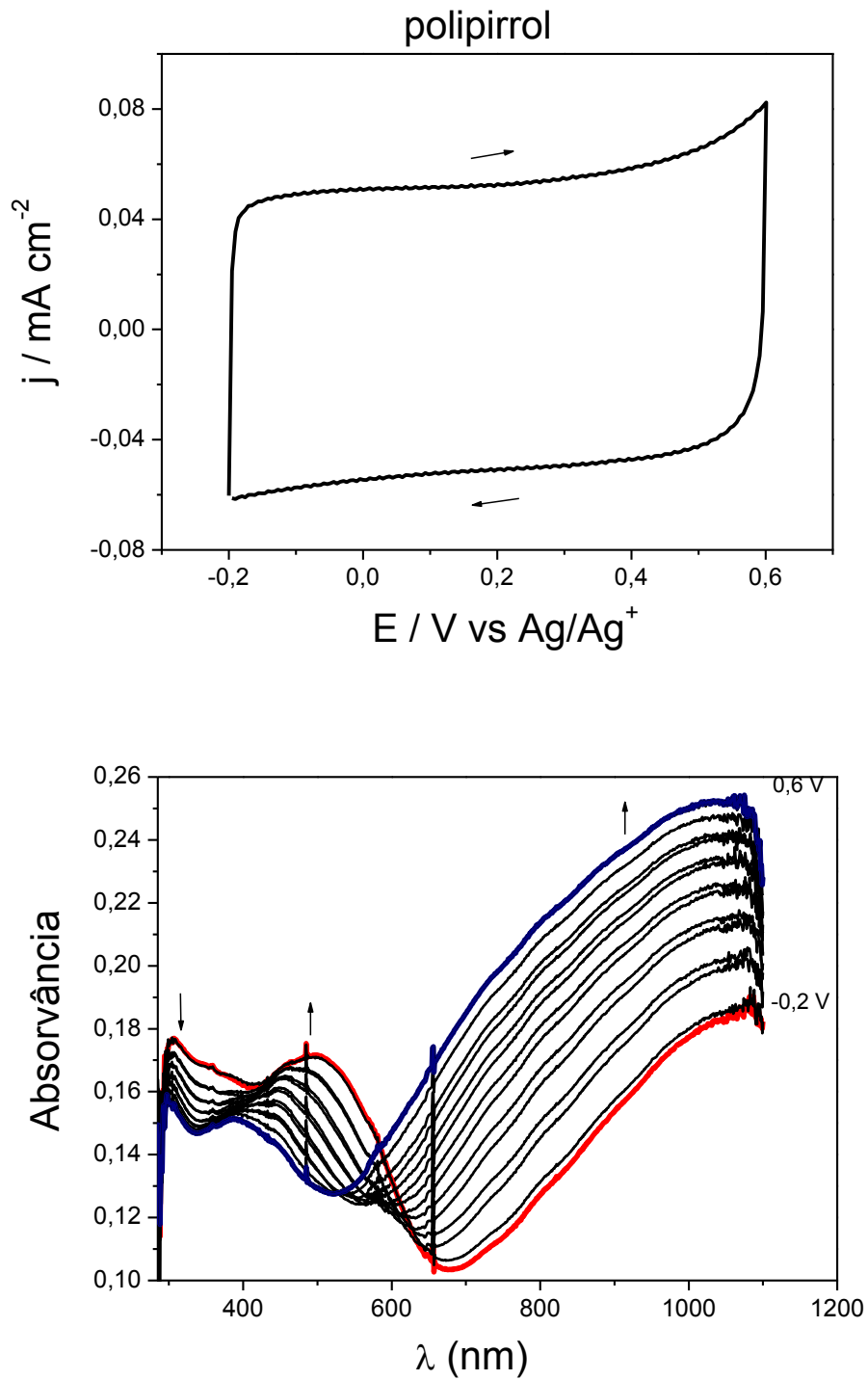


Figura 56. Voltamograma cíclico e espectros de absorção UV/Vis dos filmes de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] depositados com carga de deposição de $20,0 \text{ mC cm}^{-2}$ em solução de LiClO_4 com $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$

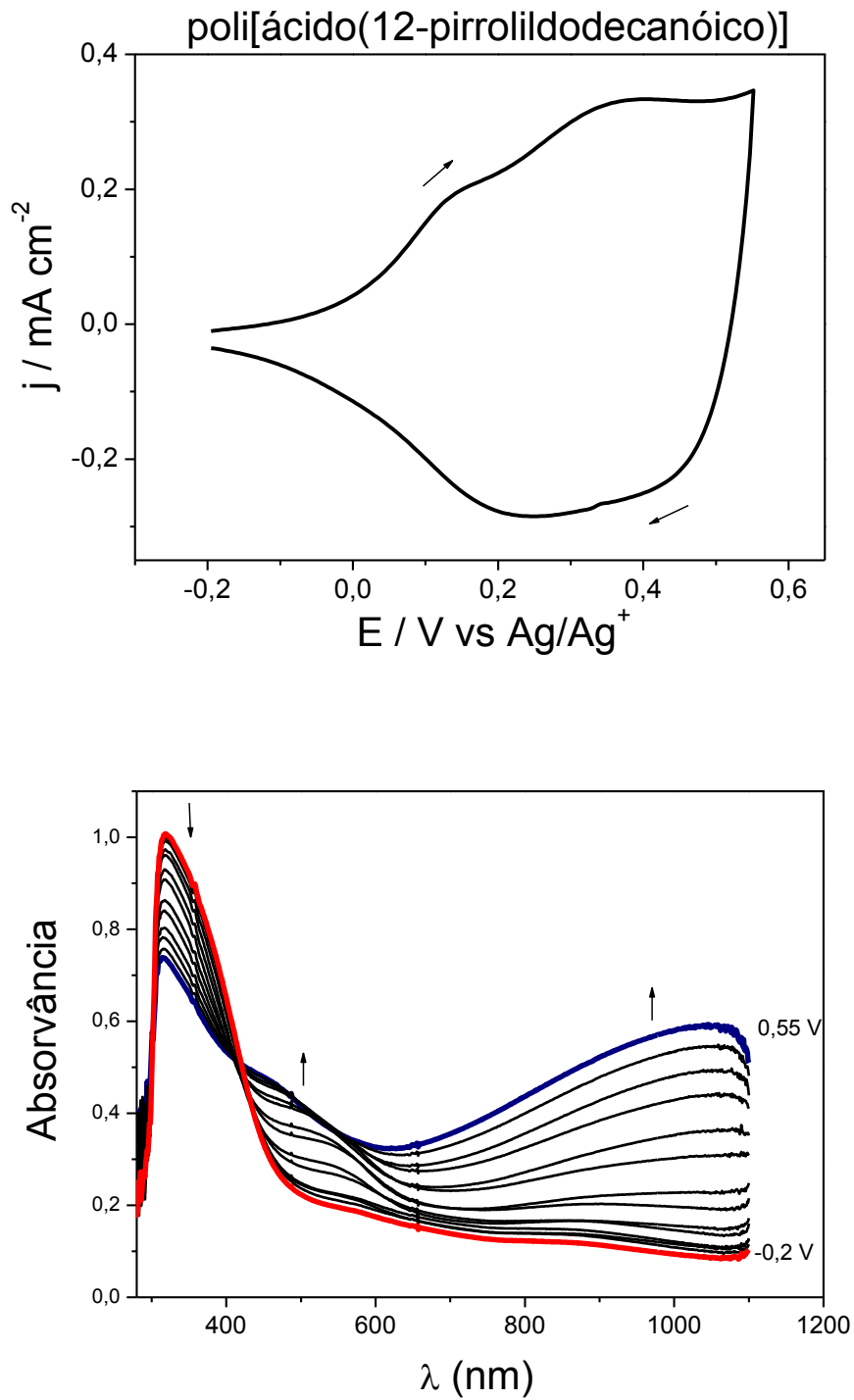


Figura 57. Voltamograma cíclico e espectros de absorção UV/Vis dos filmes de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] depositados com carga de deposição de $20,0 \text{ mC cm}^{-2}$ em solução de LiClO_4 com $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$

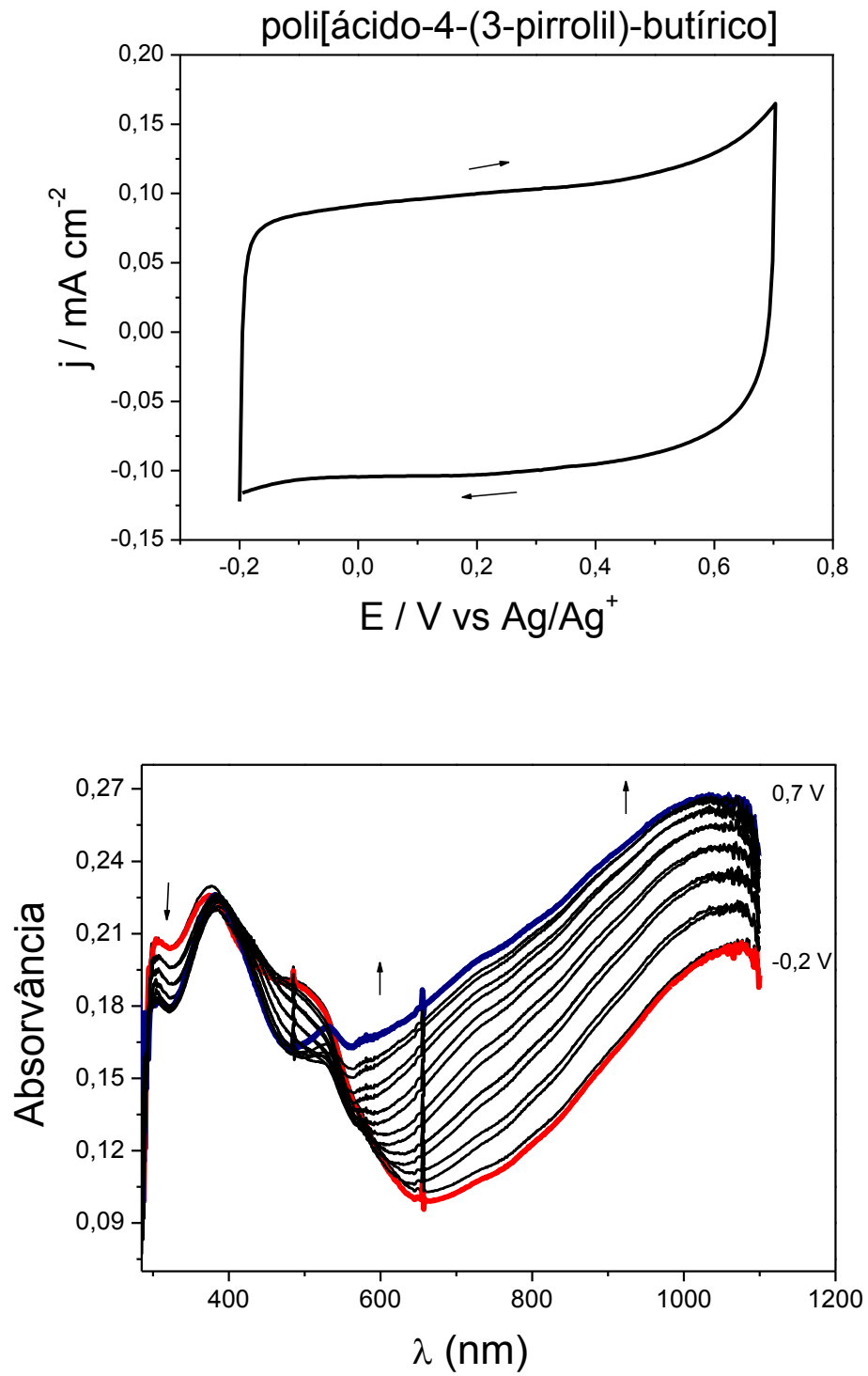


Figura 58. Voltamograma cíclico e espectros de absorção UV/Vis dos filmes de poli[1-(3-bromopropilpirrol)] depositados com carga de deposição de $20,0 \text{ mC cm}^{-2}$ em solução de LiClO_4 com $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

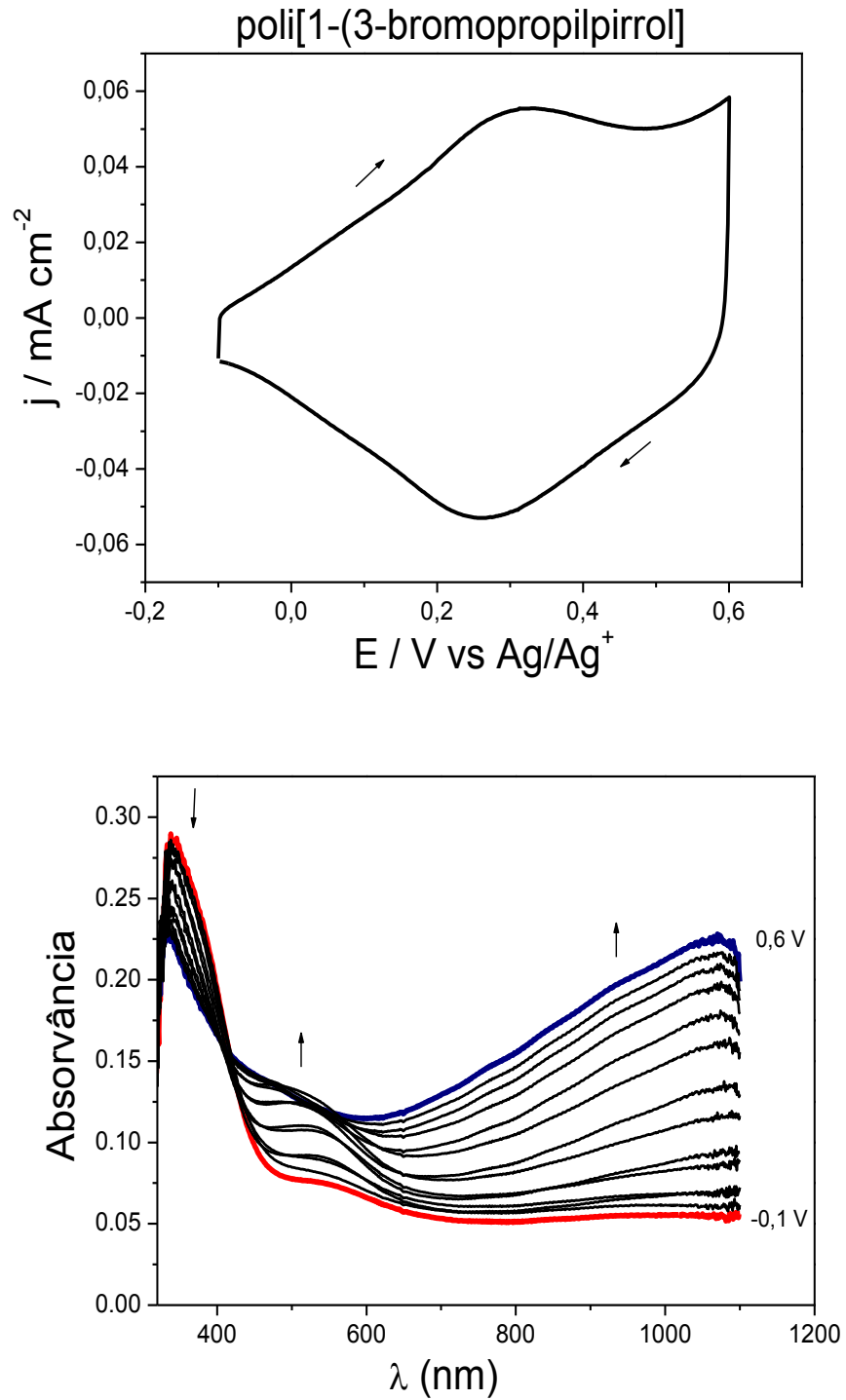
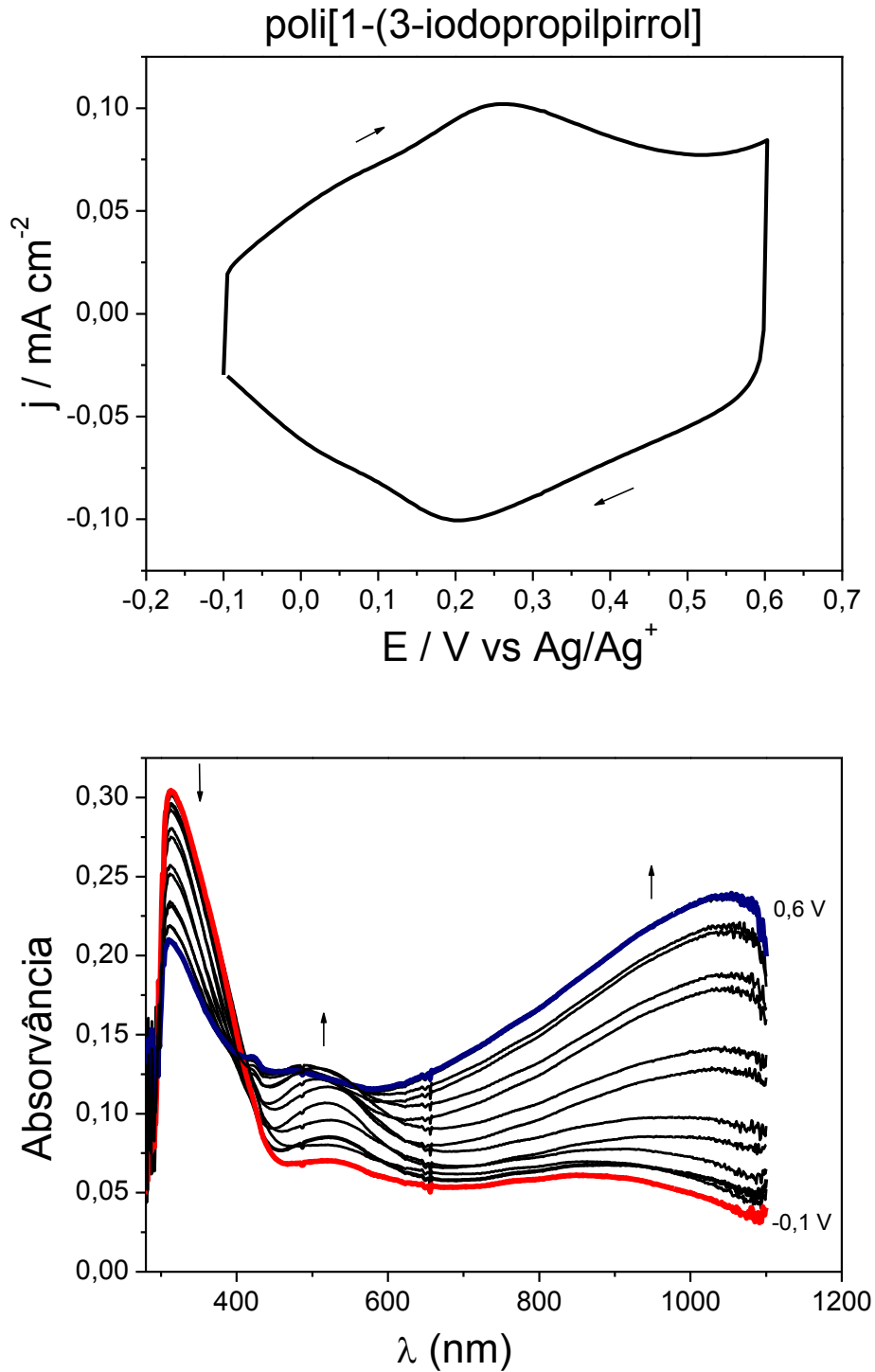


Figura 59. Voltamograma cíclico e espectros de absorção UV/Vis dos filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] depositados com carga de deposição de $20,0 \text{ mC cm}^{-2}$ em solução de LiClO_4 com $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$



Os espectros registrados durante a varredura de potencial, durante o processo de caracterização por espectrovoltametria cíclica do poli[1-(3-bromopropilpirrol)] (Figura 58), mostram a formação de bandas de absorção em $\lambda = 341$ nm quando o polímero encontra-se no estado neutro (- 0,1 V) referente a transição $\pi-\pi^*$ do polipirrol e em $\lambda = 503$ nm quando o polímero encontra-se no estado oxidado (0,5 V), os espectros registrados mostram uma diminuição da absorção da banda em 341 nm e o aumento simultâneo da absorção da banda em 503 nm durante o processo de oxidação/redução. Um ponto isobéstico em 417 nm, relacionado a transição do estado reduzido para o oxidado (polaron/bipolaron) também foi observado no espectro.

Os espectros do poli[1-(3-iodopropilpirrol)] (Figura 59), mostram a formação de bandas de absorção em $\lambda = 313$ nm quando o polímero encontra-se no estado neutro (- 0,1 V) referente a transição $\pi-\pi^*$ do polipirrol e em $\lambda = 504$ nm quando o polímero encontra-se no estado oxidado (0,5 V), da mesma forma que acontece com o poli[1-(3-bromopropilpirrol)] os espectros mostram uma diminuição da absorção da banda em 313 nm e o aumento simultâneo da absorção da banda em 504 nm durante o processo de oxidação/redução e um ponto isobéstico em 412 nm, além de uma onda já na região do infravermelho próximo em 1046 nm.

Além das propriedades capacitivas do poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] foi observado durante a caracterização eletroquímica que este polímero também possuía uma resposta eletrocromica e por isso também foram realizadas as medidas de espectroeletroquímicas para este filme. Os espectros do poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] (Figura 56), mostram a formação de bandas de absorção em $\lambda = 321$ nm quando o polímero encontra-se no estado neutro (-0,2 V), em $\lambda = 492$ e 1055 nm quando o polímero encontra-se no estado oxidado (0,55 V) e um ponto isobéstico em aproximadamente 419 nm.

A partir dos espectros das figuras 55, 56, 57, 58 e 59 foi possível obter o valor do comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) nos estados reduzido e oxidado dos filmes que estão apresentados na tabela 9. Outro importante valor que se pode calcular através do espectro de absorção, é a energia do *gap* (**Eg**). O valor da energia de *gap* dos filmes foi calculado a partir do comprimento de onda correspondente à absorção máxima (λ_{max}) no espectro (TOPARRE, 2007; FABRETTO et al, 2007) usando a equação 5 e estão apresentados na tabela 9.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

Equação 5

Sendo, **E_g**: valor da energia de *gap*, h: constante de Planck ($4,14 \times 10^{-15}$ eV s), c: velocidade da luz ($3,0 \times 10^8$ m s⁻¹) e λ : comprimento de onda de absorção máxima.

Na tabela 9 observa-se que quando o polipirrol encontra-se no estado neutro (-0,2 V) possui uma banda em 320 nm com energia de *gap* de 3,88 eV, quando o polímero encontra-se no estado oxidado (0,6 V) o polipirrol possui uma banda em 504 nm com energia de *gap* de 2,46 eV referente a formação de polarons e em 1043 nm com energia de 1,19 eV referente a formação de bandas bipolarônicas.

Dentre os filmes estudados o poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] é o único que apresentou uma energia de *gap* maior que o polipirrol nos estados neutro e oxidado, como este polímero é o único com substituição na posição β podemos associar este aumento a esta característica do polímero. Para o restante dos filmes houve uma diminuição dos valores de energia de *gap* quando comparados ao polipirrol estudado, o que indica que a substituição do polipirrol favoreceu a transição de fases entre os estados neutro e oxidado.

Observa-se que quando o poli[1-(3-bromopropilpirrol)] encontram-se no estado neutro possui um *gap* de 3,64 eV e o poli[1-(3-iodopropilpirrol)] possui um *gap* de 3,97 eV, quando ocorre a formação do polaron ocorre uma limitação para um valor de 2,47 eV para o poli[1-(3-bromopropilpirrol)] e 2,46 para o poli[1-(3-iodopropilpirrol)] e a banda correspondente ao bipolaron que possui valor de 1,16 e 1,18 eV, respectivamente para o poli[1-(3-bromopropilpirrol)] e o poli[1-(3-iodopropilpirrol)]. Como estes polímeros diferem apenas no átomo de iodo e bromo que está ligado ao grupo propil é possível verificar que os valores de energia de *gap* são relativamente próximos. A facilidade da transição π - π^* do polipirrol verificada no poli[1-(3-iodopropilpirrol)] está relacionada a diferenças dos efeitos eletroretiradores dos átomos de bromo e iodo.

Tabela 9. Valores de comprimento de onda de máxima absorção (λ_{\max}) e energia de *gap* dos polímeros no estados reduzido e oxidado.

Polímeros	Estado	λ_{\max} (nm)	Eg (eV)
Pirrol	neutro	320	3,88
	oxidado	504	2,46
		1043	1,19
Poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico]	neutro	315	3,94
	oxidado	502	2,47
		1026	1,21
Poli[1-(3-bromopropilpirrol)]	neutro	341	3,64
	oxidado	503	2,47
		1070	1,16
Poli[1-(3-iodopropilpirrol)]	neutro	313	3,97
	oxidado	504	2,46
		1046	1,18
Poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)]	neutro	321	3,87
	oxidado	492	2,52
		1055	1,17

Reynolds (2006) comenta que a adição de substituintes ao anel pirrólico provoca uma torção na cadeia polimérica o que provoca uma redução no comprimento da conjugação das ligações π . Embora a substituição na posição β do poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] diminuir os acoplamentos α - β no processo de polimerização do polímero o grupo substituinte muito próximo das posições de acoplamento pode ter provocado uma torção na cadeia polimérica o que levou uma diminuição da conjugação π e um ligeiro aumento da energia de *gap* para este polímero.

Embora os materiais eletrocromicos poliméricos ainda apresentem propriedades inferiores aos materiais eletrocromicos inorgânicos os materiais orgânicos possuem a vantagens de serem facilmente preparados por polimerização química e eletroquímica, os materiais podem ser facilmente processados, baixo custo e a com pode ser verificado nas figuras 55 a 59 absorção dos filmes pode ser

modificada pela adição de diferentes substituintes ao anel pirrólico (SOMANI e RADHAKRISHNAN, 2012).

4.7 Caracterização morfológica dos filmes

A microscopia de força atômica tem sido utilizada largamente no estudo de polímeros devido a sua capacidade de fornecer informações que não eram passíveis de se obter com o uso da microscopia eletrônica de varredura. A microscopia de força atômica é uma técnica que pode manipular diretamente, imagem e medir as propriedades da estrutura nanométrica. A técnica de microscopia de força atômica é uma técnica onde uma sonda de dimensões nanométricas varre a superfície da amostra em um movimento X-Y e o sinal resultante da interação da sonda com o objeto é adquirido e interpretado para formação de uma imagem. Esta técnica pode ser operada em três regimes diferentes: contato, sem contato e contato intermitente (FILHO e MATTOSO, 2003 HU et al, 2011).

A superfície dos filmes foi mapeada e seus parâmetros morfológicos determinados utilizando a técnica de microscopia de força atômica. As medições foram realizadas utilizando filmes desdopados, após lavagem com CH_3CN e secos. Esta análise por microscopia de força atômica tem por objetivo observar a qualidade da superfície dos filmes.

As imagens de microscopia de força atômica características de duas dimensões foram dos filmes depositados pelo método galvanostático com microscopia de força atômica com 30 mC cm^{-2} são mostradas nas figuras 60, 61, 62, 63 e 64. Nas imagens de microscopia de força atômica as regiões mais escuras correspondem aos “vales”, quanto mais clara for a região, maior é a altura do ponto observado. A morfologia dos filmes de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] (Figura 60), de poli[1-(3-bromopropilpirrol)] (Figura 61), de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] (Figura 62) e de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico)] (Figura 63) é do tipo globular com boa homogeneidade, a qual sugere que ocorreu um crescimento restrito do polímero em certas direções preferenciais, ou seja, a adição dos grupos substituintes facilitou o acoplamento α - α dos radicais. Os filmes de polipirrol (Figura 64) apresentaram uma morfologia em formato de estrela sugerindo não ter ocorrido um crescimento restrito das cadeias poliméricas (MABROUK, 2005).

Figura 60. Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)] depositados com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} .

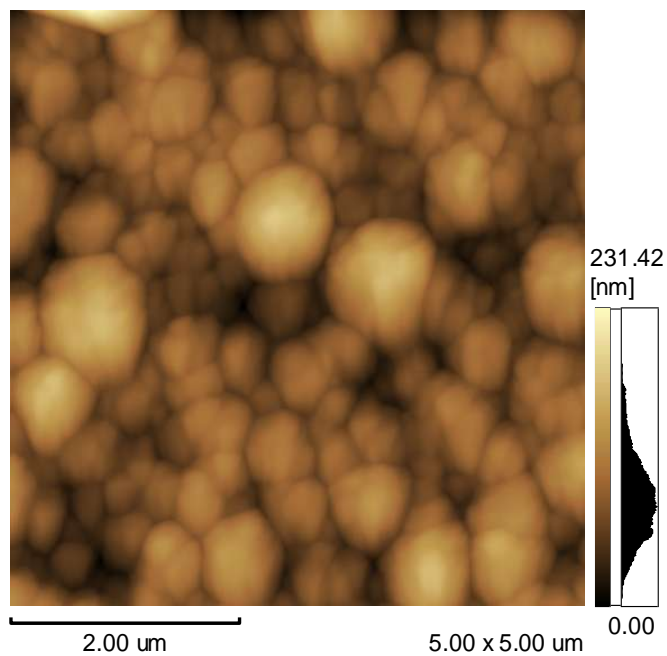


Figura 61. Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de poli[1-(3-bromopropilpirrol)] depositados com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} .

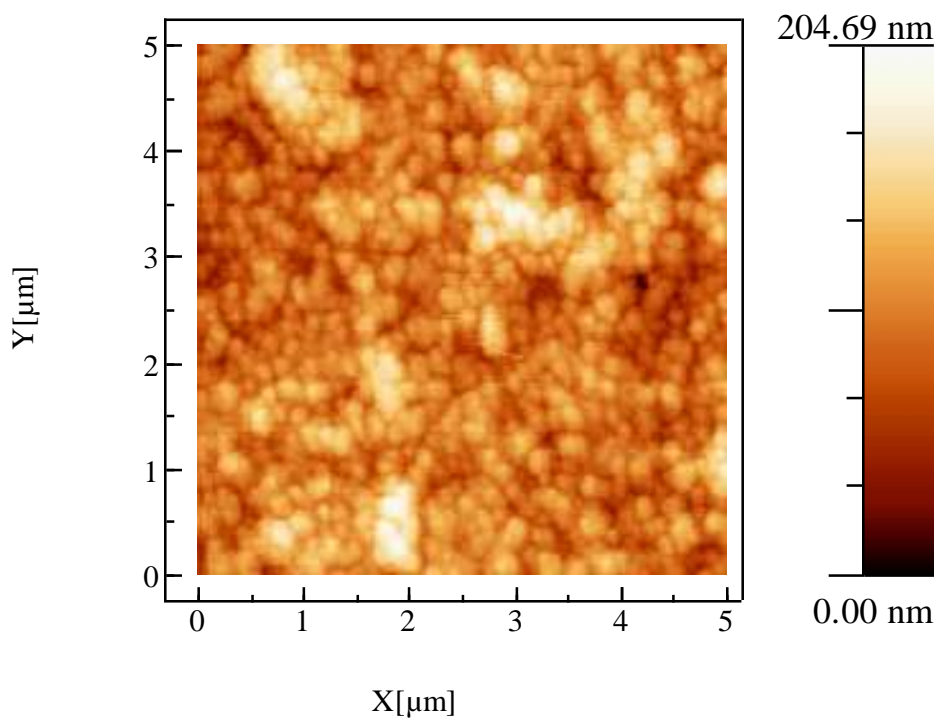


Figura 62. Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de poli[1-(3-iodopropilpirrol)] depositados com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} .

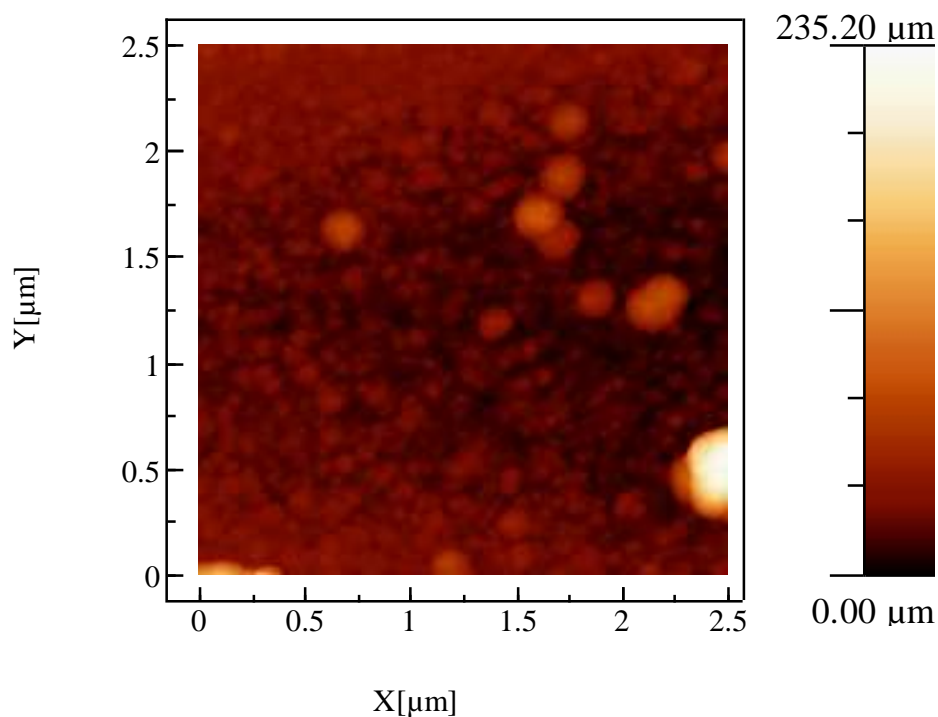


Figura 63. Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] depositados com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} .

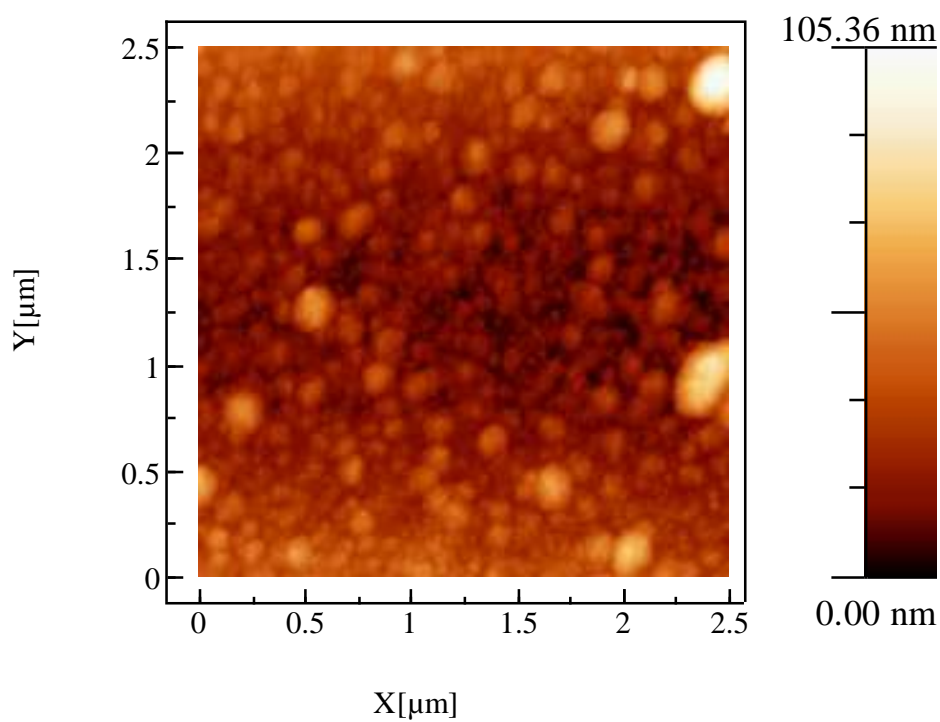
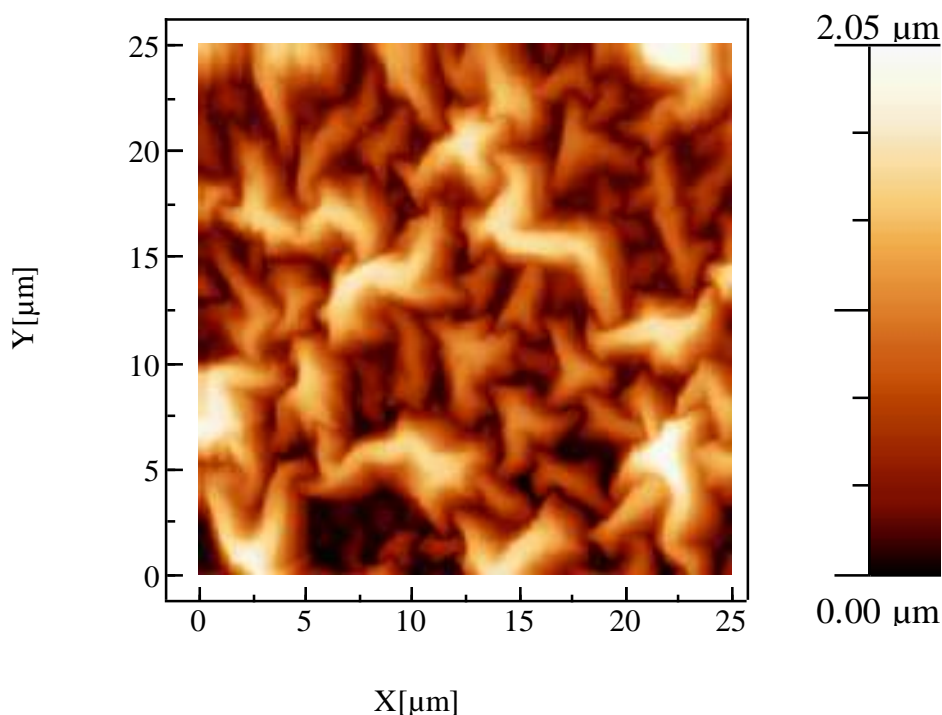


Figura 64. Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de polipirrol depositados com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} .



Na tabela 10 é apresentado o valor de rugosidade dos filmes onde é possível verificar que o polipirrol apresentou os maiores valores quando comparado aos outros filmes. Os filmes de polipirrol são mais rugosos devido à facilidade dos acoplamentos dos cátions radicais durante a polimerização do polipirrol.

Tabela 10. Valores de rugosidade média para os filmes depositados pelo método galvanostático.

Polímero	Rugosidade média (nm)
Polipirrol	463
Poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico]	123,4
Poli[1-(3-bromopropilpirrol)]	44,4
Poli[1-(3-iodopropilpirrol)]	22,9
Poli[ácido (12-pirrolildodecanóico)]	13,7

No geral, para aplicação destes polímeros condutores na construção de baterias e capacitores é importante que a superfície apresente uma grande área superficial, como é o caso de materiais bastante porosos ou com alto grau de rugosidade que tendem a exibir melhores propriedades capacitivas, uma vez que o eletrólito apresenta maior contato com o material e conseqüentemente esse apresentará uma maior eficiência eletroquímica (AEGERTER E COL, 1997; MANOHARAN e VENKATACHALAM, 2015). É possível verificar este efeito comparando os valores de rugosidade da tabela 10 com os valores de capacitâncias específicas obtido para os filmes. Os filmes de polipirrol e poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] foram os que apresentaram os maiores valores de capacitância específica no primeiro ciclo 343,4 e 1367,8 F g⁻¹, respectivamente.

5 CONCLUSÕES

A formação dos polímeros na superfície do eletrodo foi obtida pelos métodos de deposição potenciodinâmico, potenciostático e galvanostático. Durante a deposição dos polímeros foi confirmado que a natureza, a localização do grupo substituinte e o tamanho da cadeia alquílica é um fator importante no processo de eletrodeposição. Através dos dados de espectroscopia na região do infravermelho foi possível verificar bandas características para os monômeros sintetizados.

Durante os experimentos de caracterização eletroquímica por voltametria cíclica os polímeros verificou-se que todos os polímeros apresentaram respostas eletrocromáticas devido a mudança de coloração ocorrida durante a caracterização. Os polímeros poli[ácido (12-pirrolidodecanóico)] e poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] demonstraram boas respostas capacitivas.

Nos estudos realizados em diferentes velocidades de varredura todos os filmes apresentaram características semelhantes e uma relação linear entre as correntes de pico anódico e as diferentes velocidades indicando um comportamento reversível do polímero na faixa de velocidade estudada.

Dos filmes estudados por cronopotenciometria os filmes de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] apresentaram os melhores valores de eficiência coulômbica com valor de 92,7 % e de capacitância específica com valor de 78,3 F g⁻¹, dados referente ao décimo quinto ciclo.

Diante destes resultados obtidos os filmes de poli[ácido-4-(3-pirrolil)-butírico] mostraram boas propriedades capacitivas e são promissores para aplicações neste tipo de dispositivos. Os filmes apresentaram semelhanças no espectro de absorção na região UV-Vis, com destaque para o filme de 1-(3-bromopropilpirrol) que obteve a maior redução na energia de gap no estado oxidado.

Diante dos resultados obtidos para os filmes foi possível confirmar a viabilidade da utilização dos materiais poliméricos propostos para o desenvolvimento de dispositivos capacitivos e eletrocromáticos, embora ainda exista a necessidade de ajuste dos parâmetros a fim de melhorar os resultados obtidos.

REFERÊNCIAS

- AK, M.; GACAL, B.; KISKAN, B. TOPPARE, L. Enhancing electrochromic properties of polypyrrole by silsesquioxane nanocages, **Polymer**, v. 49, p. 2202, 2008.
- AKCELRUD, L.; **Fundamentos da ciência dos polímeros** Manole, São Paulo, p. 5-10, 2007.
- AKCELRUD, L.; OLIVEIRA, H. P. M.; COSSIELLO, R. F.; DISPOSITIVOS poliméricos eletroluminescentes. **Química nova**, v. 29, p. 277, 2006.
- ALBERTSSON, A. C.; GUO, B.; GLAVAS, L. Biodegradable and electrically conducting polymers for biomedical applications. **Progress in polymer science**. v. 38, p. 1263–1286, 2013.
- ALIZADEH, N.; TAVOLI, F. In situ UV-vis spectroelectrochemical study of dye doped nanostructure polypyrrole as electrochromic film. **Journal of electroanalytical chemistry**. v. 720, p. 128-133, 2014.
- ALVES, M. R. A.; HÁLLEN, D. R. CALADO, C. L. Synthesis and Characterization of New 3-Substituted Thiophene Copolymers. **Journal brazilian chemistry society**. v. 22, p. 248-256, 2011.
- AMARATH, J. Mechanism of the Paal-Knorr Pyrrole Synthesis. **Journal organic chemistry**. v 56, p. 6924, 1991.
- ANDRIEUX, C. P. Identification of the first steps of the electrochemical polymerization of pyrroles by means of fast potential step techniques. **Journal physical chemistry**. v 95, 1991.
- ARBIZZANI, C.; MASTRAGOSTINO, M.; H. S. NALWA. **Handbook of organic conductive molecules and polymers**: v 4. Conductive Polymers: Transport, Photophysics, and Applications, John Wiley & Sons, 1997.
- ATKINS, P. JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna**. Ed. Bookman, Porto Alegre, 2012.
- BAGHERI, H. NADERI, M.; AYAZI, Z. Conductive polymer-bases microextraction methods: A review, **Analytica acta**. v 767, p. 1-13, 2013.
- BALCERZAK, E. S. **Electropolymerization**. Intech, 2011.
- BEAUJUGE P. M. E REYNOLDS, J. R. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. **Chemical reviews**, v. 110, p. 268-320, 2010.
- BIDAN, G.; DIVISA-BLOHORN, B.; LAPKWSKI, M Electroactive films of polypyrroles containing complexing cavities preformed by entwining ligands on metallic centers. **Journal of american chemical society**. v 114, p. 5986-5994, 1992.
- BRUCE, P. G. Chemistry of Solid State Materials: Solid State Electrochemistry. Ed. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.

CARPI, F.; ROSSI, D. D. Colours from electroactive polymers: Electrochromic electroluminescent and laser devices based on organic materials. **Optics & laser technology**. v 38, p. 292–305, 2006.

CASANOVAS, J.; LIU, Y. C.; CINTIA A theoretical study of the effects produced by N-hydroxyalkyl substitution in pyrrole oligomers. **Synthetic metals**. v 151, p. 239–245, 2005.

CHUNYE, X.; MA, C. TAYA, M. Smart sunglasses based on electrochromic polymer. **Polymer engineering and science**, 2008.

CIHANER, A.; ALGI, F. Electrochemical and optical properties of new soluble dithienylpyrroles based on azo dyes. **Electrochimica acta**. v 54, p. 1702-1709, 2009.

DALTAMIR J. M.; DE PAOLI, M. A.; NEVES, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química nova**, v 23, 2000.

DE PAOLI, M. A.; WALTAMA, R.; DIAZ, A. An electrically conductive plastic composite derived from polypyrrole and poly(vinyl chloride). **Journal polymer science**. v 23, p. 1687-1698, 1985.

DE PAOLI, M. A.; WALTAMA, R.; DIAZ, A. F. Conductive composites from poly(vinyl chloride) and polypyrrole. **Journal polymer science**. p. 1015-1016, 1984.

DEMIR, A. S.; CIHANERA, A. MERTB, O. A novel electrochromic and fluorescent polythienylpyrrole bearing 1,1-bipyrrole, **Electrochimica acta**. v 54 p. 1333–1338, 2009.

DIAZ, A. F. Electrooxidation of aromatic oligomers and conducting polymers. **Electroanalytical chemistry**. v 121, p. 355, 1981.

DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K.; GARDINI, G. P. Electrochemical polymerization of polypyrrole. **Journal chemistry society chem. commum**. v 635, 1979.

DIAZ, A. F.; LOGAN, J. A. Electroactive polyaniline films. **Journal of electroanalytical chemistry**. v 111, p. 111, 1979.

DIAZ, A. F.; VALLEJO, J. M. v [Pt]polypyrrole: a new organic electrode material. **IBM Journal res. dev**. v 25, p. 42-50, 1981.

EFIMOV, O. N.; VERNITSKAYA, T. v, Polypyrrole a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russian chemical reviews**. v 66, p. 443-457, 1997.

FABRETTO, M.; WALLACE, G. G.; VAITHIANATHAN, T. Colouration efficiency measurements inn electrochromic polymers: The importance of charge density. **Electrochemistry communications**. v 9, p. 2032–2036, 2007.

FAEZ, R.; REZENDE, M. C. MEDEIROS, R. A. Síntese do Polipirrol com Surfactantes Aniônicos Visando Aplicações como Absorvedores de Micro-Ondas. **Polímeros**, v 24, p. 351-359, 2014

FUSALBA, F.; HO, H. A. L.; BELANGER, D. **Chemical materials**. v 12, p. 2581, 2000.

GEFFROY, B.; BREIVIK, L. KAUPPINEN, H. **Synthetic metals**. v 101, P. 383, 1999.

GHANDI, K. e TAN, Y. Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization. **Synthetic metals**. v 175, p. 183-191, 2013.

GIROTTO E. M.; DE PAOLI, M-A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química nova**, v 22, 1999.

GONZALO, C. P.; POMPOSO, J. A.; ALDUNCIN, J. A. Orange to black electrochromic behaviour in poly(2-(2-thienyl)-1H-pyrrole) thin films **Electrochimica acta**. v 52, p. 4784–4791, 2007.

GREENE, R. L.; STREET, G. B.; SUTER, L. J. Superconductivity in polysulfur nitride (SN)_x. **Physical review letters**. v 34, p. 577-579, 1975.

GUIMARD, N. K.; GOMEZB, G.; SCHMIDTB, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. **Polymer. science**. v 32, p. 876–921, 2007.

HAJIAN, A.; RAFATI, A. A.; AFRAZ, A. Electrosynthesis of high-density polythiophene nanotube arrays and their application for sensing of riboflavin. **Journal of molecular liquids**. Volume 199, p. 150-155, 2014.

HÄRTINGER, S.; DIRNEI, A. M.; DE PAOLI, E. M.. Construção de uma Célula Espectroeletróquímica Termostatizada e sua Aplicação para Estudar Polímeros Electrocrômicos. **Química nova**. v 21, p 343-347, 1998.

HEINZE J.; RASCHE, A.; PAGELS, M. On the Origin of the So-Called Nucleation Loop during Electropolymerization of Conducting Polymers, **Journal phys. chem. B**, v. 111, 2007.

HEINZE, J.; BERNARDO, A.; FRONTANA, U. Electrochemistry of Conducting Polymers Persistent Models and New Concepts. **Chemical review**. v 110, p. 4724-4771, 2010.

HOLZE, R. A refined way total or intrinsically conducting polymers. **Electrochimica acta**, v. 110, 2011.

HOLZE, R.; WU, Y. P. Intrinsically conducting polymers in electrochemical energy technology: Trends and progress. **Electrochimica acta**. v 122, p.93-107, 2014.

HOPPE, H.; SARICIFTCI, N. S. Organic photovoltaics: mechanisms, materials, and devices. **Journal mater. res**. v 19, p. 1925, 2004.

HU, X.; ZHAO, J.; GUO, T. Metrological atomic force microscope with self-sensing measuring head. **Sensors and actuators A: physical**. Volume 167, p. 267–272, 2011.

ICLI, S.; KOYUNCU, S.; ZAFER, E. M. A new conducting polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-pyrrole (SNS) containing carbazole subunit: electrochemical, optical and electrochromic properties. **Synthetic metals**. v 150, p. 2013-2021, 2009.

IRVIN, J. **Properties and behavior of polymers**, v 2. John Wiley & sons, 2011.

JIN, L.; PANG, Y.; LI, Y. DING, H. Electrochromic properties of poly(3-chlorothiophene) film electrodeposited on a nanoporous TiO₂ surface via a room temperature ionic liquid and its application in an electrochromic device. **Thin solid films**. v 516, p. 6512–6516, 2008.

JIN, L.; PANG, Y.; LI, Y. DING, H. Electropolymerization of high quality electrochromic poly(3-alkyl-thiophene)s via a room temperature ionic liquid. **Electrochimica acta**. v 52, p. 6172–6177, 2007.

JOACHIM, B.; SHAMSHER, M. Electrochemical synthesis of electrically conducting polymer from aromatic compounds. **IBM Journal res. dev.** v 27, p. 330-341, 1983.

KART, H. H; KART, S.; SOYLEYICI, H. C. Theoretical study of the structure–properties relationship in new class of 2,5-di(2-thienyl)pyrrole compounds. **Spectrochimica acta part a: molecular and biomolecular spectroscopy**, v 137, 2015

KARTHIKEYAN K.; AMARESH, v; ARAVINDAN, W.S. Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Fe_{1/3})O₂–Polyaniline hybrids as cathode active material with ultra-fast charge–discharge capability for lithium batteries. **Journal of power sources**. v 232, p. 240-245, 2013.

KIM, D. W.; PARK, O.; PARK, J. H. Capacitance properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on graphite fiber. **Journal of power Sources**. Vol 105, p. 20-25, 2002.

KRAFT, A.; GRIMSDALE, A. C.; HOLMES, A. B. Electroluminescent Conjugated Polymers—Seeing Polymers in a New Light. **Angewandte chemie International edition**. v 37, p. 402-428, 1998.

LAMY-MENDES, A. C.; BINDEWALD, E. H.; PAPI, M. A. Filmes de Polipirrol Aplicados no Desenvolvimento de Eletrodos Descartáveis Seletivos a Íons Fluoreto. **Polímeros**, vol. 24, n. 4, p. 508-513, 2014

LANGE, U.; ROZNYATOUSKAYA, N.v; MIRSKY, vM. Conducting polymers in chemical sensors and arrays. **Analytica chimica acta**. v 614, 1-26, 2008.

LAPKOWSKY, M.; DATA, P. MOTYKA, R. Influence of heteroaryl group on electrochemical and spectroscopic properties of conjugated polymers. **Electrochimica acta**. v 83, p. 271-282, 2012.

LITTLE, W. A. Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor. **Physical review**. v 134, p. 1416, 1964.

MABROUK, P. A. Oxidative electropolymerization of pyrrole from neat monomer solution. **Synthetic metals**. v 150, p. 101-105, 2005.

MAHJANI M. G.; SHARIFIVIAN, A.; JAFARIAN, A. Determination of fractal rough surface of polypyrrole film: AFM and electrochemical analysis. **Synthetic metals**. v 191, p. 104–112, 2014;

MOUSAVI, M. F.; RAHMANIFAR, M. S.; GHENAATIAN, H. R. High performance hybrid supercapacitor based on two nanostructured conducting polymer Self-doped polyaniline and polypyrrole nanofibers. **Electrochimica acta**. v 78, p. 212-222, 2012.

NALWA, H. S. **Handbook of organic conducting molecules and polymer**. Ed. Willey. v 2, 2. ed. p. 505, 1997.

NOGUEIRA, F. A.R., **Síntese e caracterização de derivados de polipirrol**, dissertação de mestrado, Universidade federal de Alagoas, Maceió, 2010.

O'REGAN, B.; GRATZEL, M. Alow-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂films. **Nature**. v 353, p. 737-739, 1998.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, v G. K. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista virtual de química**. v 5, p. 516-537, 2013.

PEKMEZ, K.; PEKMEZ N. Ö.; KARACA, E. Galvanostatic deposition of polypyrrole in the presence of tartaric acid for electrochemical supercapacitor. **Electrochimica acta**. v 147, p. 545–556, 2014.

PENG, H.; ZHANG, L.; SOELLER, C. Conducting polymers for electrochemical DNA sensing. **Biomaterials**. v 30, 2132, 2009.

POUZET, S. BOLAY, N. L.; RICAR, A. Chemicalsynthesis and microwave properties of polypyrrole disersed in a polycarbonate matrix. **Synthetic metals**. v 55, p. 1079, 1993.

PRON, A.; RONNOU, P. Processible conjugates polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress in polymer science**. v 27, p. 135, 2002.

QUINTANILHA, R. C.; MELLO, R. M.; ROSARIO, A. v Dispositivo Eletrocrômico Sólido Constituído por Poli(o-metoxianilina) e Óxido de Tungstênio Sintetizados Eletroquimicamente. **Revista virtual de química**. v 6, p. 1446-1465, 2014.

RAKSHSHANI, A. E. Visible light emission and UV light detection properties of solution-grown ZnO/polymer heterojunction diodes on stainless steel foil. **Applied surface science**. v 311, p. 614-620, 2014.

RAMANAVICIUS, A.; RAMANAVICIENCE, A. Some biocompatibility aspects of conducting polymer polypyrrole evaluted with bone marrow-derived stem cells. **Colloids and surfaces a: physicochem. Eng. Aspects**. v 442, p. 152-156, 2014.

RAMÔA, S. D. A. S.; MERLINI, C.; OLIVEIRA, G. M. Obtenção de nanocompósitos condutores de montmorilonita/polipirrol: Efeito da incorporação do surfactante na estrutura e propriedades. **Polímeros**. v 24, p. 57-62, 2014.

RAMOS, J. C. **Polímeros quirais: polipirróis e politiofenos modificados com R(-) ou S(+)-N-(3,5dinitrobenoil)-a-fenilglicina.** Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2007.

RAMYA, R. R.; SIVASUBRAMANIAN, M. v; SANGARANARAYANAN, S. Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors—Progress and prospects. **Electrochimica acta.** v 101, p. 109–129, 2013.

RAPECKI, T. Z.; STOJEK, Z.; DONTEN, M. Nucleation of metals on conductive polymers: Electrodeposition of silver on thin polypyrrole films. **Electrochimica acta.** v 106, p. 264– 271, 2013.

REYNOLDS, J. R.; MORTIMER R. J.; DYER, A. L. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. **Displays.** v 27, p. 2, 2006.

REYNOLDS, J. R.; SKOTHEIM, T. A. **Conjugated polymers: processing and applications.** 3^o ed. Ed. CRC Press, 2007.

RIAZ, U.; NWAHOHA, C.; ASHRAF, S.M. Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers. **Progress in organic coatings.** v 77, p. 743-756, 2014.

RIBEIRO, A. S.; KANAZAWA, A.; NAVARRO, M. Synthesis of (R)-(-) and (S)-(+)-3-(1-pyrrolyl)propyl-N-(3,5-dinitrobenzoyl)-phenylglycinate and derivatives. A suitable chiral polymeric phase precursor. **Tetrahedron: asymmetry,** v 10, p. 3735, 1999.

RIBEIRO, A. S.; NOGUEIRA, v C.; DE PAOLI M.-A. Electrochromic properties of poly{3-[12-(p-methoxyphenoxy)dodecyl]thiophene}. **Electrochimica acta,** v 49, p. 2237, 2004.

RIBEIRO, A. S.; RIBEIRO, L. M. O.; NAVARRO, M. Electrochemical polymerisation of thiophene derivative induced by Lewis acid: Electrosynthesis of poly[(R)-(-)-2-(3'-thienyl)ethyl-(3',5"-dinitrobenzoyl)-□-phenylglycinate]. **Polymer,** v 47, p. 8430, 2006.

RIBEIRO, A. S.; RIBEIRO, L. M. O.; TONHOLO, The effect of the conditionc of electrodeposition on the capacitive properties of dintrobenzoyl-derivative polypyrrole films. **Journal of power sources,** v 177, p. 669, 2008.

RIBEIRO, A. S.; TONHOLO, J. SILVA, A. J. C. NOGUEIRA, F. A. R. Electrochemical and morphological characterization of poly(12-pyrrol-1 α -yl dodecanoic acid), **Synthetic metals,** v 159, p. 2269, 2009.

RIOS, E. C. **Dispositivo eletrocrômico baseado no poli(3-metiltiofeno),** dissertação mestrado Pós-Graduação em Química do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná CURITIBA, 2007.

ROCCO, M. L. M.; ARANTES, C. DA CRUZ, A. G. B. Dessorção iônica e degradação de filmes de polipirrol dopado com dodecilsulfato induzidas por elétrons de alta energia. **Química nova.** v 31, p. 61, 2008.

RUCKENSTEIN, E. E YANG, S. Processable conductive polypyrrole/poly(alkylmethacrylate) composites prepared by an emulsion pathway. **Polymer**. v 34, p. 4655-4660, 1993.

SALAM, M. A.; HERMAS, A. A. In situ electropolymerization of conducting polypyrrole/carbon nanotubes composites on stainless steel: Role of carbon nanotubes types. **Progress in organic coatings**. v 75, p. 404-410, 2012.

SHIM, Y.; WON, M.; YOON, S. Comparison of solar cell performance of conducting polymer dyes with different functional groups. **Journal of power sources**, Volume 196, P. 8874-8880, 2011.

SHIMOMURA, M.; KONDO, M.; SATO, K. Targeted deposition of a conducting polymer based on bipolar electrochemistry. **Synthetic metals**. v 198, P. 274-276, 2014.

SILVA, R. S.; CARDOZO, H. M.; FERREIRA, J. Z. Filme Autosuportado de Polianilina Desdopada para Aplicações Anticorrosivas. **Polímeros**, V 22, p. 288-294, 2012.

SINGH, T.B. MARJANOVIC, P.; STADLER, M. **Physical**. v 97, p 083, 2005.

SKOTHERM, T. A.; REYNOLDS, J. R.; ELSEN, R. L. **Handbook of conducting polymer**. Ed. Marcel Dekker. 2^a ed. p. 277, 531, 1998.

SNOOK, G. A.; KAO, P.; BEST, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. **Journal of power sources**. v 196, p. 1-12, 2011.

SOMANI, P. R.; RADHAKRISHNAN, S. Electrochromic material and devices: present and future. **Materials chemistry and physics**. v 77, p. 117-133, 2002.

THOMPSON, M.; STONE, C. DENG, Z. Characterization of polymer films of pyrrole derivatives for chemical sensing by cyclic voltammetry. **Analyst**. v 122, p. 1129-1138, 1997.

TKACH, v; VASYL, N.; YAGODYNETS, P. A descrição matemática do comportamento eletroquímico durante o processo da sobreoxidação anódica dos polímeros condutores no meio muito ácido. **Orbital**. v 4, p. 1984-1955, 2012.

TOPPARE, L. AK, M.; TANYELI, C.; AKHMEDOV, I. M. Optoelectrochemical properties of the copolymer of 2,5-di(4-methylthiophen-2-yl)-1-(4-nitrophenyl)-1H-pyrrole monomer with 3,4-ethylenedioxythiophene. **Thin solid films**. v 516 p. 4334, 2008a.

TOPPARE, L. ELIF, S.; ERTUGRUL, S. Synthesis and characterization of a new soluble conducting polymer and its electrochromic devices. **Organic electronics**. v 7, p. 351-362, 2006.

TOPPARE, L.; AK, M.; GACAL, B.; KISKAN, B. Enhancing electrochromic properties of polypyrrole by silsesquioxane nanocages, **Polymer**, v 49, p. 2202, 2008b.

TOPPARE, L.; AK, M.; Synthesis of star-shaped pyrrole and thiophene functionalized monomers and optoelectrochemical properties of corresponding copolymers. **Materials chemistry and physics**, v 114, p. 789, 2009.

TOPPARE, L.; ARSLAN A.; TURKARSLAN, O. Electrochromic properties of a soluble conducting polymer: Poly(1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole). **Materials chemistry and physics**, v. 104, P. 410, 2007.

TOPPARE, L.; GUNBAS G. E.; CAMURLU, P.; AKHMEDOV, I. M. A fast switching, low band gap, p- and n-dopable, donor–acceptor type polymer. **Journal of electroanalytical chemistry**. v 615, p. 75, 2008c.

TOPPARE, L.; TUNCAGIL, S.; ODACI, D. Design of a microbial sensor using conducting polymer of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole-1-yl) benzenamine. **Sensors and actuators b**. v 137, p. 42-47, 2009.

TOPPARE, L.; UCAN, D.; KARATAS, Y. Synthesis and characterization of a novel polyphosphazene and its application to biosensor in combination with a conducting polymer. **Sensors and actuators b: chemical**. v 201, p. 545–554, 2014.

VARIS, S.; AK, M.; TOPPARE, L. **Journal electroanalytical chemistry**. v 603, 2007.

VARIS, S.; AK, M.; CIHANGIR, T.; TOPPARE, L. A soluble and multichromic conducting polythiophene derivative. **European polymer journal**. v 42, p. 2352–2360, 2010.

VENKATACHALAM, P.; MANOHARAN, K. Photoelectrochemical performance of dye sensitized solar cells based on aluminum-doped titanium dioxide structures. **Materials science in semiconductor processing**. Volume 30, p. 208–217, 2015.

WALATKA, v v; LABES, M. M.; PERLSTEIN, J. H. Electrochemical studies some conducting polythiophene films. **Physical review letters**. v 31, p. 1139, 1973.

WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; KANE-MAGUIRE, L. A. P. Conductive electroactive polymers. **Intelligent materials Systems**. 2^a ed. CRC Press, Nova Yorque, Cap. 2, 2003.

WALTMAN, R. J.; BARGON, J.; DIAZ, A. F. Electrochemical studies some conducting polythiophene films. **Journal of physical Chemistry**. v 87, p. 1459, 1983.

WONG, K. I.; WANG, X. J. Effects of a base coating used for electropolymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on indium tin oxide electrode. **Thin solid films**, v 515, p. 1573, 2006.

XU, Y.; WANG, J.; SUN, W. Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polypyrrole composites. **Journal of power sources**. v 159, p. 370-373, 2011.

YANG, S. E RUCKENSTEIN, E. Preparation and mechanical properties of electrically conductive polypyrrole-poly(ethylene-co-vinyl acetate) composites. **Synthetic metals**. v 60, p. 249-254, 1993.

YIGITSOY, B.; VARIS, S.; TOPPARE, L. Electrochromic properties of a novel low band gap conductive copolymer. **Electrochimica acta**. v 52, p. 6561–6568, 2007.

YOON, J. H.; KIM, D. M. YOON, S. S. Comparison of solar cell performance of conducting polymer dyes with different functional groups. **Journal of power sources**. , v 196, p. 8874-8880, 2011.

ZARBIN A.; NOSSOL, E. Eletrochromic properties of carbo nanotubesqprussian blue. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v 109, p. 40-46, 2013.

ZARBIN, A. J. G.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L. Nanocomposites glass conductive polymers. **Synthetic metals**, v 99, p. 227, 1999.

ZHANG, S.; NIE, G.; ZHOU, L.; GUO, Q. A new electrochromic material from an indole derivative and its application in high-quality electrochromic devices. **Electrochemistry communications**, v 12, p. 160, 2010.

ZHAO, Z. S.; PICKUP, P. G. Electrocatalytic Deposition of Poly(3-Bromothiophene). **Journal electroanalytical chemistry**. v 55, p. 404, 1996.

ZHU, Y.; ZHITOMIRSKY, I. Influence of dopant structure and charge on supercapacitive behavior of polypyrrole electrodes with high mass loading, **Synthetic metals**. v 185–186, p. 126–132, 2013.

ZMIJA, J.; MALACHOWSKI, J. New organic electrochromic materials and their applications. **Journal of achievements in materials and manufactured engineering**, 2011.