

TRANSPORTE DE MASSA EM POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES: IMPORTÂNCIA, TÉCNICAS E MODELOS TEÓRICOS

Emerson M. Girotto e Marco-A. De Paoli

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 4/12/97; aceito em 20/8/98

MASS TRANSPORT IN INTRINSICALLY CONDUCTING POLYMERS: IMPORTANCE, TECHNIQUES AND THEORETICAL MODELS. In this work we discuss the aspects related to the phenomenon of mass transport in thin electroactive polymer films. Such phenomenon must be considered because the properties and consequent applications of these materials largely depend on the movement of charge carriers, i.e. ions, electrons or holes. The most recent majority of the techniques, methods and theoretical models used in this type of study are gathered and discussed, providing an easy and critical way for choosing the methodology for an investigation.

Keywords: mass transport; conducting polymers; electrochemistry.

INTRODUÇÃO

Os fenômenos que envolvem o transporte iônico em polímeros condutores diferem daqueles envolvidos no transporte iônico em eletrólitos sólidos poliméricos. Os processos redox em polímeros condutores são, de certa forma, resultantes de processos de entrada e saída de íons na interface entre a matriz polimérica e a solução e movimentos de íons no polímero em si. Os eletrólitos sólidos poliméricos¹⁻⁵ são, basicamente formados por um polímero não-condutor que contém um sal iônico dissolvido em sua matriz e o transporte iônico ocorre através do movimento segmental da cadeia polimérica⁶. Trata-se portanto, de um polímero condutor extrínseco. Muitas das aplicações dos polímeros intrinsecamente condutores estão relacionadas às suas propriedades de transporte. Desse modo, torna-se indispensável o conhecimento dos mecanismos de transporte de massa nestes materiais.

Como veremos, existem técnicas que possuem mais de um modelo teórico para interpretação de seus dados experimentais. Procuramos descrever as técnicas mais utilizadas e os modelos mais recentes propostos pelos autores de maior importância em suas determinadas áreas. As equações matemáticas complexas do tipo Nernst-Planck-Einstein estarão, na maioria dos casos, sendo usadas como princípios na elaboração dos modelos. Por isso, torna-se inevitável uma apresentação matemática mínima na descrição dos modelos teóricos para algumas técnicas. É importante salientar que, em absolutamente todas as técnicas discutidas o desenvolvimento do modelo considera um fundamento químico ou eletroquímico.

O MOVIMENTO DE ÍONS: DIFUSÃO OU MIGRAÇÃO?

É comum encontrarmos em periódicos ou livros não-específicos da área de eletroquímica os termos "difusão" e "migração" indiscriminadamente. Embora pareçam terminologias semelhantes, devem ser tomados alguns cuidados. Tendo em mente uma cela eletroquímica convencional, i.e. um eletrodo servindo como ânodo e outro como cátodo, durante um processo redox na solução deve-se considerar o movimento de cátions, ânions e qualquer outra espécie capaz de mover-se. A **difusão** é devida a um gradiente de concentração e a **migração** a efeitos de campo elétrico. Assim, enquanto a difusão ocorre para todas as espécies, a migração afeta somente espécies carregadas, devido à existência de dipolos permanentes ou dipolos induzidos⁷. Nas vizinhanças do eletrodo, a espécie eletroativa

é, em geral, transportada por ambos processos. O fluxo destas espécies em direção ao eletrodo controla a velocidade da reação e portanto, origina a corrente faradaica I_f através do circuito externo. Esta corrente pode então ser separada em corrente difusional I_d e corrente migracional I_m conforme a equação 1. É fácil imaginar que I_d e I_m podem estar ao mesmo tempo em direções opostas ou na mesma direção. Isto dependerá da direção do campo elétrico e da carga da espécie eletroativa⁸.

$$I_f = I_d + I_m \quad (1)$$

Para um eletrodo imerso em uma solução eletrolítica, o fluxo de massa na solução, sob a influência de um campo elétrico E , pode ser derivado da primeira Lei de Fick⁷, equação 2.

Na equação 2, J_i é o fluxo de espécies de concentração c_i e carga z_i na direção x , e $\partial c_i / \partial x$ é o gradiente de concentração. D_i é um fator de proporcionalidade entre o fluxo e o gradiente de concentração, conhecido como coeficiente de difusão⁷⁻⁹. Na literatura podem ser encontrados estudos mais detalhados sobre o fenômeno de transporte de massa em soluções^{8,9} incluindo teorias mais recentes¹⁰ e para eletrólitos sólidos poliméricos^{9,11}. No entanto, a interpretação dos fenômenos de transporte de massa em eletrodos-modificados com a deposição de filmes finos de polímeros eletroativos requer algumas considerações específicas, pois envolve os fenômenos que ocorrem tanto no polímero e na solução eletrolítica quanto nas interfaces. Tais estudos não possuem uma modelagem ou um tratamento genérico, por isso são encontrados apenas estudos feitos por diferentes grupos de pesquisa, os quais serão oportunamente citados adiante.

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - z_i c_i \frac{F}{RT} E \quad (2)$$

O termo "coeficiente de difusão" pode ser compreendido como um processo que envolve a migração e a difusão ao mesmo tempo, por se tratarem de fenômenos interfaciais no caso de um sistema polímero condutor/solução. Os efeitos de migração podem ser ainda desconsiderados quando há excesso do eletrólito na solução^{8,9,12} ou quando se utiliza sistemas de diferentes "condições de fronteira" ou interfaces¹³.

Randles mostrou, em 1947 que, qualquer cela eletroquímica pode ser representada por um circuito elétrico equivalente¹⁴. Esse circuito deveria incluir a combinação de resistências e capacitores representando:

- a dupla camada, que é uma região de acúmulo de carga, geralmente associada à uma interface. Elemento: capacitor (C_d)
- a impedância do processo faradaico. Elemento: Z_f
- a resistência não compensada, que é a resistência existente entre os eletrodos de trabalho e referência. Elemento: resistor (R_Ω).

Os elementos em paralelo, mostrados na Figura 1, são assim introduzidos porque a corrente total que flui através do circuito é a soma de contribuições distintas dos processos faradaicos I_f e da dupla camada I_c . A capacitância de dupla camada se assemelha a um capacitor puro, sendo portanto representado no circuito como um elemento C_d . Os processos faradaicos devem ser considerados como uma impedância total, Z_f . Naturalmente, toda a corrente deve passar através de uma solução de resistência não-compensada. Portanto, R_Ω é inserido como um elemento em série para representar esse efeito⁸. A impedância Z_f pode ser subdividida em:

- uma resistência R_s em série com uma pseudo-capacitância C_s .
- uma resistência de transferência de carga, R_{tc} , e uma impedância que exprime a dificuldade de transferência de massa das espécies eletroativas nas vizinhanças do eletrodo, chamada de impedância de Warburg, Z_Ω .

Em contraste à R_Ω e C_d , que são elementos praticamente ideais para o circuito, os componentes da impedância faradaica não são ideais, pois variam com a frequência. Um dado circuito equivalente simula a resposta de uma cela eletroquímica a uma dada frequência. Deste modo, o objetivo de experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica é descobrir a dependência de R_s e C_s com a frequência. É por isso que existem várias teorias com o intuito de transformar estas funções em informações químicas, ou *vice-versa*⁸.

O circuito apresentado na Figura 1 é baseado em processos redox simples, para uma cela eletroquímica convencional. Quando estão envolvidas situações complexas, como por exemplo, processos que envolvem absorção de espécies pelo eletrodo ou múltiplas etapas de transferência de carga, outros elementos devem ser considerados na construção do circuito.

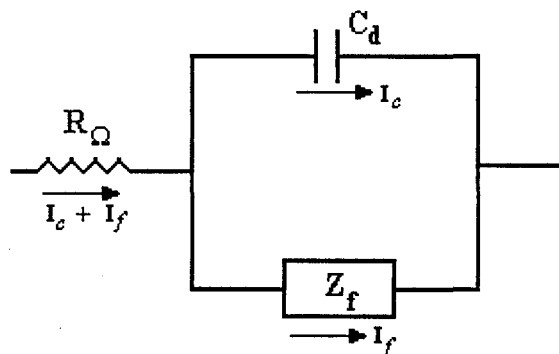


Figura 1. (a) Circuito elétrico equivalente para uma cela eletroquímica em um processo simples do tipo $Ox + e^- \leftrightarrow Red$. R_Ω é a resistência da solução, dos contatos e dos eletrodos, Z_f é a impedância dos processos faradaicos e C_d a capacitância de dupla camada.

POLÍMEROS CONDUTORES

Inicialmente os polímeros orgânicos foram utilizados como isolantes elétricos¹⁵, até que em 1977, Shirakawa e cols.¹⁶ verificaram que o tratamento do poli(acetileno) com ácido ou base de Lewis aumentava sua condutividade em até dez ordens de grandeza alcançando até mesmo valores de condutividade do cobre metálico (10^6 Scm^{-1}). Esse fato despertou grande interesse por parte de um número significativo de grupos de pesquisa, fazendo surgir a área de pesquisa dos “polímeros intrinsecamente condutores” (PIC). Esses polímeros possuem uma

seqüência de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica e passam de isolantes a condutores através de um processo de óxido-redução também chamado de “dopagem” ou “desdopagem”. Os processos de dopagem e desdopagem, os quais induzem a transição entre os estados isolante e condutor, são reações de oxidação-redução envolvendo o transporte de íons para dentro e para fora da matriz polimérica. Muitos artigos científicos foram publicados sobre polímeros condutores, dentre eles, handbooks¹⁷, revisões¹⁸⁻²⁰ e diversos livros-texto. O uso dos polímeros condutores requer algumas propriedades específicas que variam de acordo com a aplicação, como ilustra a tabela 1.

Tabela 1. Algumas relações entre propriedades e aplicações para polímeros condutores¹¹.

	Condutividade	Uniformidade do Filme	Morfologia (área superficial, porosidade)	Propriedades Elétricas	Propriedades Ópticas (absorção, bandgap)	Tensão Superficial	Reversibilidade	Permeabilidade	Seletividade a Íons	Densidade de Energia	Densidade de Potência	Potencial Ajustável (termoelétrico)	Tempo de Resposta (ciclística)	Propriedades Dielétricas	Capacidade de Auto-descarga	Degradabilidade	Uniformidade na Condutividade	Uniformidade na Dissipação	Processabilidade Mecânica
Dispositivos Eletrônicos	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Sensores	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Baterias	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Capacitores	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Condutores de Força Elétrica	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Revestimento de Fios Elétricos	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Prot. Interferência Eletromagnética	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Dispositivos Fotovoltáicos	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Fotocatalisadores	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Cobertura Antiestática	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Polímeros Piezoelétricos	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Como pode-se observar, o fenômeno de difusão (iônica e/ou eletrônica) em PIC está associado à várias aplicações, contudo, é importante salientar que tal fenômeno está ainda interligado a outros como: condutividade, morfologia, reversibilidade, permeabilidade, seletividade a íons e tempo de resposta. Deste modo, é evidente a importância dos estudos sobre os mecanismos de difusão e transporte de massa em PIC.

A principal propriedade dos PIC, a condutividade, pode ser resultado de uma mistura de processos de condução iônica e eletrônica e o valor apresentado geralmente é resultante destas condutividades. Recentemente^{12,21,22} foram propostos métodos para determinação de condutividade iônica e eletrônica separadamente. A condução iônica se dá através do transporte de massa (íons) na interface *polímero/eletrolito* e a condução eletrônica se dá pelo movimento dos transportadores de carga, elétrons ou buracos^{9,23} em ambas interfaces *substrato/polímero* e *polímero/eletrolito* ou ainda no filme polimérico, como ilustra a Figura 2.

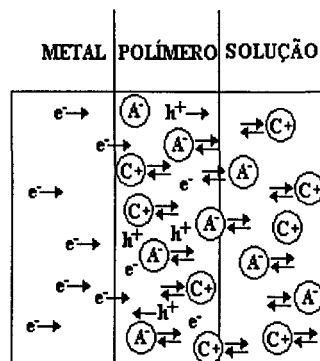


Figura 2. Representação esquemática para os mecanismos de transporte de carga em um sistema eletrodo/polímero condutor/solução.

O transporte de carga em polímeros condutores está diretamente relacionado à condutividade destes materiais, por isso a importância de se conhecer detalhadamente tais fenômenos que obviamente estarão ligados às suas aplicações. A condutividade depende portanto do tipo e do número desses transportadores de carga. Os trabalhos encontrados na literatura geralmente apresentam estudos do fenômeno de transporte de massa na interface polímero/eletrolito de um sistema eletrodo/polímero/solução.

O crescente interesse no estudo de transporte de massa em eletrodos-modificados bem como suas aplicações, deve-se também ao fato de que tais materiais possuem caráter "inteligente"²⁴ podendo ter suas aplicações analíticas controladas ou monitoradas, não só pela espécie polimérica mas também, por exemplo, pelo potencial aplicado ou o pH do meio sob investigação. Eletrodos-modificados com polímeros condutores são também explorados em função de suas propriedades electrocatalíticas^{25,26}.

A importância do estudo do fenômeno de transporte de massa em matrizes poliméricas pode ser também encontrada em outras áreas. Na medicina^{27,28} onde são apresentados modelos matemáticos que descrevem o transporte de massa (liberação gradual de drogas em medicamentos) através de redes poliméricas; nos estudos sobre o comportamento cinético de enzimas inseridas na matriz polimérica de um eletrodo-modificado com polímero condutor²⁹ ou identificação e quantificação de neurotransmissores *in situ*, feitas com eletrodos-modificados fon-seletivos³⁰.

Pode ser encontrado na literatura uma enorme quantidade de dados experimentais, cálculos e modelos para explicar os mecanismos e a cinética de reações de transferência de carga em eletrodos recobertos com polímeros condutores¹⁷, ou blendas com polímeros condutores³¹. Porém, a limitação de muitos desses trabalhos é que desconsideram aspectos importantes do fenômeno de inserção/expulsão de íons, que são de grande importância para a compreensão das propriedades físicas e químicas de certos materiais ou dispositivos.

Os mecanismos e a cinética de reações eletroquímicas para eletrodos-modificados com polímeros condutores são dependentes da interface envolvida na reação de troca iônica, do eletrólito, da espécie dopante e do polímero condutor. Dentre as técnicas utilizadas para o estudo do fenômeno de transporte de massa, as mais usadas são as técnicas eletroquímicas tradicionais como a voltametria cíclica³²⁻³⁴, cronoamperometria^{32,33}, cronopotenciometria⁶⁶ e cronocoulometria⁸ e também menos tradicionais como a microbalança de cristal de quartzo³⁵⁻⁴³ efeito miragem⁴³⁻⁴⁵ e espectroscopia de impedância eletroquímica^{12,21,46-53}.

Além das técnicas mencionadas acima, outras técnicas analíticas também podem ser empregadas para quantificar e qualificar informações sobre o movimento de íons no interior de filmes poliméricos, porém são menos utilizadas. Podemos citar, por exemplo, estudos *in situ* de traços radioativos consistindo na análise do movimento dos íons marcados radiativamente^{54,55}, espectroscopias vibracionais como Raman e Infra-Vermelho⁵⁶, as quais permitem o acompanhamento da inserção de um contra-íon na matriz polimérica pelo surgimento de banda característica durante a oxidação ou redução do filme, Elipsometria⁵⁸ *in situ* durante ciclos redox, Sonda Luminescente⁵⁸ que monitora a fluorescência *in situ* provocada pelo movimento de íons luminescentes do filme para a solução eletrolítica, e medidas mecânicas^{59,60}, que medem a variação na forma ou "stress" provocada por contração/expansão do filme polimérico devido a entrada/saída de íons. Este fato vem sendo explorado no sentido de aplicar-se polímeros condutores no desenvolvimento de músculos artificiais^{61,62}. Embora muitos trabalhos desconsideram o caráter poroso de filmes eletroativos em eletrodos-modificados, Bagotzky e cols.⁶³ propuseram recentemente um modelo matemático utilizando a técnica de Porosimetria, no qual relaciona-se a porosidade com parâmetros de transporte de massa nestes sistemas.

CRONOAMPEROMETRIA

A cronoamperometria é uma das técnicas eletroquímicas tradicionais e consiste no registro da corrente gerada (*i*), pela oxidação ou redução de espécies devido a um potencial externo aplicado (*E*₀, de oxidação ou *E*_R, de redução), em função do tempo *t*, onde a carga *Q*, envolvida no processo pode ser calculada através da área sob a curva obedecendo a equação 3.

$$Q = \int_0^t i dt \quad (3)$$

Pickup e cols.³³ desenvolveram uma simulação numérica baseada no modelo de difusão "single-pore"⁶⁴ o qual sugere que seja atribuído um circuito equivalente à interface polímero/solução, Figura 3. Os parâmetros usados nos cálculos do coeficiente de difusão iônica podem ser obtidos a partir de experimentos de cronoamperometria e voltametria cíclica. De acordo com este modelo, um eletrodo condutor poroso (neste caso eletrodo-modificado com polímero condutor) pode ser considerado como uma linha finita de transmissão (circuito elétrico) em série com a resistência da solução *R*_S. O eletrodo é caracterizado pela sua resistência eletrônica (ôhmica) *R*_E e a resistência iônica do filme *R*_F. A capacitância de dupla camada *C*_d, é considerada como a soma de várias capacitâncias que são atribuídas às finitas camadas do polímero formado na superfície do eletrodo (*C*_d=*C*_{d1}+*C*_{d2}+*C*_{dn}), como ilustra a Figura 3. Considerando que a resistência eletrônica do eletrodo *R*_E, é desprezível quando comparada com sua resistência iônica e com a resistência da solução (*R*_E<<*R*_F e *R*_S), o comportamento potencioestático pode ser descrito por uma função matemática que mostra a dependência de *R*_F com a corrente total que flui pelo sistema e a variação do potencial externo aplicado. Esta função simula uma curva cronoamperométrica (Figura 4) que, após ajustada e comparada à curva obtida experimentalmente, fornece alguns parâmetros, dentre eles o valor da resistência do filme polimérico *R*_F, com o qual podemos obter o valor do coeficiente de difusão das espécies através da equação 4.

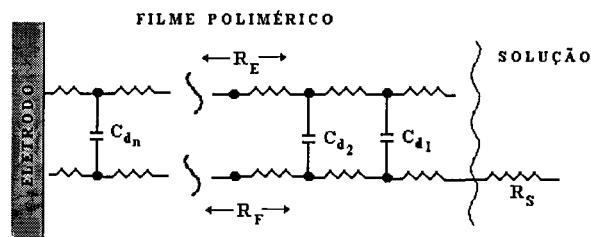


Figura 3. Circuito equivalente para o modelo "single-pore" aplicado a um eletrodo modificado com polímero condutor.

Na equação 4, *D* é o coeficiente de difusão do contra-íon no filme, *RT* parâmetros termodinâmicos, *F* a constante de Faraday, *d* é a espessura do filme, *A* é uma constante que relaciona a carga com a capacitância de dupla camada e *C*_{IE} pode ser diretamente relacionada a carga pela equação 5 onde a carga *Q* pode ser obtida através da curva cronoamperométrica.

$$R_F = \frac{RTd}{F^2 ADC_{IE}} \quad (4)$$

A Figura 4 apresenta as curvas simulada e experimental de acordo com o modelo proposto. Os autores determinaram o coeficiente de difusão iônica em filmes de polipirrol, poli[1-metil-3-(pirrol-1-metil) piridina] (poli[MPMP⁺]) e alguns derivados e verificaram que, para íons ClO₄⁻ em acetonitrila, *D* aumenta com a espessura dos filmes mostrando que há uma formação menos densa do material no progresso da polimerização. A validade do

modelo proposto foi ainda confirmada pelo fato de que o coeficiente de difusão para íons $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ calculado, foi de até três ordens de grandeza menor quando comparado ao valor do D para íons ClO_4^- , considerando sua alta carga e volume.

$$C_{IE} = \frac{Q}{FA_d} \quad (5)$$

O modelo "single-pore" também pode ser considerado em estudos de transporte de massa utilizando outras técnicas^{21,65}.

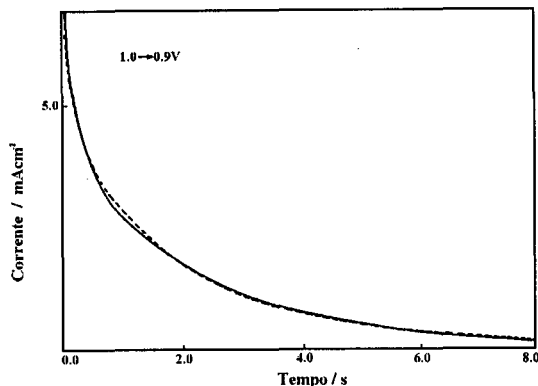


Figura 4. Curvas cronopotenciométricas experimental (—) e simulada (---) para um filme de poli[MPMP*] em acetonitrila³³.

CRONOPOTENCIOMETRIA

Recentemente, Matencio e Pernault⁶⁶ propuseram um modelo matemático derivado da Lei de Fick (eq. 2), aplicado a processos redox em camada fina, que possibilita a determinação do coeficiente de difusão em filmes eletroativos, comparando-se e ajustando-se curvas experimentais com curvas teóricas usando a cronopotenciometria. Esta técnica consiste na aplicação de uma corrente constante durante um determinado tempo, registrando-se a variação do potencial. A metodologia proposta pelos autores consiste inicialmente no condicionamento da amostra em um estado desejado (reduzido ou oxidado) aplicando-se um determinado potencial e em seguida aplicando-se pequenos saltos de corrente, I_p (entre 0,1 e 1,0 mAcm^{-2}) durante curtos intervalos de tempo (entre 10 e 100 ms). Em seguida observa-se o decaimento do potencial em circuito aberto até estabilização o qual descreve a variação da concentração de espécies próximas ao eletrodo. Esta variação de concentração, no caso, de uma camada fina e em função do tempo, é dada pelas equações 6 e 7, onde d é a espessura do filme, D_{ap} o coeficiente de difusão aparente, t o tempo de duração do pulso de corrente e no caso de uma difusão linear semi-infinita o perfil inicial $C(x,t)$ é a variação da concentração no filme durante o pulso.

$$C(0,t) = C_f + \frac{2}{d} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-D_{ap} n^2 \pi^2 t}{d^2}\right) \int_0^d C(x,t) \cos\left(\frac{n\pi x}{d}\right) dx \quad (6)$$

onde

$$C(x,t) = 2 \frac{I_p}{nF} \left(\frac{t}{pD_{ap}}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-x^2}{4D_{ap}t}\right) - \left(\frac{I_p x}{nFD_{ap}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2(D_{ap}t)^{1/2}}\right) \quad (7)$$

Os autores realizaram experimentos utilizando filmes de poli (3-metil-tiofeno) depositados galvanostaticamente sobre eletrodos de platina⁶⁷. A Figura 5 mostra a sobreposição das curvas experimental e simulada onde podemos observar o excelente ajuste proporcionado pelo modelo teórico.

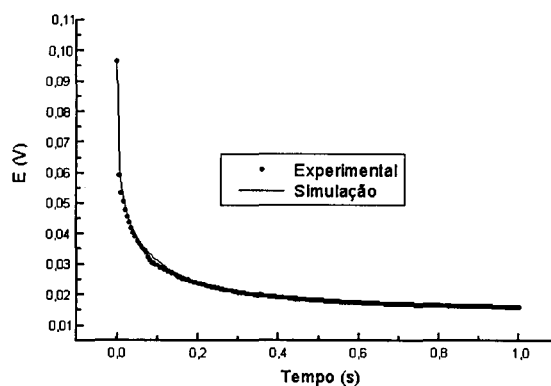


Figura 5. Curvas experimental e simulada utilizando o modelo matemático proposto por Matencio e Pernault^{66a}, aplicado a um sistema contendo filmes de poli-3-metil-tiofeno em PC/LiClO_4 0,1 M; $I_p=2,75 \text{ Acm}^{-2}$; $t=0,05\text{s}$; $D_{ap}=5,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $d=0,1 \mu\text{m}$.

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A EIE é uma das técnicas de análise eletroquímica mais poderosa e mais utilizada. Podem ser analisados vários sistemas, como por exemplo, eletrodos cobertos com filmes poliméricos eletroativos, soluções contendo líquidos imiscíveis, eletrodos ion-seletivos, eletrodos cobertos com filmes finos de óxidos inorgânicos, etc. A técnica proporciona informações sobre as diferentes constantes de tempo associadas aos processos eletroquímicos que ocorrem nas interfaces de um eletrodo. O princípio da técnica consiste em aplicar uma perturbação senoidal de tensão ao sistema, de pequena amplitude e de frequência ω , gerando assim uma corrente AC provocada por um potencial $E \sin(\omega t)$ que, de acordo com a Lei de Ohm, origina a impedância, $Z = [\Delta E \sin(\omega t)]/R$ ^{46,78}.

A técnica de EIE gera uma grande polêmica com relação a maneira de interpretação dos dados experimentais. Usada no início de seu surgimento (~1970) para estudar processos redox em filmes finos de óxidos metálicos ou em soluções, a adaptação do modelo tradicional aos sistemas de eletrodos-modificados com polímeros condutores tem passado por grandes discussões não só pelo fato de tratar-se de um sistema completamente diferente (estrutura, composição, distribuição eletrônica, etc.), mas também com respeito ao método usado na execução do experimento e aos parâmetros e considerações propostas por diferentes autores. Deste modo, podem ser encontrados vários modelos para análise de dados experimentais descrevendo os mecanismos de difusão iônica em eletrodos-modificados sob diferentes "condições de fronteira" ou interfaces: eletrodo-modificado em contato com solução eletrolítica contendo um par redox^{12,21,33,53,65,69}, sem um par redox na solução^{53,68}, usando eletrólito sólido polimérico⁴⁹ sem contato entre o eletrodo e o polímero condutor^{17,48}, ou sem solução eletrolítica (eletrodos bloqueantes)^{50,69}. Recentemente, foram realizados em nosso grupo, estudos sobre o uso da EIE na caracterização de dispositivos eletrocromáticos à base de polímeros condutores⁷⁰ e sobre a associação desta técnica à efeitos fotoeletroquímicos em polímeros condutores⁷¹.

Encontram-se na literatura dois métodos para o tratamento dos dados experimentais obtidos por EIE: uma delas é um tratamento matemático no qual são usadas expressões-padrão de Nernst-Planck-Einstein, Poisson, etc., (e.g., ref. 12) que possibilitam a obtenção de resoluções analíticas para as várias características do sistema como, por exemplo, a resistência de transferência de carga e o coeficiente de difusão.

A outra maneira é atribuir componentes de um circuito elétrico (capacitores, resistores e indutores) aos processos eletroquímicos, construindo assim, um circuito que simule uma resposta

de corrente semelhante àquela produzida pelo sistema eletroquímico sob investigação⁷².

A técnica de EIE foi utilizada para caracterização de eletrodos modificados com polímeros condutores pela primeira vez por Bull e cols.⁷³ em 1982.

Método I - O tratamento matemático

Vejamos inicialmente o modelo tradicional⁸ aplicado a um sistema do tipo eletrodo/polímero condutor/solução eletrolítica⁷⁴.

Um dos modos mais utilizados para apresentar as medidas de impedância é através do gráfico de Nyquist, no qual pode-se observar os valores da parte imaginária da impedância (Z'') que correspondem a valores de reatâncias indutiva e capacitiva) em função dos valores da parte real (Z' que correspondem a valores de resistência). Se os experimentos forem executados em uma ampla faixa de frequência, será possível a separação de diferentes eventos ocorridos no sistema^{8,69}, distinguindo-se os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências ($\geq 10^4$ Hz), dos processos controlados pelo transporte de massa, visualizados na região de baixas frequências ($< 10^{-1}$ Hz), como ilustra a Figura 6.

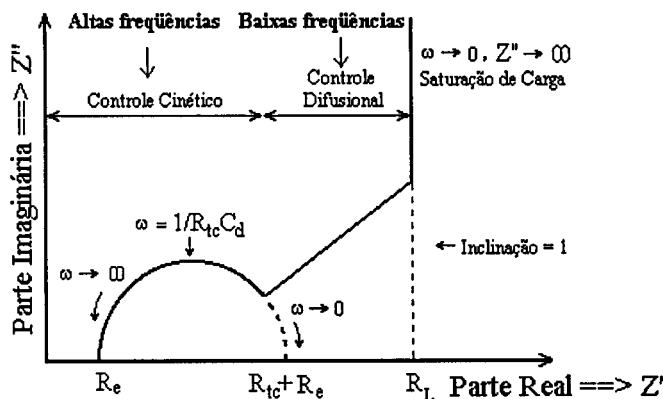


Figura 6. Diagrama de Nyquist ideal para um filme fino redox.

Um diagrama de Nyquist ideal apresenta um semicírculo na região de altas frequências e uma variação linear em médias e baixas frequências.

Na região de altas frequências, o efeito da relaxação de transferência de carga é mostrado através de um semicírculo, do qual pode-se obter os valores de R_e , R_{tc} e C_d ^{46,74}.

- R_e é a resistência do eletrólito + eletrodo (eletrodo + polímero para eletrodo-modificado) e pode ser obtida pela primeira interseção do semicírculo com o eixo real. Na segunda interseção do semicírculo com o eixo real, encontra-se o valor de $R_e + R_{tc}$.
- R_{tc} é a resistência de transferência de carga associada à interface polímero/eletrolito.
- C_d é a capacitância da dupla camada resultante do acúmulo de cargas na interface e pode ser obtida através da equação 8.

$$C_d = \frac{1}{2\pi f R_{tc}} \quad (8)$$

A frequência de relaxação (f) é a frequência onde ocorre o máximo do semicírculo.

Como pode-se observar no diagrama de Nyquist da Figura 6, a região de baixas frequências apresenta dois comportamentos distintos: uma região de difusão semi-infinita definida por uma reta cuja inclinação é geralmente igual a 1 (Warburg) e outra, onde o transporte de massa é limitado em favor de um acúmulo de cargas, adquirindo um comportamento puramente

capacitivo, que é representado no diagrama de impedância por uma reta vertical em relação ao eixo real. Pode-se, assim, calcular R_L e C_L , que são a resistência limite e a capacitância limite, respectivamente, associadas ao coeficiente de difusão (D) das espécies dentro do filme, através da equação 9, onde d é a espessura do filme:

$$R_L C_L = \frac{d^2}{3D} \quad (9)$$

A interseção dessa reta vertical com o eixo real fornece o valor correspondente a soma de $R_e + R_{tc} + R_L$ permitindo a determinação de R_L .

C_L pode ser calculado através de um gráfico da parte imaginária da impedância em função do inverso da frequência angular ($2\pi f$). Na região de saturação de carga, C_L é independente da frequência e é definido pela equação 10.

$$Z'' = \frac{1}{2\pi f C_L} \quad (10)$$

Dessa maneira, C_L é igual ao inverso do coeficiente angular da reta formada e voltando à equação 9 pode-se calcular o coeficiente de difusão das espécies, D .

De Paoli e Gazotti⁷⁵ utilizaram o método matemático tradicional para estudar o comportamento eletroquímico da poli(α -metoxianilina) (PoAnis) dopada com ácidos funcionalizados como TSA (ácido tolueno sulfônico), DBSA (ácido dodecilbenzeno sulfônico) e DSA (ácido dodecil sulfúrico) comparando com o HCl. Os filmes poliméricos foram preparados de acordo com método desenvolvido em nosso laboratório⁷⁶. Valores de coeficiente de difusão (D) calculados em diferentes potenciais mostraram que a difusão de íons ClO_4^- para filmes de PoAnis dopada com ácidos sulfônicos são menores, evidenciando um efeito de plastificação provocado por estes dopantes, proposto por outros autores⁷⁷. Foram ainda preparadas blends da PoAnis-TSA com o elastômero Hydrin-C[®]. Cálculos de D e medidas de condutividade mostraram que embora a condutividade da blenda seja menor, a adição do elastômero não interfere no transporte de íons através do material.

O modelo acima, como dissemos, corresponde ao modelo tradicional que pode também ser aplicado para eletrodos-modificados com polímeros condutores porém, outros autores propõem modelos específicos.

Johnson e cols.⁶⁹ propuseram um tratamento matemático para os dados experimentais obtidos por EIE para sistemas com eletrodos-modificados com PIC. Assumindo-se que a camada polimérica é homogênea, que a eletroneutralidade no interior do filme se mantém exceto nas interfaces, que somente elétrons podem atravessar a interface eletrodo/polímero e que somente ânions podem atravessar a interface polímero/solução, as seguintes regiões deveriam ser observadas na representação de Nyquist para eletrodo-modificado em contato com uma solução eletrolítica, Fig. 7.

A resposta em altas frequências (região I) consiste na adição à solução eletrolítica (onde pode-se atribuir uma resistência R_e em paralelo a um capacitor C_e) de um semicírculo devido a resistência do polímero R_p em paralelo com sua capacitância geométrica, C_g . Conhecendo-se a espessura d do filme, a condutividade σ pode ser calculada através da equação 11, onde A é a área (geométrica) do eletrodo.

$$R_p = \frac{d}{A\sigma} \quad (11)$$

Como podemos observar na Figura 7, para frequências um pouco mais baixas dentro da região I, aparecem dois semicírculos de transferência de carga, i.e. R_{tc1} para a transferência de carga na

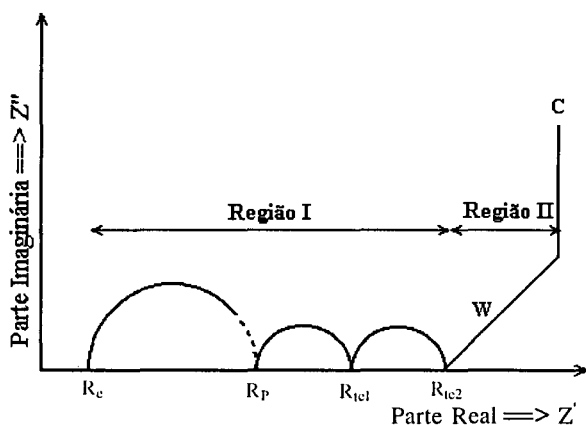


Figura 7. Diagrama de Nyquist teórico para um sistema eletrodo/polímero condutor/solução proposto por Jhonson⁶⁹. W=região de Warburg, R_e =resistência do eletrólito, R_p =resistência do polímero, R_{ic1} =resistência de transferência de carga na interface eletrodo/polímero, R_{ic2} =resistência de transferência de carga na interface polímero/solução.

interface eletrodo/polímero e R_{ic2} para transferência aniônica na interface polímero/solução. Se a transferência de carga em uma ou ambas destas interfaces for muito rápida, o semicírculo não será visualizado. Também, se as constantes de tempo das reações de troca forem iguais, estes semicírculos poderão se sobrepor e formar um único semicírculo. Após as regiões de transferência de carga, existirá geralmente a região de Warburg (W) devida a difusão de íons no polímero. Desta região pode-se calcular o coeficiente de Warburg, δ . Para interpretar este fato em termos moleculares o modelo leva em conta que as cargas eletrônicas movem-se mais rapidamente do que os ânions e que somente um tipo de ânion está presente. Neste caso o coeficiente de Warburg é calculado pela equação 12, onde c é a concentração do ânion e D seu coeficiente de difusão. A concentração c pode ser derivada da carga Q e da espessura do filme d , portanto o coeficiente de difusão pode ser determinado. É importante salientar que se existirem canais no polímero por onde possam penetrar o eletrólito, o valor de D será um resultado aparente.

$$Z'' \omega^{1/2} = \delta = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2c} \cdot D} \quad (12)$$

Este modelo foi utilizado para estudar o comportamento de filmes de politiofeno depositados eletroquimicamente sobre eletrodos de platina em soluções de hexafluorofosfato de tetrabutílamônio/acetonitrila⁶⁹. Os filmes foram sintetizados em diferentes espessuras (entre 100nm e 2µm) e submetidos a medidas de EIE em diferentes potenciais (0,0 a 1,3V vs ECS). Através de um gráfico da percentagem de oxidação (de acordo com o potencial aplicado) em função dos valores de D calculados, os autores mostraram que a estrutura do polímero varia com o grau de oxidação e que os filmes formados possuem homogeneidade dependente da espessura.

Vorotyntsev e cols.¹² também propuseram um modelo matemático para tratar dos fenômenos de transporte em polímeros condutores depositados sobre eletrodos. Basearam-se em modelos tradicionais propostos anteriormente^{8,73,78} e utilizaram também um sistema de interfaces eletrodo/polímero condutor/solução eletrolítica. As características de resistividade são analisadas para um filme segundo um modelo unidimensional, i.e., assumindo que todas as quantidades analisadas dependem de uma coordenada espacial x (bem como o tempo t) e que as fronteiras interfaciais do metal (eletrodo) com o polímero e do polímero com a solução (eletrólito) correspondem aos planos $x=0$ e $x=d$, respectivamente. Embora outros autores considerem que as reações que ocorrem na interface polímero/solução são fortemente dependentes dos valores do potencial padrão da espécie presente

na solução e do filme polimérico^{34,79}, neste caso, as variações de potencial e concentração iônica na solução em função dos processos de transporte são desconsideradas. A corrente elétrica no interior do filme é transferida por transportadores de carga eletrônicos e iônicos. Neste modelo são também atribuídas cargas fixas para a matriz polimérica, ou seja, íons sem mobilidade. São considerados valores absolutos de carga iônica e eletrônica, i.e., $+e$ para polarons e $-e$ para ânions. São usadas expressões-padrão de Nernst-Planck-Einstein no desenvolvimento das expressões matemáticas que simulam a impedância total do sistema, equação 16 e suas contribuições individuais, equações 13, 14 e 15:

$$Z_e = R_e + R_p(D_e + D_i)(8\nu D_e D_i)^{-1}[(D_e + D_i)\coth \nu - (D_e - D_i)\tanh \nu] \quad (13)$$

$$Z_i = R_i + R_p(D_e + D_i)(8\nu D_e D_i)^{-1}[(D_e + D_i)\coth \nu + (D_e - D_i)\tanh \nu] \quad (14)$$

$$Z_p = R_p + R_p(D_e + D_i)^2(4\nu D_e D_i)^{-1}\tanh \nu \quad (15)$$

$$Z = R_e + R_i + R_p + R_p(4D_e D_i \nu)^{-1}[(D_e + D_i)^2 \coth \nu + (D_e - D_i)^2 \tanh \nu] \quad (16)$$

Nestas equações, ν é a razão entre a frequência da oscilação imposta e uma combinação dos parâmetros relacionados a difusão total D e à espessura do filme d , equação 17, onde D_e =coeficiente de difusão eletrônica, e D_i =coeficiente de difusão iônica, $\coth$ =cotangente hiperbólica, $\tanh$ =tangente hiperbólica.

$$\nu = \frac{\omega}{\omega_*} \quad e \quad \omega_* = \frac{4D}{d^2} \quad (17)$$

Para interpretar resultados experimentais segundo as equações propostas, os autores consideram duas possibilidades: $D_e = D_i = D$ e $D_e \neq D_i$. As equações 13-16 resultam em curvas teóricas (simulação) que, quando comparadas às curvas experimentais, podem ser ajustadas, proporcionando alguns parâmetros eletroquímicos, dentre os quais, o coeficiente de difusão eletrônico e iônico. Musiani e cols.⁸⁰ utilizaram este modelo na interpretação dos dados experimentais de EIE para eletrodos de platina modificados com filmes de polipirrol imersos em solução 1M de cloreto de tetrabutílamônio. A curva experimental e a simulada estão apresentadas na Figura 8, curva b.

Embora o modelo proposto pelos autores considere que a concentração de ânions dopantes depende somente da carga do polímero e que não ocorre movimento de cátions, os dados experimentais apresentaram evidências contrárias, por isso os autores sugerem mudanças nas equações. Posteriormente, o modelo foi adaptado para um sistema constituído de uma membrana do filme polimérico mergulhada em uma solução eletrolítica sem contato entre eletrodo/polímero, ou seja, um sistema solução/polímero/solução^{48,80} e o resultado deste ajuste pode ser observado na Figura 8, curva a.

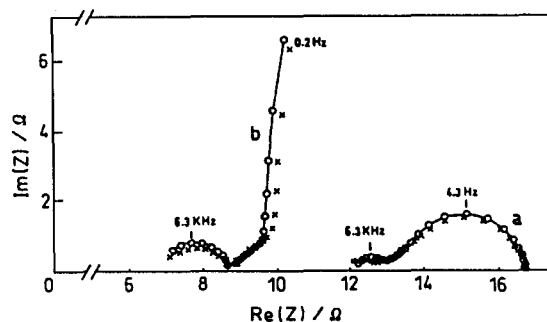


Figura 8. Comparação entre os dados experimentais (x) e calculados (o) obtidos para um filme de polipirrol (15µm de espessura) em 1M de TBAC⁸⁰. Valores de D_e e D_i usados na simulação: $10^3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $3,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. (a) membrana, (b) eletrodo-modificado.

Método II - A atribuição de um circuito RC (resistor-capacitor) ao sistema

Uma outra forma de tratar os dados experimentais de impedância é atribuir aos resultados um circuito equivalente^{8,69-74} que possa simular a resposta AC do sistema eletroquímico. Os componentes do circuito podem ser:

- 1) Resistores que simulam o comportamento resistivo do eletrodo, eletrólito e polímero;
- 2) Capacitores que simulam o comportamento capacitivo das interfaces eletrodo/polímero e polímero/eletrolito;
- 3) Linhas de transmissão que simulam a impedância de difusão iônica⁸¹, também conhecida como impedância de Warburg (W);
- 4) Elementos de fase constante (CPE) que estão associados, em parte, à rugosidade da superfície do eletrodo de trabalho, que neste caso corresponde ao filme polimérico⁸². No caso de um eletrodo idealmente liso, como uma gota de mercúrio, e na ausência de espécies eletroativas, a impedância obtida corresponde à resistência ôhmica em série com uma capacitância de dupla camada⁸. Quando a superfície do eletrodo é irregular, a impedância corresponde a uma resistência ôhmica em série com um CPE⁸²;
- 5) Elementos de difusão (T), que descrevem a difusão (representada por uma função tangente hiperbólica⁷²) através de um meio onde uma interface dificulta a passagem das espécies. Alguns autores sugerem a substituição do elemento T por linhas de transmissão compostas por resistores e capacitores para descrever a difusão através do polímero^{65,74,83}.

A possibilidade de aquisição informatizada dos dados e a disponibilidade de um programa de análise através de uma rotina complexa não-linear de aproximação de mínimos quadrados facilitam o uso deste método^{72,84}. A dificuldade consiste em ajustar com precisão os dados experimentais a um circuito elétrico apropriado. Além do desvio fornecido pelo programa de análise, a discrepância do circuito elétrico atribuído também pode ser verificada pela construção de gráficos de Bode (logaritmo da impedância *versus* logaritmo da frequência) nos quais inserem-se os dados experimentais e os valores obtidos na simulação do circuito. Após o circuito devidamente ajustado, pode-se estimar o coeficiente de difusão das espécies através da equação 18, onde d é a espessura do filme e B um parâmetro fornecido pelo programa.

$$D = \frac{d^2}{B^2} \quad (18)$$

Utilizamos este método em nosso laboratório para estudar o comportamento eletroquímico de filmes de PoAnis dopada com ácidos funcionalizados⁸⁵. Verificamos que o efeito de plastificação provocado por grupos sulfônicos é reproduzível, através dos valores do coeficiente de difusão calculados como descrito acima. Estes possuem a mesma ordem de grandeza dos valores calculados pelo método matemático tradicional de EIE, descrito no início desta seção (ref. 75).

A atribuição de um circuito equivalente pelo método de Boukamp pode ser feita independentemente do sistema em questão^{72,84}. No entanto, deve haver coerência entre o circuito atribuído e o sistema investigado para relacionar os diversos elementos eletrônicos de um circuito RC às diferentes características físicas e químicas do sistema.

É interessante comentar ainda que, a interpretação dos dados experimentais de EIE dependem também do grupo de pesquisa envolvido. Assim, a capacitância de dupla camada tem sido atribuída à interface eletrodo/polímero por alguns autores^{86,87} e à interface polímero/solução por outros^{88,89}. A capacitância limite tem sido considerada como uma capacitância do filme em alguns trabalhos^{36,86,88} e como uma capacitância

interfacial em outros⁷³ e ainda, alguns autores⁶⁹ consideram duas resistências de transferência de carga (R_{ic1} e R_{ic2}), i.e., para as interfaces eletrodo/polímero e polímero/solução enquanto outros consideram apenas uma, a R_{ic} , na interface polímero/solução.

Toda essa diversidade ocorre provavelmente, porque ainda não há um modelo cinético propriamente destinado a simular o comportamento dos polímeros condutores. Esse modelo deveria considerar os transportes de carga intra e intermolecular, bem como, em alguns casos, os possíveis processos químicos associados à transferência de carga⁵³.

MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO

Outra técnica analítica muito poderosa para investigação dos processos redox que ocorrem em filmes poliméricos é a eletrogravimetria utilizando a Microbalança de Cristal de Quartzo (MCQ)^{36,3742}. A MCQ consiste basicamente de um disco de cristal de quartzo piezoelétrico parcialmente recoberto em ambas faces com um filme metálico fino. As faces deste cristal são conectadas a um circuito elétrico que aplica um sinal de corrente alternada, gerando assim um campo elétrico que causa a vibração do cristal em uma determinada frequência de ressonância, F . Inicialmente essa técnica foi utilizada para estudar a deposição de metais por evaporação ou "sputtering"⁹⁰ e logo após foi descoberto que, quando o cristal é imerso em um líquido, sua frequência de ressonância é modificada⁹¹. Recentemente podem ser encontradas na literatura aplicações da MCQ em outras áreas, como, agricultura⁹², biomedicina⁹³ e meio ambiente⁹⁴.

Quando uma das faces do cristal é colocada em contato com uma solução eletrolítica, esta face passa a ter a função de eletrodo de trabalho, como em uma cela eletroquímica convencional. Esta associação de MCQ com a eletroquímica é geralmente chamada de MCQE - Microbalança de Cristal de Quartzo Eletroquímica. A utilização da MCQE permite investigar *in situ* as sensíveis variações de massa que ocorrem no eletrodo de trabalho (modificado com a deposição de um filme polimérico) durante os processos eletroquímicos de redução e oxidação. Deste modo, podem ser estudados os fenômenos de transporte em polímeros condutores, tanto durante sua síntese eletroquímica como durante o processo de dopagem/desdopagem.

Como as medidas obtidas pela MCQE se referem a variações de frequência e não de massa, é utilizada a equação de Sauerbrey⁹⁵ para obter a relação massa/frequência, equação 19, onde ΔF é a variação da frequência de ressonância, F é a frequência de ressonância fundamental do cristal, Δm é a variação de massa na superfície do eletrodo, μ é o módulo de cisalhamento do cristal, ρ_0 é a densidade do cristal e A é sua área geométrica (área do eletrodo).

$$\Delta F = - \frac{2\Delta m F^2}{A\sqrt{(\mu\rho_0)}} \quad (19)$$

Pode haver também variações nas propriedades viscoelásticas do filme polimérico devido às variações na morfologia. Estas provocam expansão ou contração de volume com a entrada e saída de íons ou de solvente. Kanazawa e cols.⁹⁶ fizeram, em 1985, a primeira interpretação da dependência da frequência de ressonância com a densidade e a viscosidade dos líquidos em contato com um dos lados do cristal, conforme mostra a equação 20, onde η_L é a viscosidade e ρ_L é a densidade do líquido. Deste modo, os autores mostraram que a variação da frequência, ΔF , é proporcional a $(\rho_L\eta_L)^{1/2}$ no contato do cristal com líquidos newtonianos.

$$\Delta F = -\sqrt[3]{F} \sqrt{\frac{\rho_L\eta_L}{\pi\mu\rho_0}} \quad (20)$$

Um circuito RLC pode ser associado ao sistema mecânico cristal/vizinhança⁹⁰, como ilustra a Figura 9. Nesta Figura, R' é a resistência de ressonância do cristal de quartzo e está relacionada com a força de atrito imposta pela vizinhança do cristal, portanto com a densidade e viscosidade do líquido. L é um indutor que está relacionado à massa do cristal e C é um capacitor e está relacionado ao módulo de cisalhamento ou elasticidade mecânica do cristal de quartzo⁴². Através de valores de R' (equação 21) pode-se, estimar as propriedades reológicas de um filme depositado sobre um eletrodo de cristal de quartzo construindo-se gráficos de R' em função de ΔF ⁹⁷. Embora o filme polimérico certamente não possa ser tratado como um líquido newtoniano, as variações de R' refletem mais provavelmente, as variações viscoelásticas do filme⁴².

$$R' = \frac{\sqrt{2\pi F \rho_L \eta_L A}}{k^2} \quad (21)$$

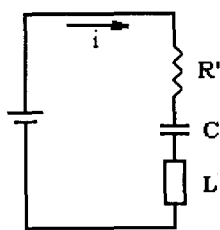


Figura 9. Circuito elétrico equivalente para o sistema eletrodo de cristal de quartzo/vizinhança⁴².

Buttry e Ward⁹⁸ mostraram, em 1992, que as contribuições viscoelásticas de um filme depositado sobre o cristal deveriam ser consideradas separadamente e poderiam ser incorporadas na equação de Sauerbrey. Este tratamento é modelizado pela equação 22, onde F_S é a frequência de ressonância máxima, ρ_q e ρ_F as densidades do cristal e do filme, η_F a viscosidade do filme, μ_q o módulo de cisalhamento do cristal, A é a área do eletrodo e Δm a variação de massa do cristal. Portanto, sendo o filme viscoelástico, a contribuição da viscosidade e elasticidade para a frequência de ressonância deveriam ser consideradas e haveriam mudanças no circuito equivalente (Fig. 9) com a adição de componentes relacionados às contribuições viscoelásticas do filme polimérico, como ilustra a Figura 10.

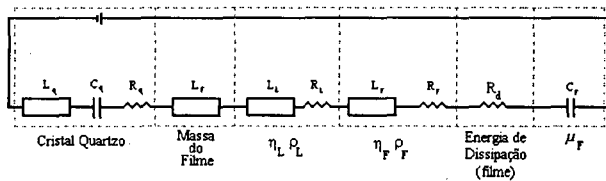


Figura 10. Representação do circuito equivalente geral para um sistema cristal/filme viscoelástico/líquido⁹⁸.

$$\Delta F_S = - \left[\frac{2F_S^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \right] \left[\left(\frac{\Delta m}{A} \right) + \sqrt{\frac{\rho_F \eta_F}{4\pi F_S}} \right] \quad (22)$$

Recentemente, Hillman⁹⁹ e Martin¹⁰⁰ mostraram que a MCQE pode proporcionar medidas qualitativas tanto das espécies em movimento quanto das propriedades viscoelásticas de um filme polimérico eletroativo, utilizando o método de "impedância do cristal", i.e., observando-se a impedância como resposta a uma perturbação senoidal de tensão. Hillman desenvolveu um

interessante modelo qualitativo geral para filmes eletroativos que proporciona a relação entre as escalas de tempo e os fenômenos que ocorrem durante os processos redox, como solvatação ou variação conformacional do polímero.

Em nosso grupo, foram realizados com o auxílio da MCQE, estudos sistemáticos para elucidar os mecanismos redox em eletrodos-modificados com filmes poliméricos eletroativos. Por exemplo, o estudo detalhado utilizando o polipirrol/dodecilsulfato (PPI/DS) depositado eletroquimicamente sobre eletrodos de ouro, possibilitou a determinação do mecanismo geral de dopagem/desdopagem que ocorre durante os processos de oxidação e redução, conforme ilustra a Figura 11³⁹.

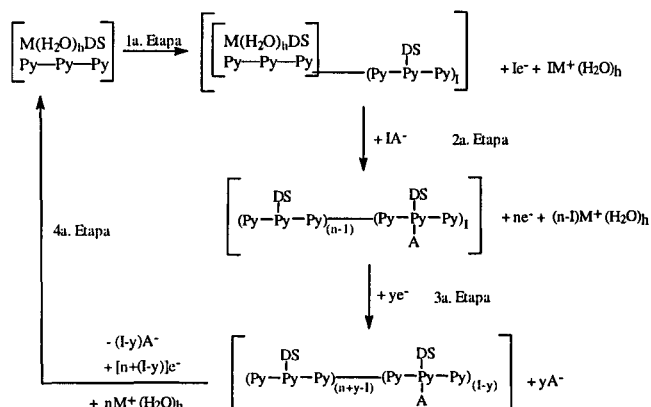


Figura 11. Esquema do mecanismo redox global para PPI/DS proposto por De Paoli e Peres em 1992³⁹.

Considerando as variações nas propriedades viscoelásticas de filmes poliméricos durante os processos redox, foram realizados em nosso grupo estudos sobre o comportamento viscoelástico de filmes de polianilina depositados potenciodinamicamente e potenciostaticamente em diferentes temperaturas sobre eletrodos de ouro da MCQE^{101,102}. Obteve-se informações sobre as propriedades reológicas destes materiais, mostrando que os filmes crescidos potenciodinamicamente oferecem menor resistência à entrada e saída das espécies dopantes devido a sua morfologia porosa.

EFEITO MIRAGEM

Conhecida também como "probe beam deflection", "optical beam deflection" ou "deflexão do feixe óptico" essa técnica foi desenvolvida no início dos anos 80 e tem sido aplicada para estudar a difusividade térmica em vidros¹⁰³, difusão de gases em líquidos¹⁰⁴ ou processos de difusão iônica em sistemas eletroquímicos contendo eletrodos metálicos ou eletrodos cobertos com polímeros condutores imersos em solução eletrolítica^{44,105}. Neste método, um feixe de laser passa através da interface de transferência de massa do sistema, onde gradientes de índice de refração do líquido associados a gradientes de concentração causam desvio no feixe que é registrado pelo detector. A Figura 12 apresenta um esquema do aparato experimental para as medidas, onde o feixe do laser (geralmente do tipo He-Ne) é alinhado cuidadosamente de modo que o centro do feixe (de raio r) entre 20-100 μm) permaneça a uma distância de ca. 30-100 μm da superfície do eletrodo¹⁰⁵. O centro do feixe é posicionado nas coordenadas x_0, y_0 e pode ser deslocado em intervalos Δx .

Durante os processos eletroquímicos redox em polímeros condutores, a eletroneutralidade é conservada pelo movimento de transportadores de carga, i.e., difusão de íons entre a solução e o filme polimérico. Esta compensação iônica pode ocorrer de três maneiras: 1)-inserção/expulsão de ânions; 2)-inserção/expulsão de cátions; 3)-combinação de inserção/expulsão

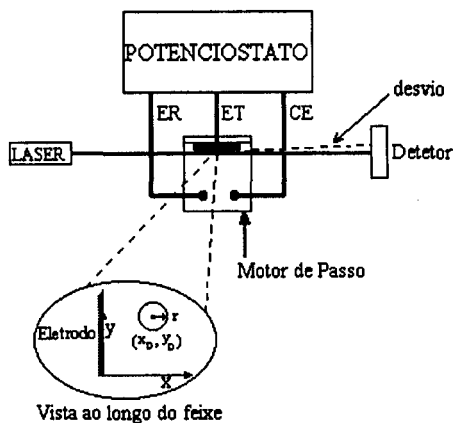


Figura 12. Esquema do aparato experimental para medidas de Efeito Miragem.

de cátions e ânions (ver Fig. 2). Para entender o mecanismo redox em filmes de polímeros condutores, é importante determinar qual destas três situações prevalece e estabelecer como a compensação iônica dependerá da natureza do eletrólito. O movimento de espécies na solução próxima ao eletrodo de trabalho provoca uma variação no índice de refração do líquido, ocasionando um desvio no feixe do laser o qual é registrado por um detector de posição.

Vieil e cols.⁴⁵ propuseram um modelo matemático que relaciona a corrente elétrica resultante da oxidação e/ou redução com o desvio angular do feixe do laser para eletrodos-modificados com a deposição de filmes poliméricos eletroativos. Os autores mostraram que, para sistemas contendo eletrólitos binários, ou seja, eletrólitos 1:1 (ânion:cátion), completamente dissociados em mono-íons carregados, seria possível considerar a transferência de massa como a difusão de espécies envolvendo cátions e ânions e se basearam neste fato para desenvolver a relação de proporcionalidade entre a medida do desvio angular do feixe $\theta(x,t)$ e a corrente gerada pela reação redox, expressa pela equação 23. Desta maneira, a técnica de EM fica limitada ao uso de soluções eletrolíticas homogêneas contendo sais do tipo 1:1.

$$\theta(x,t) = -\frac{h_i}{Z_i F A} F(x,t) i(t) \quad (23)$$

Esta técnica pode ser complementar a MCQE ou vice-versa. Por exemplo, Vieil e cols.¹⁰⁶ usaram recentemente, as técnicas EM e MCQE para estudar o comportamento de troca iônica na redução e oxidação eletroquímica de filmes de polianilina dopada com diferentes espécies aniônicas. A MCQE geralmente não permite o monitoramento do transporte de prótons e por isso a técnica de EM foi utilizada.

Utilizamos a técnica de EM para investigar os processos de transporte de massa em eletrodos modificados com polipirrol/dodecilbenzenosulfonato (PPI/DBS)⁴⁴. Os experimentos foram feitos usando-se soluções eletrolíticas de diferentes sais: CsCl, KCl, NaCl, LiCl. Segundo Vieil e cols.⁴⁵, $\theta(x,t) < 0$ é devido a um movimento de espécies no sentido polímero → solução, o que, está de acordo com os resultados obtidos, conforme mostra a Figura 13.

Através da voltametria cíclica associada ao EF, foi possível afirmar que a primeira transferência de carga para filmes de PPI/DBS é acompanhada por um movimento catiônico entre o polímero e a solução e que o dopante DBS⁺ permanece imobilizado na matriz polimérica durante os ciclos redox. Os valores calculados do coeficiente de difusão catiônico (D_C) mostraram que a esfera de solvatação exerce papel fundamental na difusão destas espécies através do polímero.

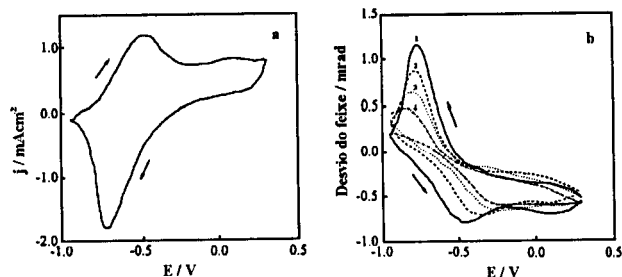


Figura 13. (a) Voltamograma cíclico para PPI/DBS em KCl 0,1 M a 20 mVs⁻¹. (b) Valores de $\theta(x,t)$ obtidos em função do potencial aplicado em (a), para diferentes distâncias do feixe do laser à superfície do eletrodo (Δx)⁴⁴. (1) 0; (2) 100 μm ; (3) 150 μm ; (4) 200 μm .

CONCLUSÃO

Podemos observar que existe um número significativo de técnicas e modelos utilizados para interpretar os fenômenos de transporte de massa em filmes poliméricos eletroativos. Mas em consequência disto, surge a questão: "qual dessas técnicas deveríamos usar para obter informações sobre o mecanismo de transporte iônico?". Se a técnica escolhida possuir mais de um modelo para interpretar os dados experimentais, teremos então uma outra dúvida: "qual dos modelos propostos deveríamos utilizar?". A resposta da primeira questão será certamente consequência de fatores relacionados a:

- I. acessibilidade aos equipamentos necessários e aos "softwares" de acordo com cada modelo
- II. tipo de sistema no que diz respeito às interfaces:
 - a) eletrodo/polímero/eletrodo
 - b) eletrodo/polímero/eletrólito
 - c) eletrólito/polímero/eletrólito
 - d) eletrodo/polímero/eletrólito/polímero/eletrodo.
- III. tipo de eletrólito:
 - a) sólido polimérico seco contendo um sal
 - b) polieletrólito - solução de um polímero iônico
 - c) solução contendo par redox
 - d) solução sem par redox
 - e) solução composta com mistura de sais eletrolíticos ou sais com diferentes proporções ânion:cátion.

A resposta para a segunda questão é ainda mais complicada. O pesquisador deverá julgar o modelo mais apropriado, o qual deverá deixar o menor número de indagações quanto à relação sistema/modelo. Uma alternativa é a possibilidade de utilizar mais de uma técnica para estudar o fenômeno ou mais de um modelo para interpretar os dados.

Como em qualquer área da ciência, para o desenvolvimento de expressões matemáticas ou modelos teóricos que buscam explicar o comportamento de um determinado sistema de maneira reproduzível, são sempre necessárias as chamadas "considerações", desde a base do modelo até seu acabamento final. Embora algumas considerações sejam estritamente relevantes, algumas vezes sua aceitação torna-se obrigatória, mas não satisfatória, causando assim o que é chamado de "limitação" da técnica. Citaremos a seguir as considerações feitas pelos autores no desenvolvimento do modelo teórico para algumas técnicas ou modelos descritos neste trabalho e a consequente "limitação", caso exista, será facilmente entendida.

- a) Cronopotenciometria e EIE (modelo matemático tradicional): consideram apenas uma interface, ou seja, somente a interface eletrodo/solução, mesmo para um sistema eletrodo/polímero/solução.
- b) EIE, modelo proposto por Boukamp: há dificuldade em associar os diferentes elementos de um circuito elétrico ao sistema químico investigado.

- c) EIE, modelo proposto por Jhonson: considera que somente ânions são responsáveis pela neutralização das cargas e que o polímero é homogêneo (não poroso).
- d) EIE, modelo proposto por Vorotyntsev: considera que não há variação da concentração iônica na solução durante os processos redox e que somente ânions podem entrar/sair da matriz polimérica.
- e) MCQE: considera as variações nas propriedades viscoelásticas do sistema cristal/polímero/solução como sendo um sistema cristal/polímero apenas. Por isso há dificuldade em quantificar as propriedades reológicas do filme.
- f) EM, modelo proposto por Vieil: é desenvolvido considerando que a solução eletrolítica seja 1:1. E também não considera a variação na espessura e densidade do filme durante os processos redox ocasionados por contração/expansão.

Existe ainda a questão relacionada à "área do eletrodo" que é um parâmetro frequentemente usado no desenvolvimento das equações. Para filmes poliméricos depositados na superfície de eletrodos, a área do eletrodo-modificado é sempre várias ordens de grandeza maior que a área geométrica. Isso ocorre devido a rugosidade e porosidade destes filmes e portanto a área a ser considerada deveria ser a área real do eletrodo-modificado.

Embora não exista um modelo genérico para o estudo de transporte de massa em polímeros condutores, é importante comentar que o levantamento bibliográfico feito neste trabalho mostra uma constante e progressiva preocupação por parte de diversos grupos de pesquisa, principalmente aqueles envolvidos com as técnicas de EIE e MCQE, que recentemente vêm utilizando a associação das técnicas como EM-MCQE ou EIE-MCQE que, sem dúvida, são as técnicas mais utilizadas nesse tipo de estudo.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro (proc. nº 96/9983-0) e bolsa de doutorado concedida à E. M. Giroto (proc. nº 97/02156-3), aos Profs. Drs. A. F. Rubira e J. Soares (UEM), às Drs.^{as} S. Neves, C. N. Polo da Fonseca, ao Dr. W. A. Gazotti Jr. (UNICAMP) e à Srta. E. C. Giroto, pelos comentários e sugestões na preparação do manuscrito.

REFERÊNCIAS

1. De Paoli, M.-A.; Silva, G. G.; Lemes, N. H. T.; Polo da Fonseca, C. M. N.; *Solid State Ionics*. **1997**, *93*, 105.
2. De Paoli, M.-A.; Wolfenson, A. E.; Torresi, R. M.; Bonagamba, T. J.; Panepucci, H.; *J. Phys. Chem. B*. **1997**, *101*, 3469.
3. Li-Ming, D.; Jing, S.; Yun-Qing, L.; Cheng-Zong, Y.; *Huaxue Xuebao*. **1997**, *55*, 254. (Chemical Abstracts nº 126:238940)
4. Masayoshi, W.; *Netsu Sokutei*. **1997**, *24*, 12. (Chemical Abstracts nº 126:245186)
5. Pendzig, P.; Dieterich, W.; Knoedler, D.; Ntzan, A.; Olender, R.; *Mater. Sci. Forum*. **1996**, *223*, 61.
6. Vincent, C. A.; *Process in Solid State Chemistry* **1987**, *17*, 145.
7. Brett, M. A.; Brett, A. M. O.; *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*; Oxford; New York 1996; p 91.
8. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods*; Wiley; New York 1980; 316, p 119.
9. Koryta, J.; Kavan, L.; *Principles of Electrochemistry*; Wiley; New York 1993; p 79.
10. Kharkats, Y. I.; Noskov, A. V.; *Electrochim. Acta*. **1997**, *42*, 813.
11. Scrosati, B.; *Applications of Electroactive Polymers*; Chapman & Hall; London, 1993, p 32.
12. Vorotyntsev, M. A.; Daikin, L. I.; Levi, M. D.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *364*, 37.
13. Vorotyntsev, M. A.; Badiali, J. P.; Vieil, E.; *Electrochim. Acta*. **1996**, *41*, 1375.
14. Randles, J. E. B.; *Disc. Faraday Soc.* **1947**, *1*, 11.
15. De Paoli, M.-A.; Menescal, R.K.; *Quím. Nova*. **1986**, *9*, 133.
16. Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Luis, E. J.; Gau, S. C.; McDiarmid, A. J.; *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *33*, 1098.
17. (a) Skotheim, T. A.(ed); *Handbook of Conducting Polymers*; Dekker; Vol 1 e 2, New York 1986. (b) Nalwa, H. S.(ed); *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; Wiley; Vol 4, England 1997.
18. Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C.; *Synth. Met.* **1990**, *36*, 139.
19. Mattoso, L. H. C.; *Quím. Nova*. **1996**, *19*, 388.
20. De Paoli, M.-A.; Zoppi, R. A.; *Quím. Nova*. **1993**, *16*, 560.
21. Pickup, G.; Ren, X.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 321.
22. Deslouis, C.; Musiani, M.M.; Tribollet, B.; *Synth. Met.* **1997**, *84*, 827.
23. Lipkowski, J.; Ross, P. N.; *Electrochemistry of Novel Materials*; VCH; New York 1994; cap.4, p 141.
24. Frant, M. S.; *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 159.
25. Gholomian, M.; Contractor, A. Q.; *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *289*, 69.
26. Olivi, P.; Nunes, V. P.; *Anais da 20ª Reunião Anual da SBQ*; Poços de Caldas **1997**, EQ85.
27. Dixon, D. G.; Varelak, C. G.; *Aiche Journal*. **1995**, *41*, 805.
28. Kalcic, I.; Zore, B.; *Kem. Ind.* **1997**, *46*, 171. (Chemical Abstracts nº 127:39565)
29. Kan, Z.; Hui-Huang, W.; *Chem. Res. Chin. Univ.* **1997**, *13*, 56.
30. Gao, Z.; Chen, B.; Zi, M.; *Analyst*. **1994**, *119*, 459.
31. Kaiser, A. B. et al; *Synth. Met.* **1995**, *69*, 197.
32. Nakao, H.; et al; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1030.
33. Pickup, P. G.; et al; *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1989**, *88*, 165.
34. Levi, M. D.; Pisarevskaya, E. Y.; *Synth. Met.* **1991**, *45*, 309.
35. Lien, M.; Katsuhiko, N.; Smyrl, W.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 440.
36. Vorotyntsev, M. A.; Vieil, E.; Heinze, J.; *Russian J. Electrochem.* **1995**, *31*, 1027.
37. Reynolds, J. R.; Pyo, M.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8249.
38. Buttry, D. A.; Deakin, M. R.; *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1147.
39. De Paoli, M.-A.; Peres, R. C. D.; *Synth. Met.* **1992**, *48*, 259.
40. Reynolds, J. R.; Baker, C. K.; Qiu, Y.-J.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4446.
41. Buttry, D. A.; Ostrom, G. S.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15236.
42. Ohsaka, T.; Oyama, N.; *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 761.
43. De Paoli, M.-A.; et al; *J. Braz. Chem. Soc.* **1994**, *5*, 191.
44. Matencio, T.; De Paoli, M.-A.; Peres, R. C. D.; Torresi, R. M.; Torresi, S. I. C.; *Synth. Met.* **1995**, *72*, 59.
45. Vieil, E.; Meerholz, K.; Matencio, T.; Heinze, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *368*, 183.
46. Bott, A. W.; *Curr. Separations*. **1992**, *314*, 61.
47. Kwak, J.; Yang, H.; *J. Phys. Chem. B*. **1997**, *101*, 774.
48. Deslouis, C.; Musiani, M. M.; Tribollet, B.; Vorotyntsev, M. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1902.
49. Mastragostino, M.; Ferloni, P.; Meneghello, L.; *Electrochim. Acta*. **1996**, *41*, 27.
50. Schindler, R. N.; Barsoukov, E.; Popkurov, G. S.; *Electrochim. Acta*. **1995**, *40*, 1857.
51. Grzeszczuk, M.; Zabinska-O. G.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *359*, 161.
52. Gabrielli, C.; Haas, O.; Takenouti, H.; *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 82.
53. Musiani, M. M.; *Electrochim. Acta*. **1990**, *35*, 1665.
54. Horanyi, G.; Inzelt, G.; *Electrochim. Acta*. **1988**, *33*, 947.

55. Kazarinov, V. E.; Andreev, V. N.; Spysin, M. A.; Shlepakov, V.; *Electrochim. Acta.* **1989**, *35*, 899.
56. Christensen, P. A.; Hamnett, A.; Hillman, A. R.; *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *242*, 47.
57. Higgins, S. J.; Hamnett, A.; *Electrochim. Acta.* **1991**, *36*, 2123.
58. Krishna, V.; Ho, Y.-H.; Basak, S.; Rajeshwar, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3325.
59. Inganäs, O.; Pei, Q.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6034.
60. Gandhi, M. R.; Murray, P.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G.; *Synth. Met.* **1995**, *73*, 247.
61. a) Smela, E.; Inganäs, O.; Lundström, Y.; *Science*. **1995**, *268*, 1731. b) Otero, T. F.; et al; *J. Phys. Org. Chem.* **1996**, *9*, 381.
62. De Paoli, M.-A.; Polo da Fonseca, C. M. N.; Sansiñena, J. M.; Olazábal, V.; Otero, T. F.; *Chem. Comm.* **1997**, 2217.
63. Volfkovich, Y. W.; Bagotzky, V. S.; Zolotova, T. K.; Pisarevskaya, E. Y.; *Electrochim. Acta.* **1996**, *41*, 1905.
64. De Levie, R.; *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*; Interscience; vol 6, New York 1967.
65. Mount, A. R.; Albery, W. J.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *305*, 3.
66. a) Matencio, T.; Pernault, J. M.; *Electrochim. Acta.* submetido. b) Pernault, J. M.; Soares, L. C.; Belchior, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 175. c) Matencio, T.; Pernault, J. M.; *Anais da 20^a Reunião Anual da SBQ*; Poços de Caldas 1997, EQ80.
67. Servagent, S.; Vieil, E.; *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *280*, 227.
68. Gabrielli, C.; Haas, O.; Takenouti, H.; Tsukada, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *302*, 59.
69. Armstrong, R. D.; Hamnett, A.; Christensen, P.; Read, D. C.; Johnson, B. W.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *364*, 103.
70. Gazotti, W. A.; Casalbore-Miceli, G.; Geri, A.; De Paoli, M.-A.; *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 60.
71. Neves, S.; Polo da Fonseca, C. M. N.; De Paoli, M.-A.; *Synth. Met.* **1997**, *89*, 167.
72. Boukamp, B. A.; *Equivalent Circuit Users Manual*; University of Twente; The Netherlands 1989.
73. Bull, R. A.; Fan, F. R. F.; Bard, A. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 1009.
74. Hall, E. A. H.; Skinner, N. G.; *Synth. Met.* **1994**, *63*, 133.
75. De Paoli, M.-A.; Gazotti, W. A. Jr.; resultados não publicados.
76. Gazotti, W. A. Jr.; De Paoli, M.-A.; *Synth. Met.* **1996**, *80*, 263.
77. a) Laska, J.; Pron, A.; Zagorska, M.; Lapkowski, M.; Lefrant, S.; *Synth. Met.* **1995**, *69*, 113. b) Pron, A.; Laska, J.; Österholm, J.-E.; Smith, P.; *Polymer*. **1995**, *34*, 4235.
78. Macdonald, J. R. (ed); *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*; Wiley; New York 1987.
79. Kazarinov, V. E.; Levi, M. D.; Vorotyntsev, A. M.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *271*, 193.
80. Deslouis, C.; Moustafid, T. E.; Musiani, M. M.; Tribollet, B. *Electrochim. Acta.* **1996**, *41*, 1343.
81. Pickup, P. G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 3631.
82. Mulder, W.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *326*, 231.
83. Mount, A. R.; Elliott, C. M.; Albery, W. J.; *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *288*, 15.
84. Boukamp, B. A.; Programa "EQUIVCRT"; Versão 4.51, 1995.
85. Gazotti, W. A. Jr.; Matencio, T.; De Paoli, M.-A.; *Electrochim. Acta.* **1998**, *43*, 457.
86. Glarum, S. H.; Marshall, J. H.; *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 142.
87. Rubistein, I.; Sabatini, E.; Rishpon, J.; *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 3078.
88. Jow, T. R.; Shacklette, L. W.; *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 541.
89. Tanguy, J.; Mermilliod, N.; Hoclet, M.; *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 795.
90. Vincent, C. A.; McCallun, J. R.; *Applications of Piezoelectric Crystal Microbalance*; Elsevier; New York 1984.
91. Bruckenstein, S.; Shay, M.; *Electrochim. Acta.* **1985**, *39*, 1295.
92. Miwa, A.; Izuka, Y.; Hosoda, K.; Wakamatsy, K.; Oya, M.; *Byoin Yakugaku.* **1996**, *22*, 89. (Chemical Abstracts n^o 124:253294)
93. a) Sudoh, M.; Aonuma, T.; Tsubaki, Y.; Ohashi, K.; Kimura, M.; *Maku.* **1996**, *21*, 74. (Chemical Abstracts n^o 124:197522) b) Omowunmi, A.; *ACS Symp. Ser.* **1996**, *646*, 37.
94. Lee, K.; Raghavan, S.; Mathew, V.; *Proc. Electrochem. Soc.* **1997**, *96*, 126.
95. Sauerbrey, G.; *Z. Phys.* **1959**, *155*, 206.
96. Kanazawa, J.; Gordon, G.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1770.
97. a) Muramatsu, H.; Tamiya, E.; Karube, I.; *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2142. b) Muramatsu, H.; Ye, S.; Suda, M.; Sakuhara, T.; Ataka, T.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *322*, 311.
98. Buttry, D. A.; Ward, M. D.; *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1355.
99. a) Hillman, A. R.; *Sol. State Ion.* **1997**, *94*, 151. b) Hillman, A. R.; Bandey, H. L.; Gonsalves, M.; Glidle, A.; Bruckenstein, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *410*, 219.
100. a) Martin, S. J.; Granstaff, V. E.; Frye, G. C.; *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2272. b) Martin, S. J.; Granstaff, V. E.; *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 1319.
101. Polo da Fonseca, C. M. N.; Tese de Doutorado; Unicamp 1997.
102. Soares, D. M.; Tenan, M. A.; Wasle, S.; *Electrochim. Acta.* **1997**, *44*, 263.
103. Velinov, T.; Arsova, D.; Vateva, E.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **1997**, *55*, 11014.
104. Xing-Zheng, W.; Morikawa, T.; Katsumi, U.; Toshiyuki, H.; *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 1520.
105. Mathias, M. F.; *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *407*, 115.
106. Koziel, K.; Lapkowski, M.; Vieil, E.; *Synth. Met.* **1997**, *84*, 91.