

**Produção de Materiais com Aplicações Eletroquímicas Através da
Vulcanização Inversa do Enxofre**

Hugo Davide Costa

Dissertação final apresentada na
Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança

Para obtenção do grau de Mestre em
Energias Renováveis e Eficiência Energética

novembro de 2014

**Produção de Materiais com Aplicações Eletroquímicas Através da
Vulcanização Inversa do Enxofre**

Hugo Davide Costa

Dissertação final apresentada na
**Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança**

Para obtenção do grau de Mestre em
Energias Renováveis e Eficiência Energética

Este trabalho foi efetuado sob orientação de:

Professor Doutor Rolando Carlos Pereira Simões Dias

novembro de 2014

Agradecimentos

Com a chegada a esta fase, depois de um longo e árduo caminho percorrido, contei com a ajuda de amigos, familiares e professores que sempre me apoiaram. Estou muito grato às pessoas que me ajudaram a percorrer alguns degraus na escada da vida e a chegar a esta etapa final, para poder agora começar uma nova etapa.

Desta forma quero agradecer,

- Ao meu Orientador, Professor Doutor Rolando Carlos Pereira Simões Dias, pela oportunidade concedida, conhecimento científico, apoio, disponibilidade e motivação que me transmitiu ao longo da realização deste trabalho (o meu muito obrigado);
- À Doutora Porkodi Kadhivel pela ajuda na execução da parte experimental, apoio, disponibilidade e orientação prestada no laboratório;
- Ao Professor Doutor Carlos Manuel de Melo Pereira pela ajuda na execução dos testes eletroquímicos, disponibilidade e orientação no laboratório no Departamento de Química e Bioquímica nas instalações da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto;
- Ao Professor Manuel Augusto Gomes de Oliveira Azenha pela ajuda prestada nas instalações da FCUP e pela ajuda em contactar o Professor Doutor Carlos Pereira;
- À empresa *IMERYS GRAPHITE & CARBON*, pela gentileza em contribuir com o fornecimento grátis do carbono C 65 e pelo interesse nos resultados deste trabalho;
- À Mariana Barbosa e Ainara Saralegi (grupo da Prof. Filomena Barreiro) pela ajuda nas medições por TG e DSC realizadas neste trabalho;
- Ao departamento de química da ESTIG, nomeadamente LSRE, pelas instalações e todo o material dispensado para a elaboração deste trabalho;
- É agradecido o financiamento desta investigação pela FCT e FEDER, nomeadamente no âmbito dos programas COMPETE (Project PEst-C/EQB/LA0020/2013), QREN/ON2/Project NORTE-07-0162-FEDER-000050 e QREN/ON2/Project NORTE-07-0124-FEDER- 0000014 - Polymer Reaction Engineering;
- Aos meus colegas do laboratório por toda a colaboração e apoio prestado no laboratório;

- Aos meus colegas e amigos em geral que sempre me apoiaram e estiveram presentes nos bons e maus momentos ao longo da execução deste trabalho;

- E por último, mas não menos importante, um especial obrigado à minha família, pelo apoio, confiança e sacrifício que fizeram por mim ao longo destes anos.

A todos, um muito obrigado!

Resumo

Este trabalho apresenta um método de síntese simples, denominado vulcanização inversa, útil na preparação de materiais poliméricos processáveis e quimicamente estáveis com potenciais aplicações eletroquímicas. Este método baseia-se na copolimerização de enxofre elementar com monómeros vinílicos. Com o propósito de obter copolímeros à base de enxofre elementar (S) que exibam as propriedades eletroquímicas deste, é apresentada a copolimerização do enxofre com o monómero divinílico DIB (1,3-diisopropenilbenzeno). Numa primeira fase é explorada a síntese radicalar convencional (polimerização radicalar clássica (FRP) de S/DIB), sendo adicionalmente considerada a polimerização radicalar controlada (CRP), nomeadamente a polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT) e com mediação por nitróxidos (NMRP).

Foi efetuada a caracterização dos copolímeros poli(S-DIB) obtidos através de análise por GPC (cromatografia por permeação de gel), com o propósito de identificar as estruturas poliméricas de enxofre (formação de ligações S-S). Para se estudarem as propriedades térmicas dos copolímeros, importantes para as suas aplicações finais, foram realizadas análises por termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC). São também apresentados estudos relativos à degradação das redes de enxofre produzidas (quebra das ligações S-S) com a utilização do reagente *1,4-ditio-DL-treitol*. Desta forma, demonstrou-se que de facto se obteve um material cuja arquitetura molecular se baseia em redes de enxofre, permitindo concluir também que o processo de vulcanização inversa é eficaz.

Por último, são apresentados os estudos eletroquímicos dos produtos obtidos por voltametria cíclica (CV). Os testes efetuados mostraram que os copolímeros poli(S-DIB) são electroquimicamente estáveis em soluções aquosas e apresentam características condutoras.

Palavras-chave: enxofre, vulcanização inversa, poli(S-DIB), propriedades eletroquímicas

Abstract

This work presents a simple synthesis method, termed inverse vulcanization, useful to prepare chemically stable and processable polymeric materials with potential electrochemical applications. This method is based on the copolymerization of elemental sulfur with vinyl monomers. In order to obtain copolymers based on elemental sulfur (S) that exhibit the electrochemical properties of sulfur, is presented the copolymerization of sulfur with divinyl monomer DIB (1,3-diisopropenylbenzene). In a first stage is exploited the conventional radical synthesis (free radical polymerization (FRP) S/DIB). Furthermore, is considered in particular the polymerization via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) and mediation by nitroxides (NMRP).

Characterization of the copolymers poly(S-DIB) obtained by GPC analysis (gel permeation chromatography) in order to identify the structures of polymeric sulfur (S-S bonds formation) was performed. For the study the thermal properties of the copolymers, important in their final applications, thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were performed. Studies on the degradation of sulfur produced networks (break of S-S bonds) with the use of the reagent 1,4-dithio-DL-threitol, are also presented. In this way it was demonstrated that in fact was obtained a material whose molecular architecture is based on sulfur networks, allowing to conclude also that the process of inverse vulcanization is effective.

Finally, electrochemical studies by cyclic voltammetry (CV) of the products obtained are presented. The tests performed showed that the copolymers poly(S-DIB) are electrochemically stable in aqueous solutions and exhibit conductive characteristics.

Keywords: sulfur, inverse vulcanization, poly(S-DIB), electrochemical properties

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	III
Abstract.....	IV
Índice de Figuras	IX
Índice de Tabelas	XVI
Lista de Símbolos e Abreviaturas	XVII
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivos.....	1
1.3. Disposição do Trabalho	3
Capítulo 2 - Fundamentação Teórica.....	5
2.1. Introdução	5
2.2. Polímeros Condutores.....	5
2.2.1. Breve perspectiva histórica dos polímeros condutores	5
2.2.2. Classificação segundo o método de obtenção	7
2.2.3. Estrutura molecular e propriedades de condução.....	9
2.2.3.1. Processo de dopagem.....	11
2.2.5. Síntese	11
2.2.6. Aplicações	13
2.2.6.1. Eletrocromismo	15
2.3. Materiais Poliméricos Processáveis com Enxofre Elementar.....	16
2.3.1. Enxofre elementar como matéria-prima	16
2.3.2. Polimerização por abertura do anel/ciclo do monómero S ₈	17
2.3.4. Polimerização por vulcanização inversa	19
Capítulo 3 - Experiências de Vulcanização Inversa do Enxofre.....	22
3.1. Introdução	22
3.2. Materiais e Instrumentação	22
3.3. Condições de Copolimerização e Requerimentos	23

3.4. Procedimento Geral para a Preparação dos Copolímeros Poli(S-DIB)	25
3.4.1. Produtos resultantes das reações de copolimerização	29
Capítulo 4 - Caracterização dos Produtos Obtidos	32
4.1. Introdução	32
4.2. Materiais e Instrumentação	32
4.2.1. Materiais utilizados	32
4.2.2. Instrumentação utilizada nas análises GPC.....	33
4.2.3. Instrumentação utilizada nas análises de TG e DSC.....	35
4.3. Cromatografia por Exclusão de Tamanho e Distribuição das Massas Moleculares Relativas dos Copolímeros Sintetizados.....	36
4.4. Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento	43
Capítulo 5 - Degradação das Redes de Enxofre Produzidas	48
5.1. Introdução	48
5.2. Materiais e Instrumentação	48
5.3. Quebra das Ligações S-S dos Copolímeros Poli(S-DIB) Utilizando <i>1,4-Ditio-DL-treitol</i> (DTT)	48
5.3.1. Procedimento experimental.....	49
5.4. Confirmação SEC de Degradação das Redes de Enxofre.....	51
5.4.1. Reação de quebra das redes de enxofre nº 1	52
5.4.2. Reação de quebra das redes de enxofre nº 2	54
Capítulo 6 - Testes Eletroquímicos dos Materiais Obtidos	57
6.1. Introdução	57
6.2. Materiais e Instrumentação	57
6.3. Técnicas Voltamétricas.....	58
6.3.1. Voltametria cíclica	61
6.3.1.1. Sistemas/reações reversíveis.....	64
6.3.1.2. Sistemas/reações irreversíveis ou quase irreversíveis	65

6.4. Preparação da Pasta/Filme para Aplicação nos Eléttodos	66
6.5. Caracterização Eletroquímica por Voltametria Cíclica	71
6.5.1. Voltametria cíclica utilizando o potencióstato <i>Autolab</i> [®] <i>PG STAT 30</i>	72
6.5.1.1. Análise dos resultados	74
Capítulo 7 - Conclusões e Trabalhos Futuros	80
7.1. Conclusões	80
7.2. Trabalhos Futuros	81
Referências	84
Anexos	88
Anexo 1 - Estruturas Químicas e Propriedades dos Reagentes Utilizados nas Reações de Síntese e Quebra	ii
Anexo 2 - Cálculos Efetuados na Preparação dos Copolímeros poli(S-DIB)	iv
Anexo 3 - SEC do DIB e PS90000, com a respetiva apresentação da distribuição da massa molecular relativa do poliestireno 90000	vi
Anexo 4 - SEC dos Copolímeros Obtidos das Reações de Vulcanização Inversa nº 2 e 3	vii
Anexo 5 - Distribuições das Massas Moleculares Relativas dos Copolímeros Obtidos da Reação de Vulcanização Inversa nº 2 e 3	viii
Anexo 6 - SEC das Amostras Retiradas ao Longo da Reação de Vulcanização Inversa nº 4	ix
Anexo 7 - Distribuição da Massa Molecular Relativa das Amostras Retiradas ao Longo da Reação de Vulcanização Inversa nº 4	xi
Anexo 8 - SEC das Amostras Retiradas ao Longo da Reação de Vulcanização Inversa nº 9	xiii
Anexo 9 - Distribuição da Massa Molecular Relativa das Amostras Retiradas ao Longo da Reação de Vulcanização Inversa nº 9	xiv
Anexo 10 - SEC das Amostras Retiradas ao Longo da Reação de Vulcanização Inversa nº 10	xv
Anexo 11 - Distribuição da Massa Molecular Relativa das Amostras Retiradas ao Longo da Reação de Vulcanização Inversa nº 10	xvii
Anexo 12 - Termogramas Obtidos das Análises TG dos Produtos Sintetizados	xix

Anexo 13 - Resultados das Análise DSC dos Produtos Sintetizados	xxi
Anexo 14 - Ilustração de Todos os Produtos Obtidos das Diversas Reações de Vulcanização Inversa Efetuadas	xxiv

Índice de Figuras

Figura 1 - Vulcanização convencional vs vulcanização inversa. Na vulcanização convencional as cadeias de dienos são reticuladas com pequenas quantidades de enxofre, o contrário acontece na vulcanização inversa em que o enxofre é utilizado em excesso e usam-se monómeros divinílicos para reticular as cadeias S-S.	2
Figura 2 - Conformação das ligações duplas conjugadas (esquerda) e configuração da ligação dupla carbono-carbono (direita) ⁴	9
Figura 3 - Processo de produção contínua de polipirrol. O ânodo possui a forma de um tambor rotativo e permite a remoção do filme da solução ²	12
Figura 4 - Mecanismo de reação da eletropolimerização do pirrol ²	13
Figura 5 - Esquema de um dispositivo eletrocromático ²	16
Figura 6 - Exemplo de um depósito exposto de enxofre elementar da hidrodessulfurização em processos de refinação do petróleo. A grande abundância de pontos de enxofre é uma grande oportunidade para usá-lo como uma nova matéria-prima para materiais poliméricos ¹	17
Figura 7 - Esquema do ROP térmico: formação de formas diradical de enxofre polimérico ¹ . A cerca de 159 °C os anéis ortorrômnicos de S ₈ quebram e formam cadeias lineares com radicais. Nesta fase há uma mudança de cor de castanho para laranja.	19
Figura 8 - Enxofre em pó, enxofre líquido fundido e enxofre polimérico formado através do ROP térmico. Apesar da formação de enxofre polimérico de elevado peso molecular do ROP do S ₈ , a presença de espécies dirradicais resulta na despolimerização de volta para estruturas de enxofre monoméricas e oligoméricas ¹	19
Figura 9 - Esquema da copolimerização do enxofre com DIB com a formação de copolímeros de enxofre quimicamente estáveis ¹ . São obtidos copolímeros por reticulação química ¹	23
Figura 10 - Estruturas de montagem utilizadas em diferentes processos de vulcanização inversa do enxofre com o DIB. Nas duas imagens superiores espera-se que o banho termostático atinga o valor pretendido para posteriormente se mergulhar o vial contendo o enxofre. Na imagem de baixo o enxofre já se encontra mergulhado no banho termostático.	26
Figura 11 - Diferentes etapas e produto final do processo de vulcanização inversa do enxofre com DIB (1 - enxofre fundido a ~ 120 °C; 2 - quebra dos anéis ortorrômnicos de	

S ₈ e formação de cadeias lineares com radicais a ~ 160 °C; 3 - copolimerização S/DIB a 185 °C; 4 - produto final sólido).	29
Figura 12 - Poli(S-DIB) 3, obtido após a reação de copolimerização, por vulcanização inversa do enxofre com DIB.	30
Figura 13 - Poli(S-DIB) 6, obtido da reação nº 6 de vulcanização inversa do enxofre com DIB (1 - polímero obtido após se deixar arrefecer até à temperatura ambiente, 2 - o mesmo material polimérico após algumas semanas de armazenamento).	30
Figura 14 - Copolímero poli(S-DIB) 10 obtido da reação de vulcanização inversa nº 10. Na esquerda é mostrado o polímero obtido alguns minutos após a reação e à direita é apresentado o mesmo material com algum tempo de armazenamento.	31
Figura 15 - PL-GPC-50 vista frontal com a porta fechada. À direita está representado o detetor MALLS.	33
Figura 16 - Sistema PL-GPC-50, vista frontal com a porta aberta.	34
Figura 17 - Instrumentação TG e DSC usada na caracterização das propriedades térmicas dos copolímeros S/DIB produzidos.	35
Figura 18 - Calibração com padrões de poliestireno e equação da linha de tendência linear usada.	36
Figura 19 - Cromatogramas SEC/RI/MALLS da fração solúvel do produto resultante do processo de vulcanização inversa do enxofre com o DIB da reação nº 2 - Poli(S-DIB) 2.	37
Figura 20 - Distribuição da massa molecular relativa do Poli(S-DIB) 2 resultante da reação de copolimerização por vulcanização inversa nº 2.	38
Figura 21 - Cromatograma SEC/RI/MALLS da fração solúvel do produto resultante do processo de vulcanização inversa do enxofre com o DIB da reação nº 3 - Poli(S-DIB) 3.	38
Figura 22 - Distribuição da massa molecular relativa do Poli(S-DIB) 3 resultante da reação de copolimerização por vulcanização inversa nº 3.	39
Figura 23 - Cromatogramas SEC/RI/MALLS da fração solúvel das amostras recolhidas durante o processo de vulcanização inversa do enxofre com o DIB da reação nº 4 - Poli(S-DIB) 4. Verifica-se claramente a formação de estruturas S/DIB como se pode observar através da formação de espécies oligoméricas. Poder-se-á dizer que para um tempo de reação mais longo (amostra 4 - dois minutos após se ter adicionado o DIB) a formação de espécies oligoméricas aparece num tempo de eluição mais baixo e em maior quantidade.	40

Figura 24 - Distribuição da massa molecular relativa das amostras retiradas a diferentes tempos da reação de vulcanização inversa nº4. Os valores da massa molecular apresentados são significativamente inferiores aos apresentados pelos copolímeros obtidos como produto final nas reações de copolimerização nº2 e nº3.	40
Figura 25 - Cromatogramas SEC/RI/MALLS obtidos da fração solúvel das amostras recolhidas a diferentes temperaturas durante a realização da reação de polimerização por vulcanização inversa do enxofre com DIB nº 9. Não se verificaram quaisquer picos entre os tempos de eluição 26-30 minutos uma vez que não havia frações solúveis.	41
Figura 26 - Distribuição da massa molecular relativa das amostras retiradas a diferentes temperaturas durante a reação de copolimerização nº 9.	41
Figura 27 - Cromatogramas SEC/RI/MALLS da fração solúvel das amostras recolhidas a diferentes temperaturas de reação e da fração solúvel do produto resultante do processo de vulcanização inversa do enxofre com DIB na reação nº 10 - Poli(S-DIB) 10.	42
Figura 28 - Distribuição da massa molecular relativa das amostras recolhidas a diferentes temperaturas de reação e do produto resultante da reação de copolimerização nº 10 - Poli(S-DIB) 10.	42
Figura 29 - Termogramas do enxofre e dos copolímeros S-DIB (S-DIB-X, X indica a reação em que cada copolímero foi obtido).	43
Figura 30 - Derivadas para os diversos copolímeros que permitem obter os valores da temperatura de decomposição dos materiais. Traçando uma linha vertical que coincide com o mínimo da derivada pode obter-se o valor de temperatura, precisamente no ponto em que esta linha cruza a linha TG.	44
Figura 31 - Termograma de DSC do enxofre elementar, apresentando complexas transições de fusão.	45
Figura 32 - Termograma de DSC do copolímero poli(S-DIB) 4, preparado com 27% em massa de DIB, mostrando a temperatura de transição vítrea.	46
Figura 33 - Termograma de DSC do copolímero poli(S-DIB) 6, preparado com 10% em massa de DIB, mostrando a temperatura de transição vítrea e picos complexos.	46
Figura 34 - Termograma de DSC do copolímero poli(S-DIB) 11, preparado com 10% em massa de DIB, mostrando a temperatura de transição vítrea e picos complexos.	47
Figura 35 - Termograma de DSC do copolímero poli(S-DIB) 12, preparado com 10% em massa de DIB, mostrando a temperatura de transição vítrea e picos complexos.	47
Figura 36 - Quebra das ligações S-S. Obtém-se como resultado produtos solúveis, HS e H ₂ S que não existiam inicialmente.	49

Figura 37 - Tetrahidrofurano a ser desoxigenado (10 mL, borbulhado com árgon durante 30 minutos) para ser posteriormente adicionado à mistura de reação de quebra das ligações S-S.	50
Figura 38 - Resultado obtido da reação de degradação das redes de enxofre n °1.	51
Figura 39 - Cromatograma e respetiva distribuição da massa molecular relativa referentes à amostra tirada 1 minuto após o início da reação de quebra das redes de enxofre n° 1 do Poli(S-DIB) 9.	52
Figura 40 - Cromatograma e respetiva distribuição da massa molecular relativa referentes à amostra tirada 40 minutos após o início da reação de quebra das redes de enxofre n° 1 do Poli(S-DIB) 9.	52
Figura 41 - Cromatograma e respetiva distribuição da massa molecular relativa referentes à amostra tirada 1 hora e 20 minutos após o início da reação de quebra das redes de enxofre n° 1 do Poli(S-DIB) 9.	53
Figura 42 - Comparação do cromatograma do copolímero poli(S-DIB) 9 com os cromatogramas relativos aos produtos da degradação desta rede em diferentes tempos de reação (degradação). O aparecimento, ao longo do processo de degradação, de picos referentes a espécies solúveis confirma a eficácia da quebra de ligações S-S.	53
Figura 43 - Comparação da distribuição da massa molecular relativa do copolímero poli(S-DIB) 9 com as distribuições de massas moleculares relativas referentes aos produtos da degradação desta rede em diferentes tempos de reação (degradação). O aparecimento, ao longo do processo de degradação, de picos referentes a espécies solúveis confirma a eficácia da quebra de ligações S-S. Nestas comparações usou-se a massa molecular de poliestireno (padrões comerciais) como referência.	54
Figura 44 - Cromatograma e respetiva distribuição da massa molecular relativa referentes à amostra tirada 1 minuto após o início da reação de quebra das redes de enxofre n° 2 do Poli(S-DIB) 10.	54
Figura 45 - Cromatograma e respetiva distribuição da massa molecular relativa referentes à amostra tirada 10 minutos após o início da reação de quebra das redes de enxofre n° 2 do Poli(S-DIB) 10.	55
Figura 46 - Cromatograma e respetiva distribuição da massa molecular relativa referentes à amostra tirada 3 horas e 30 minutos após o início da reação de quebra das redes de enxofre n° 2 do Poli(S-DIB) 10.	55
Figura 47 - Comparação do cromatograma do copolímero poli(S-DIB) 10 com os cromatogramas relativos aos produtos da degradação desta rede em diferentes tempos de	

reação (degradação). O aparecimento, ao longo do processo de degradação, de picos referentes a espécies solúveis confirmam a eficácia da quebra de ligações S-S.	56
Figura 48 - Comparação da distribuição da massa molecular relativa do copolímero poli(S-DIB) 10 com as distribuições de massas moleculares referentes aos produtos da degradação desta rede em diferentes tempos de reação (degradação). O aparecimento, ao longo do processo de degradação, de picos referentes a espécies solúveis confirmam a eficácia da quebra de ligações S-S. Nestas comparações usou-se a massa molecular de poliestireno (padrões comerciais) como referência.	56
Figura 49 - Representação gráfica do potencial de eletrodo em função do tempo em voltametria cíclica ³⁰	62
Figura 50 - Voltamograma típico para um processo reversível $O + ne^{-} \rightarrow R^{30}$	64
Figura 51 - Produto obtido pela realização do procedimento nº 2, formas granulares obtidas.	67
Figura 52 - Pasta contendo o copolímero poli(S-DIB) 9 aplicada em papel de alumínio.	68
Figura 53 - Etapas do processo de preparação do filme polimérico (1 - copolímero poli(S-DIB), carbono condutor C65 e polietileno, quantidades preparadas na proporção 75:20:5; 2 - copolímero poli(S-DIB) fracionado e 3 - mistura perfeitamente homogênea dos reagentes, posteriormente adicionou-se o clorofórmio).	68
Figura 54 - Eletrodos de aço revestidos com a pasta polimérica, as partes laterais que possuísem pasta eram lipas por forma a que apenas a superfície da base do eletrodo apresentasse cobertura pela pasta. Estão representadas também entre os dois eletrodos folhas de alumínio em forma de círculos onde se pretendia aplicar a pasta para posteriormente se utilizar estes “eletrodos em forma de moeda” no sistema de eletrodo que se poderá ver na Figura 55.	69
Figura 55 - Eletrodo que permite a utilização de folha de alumínio para a realização dos testes eletroquímicos (1 - eletrodo onde seria aplicada a folha de alumínio em forma de círculo com a pasta polimérica; 2 - tampa que possui um orifício para permitir o contacto da pasta com a solução usada nos testes eletroquímicos).	70
Figura 56 - Diagrama simplificado da configuração eletroquímica usando um potenciostato (WE: eletrodo de trabalho; RE: eletrodo de referência; CE: contra eletrodo). A seta a tracejado indica a ligação existente entre a voltagem indicada pelo voltímetro (voltagem controlada entre o WE e RE) e a voltagem efetiva fornecida pela fonte de alimentação entre WE e CE ³³	72

Figura 57 - Esquema de montagem simplificado da configuração eletroquímica utilizada nos estudos de voltametria cíclica. A célula eletroquímica é constituída pela solução de eletrólito e pelos três elétrodos: 1 - contra eletrodo / eletrodo auxiliar de grafite; 2 - eletrodo de referência de mercúrio/sulfato mercurioso (Hg/HgSO ₄) e 3 - eletrodo de trabalho de aço com o material a ser testado aplicado. O azoto foi introduzido no sistema para se eliminar o O ₂	73
Figura 58 - Montagem experimental representando a célula eletroquímica utilizada nos estudos de voltametria cíclica utilizando o potencióstato <i>Autolab</i> [®] <i>PG STAT 30</i>	73
Figura 59 - Voltamogramas obtidos à temperatura de 25 °C, com um varrimento de potencial entre os limites -1,5 V a 1,2 V, iniciados a 1,2 V e à velocidade de varrimento de 100 mVs ⁻¹ . No gráfico da esquerda está representado a azul o voltamograma respeitante ao eletrodo de trabalho de aço sem a pasta aplicada, e a vermelho o voltamograma resultante depois de aplicada a pasta fluída 4 que contem o copolímero poli(S-DIB) 6 na superfície do eletrodo de trabalho. Na direita pode-se ver o voltamograma do eletrodo de trabalho, revestido com a pasta, com a indicação do sentido de potencial aplicado.	75
Figura 60 - Voltamogramas obtidos à temperatura de 25 °C, com um varrimento de potencial entre os limites -1,5 V a 1,2 V, iniciados a 1,2 V e à velocidade de varrimento de 100 mVs ⁻¹ . No gráfico da esquerda está representado a azul o voltamograma respeitante ao eletrodo de trabalho de aço sem a pasta aplicada, e a vermelho o voltamograma resultante depois de aplicada a pasta fluída 5 que contem o copolímero poli(S-DIB) 9 na superfície do eletrodo de trabalho. Na direita pode-se ver o voltamograma do eletrodo de trabalho, revestido com a pasta, com a indicação do sentido de potencial aplicado.	76
Figura 61 - Voltamogramas obtidos à temperatura de 25 °C, com um varrimento de potencial entre os limites -1,5 V a 1,2 V, iniciados a -0,8 V e à velocidade de varrimento de 100 mVs ⁻¹ . No gráfico da esquerda está representado a azul o voltamograma respeitante ao eletrodo de trabalho de aço sem a pasta aplicada, e a vermelho o voltamograma resultante depois de aplicada a pasta fluída 6 que contem o copolímero poli(S-DIB) 10 com agente RAFT DDMAT na superfície do eletrodo de trabalho. Na direita pode ver-se o voltamograma do eletrodo de trabalho, revestido com a pasta, com a indicação do sentido de potencial aplicado.....	76
Figura 62 - Voltamogramas obtidos à temperatura de 25 °C, com um varrimento de potencial entre os limites -1,5 V a 1,2 V, iniciados a -0,8 V e à velocidade de varrimento	

de 100 mVs^{-1} . No gráfico da esquerda está representado a azul o voltamograma respeitante ao eletrodo de trabalho de aço sem a pasta aplicada, e a vermelho o voltamograma resultante depois de aplicada a pasta fluída 7 que contem o copolímero poli(S-DIB) 11 na superfície do eletrodo de trabalho. Na direita pode-se ver o voltamograma do eletrodo de trabalho, revestido com a pasta, com a indicação do sentido de potencial aplicado. 77

Figura 63 - Voltamogramas obtidos à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, com um varrimento de potencial entre os limites $-1,5 \text{ V}$ a $1,2 \text{ V}$, iniciados a 0 V e à velocidade de varrimento de 100 mVs^{-1} . No gráfico da esquerda está representado a azul o voltamograma respeitante ao eletrodo de trabalho de aço sem a pasta aplicada, e a vermelho o voltamograma resultante depois de aplicada a pasta fluída 8 que contem o copolímero poli(S-DIB) 12, com agente RAFT DDMAT, na superfície do eletrodo de trabalho. Na direita pode-se ver o voltamograma do eletrodo de trabalho, revestido com a pasta, com a indicação do sentido de potencial aplicado..... 78

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Estrutura e condutividade dos principais polímeros condutores intrínsecos ² .	8
Tabela 2 - Algumas aplicações dos polímeros condutores ^{2,9}	14
Tabela 3 - Quantidades de reagentes utilizados nas reações de polimerização por vulcanização inversa e algumas notas relevantes.....	27
Tabela 4 - Quantidades dos reagentes utilizados nas reações de degradação dos copolímeros.....	50
Tabela 5 - Quantidades dos reagentes utilizados na preparação das pastas que contêm os copolímeros poli(S-DIB).....	70

Lista de Símbolos e Abreviaturas

°C: Graus celsius

C: A taxa de carga (taxa C ou simplesmente C) representa a corrente elétrica aplicada a uma bateria para repor a sua capacidade energética. Em geral usa-se a capacidade total de armazenamento da bateria e um período de tempo específico como referência. Por exemplo, uma bateria de 1,6 Ah ($C = 1,6 \text{ Ah}$), à taxa de carga C, fica carregada em 1 hora. A mesma bateria à taxa de carga $C/2$ fica carregada em duas horas e à taxa $2C$ em trinta minutos. Considera-se que a bateria parte de um estado vazio e que é 100% eficiente em absorver carga. As mesmas definições são aplicadas para o processo de descarga da bateria.

$C/10$: Taxa de carga/descarga $C/10$, designa a corrente elétrica requerida para a carga ou a corrente elétrica obtida na descarga em 10 horas tendo em conta a capacidade nominal de uma bateria.

CE: Contra elétrodo

CRP: Polimerização radicalar controlada

CV: Voltametria cíclica

DDMAT: *2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid*

DIB: 1,3-diisopropenilbenzeno

DSC: Calorimetria diferencial de varrimento

DTT: *1,4-Ditio-DL-treitol*

e: Potencial/voltagem

ECPs: Polímeros condutores extrínsecos

EIE: Espectroscopia de impedância eletroquímica

Exp.: Experiência

f: Função

g: Gramas

GPC: Cromatografia por permeação de gel

GPES: *General Prupose for Electrochemical Systems*

h: horas

HQ: Hidroquinona

i: Corrente

ICPs: Polímeros condutores intrínsecos

IV: Viscosidade intrínseca

Li: Lítio

Li-S: Lítio-enxofre

m: Massa

mA: Miliamperes

mV: Milivolts

MW: Massa molecular

MRP: Polimerização radicalar mediada por nitróxidos

O: Oxidação

O₂: Oxigénio

PA: Poliacetileno

PANI: Polianilina

PPP: Poli(p-fenileno)

PPV: Poli(p-fenilenovinileno)

PPy: Polipirrol

PS: Poliestireno

PT: Politiofeno

R: Redução

RAFT: Polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação

RE: Eléctrodo de referência

Rg: Raio de giração

Rh: Raio hidrodinâmico

ROP: Polimerização por abertura do ciclo/anel

S: enxofre elementar

s: Segundos

S₈: Enxofre elementar na forma de ciclo de oito membros

SEC: Cromatografia por exclusão de tamanho

T: Temperatura

t: Tempo

TBTGA: *S-(Thiobenzoyl)thioglycolic acid*

TEMPO: *2,2,6,6-Tetramethylpiperidinly -1-oxyl*

T_f: temperatura de chão

T_g: Temperatura de transição vítrea

TG: Termogravimetria

TGA: Análise termogravimétrica

THF: Tetrahidrofurano

T_m: Temperatura de transição de fusão

UV: Ultravioleta

V: Volts

V_h: Volume hidrodinâmico

VIS: Visível

WE: Elétrodo de trabalho

π: “Pi”

σ: “Sigma”

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Motivação

Muito recentemente¹ foi mostrado que é possível utilizar-se enxofre para a produção de novos materiais poliméricos com propriedades eletroquímicas importantes. Esses novos materiais podem nomeadamente ser usados em baterias de Lítio-Enxofre (Li-S) e exibem elevada capacidade específica (823 mA h g⁻¹ em 100 ciclos).

O enxofre existe disponível em grandes quantidades, a maioria dos quais como resultado do processo de refinação do petróleo (hidrodessulfurização). No entanto, apresenta um número limitado de utilizações, das quais um exemplo é a produção de ácido sulfúrico. Apesar deste excesso, o desenvolvimento de métodos de síntese e processamento para converter o enxofre elementar em substâncias químicas úteis não tem sido devidamente investigado. A descoberta de novos processos de síntese que convertam o enxofre elementar em produtos úteis reveste-se também de uma grande importância ambiental. Os autores do trabalho acima citado¹ demonstraram que é possível preparar materiais poliméricos estáveis e processáveis através de um processo de vulcanização inversa em que o enxofre é diretamente copolimerizado com monómeros vinílicos.

A enorme abundância de enxofre elementar aliada às suas importantes propriedades eletroquímicas e à falta de métodos para sintetizar e processar materiais bem definidos e com elevado teor de enxofre deram uma motivação clara e forte para o trabalho aqui desenvolvido¹. É assim de extrema importância o desenvolvimento de métodos de síntese e processamento que permitam a obtenção de novos materiais poliméricos com um teor muito elevado de enxofre e que exibam as propriedades eletroquímicas elevadas que o enxofre elementar apresenta como matéria-prima.

1.2. Objetivos

Seguindo-se a linha de investigação do trabalho anteriormente citado o primeiro objetivo passou por efetuar a síntese de materiais poliméricos a partir do enxofre elementar e do monómero vinílico DIB (1,3-diisopropenilbenzeno). O processo de síntese é a vulcanização inversa onde ocorre a copolimerização de um grande excesso de enxofre com pequenas quantidades de moléculas de DIB, o resultado são copolímeros reticulados

Outro objetivo passou também pela quebra das redes de enxofre formadas, para confirmar a presença de ligações S-S nos copolímeros finais obtidos. A última linha de ação deste trabalho tem como objetivo a realização de testes eletroquímicos pela técnica de voltametria cíclica (CV) a fim de avaliar eventuais propriedades eletroquímicas dos produtos sintetizados.

No final tenta-se contribuir para o aprofundamento da síntese de vulcanização inversa do enxofre elementar (S) com monómeros divinílicos, nomeadamente DIB. A síntese de vulcanização inversa de S/DIB é um processo muito recente e pouco explorado, este trabalho contribui com a polimerização radicalar controlada, onde com a utilização de agentes RAFT se obteve bons resultados. Foi assim possível controlar o processo de síntese com a utilização de DDMAT (*2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid*), aspeto importante no projeto de novos materiais, com a obtenção de produtos com propriedades eletroquímicas semelhantes aos obtidos com síntese convencional. Como o enxofre existe disponível em grandes quantidades e as suas aplicações atuais não suprimem a oferta de enxofre como matéria-prima, é importante desenvolver mecanismos de preparação de novos polímeros diretamente a partir do enxofre elementar, sendo esta uma nova linha de investigação prometedora em engenharia química e em energias renováveis/eficiência energética.

1.3. Disposição do Trabalho

Este trabalho é constituído por sete capítulos. O capítulo introdutório em questão apresenta uma introdução ao tema abordado neste trabalho de investigação bem como a motivação que levou ao seu desenvolvimento e objetivos pretendidos, como foi descrito anteriormente. O capítulo 2 contém os fundamentos teóricos que teve por base o trabalho aqui exposto. Tendo em conta que os materiais sintetizados se podem inserir na classe de polímeros condutores, é apresentada em primeiro lugar uma fundamentação acerca desta classe de materiais onde se encontra uma breve perspetiva histórica sobre o seu desenvolvimento, a sua classificação segundo o método de obtenção, os diferentes tipos existentes, a sua síntese e algumas das suas atuais aplicações. Posteriormente é apresentado o enxofre elementar como matéria-prima e a sua polimerização por abertura do anel do monómero S₈ e polimerização por vulcanização inversa.

1. Introdução

O capítulo 3 contém as experiências de vulcanização inversa realizadas. É constituído pelos materiais e instrumentação utilizados na síntese, pelas condições de copolimerização e pelo procedimento experimental adotado onde se inserem diferentes políticas de alimentação e o uso de CRP na síntese dos copolímeros poli(S-DIB). Por último são apresentados alguns produtos finais obtidos.

O capítulo 4 apresenta a caracterização dos produtos obtidos. São exibidos e discutidos os cromatogramas por exclusão de tamanho e respectivas distribuições de massa molecular da fração solúvel em THF (tetrahydrofurano) de amostras recolhidas de alguns produtos. Este capítulo contém ainda os resultados das análises TG e DSC do enxofre elementar e de alguns copolímeros poli(S-DIB) obtidos.

No capítulo 5 são apresentadas as reações de quebra das redes de enxofre produzidas. Os resultados obtidos da cromatografia por exclusão de tamanho são exibidos e confirmam a degradação das redes S-S obtidas.

O capítulo 6 contém os testes eletroquímicos dos materiais obtidos e a elaboração das pastas com os copolímeros para análise CV. Este capítulo apresenta os materiais e instrumentação utilizados na elaboração das pastas e nos testes eletroquímicos, uma abordagem teórica das técnicas voltamétrica e em último lugar os resultados obtidos das análises refletidos nos voltamogramas obtidos.

O capítulo 7 é constituído por alguns pontos conclusivos do trabalho desenvolvido e sugestões sobre alguns trabalhos futuros. Os trabalhos futuros são sugeridos tendo em conta algumas limitações encontradas, aspetos que se podem melhorar e novos trabalhos que se podem desenvolver.

Capítulo 2 - Fundamentação Teórica

2.1. Introdução

Neste capítulo é apresentada a fundamentação teórica inerente ao desenvolvimento do trabalho proposto. Começa-se por abordar os polímeros condutores, classe de materiais onde se poderá inserir os materiais poliméricos sintetizados nesta dissertação. No âmbito deste tema será apresentada uma breve perspetiva histórica, a sua classificação segundo o método de obtenção bem como os diferentes tipos de polímeros condutores existentes até à data, a sua síntese e aplicações.

Numa segunda parte é apresentado o enxofre elementar como matéria-prima para alguns tipos de aplicações. Sob as condições ambientais existe enxofre elementar, principalmente na forma de ciclo de oito membros (S_8), que no caso de estudo em questão será extremamente útil na preparação de copolímeros com um teor muito elevado de enxofre e com propriedades eletroquímicas ativas. Estas propriedades são características do enxofre elementar e com a síntese dos copolímeros será possível obter um material processável à base de enxofre com propriedades eletroativas. Será abordada a polimerização apenas por abertura do monómero S_8 , e depois por vulcanização inversa, descreve-se também a utilização do processo de vulcanização inversa noutras aplicações.

2.2. Polímeros Condutores

Os polímeros condutores são materiais que, como o próprio nome indica, têm a capacidade de conduzir eletricidade. Uns sob dopagem química reversível, outros pela incorporação de aditivos com propriedades condutoras à matriz polimérica apresentam condutividade como será discutido seguidamente.

2.2.1. Breve perspetiva histórica dos polímeros condutores

A procura de novos materiais poliméricos com aplicações especiais direcionou nos anos 50 e 60 pesquisas na área dos polímeros condutores. A ideia de associar as propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros levou à realização de estudos que verificaram que a resistência elétrica dos polímeros seguia a lei de Ohm e tornava-se menor quando cargas condutoras (como fibras metálicas, negro de fumo ou

2. Fundamentação Teórica

fibra de carbono) eram incorporadas à matriz polimérica. Foram assim obtidos os polímeros condutores extrínsecos (ECPs), desta forma designados porque a carga condutora que assegura a condução elétrica do material é adicionada².

Com o avanço nas pesquisas dos polímeros condutores extrínsecos (ECPs) os pesquisadores procuraram desenvolver polímeros que conduzissem eletricidade sem a incorporação de cargas condutoras. A descoberta dos polímeros condutores intrínsecos (ICPs) teve início de uma forma acidental no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1974^{2,3}. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno (um pó preto), um estudante/assistente de Shirakawa produziu um lustroso filme prateado, parecido com uma folha de alumínio². Revendo a metodologia, o estudante verificou que tinha errado na composição molar de uma mistura catalítica importante (exagerou em 1000 vezes a quantidade de um composto, o iodo, com o qual pretendia oxidar parcialmente o polímero)². Shirakawa tratou de guardar cuidadosamente aquele "estranho filme polimérico". Tempos depois, mostrou-o ao professor Alan G. MacDiarmid, que percebeu que estava diante de um material que, pela sua constituição mecânica, cor e brilho, era um sistema até então desconhecido².

A convite de MacDiarmid, Shirakawa foi trabalhar com ele na Universidade da Pensilvânia. Lá, ambos, com a colaboração do professor Alan J. Heeger iniciaram uma parceria que resultaria numa nova linha de pesquisa (hoje seguida em muitos países). Em 1977, eles verificaram que após a dopagem do poliacetileno com iodo, aquele filme prateado flexível tornou-se uma folha metálica dourada, cuja condutividade elétrica era sensivelmente aumentada (10^{-6} a 10^5 S m⁻¹)⁴. Estes três investigadores responsáveis pela descoberta dos polímeros condutores foram distinguidos com o Prémio Nobel de Química³ no ano 2000 por este importante contributo à ciência. O polímero neutro isolante é convertido num complexo iónico, que consiste num catião ou anião polimérico e um contra ião, que é a forma reduzida do agente oxidante ou a forma oxidada do agente redutor⁵⁻⁸. Desde então o interesse nesses ICPs tem-se desenvolvido. Os polímeros condutores intrínsecos são materiais isolantes que podem ser dopados ao reagir com fortes agentes oxidantes ou redutores, ou por tratamento com ácidos fortes⁸.

Em 1987, os cientistas Herbert Naarmann e Nicholas Theophilou da BASF (Badische Anilinen und Soda Fabrik), em Ludwingshafen (Alemanha), conseguiram incrementar ainda mais a condutividade do poliacetileno²⁻⁴. Desenvolvendo o método de polimerização baseado no método dos três investigadores referidos anteriormente, com um novo catalisador e orientando o filme por estiramento conseguiram, após dopagem, condutividade semelhante à do cobre metálico à temperatura ambiente (10^8 S.m^{-1})³. Este poliacetileno apresentou uma maior condutividade devido à sua maior ordem e a menos defeitos que as preparações anteriores³. Assim, a descoberta do poliacetileno condutor mostrou que não havia nenhuma razão para que um polímero orgânico não pudesse ser um bom condutor de eletricidade⁴. Desta forma, outros polímeros condutores têm vindo a ser preparados como se poderá ver na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** Estes materiais apresentam geralmente condutividade menor que a do poliacetileno, mas o que é mais do que suficiente para muitas finalidades. Estes polímeros têm a vantagem de possuírem uma estabilidade relativamente elevada e capacidade de processamento³.

2.2.2. Classificação segundo o método de obtenção


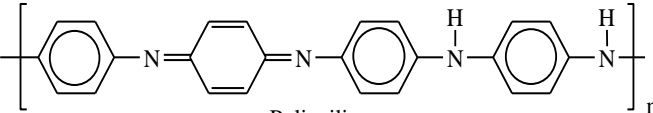
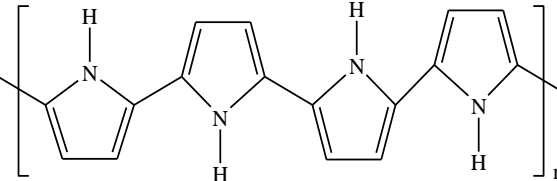
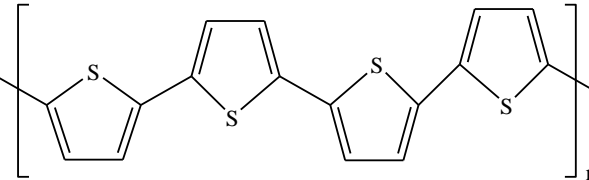
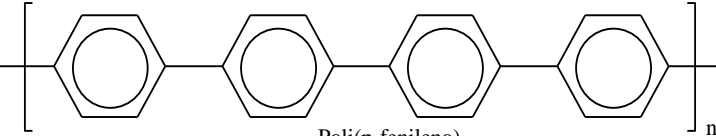
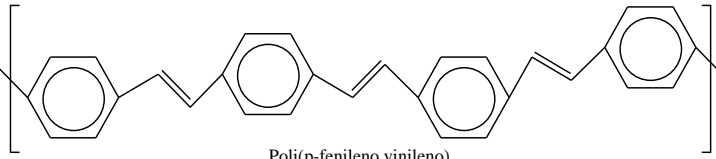
Os polímeros orgânicos são normalmente materiais isolantes, já os polímeros condutores contêm sequências de ligações duplas conjugadas na estrutura e passam de isolantes a condutores por um processo de oxidação ou redução podendo ocorrer a incorporação de iões, processo este denominado de dopagem⁹. Os polímeros obtidos por este processo classificam-se em polímeros condutores intrínsecos (ICPs). Os polímeros condutores passam, assim, de isolantes a condutores pela adição de agentes de transferência de carga. Os pontos seguintes centrar-se-ão em matérias relevantes neste tipo de polímeros.

Os polímeros condutores extrínsecos (ECPs) são obtidos, como já referido pela incorporação de aditivos condutivos à matriz polimérica. Os polímeros mais empregados são o polipropileno (PP) e os polietilenos de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD)¹⁰. Os aditivos mais importantes são o negro de fumo, fibras metálicas, vidro metalizado, fibras e flocos de alumínio, pós metálicos (cobre e níquel) recobertos com prata e fibras de carbono. A escolha do polímero e dos aditivos depende da aplicação que se pretende

2. Fundamentação Teórica

destinar ao material, bem como a obtenção de uma boa condutividade elétrica e resistência mecânica do mesmo¹⁰.

Tabela 1 - Estrutura e condutividade dos principais polímeros condutores intrínsecos².

Polímero Condutor	Símbolo	Condutividade (S.m ⁻¹)
 <p>Poliacetileno</p>	PA	10 ⁵ a 10 ⁸
 <p>Polianilina</p>	PANI	10 ³ a 10 ⁵
 <p>Polipirrol</p>	PPy	6×10 ⁴
 <p>Politiofeno</p>	PT	2×10 ⁴
 <p>Poli(p-fenileno)</p>	PPP	5×10 ⁴
 <p>Poli(p-fenileno vinileno)</p>	PPV	2×10 ²

2.2.3. Estrutura molecular e propriedades de condução

Os polímeros condutores são geralmente chamados de “metais sintéticos” por possuírem propriedades elétricas, magnéticas e óticas de metais e semicondutores. O mais apropriado seria chamá-los de “polímeros conjugados” uma vez que são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**). Esta conjugação permite que seja criado um fluxo de elétrons em condições específicas².

Nota-se que estes polímeros são formados por cadeias de carbono que possuem duplas ligações conjugadas, com considerável deslocalização de cargas, passando do estado isolante para o condutor através de processos reversíveis de oxidação e redução do sistema π conjugado (Figura 2)¹¹.

Todos os polímeros representados na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** são semelhantes no que diz respeito à sua estrutura molecular, que por sua vez é muito importante para explicar a sua capacidade de conduzir corrente elétrica. Para que um polímero se torne condutor, será então necessário⁴:

- Que apresente ligações duplas conjugadas;
- Que seja dopado, com agentes oxidantes (tipo p) ou redutores (tipo n).

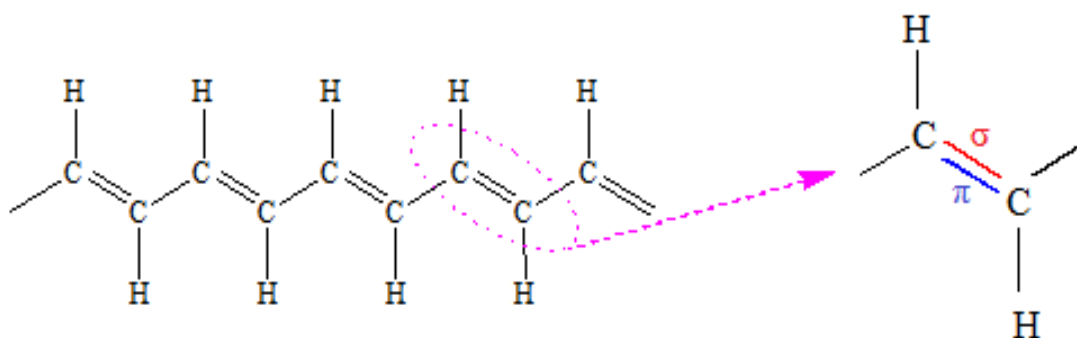


Figura 2 - Conformação das ligações duplas conjugadas (esquerda) e configuração da ligação dupla carbono-carbono (direita)⁴.

2. Fundamentação Teórica

Tendo em conta as duas propriedades importantes de um polímero condutor referidas anteriormente será, então, essencial a presença de ligações duplas conjugadas ao longo da cadeia do polímero. Na conjugação, as ligações entre os átomos de carbono são alternadamente simples e duplas (Figura 2). Cada ligação dupla contém uma ligação "sigma" (σ) que forma uma ligação química forte. Por outro lado, cada ligação dupla também contém uma ligação "pi" (π) menos fortemente localizada, e por isso mais fraca³. No entanto, esta conjugação não é suficiente para tornar o material do polímero condutor. Para além disso, portadores de carga (dopantes) na forma de eletrões extra ou “buracos” têm que ser injetados no material. Um buraco é uma posição onde um eletrão está em falta. Quando um buraco é preenchido por um eletrão que saltou de uma posição vizinha, um novo buraco é criado e assim sucessivamente, permitindo que a carga migre uma longa distância³.

Os eletrões π da dupla ligação podem, assim, ser facilmente removidos ou adicionados para formar um ião, neste caso polimérico. Os agentes de transferência/portadores de carga são responsáveis pela oxidação (aceitadores de eletrões) ou redução (doadores de eletrões) da cadeia polimérica, convertendo o polímero de isolante em condutor ou semiconductor. Esses agentes são chamados de “dopantes” em analogia com a dopagem dos semicondutores, porém são adicionados em quantidades muito superiores, pois a massa do dopante pode chegar até 50% da massa total do composto².

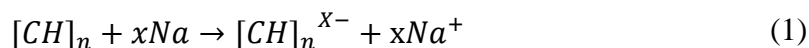
A condução elétrica em polímeros condutores ocorre apenas ao longo da cadeia polimérica, e não entre cadeias. Desta forma, é necessário que o polímero tenha uma cadeia linear, ou seja, não ramificada⁴.

Em suma, para que um polímero se torne um condutor elétrico, para além de apresentar as ligações duplas conjugadas tem que ser perturbado, tanto por meio da remoção dos seus eletrões (oxidação) como por meio da inserção de eletrões (redução); este processo é conhecido como dopagem⁴. Essas reações redox proporcionam aumento da mobilidade dos eletrões e também da condutividade^{4,9}.

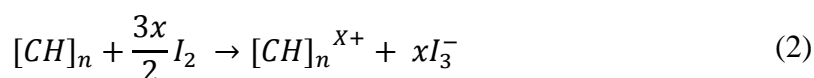
2.2.3.1. Processo de dopagem

A dopagem é um processo extremamente importante para a formação de polímeros condutores intrínsecos¹², pois é ela que os torna condutores. Neste processo ocorre a conversão de um polímero isolante em polímero condutor ou semiconductor². Este processo ocorre, como já supracitado, por agentes de transferência que podem ser dadores ou recetores, que são chamados de “dopantes”. Estes, por sua vez, podem ser do tipo *n* ou do tipo *p*.

Os dopantes do tipo *n* correspondem aos dadores de eletrões, ou seja, ocorre redução da cadeia polimérica, como é demonstrado na equação 1⁴:



Os dopantes do tipo *p* são considerados recetores de eletrões, que têm a função de oxidar a cadeia polimérica, como é possível verificar na equação 2⁴:



O processo de adicionar eletrões ou removê-los é acompanhada pela incorporação de contra iões, como catiões para dopagem tipo *p* ou aniões para a dopagem do tipo *n*. A dopagem pode ser realizada através de métodos químicos, eletroquímicos ou apenas pela exposição dos polímeros condutores aos vapores dos agentes de transferência carga⁹.

2.2.5. Síntese

Os polímeros condutores podem ser sintetizados por três métodos de polimerização: química, eletroquímica e foto-eletroquímica. Dentre estes métodos, a síntese química é a mais utilizada e industrialmente é a mais vantajosa por possibilitar a produção de grandes quantidades de material¹³.

Na polimerização eletroquímica os polímeros são depositados electroquimicamente na forma de filmes sobre elétrodos metálicos ou semicondutores. A célula eletroquímica consiste num elétrodo de trabalho (o elétrodo onde o filme do polímero vai ser depositado), um contra elétrodo e um elétrodo de referência. Estes são imersos numa solução que contém o monómero e o eletrólito (os aniões dopantes). No caso da anilina, é necessário acidificar o meio.

2. Fundamentação Teórica

O meio reacional pode ser aquoso ou orgânico, dependendo da solubilidade do precursor polimérico e da estabilidade do produto¹³. A polimerização eletroquímica dá-se pela oxidação anódica do monómero sobre elétrodos inertes como platina ou carbono vítreo; dois métodos bastante utilizados são o galvanostático e potenciostático para tal fim. O tipo e a concentração do eletrólito também são fundamentais nas propriedades finais do filme polimérico⁹.

O filme formado apresenta dimensões limitadas pela área geométrica do elétrodo e pela densidade de carga utilizada na síntese. Esta técnica utiliza-se industrialmente na fabricação de filmes poliméricos para a produção de baterias recarregáveis ou para polimerização *in situ*, utilizando-se outros materiais como matriz¹³.

Os principais fatores que afetam a produção contínua na preparação eletroquímica de filmes de polipirrol, por exemplo, em larga escala são o tempo de residência no ânodo ou a velocidade de rotação do elétrodo, a concentração do monómero, a concentração dos sais eletrolíticos e a densidade de carga. A Figura 3 mostra um esquema de um método de produção contínua usando-se elétrodos cilíndricos².

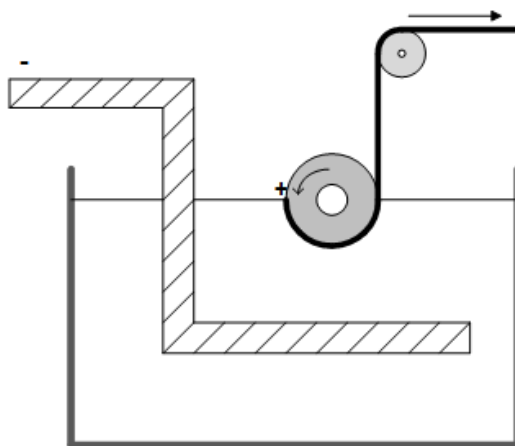


Figura 3 - Processo de produção contínua de polipirrol. O ânodo possui a forma de um tambor rotativo e permite a remoção do filme da solução².

O processo consiste, na prática, na retirada do filme polimérico diretamente do elétrodo à medida que se vai depositando a partir do eletrólito que contém o monómero.

Dependendo das condições de reação é possível produzir filmes flexíveis de 30 m x 150 m. A Figura 4 representa o mecanismo de reação².

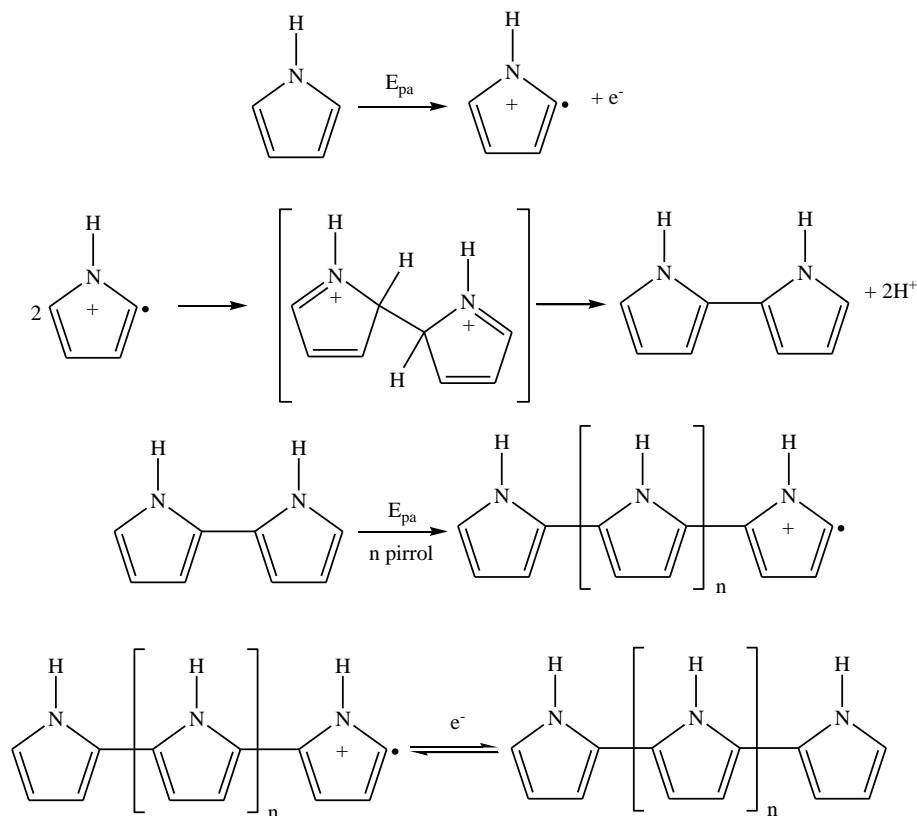


Figura 4 - Mecanismo de reação da eletropolimerização do pirrol².

2.2.6. Aplicações

Uma das grandes vantagens dos polímeros é a sua facilidade de processamento em artefactos de diferentes formas e tamanhos, característica essencial para viabilizar aplicações tecnológicas. Isso requer polímeros que sejam solúveis ou fusíveis e termicamente estáveis¹³.

Desde a sua descoberta, os ICPs têm sobretudo em química analítica aplicações na construção de novos sensores. Alguns exemplos de aplicações destes polímeros condutores são a fabricação de baterias recarregáveis, dispositivos electrocrômicos onde a reação direta de oxidação é responsável pela mudança na coloração das espécies em solução, díodos emissores de luz, proteção contra corrosão, recobrimento de materiais além da construção de sensores químicos e térmicos direcionados à monitoração analítica⁹. Aplicações biomédicas para polímeros condutores estão atualmente a ser

2. Fundamentação Teórica

consideradas, incluindo o desenvolvimento de músculos artificiais, controlo para liberação de fármacos e estimulação para regeneração de nervos¹³.

O fenómeno de dopagem, já explicado, origina modificações químicas na rede polimérica, provocando drásticas mudanças nas propriedades físicas destes materiais². Essas propriedades são responsáveis pelo grande número de aplicações desses materiais poliméricos, encontra-se na Tabela 2 uma descrição mais pormenorizada das diversas aplicações.

Tabela 2 - Algumas aplicações dos polímeros condutores^{2,9}.

Aplicação	Fenómeno	Uso
Eléttodos	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos eletrocromáticos	Variação de cor com aplicação de potencial	Janelas inteligentes
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica
LEDs	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Protetor anti estático	Eliminação de carga estática	Microeletrónica
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão	Tintas
Células solares	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia
Blindagem eletromagnética	Absorção de radiação (diminui interferência nos equipamentos eletrónicos)	Marinha, aeronáutica e telecomunicações

A ideia do uso de polímeros condutores em eléctrodos de baterias surgiu a partir da década de 80, após estudos que mostraram que o poliacetileno poderia atuar como ânodo em baterias não aquosas e como cátodo em baterias de lítio. O conceito de uma bateria toda polimérica (ânodo e cátodo formados por polímeros) apareceu apenas uma década depois, em 1996¹¹. O interesse em produzir uma bateria toda polimérica é devido principalmente à baixa densidade desses materiais e ao seu baixo impacto ambiental, quando comparados com os óxidos de metais de transição utilizados em células comerciais¹¹.

Devido ao acentuado interesse no desenvolvimento de baterias poliméricas, há um grande número de estudos sobre as propriedades químicas e eletroquímicas de polímeros condutores como a polianilina e o polipirrol, principalmente quanto ao efeito de diferentes dopantes e sínteses. Nos últimos anos, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) tem sido utilizada para o estudo de filmes de polímeros condutores depositados em diversos substratos, devido à possibilidade da separação dos diferentes processos de condutividade que ocorrem nestes materiais¹¹.

2.2.6.1. Eletrocromismo

O Eletrocromismo é o fenómeno de alteração de coloração induzido em alguns materiais por processos eletroquímicos reversíveis. A aplicação de um potencial externo nos polímeros condutores faz com que estes passem da forma condutora para a isolante com grande contraste cromático (variação de cor). Tais propriedades tornam os polímeros condutores candidatos promissores para aplicação em dispositivos eletrocromicos. Um dispositivo eletrocromico consiste essencialmente numa célula eletroquímica na qual o eléctrodo eletrocromico é separado do contra eléctrodo por um eletrólito líquido ou sólido e a mudança de coloração ocorre pela carga/descarga da célula eletroquímica quando uma pequena diferença de potencial é aplicada (Figura 5). Um dispositivo eletrocromico é utilizado comercialmente em embalagens de pilhas alcalinas para avaliar a carga da bateria e em espelhos retrovisores de automóveis para evitar o encandeamento do motorista².

2. Fundamentação Teórica

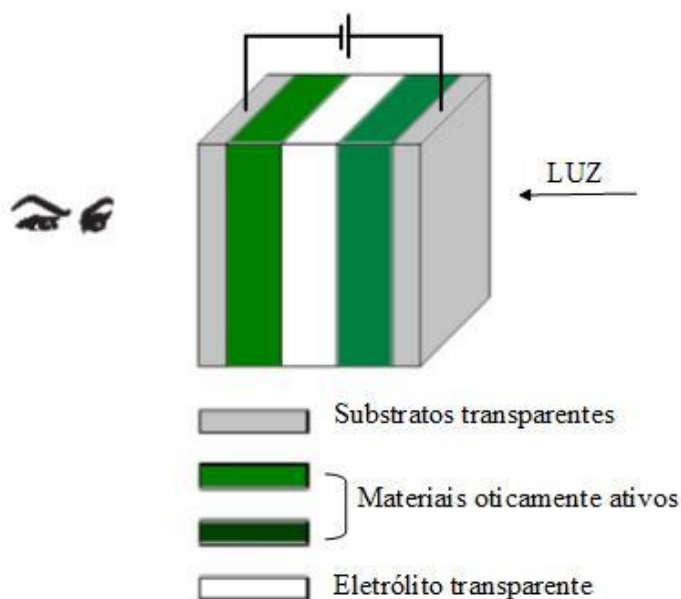


Figura 5 - Esquema de um dispositivo eletrocromático².

2.3. Materiais Poliméricos Processáveis com Enxofre Elementar

2.3.1. Enxofre elementar como matéria-prima

A preparação de novos polímeros e nanocompósitos diretamente a partir de enxofre elementar oferece uma nova direção em química, ciência dos materiais e da engenharia química para criar novos materiais a partir de uma matéria-prima química alternativa. Mais de 60 milhões de toneladas de enxofre elementar são produzidos anualmente, a maioria dos quais são um subproduto do processo de hidrodessulfurização utilizado para reduzir as emissões de dióxido de enxofre a partir da queima de combustíveis fósseis na refinação do petróleo¹. Em particular, a refinação de óleo de betumes (subproduto do carvão) ou reservatórios de “areias betuminosas” em regiões do Canadá requer um extenso pré-processamento para remover as substâncias sulfurosas, como alquiltióis, obtendo-se posteriormente enxofre elementar como um subproduto (Figura 6)^{1, 14, 15}.



Figura 6 - Exemplo de um depósito exposto de enxofre elementar da hidrodessulfurização em processos de refinação do petróleo. A grande abundância de pontos de enxofre é uma grande oportunidade para usá-lo como uma nova matéria-prima para materiais poliméricos¹.

O enxofre elementar é utilizado mais largamente para a produção de produtos químicos de base, tais como ácido sulfúrico e fosfatos para fertilizantes. Nichos de mercado menores para especialidades químicas, de borracha sintética especial (por exemplo, pneus), através de processos de vulcanização e cosméticos, também utilizam enxofre elementar diretamente¹.

No entanto, estas aplicações têm uma limitada procura de enxofre. Assim um enorme excesso de enxofre elementar na ordem de sete milhões de toneladas é gerado anualmente, a maioria das quais são armazenadas na forma de pó ou como sólidos em tijolos maciços em depósitos acima do solo (Figura 6)¹⁴. Portanto, a enorme abundância de enxofre elementar oferece uma motivação clara e forte para desenvolver métodos inovadores químicos e de processamento para a sua utilização como uma nova matéria-prima para a síntese de novos materiais poliméricos, nomeadamente polímeros com propriedades eletroquímicas¹.

2.3.2. Polimerização por abertura do anel/ciclo do monômero S₈

Embora seja conhecido que o enxofre possua uma série de propriedades interessantes, nomeadamente propriedades eletroquímicas elevadas¹⁶⁻²¹ e altos índices de refração²², existe uma falta de métodos para sintetizar e processar materiais bem definidos e com elevado teor de enxofre. O enxofre elementar apresenta uma solubilidade limitada na grande maioria dos solventes orgânicos, com a exceção de ser parcialmente solúvel em meios aromáticos (por exemplo, tolueno), dissulfureto de carbono e certos líquidos iônicos²³.

2. Fundamentação Teórica

Há muito tempo que se sabe que sob as condições ambientais existe enxofre elementar, principalmente sob a forma de ciclo de oito membros (S_8) que se funde numa fase líquida límpida a 120-124 °C. Anéis com 8-35 átomos de enxofre são formados e aquecendo ainda mais esta fase de enxofre líquido acima dos 159 °C (isto é, temperatura de chão) resultará num equilíbrio de polimerização por abertura do anel (ROP) do monómero S_8 num polisulfano linear com extremidades de cadeia diradical, que, subsequentemente, polimeriza em enxofre polimérico de elevado peso molecular (Figura 7)¹. Esta forma diradical de enxofre polimérico exhibe uma cor vermelho escuro, como se pode ver na Figura 8, e despolimeriza voltando à forma de anel monomérico (variando o tamanho do anel)¹.

O enxofre polimérico gerado a partir do processo de ROP térmico apresenta-se como um material semicristalino, sólido e intratável com pobres propriedades mecânicas e não é passível de derreter ou ser processado. A estabilização da forma diradical de enxofre polimérico deste material pode ser alcançada por modificação das extremidades da cadeia diradical através da copolimerização com dienos, tais como o dicitlopentadieno, que estabiliza quimicamente o polímero, mas ainda assim proporciona um quebradiço material cristalino. Estes materiais poliméricos de enxofre estabilizados também são utilizados para a vulcanização de borracha de pneus, mas por outro lado têm encontrado limitada utilidade¹.

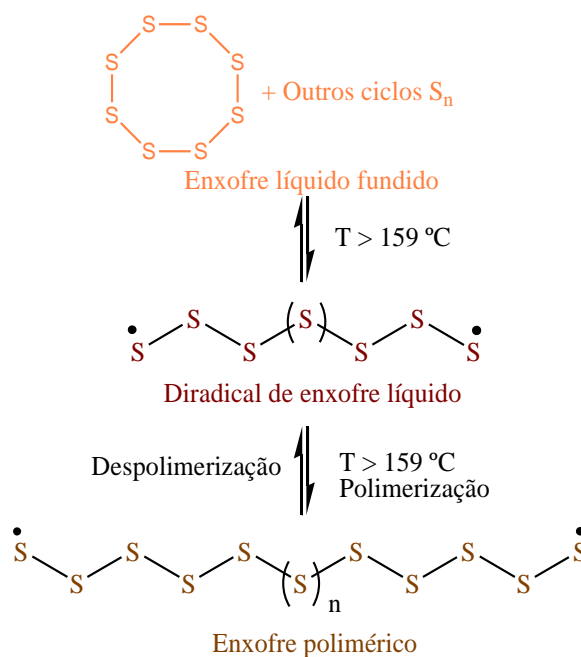


Figura 7 - Esquema do ROP térmico: formação de formas diradical de enxofre polimérico¹. A cerca de 159 °C os anéis ortorrômnicos de S_8 quebram e formam cadeias lineares com radicais. Nesta fase há uma mudança de cor de castanho para laranja.

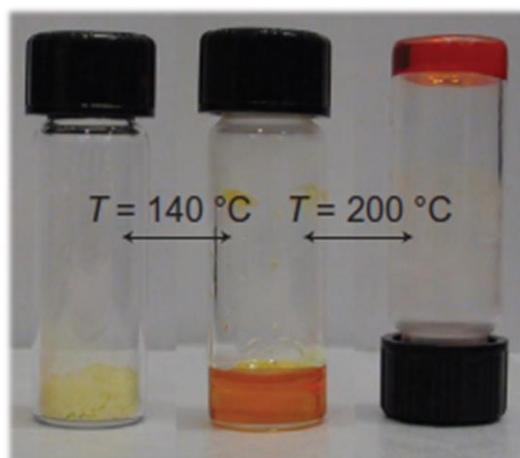


Figura 8 - Enxofre em pó, enxofre líquido fundido e enxofre polimérico formado através do ROP térmico. Apesar da formação de enxofre polimérico de elevado peso molecular do ROP do S_8 , a presença de espécies dirradicais resulta na despolimerização de volta para estruturas de enxofre monoméricas e oligoméricas¹.

2.3.4. Polimerização por vulcanização inversa

Estratégias de copolimerização por incorporação em forma de materiais poliméricos têm sido exploradas para modificar as propriedades do enxofre elementar:

2. Fundamentação Teórica

- O trabalho seminal de Penczek e colegas de trabalho demonstra a capacidade de copolimerizar S₈ anionicamente com sulfureto de propileno para preparar polissulfuretos lineares contendo até nove ligações S-S¹;
- Stillo e colaboradores examinaram a copolimerização radical livre de S₈ com estireno, o que proporcionou principalmente produtos oligoméricos, a não ser que os monómeros divinílicos fossem usados para equilibrar o processo de despolimerização com reticulação¹;
- Tsuda e Takeda²⁴ relataram a copolimerização de dienos com S₈ para formar politiofenos aleatórios²⁴;
- Mais recentemente, Ding e Hay²⁵ demonstraram a copolimerização de dissulfuretos cíclicos com S₈, o que originou copolímeros intratáveis com o aumento da razão inicial de enxofre²⁵.

Apesar de todos estes trabalhos apontarem para o potencial de utilização do enxofre, estes materiais ou têm baixos níveis de incorporação de enxofre no copolímero final ou formam materiais poliméricos com capacidade de processamento e adequação de propriedades limitadas¹.

Para permitir a preparação quimicamente estável (ou seja, supressão de despolimerização) e polímeros processáveis com muito alto teor de enxofre explora-se, neste trabalho, a possibilidade de realizar as experiências químicas diretamente no enxofre líquido fundido como um meio não convencional, semelhante a fluidos supercríticos e líquidos iônicos¹. A utilização direta de enxofre líquido como um meio solvente para preparar materiais poliméricos quimicamente estáveis e processáveis foi apenas explorada em trabalhos de investigação.

Neste trabalho é apresentada a utilização de enxofre elementar para a síntese de materiais poliméricos com um teor muito elevado de enxofre via vulcanização inversa, que possibilita a preparação de copolímeros quimicamente estáveis e processáveis por copolimerização com comonómeros vinílicos.

Na vulcanização convencional, polidienos são reticuladas com uma pequena fração de enxofre para formar borracha sintética. No processo de vulcanização inversa, descreve-se a estabilização de enxofre polimérico contra a despolimerização por copolimerização

de um grande excesso de enxofre com uma quantidade modesta de pequenas moléculas de dienos¹.

A estratégia geral para vulcanização inversa passa pela dissolução direta de monómeros divinílicos em enxofre líquido seguido pelo aquecimento da solução fundida acima da temperatura de chão (T_f) para o ROP do S_8 , o que permite a copolimerização dos radicais livres com 1,3-diisopropenilbenzeno (DIB), sem a necessidade de iniciadores adicionais ou solventes orgânicos, aos 185 °C¹.

Neste trabalho, para além da polimerização por vulcanização inversa através de radicais anteriormente reportada para o enxofre¹, é também tentado o uso de polimerização radicalar controlada, nomeadamente RAFT e NMRP.

Capítulo 3 - Experiências de Vulcanização Inversa do Enxofre

3.1. Introdução

Este capítulo apresenta a síntese dos copolímeros poli(S-DIB), materiais com potenciais propriedades eletroquímicas importantes. Nele descreve-se o processo de copolimerização do enxofre com DIB utilizando a vulcanização inversa. Serão apresentadas as várias experiências de vulcanização inversa efetuadas e os respectivos resultados obtidos.

Começa-se por descrever os reagentes utilizados nas reações bem como outros tipos de materiais necessários. Antes da descrição do procedimento geral utilizado nas reações e da enumeração das diversas experiências e resultados são apresentadas as condições iniciais das reações de copolimerização por vulcanização inversa efetuadas. De notar que o programa experimental realizado inclui a mudança da composição inicial (quantidades S/DIB), políticas de alimentação (adição de DIB durante o aquecimento do enxofre) e o uso de CRP (NMRP e RAFT).

3.2. Materiais e Instrumentação

Os reagentes utilizados nas reações de vulcanização inversa foram:

- enxofre (S sob a forma de S₈, 99.5 %, refinado, *Aldrich*);
- 1,3-Diisopropenilbenzeno (DIB, 97 %, *Aldrich*);
- TEMPO (*2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl*, 98 %, *Aldrich*);
- DDMAT (*2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid*, 98%, *Aldrich*);
- *S-(Thiobenzoyl)thioglycolic acid* (TBTGA, 99 %, *Aldrich*).

Para mais detalhes acerca dos reagentes utilizados nomeadamente estruturas químicas e propriedades, pode ser consultado o Anexo 1 como informação suplementar. Utilizou-se também parafina líquida para a preparação dos banhos termostáticos, tinas de vidro, frascos de vidro de 20 mL, balança para as pesagens, barras de agitação magnética e placa de aquecimento *VWR* (modelo *VMS-C7 advanced*) com agitação magnética. Foram usadas estruturas e suportes típicos para reações deste género.

3.3. Condições de Copolimerização e Requerimentos

Para a preparação dos copolímeros poli(S-DIB) através de vulcanização inversa, a copolimerização do DIB no enxofre líquido foi efetuada a 185 °C para promover um ROP eficiente de S₈ e proporcionar copolímeros quimicamente estáveis que não tivessem tendência a despolimerizar (Figura 9)¹. Obteve-se assim como produto final copolímeros reticulados em que as cadeias poliméricas estão unidas à custa de ligações químicas (reticulação química), a função do DIB é unicamente permitir a ligação química entre as cadeias.

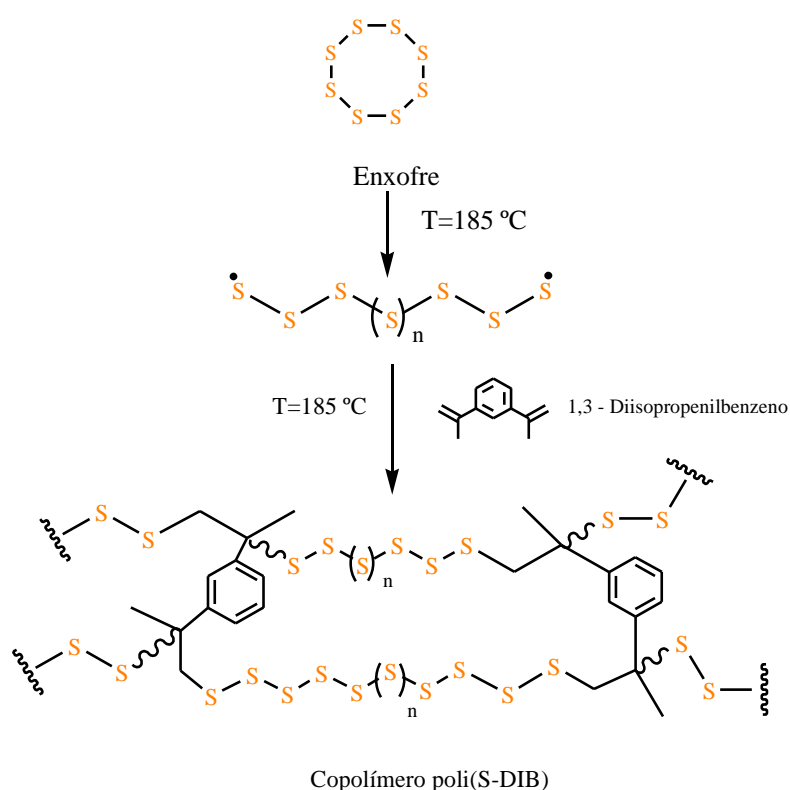


Figura 9 - Esquema da copolimerização do enxofre com DIB com a formação de copolímeros de enxofre quimicamente estáveis¹. São obtidos copolímeros por reticulação química¹.

A copolimerização de uma certa quantidade de massa de enxofre em enxofre líquido foi efetuada a 185 °C para assegurar uma concentração suficientemente elevada de dirradicais de enxofre gerados a partir da quebra do S₈ e promover uma iniciação eficiente da polimerização, assim como uma eficiente homopropagação do S₈ para dirradicais de enxofre e cruzamento com DIB¹.

3. Experiências de Vulcanização Inversa do Enxofre

As copolimerizações foram efetuadas em enxofre líquido a 185 °C, utilizou-se DIB como um comonomero que apresenta duas características importantes: é miscível em enxofre fundido e é não volátil¹. Foram explorados dois tipos de condições experimentais para estas reações: copolimerizações com razões de alimentação de DIB relativamente altas, S₈ (73% em massa) e DIB (27% em massa), com o enxofre líquido aquecido a 185 °C de modo a proporcionar o ROP e posteriormente com S₈ (90% em massa) e 10% em massa de DIB. Este processo foi acompanhado por uma mudança de cor rápida do meio de amarelo para cor-de-laranja. Nesta fase o DIB (à temperatura ambiente) foi adicionado à mistura de enxofre oligomérico a 185 °C que, depois de um período muito curto de mistura, resultava numa solução avermelhada homogénea. A vitrificação completa do meio foi observada em cinco minutos, altura em que a mistura de reação foi deixada arrefecer até à temperatura ambiente, resultando na formação de um vidro polimérico vermelho transparente¹.

Outro objetivo passou também por estudar o efeito da polimerização radicalar controlada (CRP) nas propriedades dos materiais enxofre/vinil produzidos. Além da polimerização RAFT, tentou-se utilizar polimerização radicalar mediada por nitróxido (NMRP) usando TEMPO (*2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxyl*) como agente controlador da reação²⁶.

Em contraste com enxofre polimérico, os poli(S-DIB) vítreos mostraram-se quimicamente estáveis e mantiveram-se como películas transparentes vermelhas ao longo de um período de vários meses, quando armazenados sob condições ambientes.

Em geral, observou-se que, com as duas relações de alimentação a copolimerização da massa de enxofre a 185 °C foi eficiente. Em misturas de reação com uma composição mais elevada de DIB (27% em massa) obtiveram-se polímeros vermelhos transparentes, já os copolímeros com 10% em massa de DIB apresentaram-se vermelhos e opacos¹. A origem da cor vermelha nestes copolímeros está ainda sob investigação, embora observações semelhantes há muito tempo que têm sido feitas na homo-ROP de S₈, permanecem sob especulação¹⁴.

3.4. Procedimento Geral para a Preparação dos Copolímeros Poli(S-DIB)

Pesou-se e adicionou-se o enxofre (S sob a forma de S₈, massas descritas na Tabela 3) num vial com cerca de 20 mL de capacidade equipado com uma barra de agitação magnética e aqueceu-se a mistura a 185 °C num banho termoestático com parafina líquida previamente preparado. Deixou-se estabilizar até uma fase fundida de cor de laranja clara ter sido formada. O DIB (massas descritas na Tabela 3) foi então adicionado diretamente no enxofre fundido através de uma pipeta. A mistura resultante foi agitada à temperatura de 185 °C durante 8 a 10 minutos, e deixando polimerizar, resultou na vitrificação do meio de reação, obtendo-se um material polimérico¹.

Os produtos foram posteriormente retirados diretamente a partir do frasco com uma espátula de metal e removeu-se a barra de agitação magnética para determinação dos rendimentos depois da mistura arrefecer até à temperatura ambiente. Em alguns casos foi necessário quebrar os frascos para se extrair os polímeros.

Como já referido anteriormente, foram realizadas copolimerizações com diferentes composições iniciais (quantidades S-DIB):

- Poli(S-DIB) com 27% de DIB (em massa) em relação à massa total da mistura de reação: utilizaram-se 4,50 g (17,6 mmol) de S e 1,70 g de DIB (1,85 ml; 10,74 mmol).
- Poli(S-DIB) com 10% de DIB (em massa) em relação à massa total da mistura de reação: utilizaram-se 4,50 g de S (17,6 mmol) de S e 0,50 g de DIB (0,54 ml; 3,16 mmol).

Estes foram os valores exatos teóricos usados como referência. Cálculos referentes a estes valores podem ser consultados no Anexo 2. Nas reações nº 7 e 10 utilizaram-se agentes RAFT, com o objetivo de prolongar o tempo total de reação. Na reação de copolimerização nº 8 utilizou-se NMRP com TEMPO, no Anexo 2 encontram-se também cálculos referentes aos agentes RAFT e TEMPO utilizados. A Figura 10 representa montagens das estruturas utilizadas na realização das diversas reações de vulcanização inversa.

3. Experiências de Vulcanização Inversa do Enxofre

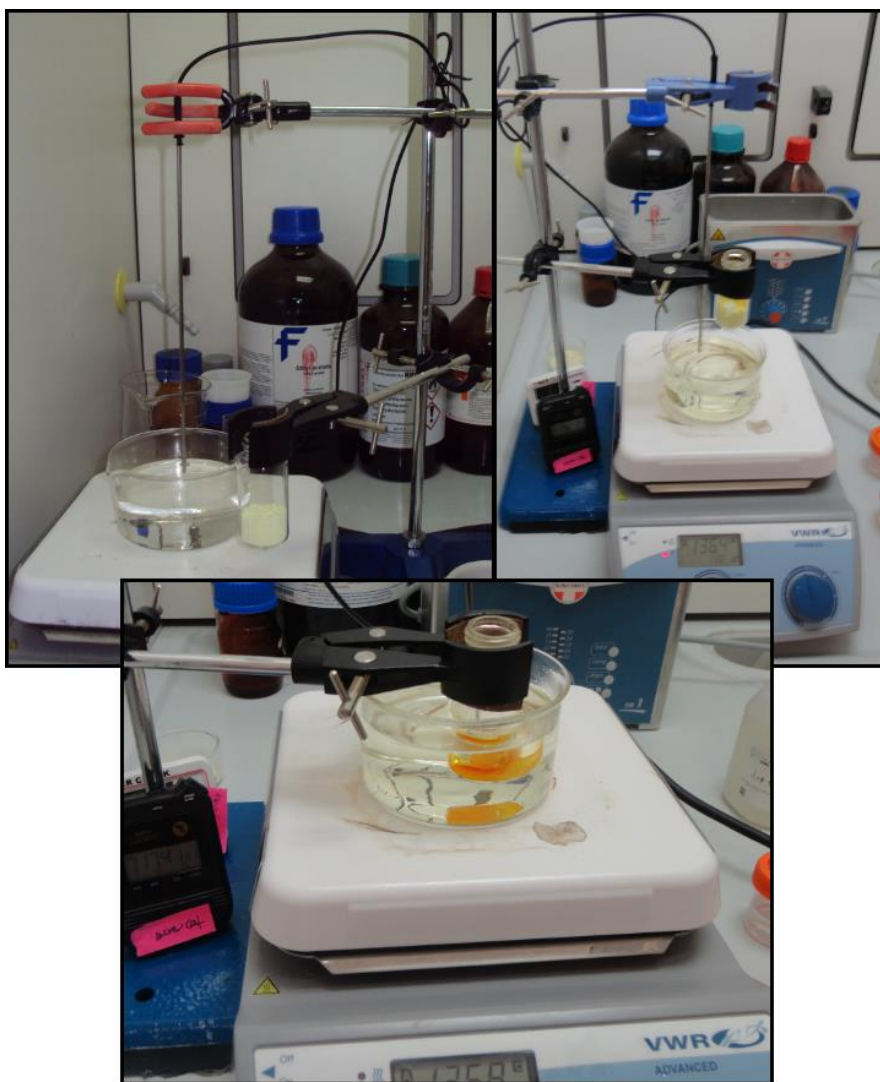


Figura 10 - Estruturas de montagem utilizadas em diferentes processos de vulcanização inversa do enxofre com o DIB. Nas duas imagens superiores espera-se que o banho termostático atinga o valor pretendido para posteriormente se mergulhar o vial contendo o enxofre. Na imagem de baixo o enxofre já se encontra mergulhado no banho termostático.

3. Experiências de Vulcanização Inversa do Enxofre

Tabela 3 - Quantidades de reagentes utilizados nas reações de polimerização por vulcanização inversa e algumas notas relevantes.

Exp.	Copolímero	S (g)	DIB (g)	DIB (mL)	% em massa DIB	T. de copolimerização (°C)	Comentário
1	Poli(S-DIB) 1	4,51	1,70	1,84	27	185	Obteve-se apenas enxofre polimérico. Verificou-se que ao deixar o enxofre estabilizar até obter uma cor laranja a copolimerização ocorre antes de se acrescentar o DIB.
2	Poli(S-DIB) 2	4,49	1,70	1,84	27	185	A polimerização direta do DIB com o enxofre líquido não ocorreu de forma uniforme.
3	Poli(S-DIB) 3	4,51	1,70	1,84	27	185	Copolimerização obtida com sucesso ao fim de pouco mais de 7 minutos. Verificou-se que o DIB deve ser adicionado logo após o enxofre estar dissolvido, quando apresenta ainda uma cor amarela.
4	Poli(S-DIB) 4	4,57	1,70	1,84	27	185	Pretendia-se tirar amostras durante a reação de minuto em minuto. Só foi possível tirar 4, uma vez que a polimerização ocorreu rapidamente.
5	Poli(S-DIB) 5	3,50	3,50	3,78	10	185	Pretendia-se fazer com o produto final o símbolo do IPB com a ajuda de um molde, mas a experiência não teve êxito.
6	Poli(S-DIB) 6	4,52	0,50	0,54	10	185	Reação com 10% de massa de DIB em relação à massa total da mistura de reação.
7	Poli(S-DIB) 7	4,58	0,50	0,54	10	185	Acrescentaram-se 148,7 mg de agente RAFT TBTGA ao enxofre antes de o colocar no banho com o objetivo de aumentar o tempo de reação até polimerizar. Não se conseguiu aumentar/alongar o tempo de reação.

3. Experiências de Vulcanização Inversa do Enxofre

Tabela 3 - (continuação).

Exp.	Copolímero	S (g)	DIB (g)	DIB (mL)	% em massa DIB	T. de copolimerização (°C)	Comentário
8	Poli(S-DIB) 8	4,50	0,50	0,54	10	185	Acrescentaram-se 53,9 mg de TEMPO com o mesmo objetivo na reação nº 7, mas uma vez mais não se verificou o aumento do tempo de reação.
9	Poli(S-DIB) 9	4,57	0,50	0,54	10	177	Nesta reação juntou-se os 0.54 ml de DIB antes de o colocar no banho termostático, desta vez a 130 °C. O objetivo passou por tirar uma amostra aos 130 °C, quando o enxofre se dissolveu totalmente, uma 2ª amostra aos 165 °C e uma última 3ª aos 177 °C, esta última estava programada aos 185 °C, mas tirou-se aos 177 °C pois a copolimerização começou a verificar-se a esta temperatura. Após o meio ter arrefecido à temperatura ambiente, mudou de cor para amarelo.
10	Poli(S-DIB) 10	4,51	0,50	0,54	10	185	Acrescentou-se o DIB e o agente RAFT DDMAT (255,84 mg) ao enxofre e só de seguida se colocou no banho termostático. Com este agente RAFT foi possível aumentar o tempo de reação até várias horas (aproximadamente 6 horas) e tirar amostras a diferentes temperaturas.
11	Poli(S-DIB) 11	4,54	0,50	0,54	10	161	Repetição da experiência n º9 com o objetivo de produzir mais produto. Desta vez a cor característica final, vermelho opaco manteve-se.
12	Poli(S-DIB) 12	4,51	0,50	0,54	10	185	Repetição da experiência n º10 com a finalidade de produzir mais produto para análise CV. O tempo total de reação foi de 6h04min23s19c, momento no qual se decidiu parar a agitação e desligar a placa de aquecimento para se obter a polimerização final (255,6 mg de DDMAT).

As etapas do processo de vulcanização inversa do enxofre elementar com o DIB estão retratadas na Figura 11. São representados os diferentes estágios até à formação de um material processável com potenciais propriedades eletroquímicas.

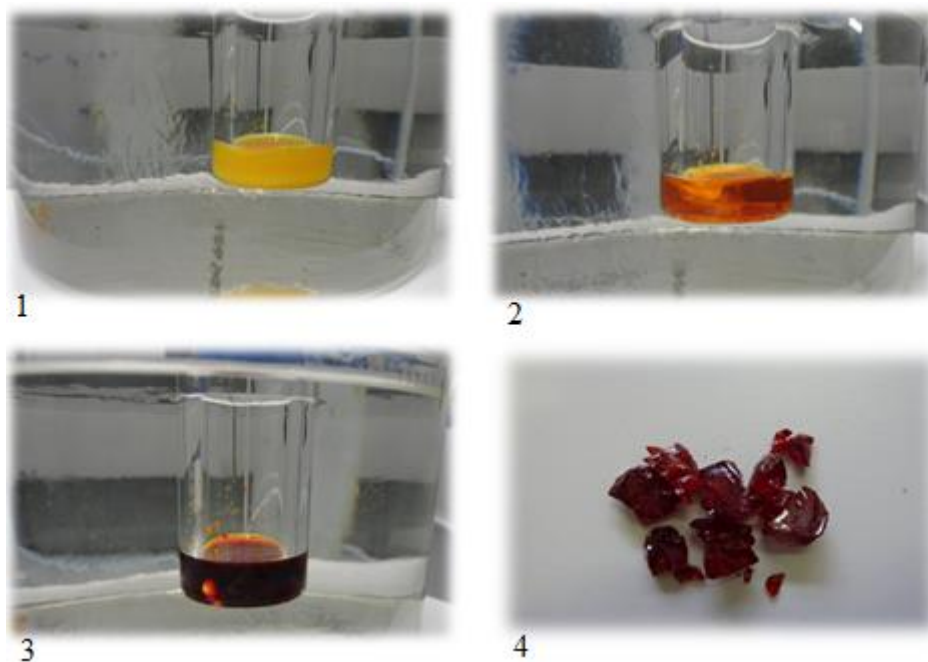


Figura 11 - Diferentes etapas e produto final do processo de vulcanização inversa do enxofre com DIB (1 - enxofre fundido a $\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 - quebra dos anéis ortorrômnicos de S_8 e formação de cadeias lineares com radicais a $\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 - copolimerização S/DIB a $185\text{ }^{\circ}\text{C}$; 4 - produto final sólido).

3.4.1. Produtos resultantes das reações de copolimerização

A preparação dos copolímeros S-DIB foi conseguida por copolimerização direta do DIB com enxofre líquido fundido a $T = 185\text{ }^{\circ}\text{C}$, com diferentes razões iniciais de alimentação de DIB (27 e 10% em massa em relação à massa total da mistura de reação). A utilização do agente RAFT DDMAT obteve bons resultados uma vez que foi atingido o objetivo pretendido que passava por alongar o tempo de reação.

Obtiveram-se com sucesso materiais poliméricos processáveis, estes materiais poliméricos de enxofre são materiais cristalinos, sólidos e frágeis. Por copolimerização via vulcanização inversa a morfologia dos copolímeros pode ser controlada, onde o aumento de conteúdo de DIB resulta na formação de estáveis vidros vermelhos

3. Experiências de Vulcanização Inversa do Enxofre

transparentes¹. Com uma razão inicial de alimentação mais elevada de DIB (27% de fração mássica de DIB) vidros poli(S-DIB) transparentes foram obtidos (Figura 12).

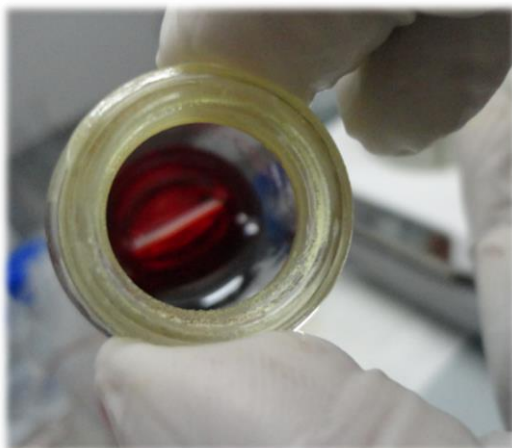


Figura 12 - Poli(S-DIB) 3, obtido após a reação de copolimerização, por vulcanização inversa do enxofre com DIB.

Com quantidades inferiores de DIB (10% de fração mássica de DIB), obteve-se um copolímero vidrado opaco (Figura 13).

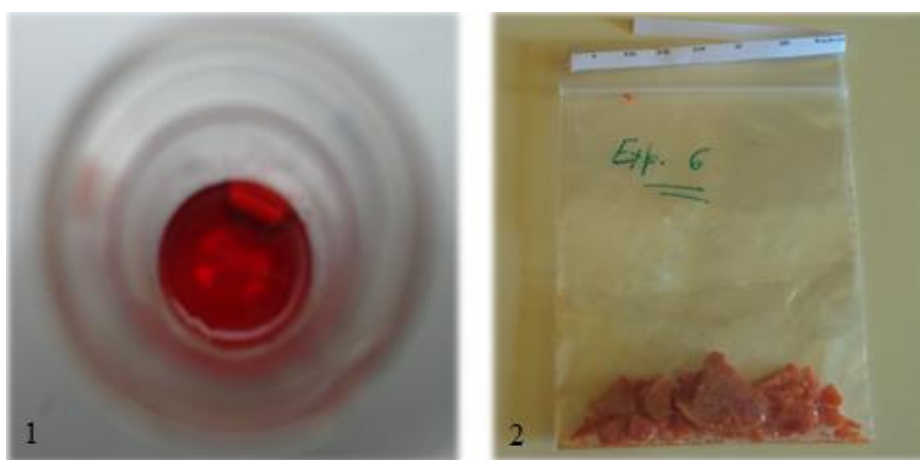


Figura 13 - Poli(S-DIB) 6, obtido da reação n° 6 de vulcanização inversa do enxofre com DIB (1 - polímero obtido após se deixar arrefecer até à temperatura ambiente, 2 - o mesmo material polimérico após algumas semanas de armazenamento).

Os copolímeros obtidos das reações em que se utilizou DDMAT como agente RAFT apresentaram uma cor vermelha mais escura, tal facto poder-se-á justificar pela utilização do DDMAT ou pelo elevado tempo em que se deixou a reação ocorrer (Figura 14). No Anexo 14 podem ser consultadas imagens dos diversos produtos obtidos.



Figura 14 - Copolímero poli(S-DIB) 10 obtido da reação de vulcanização inversa nº 10. Na esquerda é mostrado o polímero obtido alguns minutos após a reação e à direita é apresentado o mesmo material com algum tempo de armazenamento.

Estes copolímeros em geral são só parcialmente solúveis em solventes orgânicos apróticos não polares (por exemplo: CHCl_3 , THF, tolueno e CS_2)¹. Com os copolímeros obtidos foram realizados estudos de caracterização estrutural através de cromatografia de exclusão de tamanho e distribuição das massas moleculares, análise térmica gravimétrica para determinação da temperatura em que os materiais se começam a degradar e calorimetria diferencial de varrimento.

Importa referir que as reações com utilização do agente RAFT DDMAT são uma contribuição importante deste trabalho pois foi mostrado que é possível controlar o processo de vulcanização através deste mecanismo.

Capítulo 4 - Caracterização dos Produtos Obtidos

4.1. Introdução

Este capítulo engloba uma série de análises que permitem fazer uma caracterização dos materiais obtidos das reações de vulcanização inversa do enxofre com DIB. Para tal serão apresentadas as análises GPC (cromatografia por permeação de gel) a fim de discutir aspetos estruturais dos copolímeros, com estes resultados é possível identificar as estruturas poliméricas de enxofre. Análise termogravimétrica (TGA) e DSC (calorimetria diferencial de varrimento) também foram realizadas com o propósito de investigar os efeitos da copolimerização nas propriedades termomecânicas dos copolímeros.

Inicialmente apresenta-se uma abordagem aos materiais e à instrumentação utilizada na análise dos mesmos. Dá-se maior relevo à descrição do sistema *Polymer Laboratories PL GPC-50*, uma vez que foi a instrumentação mais utilizada e trabalhou-se diretamente com ela. São posteriormente exibidos os resultados das análises efetuadas de SEC (cromatografia por exclusão de tamanho) e respectivas distribuições de massas moleculares relativas e por último são expostos os resultados obtidos das análises TGA e DSC.

4.2. Materiais e Instrumentação

4.2.1. Materiais utilizados

Os materiais utilizados para análises de SEC foram os copolímeros poli(S-DIB) 2 e 3, e amostras retiradas durante a realização da reação de vulcanização inversa n^o 4. Foram utilizadas também amostras a diferentes temperaturas de reação das experiências n^o 9 e 10, desta última analisou-se também o copolímero final obtido. Nas análises TG e DSC foram utilizados os seguintes materiais: enxofre, poli(S-DIB) 4, poli(S-DIB) 6, poli(S-DIB) 11 e poli(S-DIB) 12.

4.2.2. Instrumentação utilizada nas análises GPC

Os cromatogramas por exclusão de tamanho obtiveram-se usando um sistema *Polymer Laboratories PL GPC-50* (Figura 15). O sistema de SEC/RI/MALLS é composto pela instrumentação *Laboratories PL-GPC-50* integrando um sistema SEC com um refratômetro diferencial que trabalha a 950 ± 30 nm, ligado a um detetor *MALLS Wyatt DAWN8 + HELEOS 658* nm. As amostras dos polímeros foram fracionadas por tamanho molecular utilizando um conjunto de colunas *GPC 3 PL gel* (300 mm x 7,5 mm) com um tamanho de partícula nominal de 10 μ m e poro tipo *MIXEDB-LS*, mantidas à temperatura constante de 30 °C e usando THF como o eluente a um caudal de 1 mL/min^{26, 27}.



Figura 15 - PL-GPC-50 vista frontal com a porta fechada. À direita está representado o detetor MALLS.

O instrumento PL GPC-50 (Figura 15 e Figura 16) integra um sistema de bombagem de solvente, uma válvula de injeção manual, um detetor de índice de refração de elevado desempenho e um forno de colunas. Para um desempenho otimizado, o sistema encontra-se projetado de maneira a reduzir significativamente a dispersão extra das colunas e efeitos de alargamento de picos devido à dispersão radial. Maximizando assim a resolução e precisão para a separação GPC, o detetor RI apresenta alta sensibilidade e uma excelente estabilidade da linha de base para uma ampla variedade de GPC orgânico e eluentes de base aquosa²⁸.

4. Caracterização dos Produtos Obtidos



Figura 16 - Sistema PL-GPC-50, vista frontal com a porta aberta.

A cromatografia por permeação de gel (GPC), também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) ou cromatografia de filtração de gel é uma das técnicas analíticas mais usuais para a determinação da massa molecular e distribuições da massa molecular de polímeros naturais e sintéticos, copolímeros, nanopartículas e proteínas. O princípio de operação do GPC é a separação das moléculas tendo em conta o seu raio hidrodinâmico (R_h) ou volume (V_h), e não a massa molecular. O processo de separação ocorre nas colunas que estão preenchidas com material poroso como géis de poliestireno, grânulos de vidro, gel de sílica, etc. Devido ao seu tamanho, as moléculas maiores não cabem em tantos poros e eluem mais rapidamente através dos poros dos materiais constituintes das colunas, comparativamente às moléculas menores²⁹. O processo de cromatografia de exclusão de gel começa com o fluxo contínuo da fase móvel através do sistema constituído pelo dispositivo de bombagem de solvente, usualmente uma bomba isocrática. Um desgaseificador de solvente *in-line* é empregue para eliminar qualquer vapor ou gases na linha e assim são reduzidos a instabilidade do sinal e ruídos. A amostra é injetada no sistema manualmente, a solução da amostra é depois transportada através das colunas do GPC onde tem lugar o processo de separação de tamanhos²⁹. Quando a amostra elui das colunas, passa por um detetor ou séries de detetores e o resultado é analisado por um sistema de aquisição de dados e software de análise - *ASTRA 5.3.1*.

A extensão das análises GPC depende do tipo e do número de detetores usados no sistema, dependendo da escolha dos detetores, vários tipos de calibrações e/ou cálculos são

empregues para calcular parâmetros como massa molecular (MW), distribuição da massa molecular, viscosidade intrínseca (IV) ou densidade molecular, raios hidrodinâmicos (Rh) e raios de giração (Rg). É também possível obter informação adicional das estruturas moleculares, conformação, agregação, ramificação e composição de copolímeros²⁹. A forma mais simples de GPC é a calibração convencional usando tipicamente um detetor de índice de refração diferencial (RI), que pode também ser referido como refratômetro diferencial. No entanto, em certas aplicações de caracterização de proteínas ou análises de copolímeros, um detetor UV/VIS é também usado conjuntamente com o RI de maneira a obter-se mais informação das propriedades dos materiais e/ou composição²⁹.

O procedimento de calibração convencional requer a injeção de um polímero padrão de massa molecular conhecida e geração da curva de calibração convencional baseada no tempo de eluição ou volume. As mostras são depois introduzidas e as massas moleculares são calculadas relativamente aos padrões que foram introduzidos²⁹.

4.2.3. Instrumentação utilizada nas análises de TG e DSC

As propriedades térmicas dos polímeros poli(S-DIB) produzidos foram medidas por termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Instrumentos *Netzsch TG 209 F3* e *DSC 204 F1* foram usados nessas medidas (Figura 17).



Figura 17 - Instrumentação TG e DSC usada na caracterização das propriedades térmicas dos copolímeros S/DIB produzidos.

4.3. Cromatografia por Exclusão de Tamanho e Distribuição das Massas Moleculares Relativas dos Copolímeros Sintetizados

Durante os processos de reticulação por vulcanização inversa, amostras de reação foram retiradas em diferentes tempos de polimerização e os produtos finais foram analisados por SEC/RI/MALLS, isto no caso das reações nº 4, 9 e 10. O objetivo dessas análises foi a pesquisa de detalhes sobre a arquitetura molecular dos produtos e os mecanismos envolvidos nas reações de reticulação^{26, 27}. As amostras foram diluídas em THF e filtradas a fim de injetar a fração solúvel no sistema SEC/RI/MALLS. Nas reações nº 2 e 3 foram analisados apenas os copolímeros finais resultantes das copolimerizações. Para a determinação das distribuições das massas moleculares dos copolímeros utilizou-se uma calibração das colunas com padrões de poliestireno que permitiu relacionar o volume de eluição (como se usou nas análises $Q = 1$ mL/min, o volume = tempo) com a massa molecular de poliestireno (Figura 18). Foi possível assim fazer-se também gráficos nas análises SEC/RI/MALLS em que a escala das abcissas é massa e não tempo (ou volume).

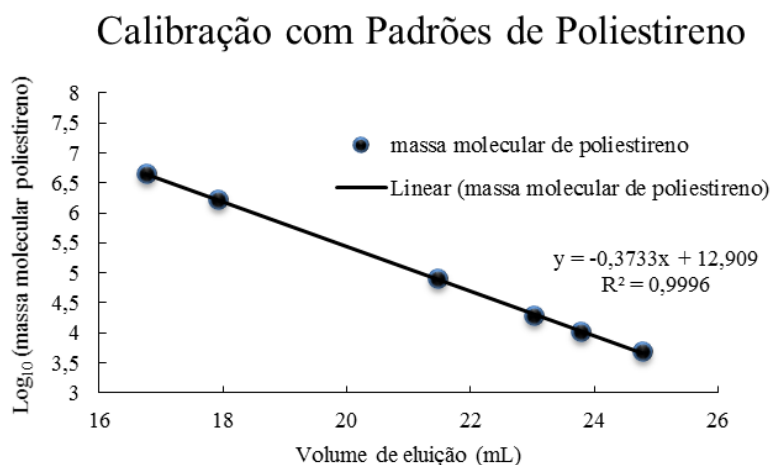


Figura 18 - Calibração com padrões de poliestireno e equação da linha de tendência linear usada.

A natureza das distribuições moleculares aparentes/relativas confirmou claramente a formação de produtos poliméricos como observado através da formação de espécies oligoméricas. Em geral, o comportamento de eluição dos copolímeros poli(S-DIB) em relação ao poliestireno padrão verificou-se drasticamente diferente, pois estes copolímeros de enxofre exibiram tempos de retenção mais longos para eluição completa¹.

Podem ser consultados no Anexo 3, como informação suplementar, cromatogramas do DIB e PS90000, com a respetiva apresentação da distribuição da massa molecular relativa do poliestireno 90000

Os cromatogramas por exclusão de tamanho seguidamente apresentados (Figura 19 e Figura 21) mostram dois picos entre 26 e 30 minutos que confirmam a formação de produtos poliméricos. Prepararam-se, tipicamente 10 mg do produto final em 10 mL de THF, posteriormente filtrou-se e injetou-se a fração solúvel no sistema SEC/R /MALLS. No caso do produto poli(S-DIB) 2, uma vez que o produto resultante não se apresentou homogéneo porque havia uma zona com maior concentração de DIB e outra com menor, prepararam-se duas amostras como se pode ver, pelos resultados, nas duas figuras seguintes (Figura 19 e Figura 20).

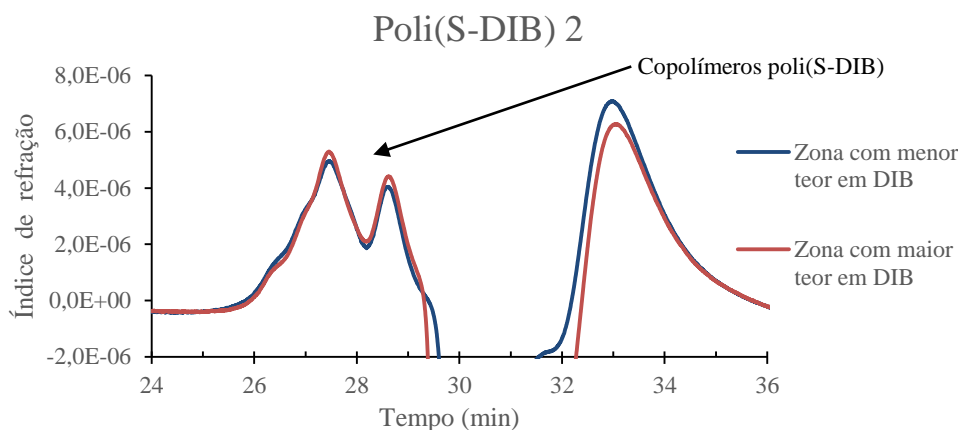


Figura 19 - Cromatogramas SEC/RI/MALLS da fração solúvel do produto resultante do processo de vulcanização inversa do enxofre com o DIB da reação n^o 2 - Poli(S-DIB) 2.

Obtiveram-se claramente dois picos, um em 27,5 min e outro em 28,5 min, aproximadamente, que comprovam a formação de copolímeros. Na Figura 20 observa-se que a distribuição da massa molecular relativa do copolímero poli(S-DIB) 2 varia entre 100 e 1600 g/mol.

4. Caracterização dos Produtos Obtidos

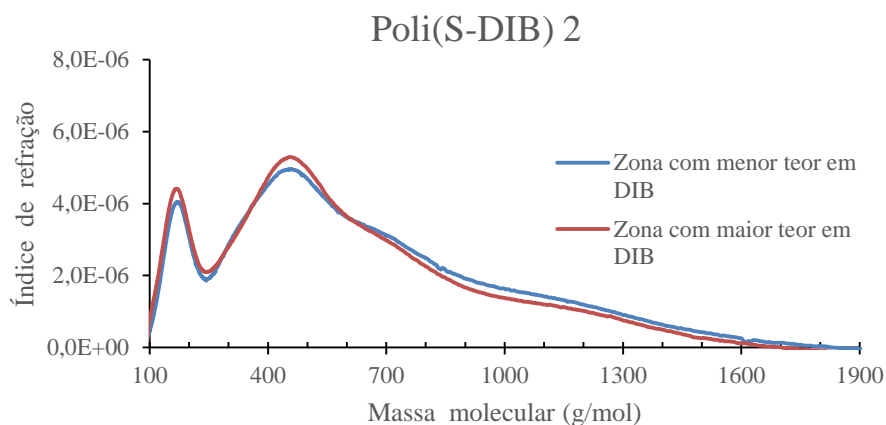


Figura 20 - Distribuição da massa molecular relativa do Poli(S-DIB) 2 resultante da reação de copolimerização por vulcanização inversa nº 2.

Com a repetição do mesmo procedimento descrito anteriormente prepararam-se 10 mg do produto final, copolímero poli(S-DIB) 3, em 10 mL de THF. Depois de filtrar a amostra injetou-se a fração solúvel no sistema SEC/RI/MALLS. Os resultados obtidos foram muito semelhantes aos anteriores, como mostram as duas figuras seguintes (Figura 21 e Figura 22).

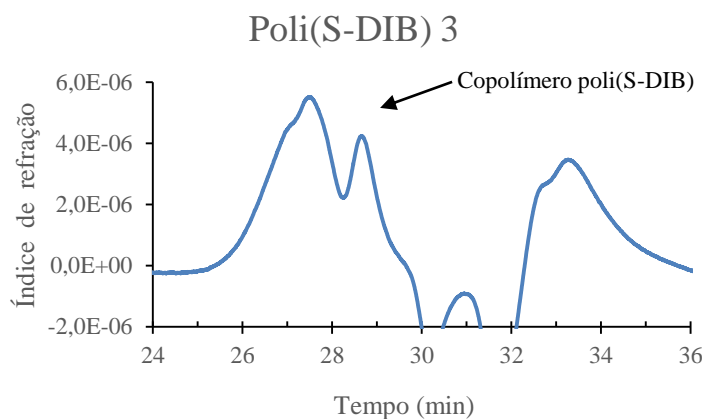


Figura 21 - Cromatograma SEC/RI/MALLS da fração solúvel do produto resultante do processo de vulcanização inversa do enxofre com o DIB da reação nº3 - Poli(S-DIB) 3.

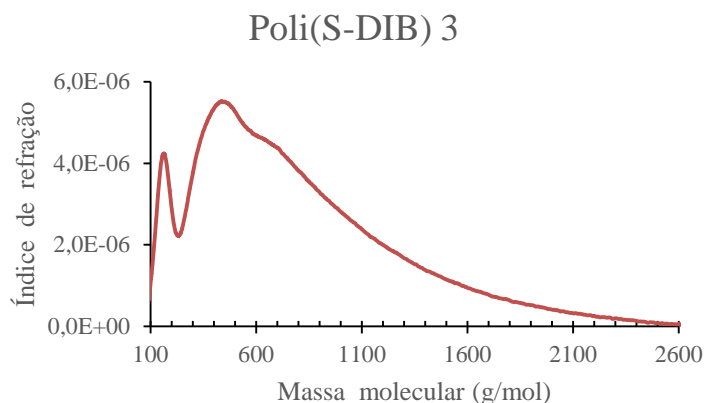


Figura 22 - Distribuição da massa molecular relativa do Poli(S-DIB) 3 resultante da reação de copolimerização por vulcanização inversa nº 3.

Podem ser consultados no Anexo 4 os cromatogramas SEC/RI/MALLS mais detalhados da fração solúvel em THF das amostras retiradas dos copolímeros obtidos das reações de vulcanização inversa nº 2 e 3. No Anexo 5 encontram-se as respectivas distribuições da massa molecular relativa dessas amostras.

Durante a reação nº 4 foram retiradas amostras em diferentes tempos de polimerização, preparou-se cerca de 20 mg (valor exato: 22,5 mg) de HQ em 100 ml THF = 200 ppm, de seguida dispôs-se alguns frascos com 10 mL da solução preparada para se colocarem as amostras retiradas. Foram retiradas quatro amostras: a amostra 1 foi tirada logo após o enxofre (já mergulhado no banho termostático) se apresentar dissolvido, a amostra 2 foi retirada após se adicionar o DIB, a amostra 3 retirou-se um minuto após se adicionar o DIB e a amostra 4 dois minutos após o DIB ter sido colocado. Os resultados com cromatografia de exclusão de tamanho e distribuição da massa molecular relativa de cada amostra estão apresentados nas duas figuras seguintes (Figura 23 e Figura 24).

Entre os tempos de eluição 26 e 30 minutos identificou-se a formação de estruturas de enxofre polimérico. Podemos ver na Figura 24 que a massa molecular relativa das várias amostras analisadas varia de 50 a 550 g/mol (valores aparentes dado que são relativos à comparação com poliestireno). Para uma observação individual e mais detalhada dos cromatogramas obtidos e respectivas distribuições das massas moleculares relativas aconselha-se a consulta dos Anexos 6 e 7, respetivamente.

4. Caracterização dos Produtos Obtidos

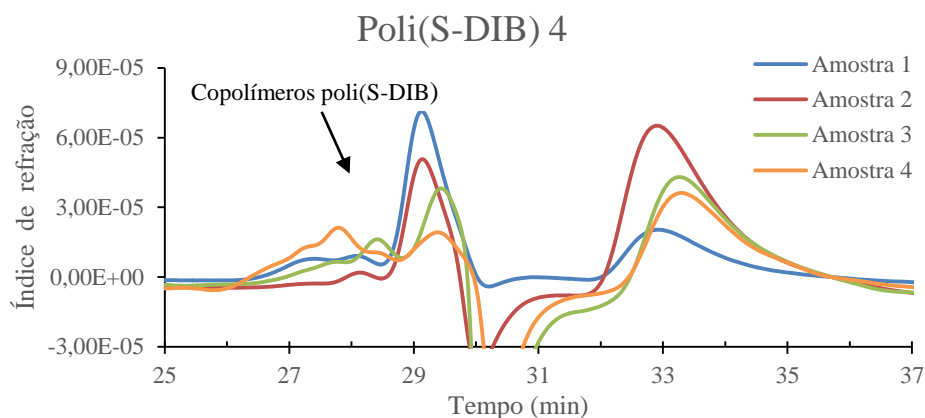


Figura 23 - Cromatogramas SEC/RI/MALLS da fração solúvel das amostras recolhidas durante o processo de vulcanização inversa do enxofre com o DIB da reação n°4 - Poli(S-DIB) 4. Verifica-se claramente a formação de estruturas S/DIB como se pode observar através da formação de espécies oligoméricas. Poder-se-á dizer que para um tempo de reação mais longo (amostra 4 - dois minutos após se ter adicionado o DIB) a formação de espécies oligoméricas aparece num tempo de eluição mais baixo e em maior quantidade.

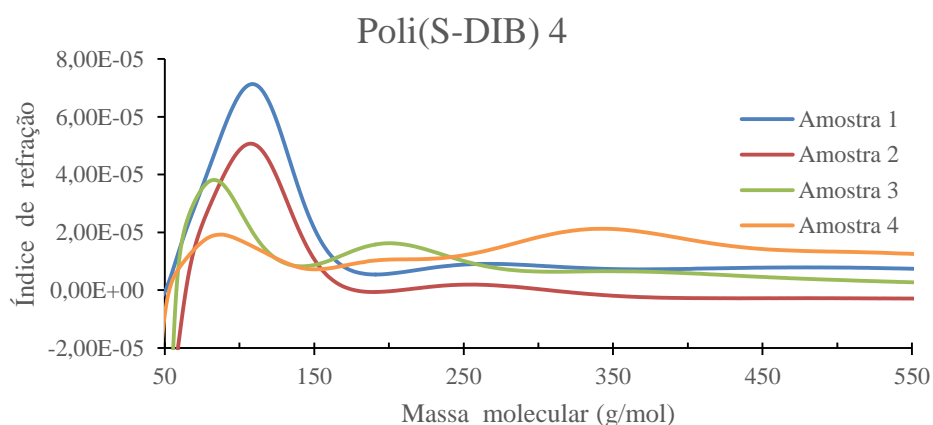


Figura 24 - Distribuição da massa molecular relativa das amostras retiradas a diferentes tempos da reação de vulcanização inversa n°4. Os valores da massa molecular apresentados são significativamente inferiores aos apresentados pelos copolímeros obtidos como produto final nas reações de copolimerização n°2 e n°3.

Na realização da reação n° 9 foram também retiradas amostras durante a reação de vulcanização inversa e colocadas em frascos preparados com a solução anteriormente referida. A amostra 1 foi tirada aos 130 °C, a amostra 2 aos 165 °C e a amostra 3 aos 177 °C. Como se pode ver na Figura 25 não existem estruturas poliméricas, o que significa que não existe fração solúvel pelo que se pode concluir que as redes formadas são totalmente insolúveis. O gráfico referente à distribuição da massa molecular relativa (Figura 26) mostra como seria de esperar, que não existe massa molecular. Nos Anexos

8 e 9 podem ser examinados, individualmente, os cromatogramas obtidos e as distribuições das massas moleculares, respetivamente.

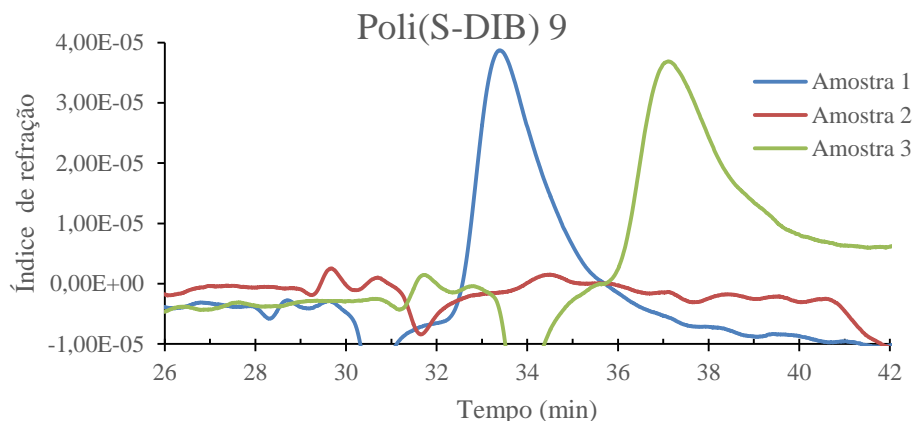


Figura 25 - Cromatogramas SEC/RI/MALLS obtidos da fração solúvel das amostras recolhidas a diferentes temperaturas durante a realização da reação de polimerização por vulcanização inversa do enxofre com DIB nº 9. Não se verificaram quaisquer picos entre os tempos de eluição 26-30 minutos uma vez que não havia frações solúveis.

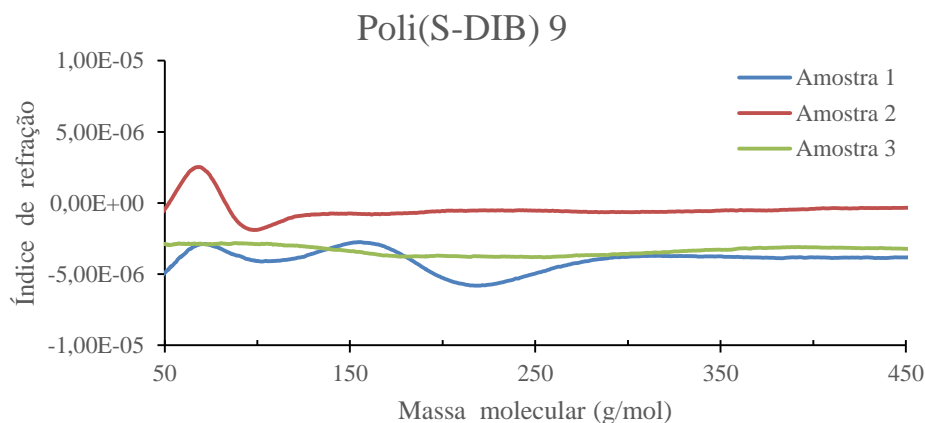


Figura 26 - Distribuição da massa molecular relativa das amostras retiradas a diferentes temperaturas durante a reação de copolimerização nº 9.

Na reação de vulcanização inversa nº10 foram coletadas amostras para análise SEC/RI/MALLS aos 133 °C, 162 °C, 168 °C, 185 °C e por último analisou-se o produto final obtido desta reação. Os resultados estão apresentados na Figura 27 e Figura 28, pode-se ver entre os tempos de eluição 26 e 30 minutos o aparecimento de estruturas poliméricas da fração solúvel das redes de enxofre formadas. A massa molecular relativa varia de 50 a 850 g/mol. Como nos casos anteriores, os cromatogramas individuais podem

4. Caracterização dos Produtos Obtidos

ser consultados no Anexo 10 e as distribuições da massa molecular aparente no Anexo 11.

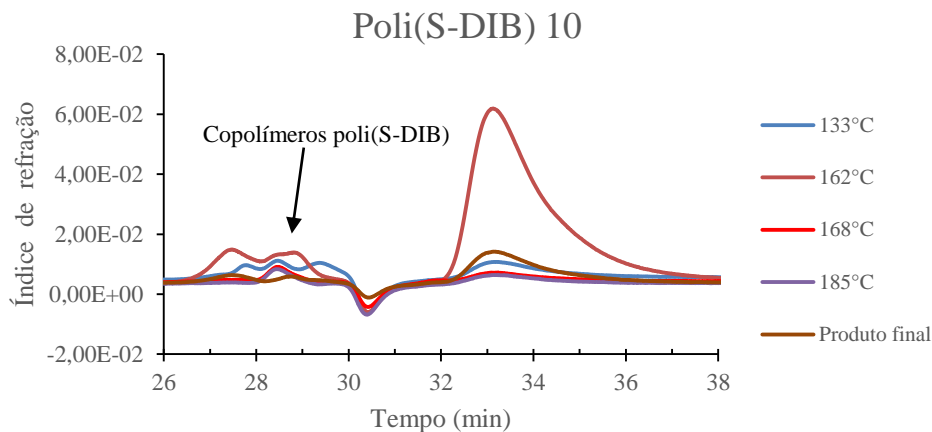


Figura 27 - Cromatogramas SEC/RI/MALLS da fração solúvel das amostras recolhidas a diferentes temperaturas de reação e da fração solúvel do produto resultante do processo de vulcanização inversa do enxofre com DIB na reação nº 10 - Poli(S-DIB) 10.

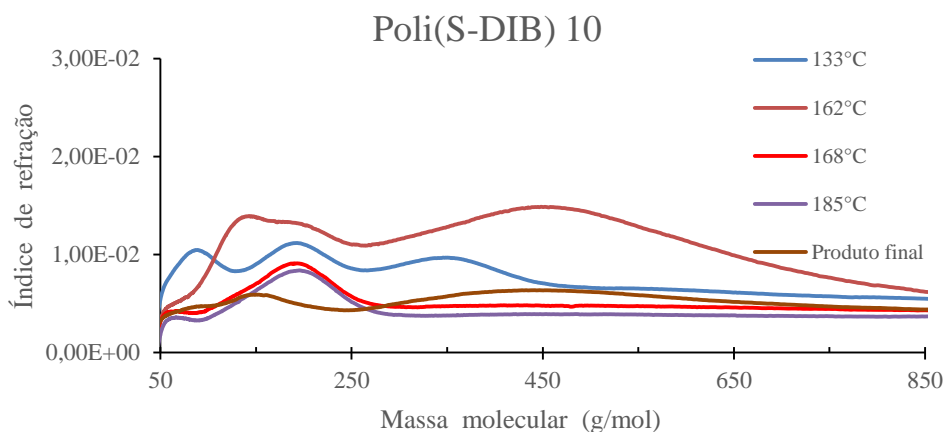


Figura 28 - Distribuição da massa molecular relativa das amostras recolhidas a diferentes temperaturas de reação e do produto resultante da reação de copolimerização nº 10 - Poli(S-DIB) 10.

Um desafio fundamental encontrado na caracterização estrutural destes materiais foi a solubilidade limitada de copolímeros que continham um elevado teor de unidades de repetição S-S¹. Os copolímeros com 27 % em massa de DIB em relação à massa total da mistura de reação mostraram-se serem mais solúveis em THF do que os copolímeros com 10 % de DIB, como comprovaram os gráficos da massa molecular relativa, em que os correspondentes a copolímeros com 27 % em DIB apresentaram valores de massa molecular relativa mais elevados.

Os cromatogramas de exclusão de tamanho (distribuição da massa molecular relativa) dos copolímeros poli(S-DIB), calibradas contra poliestireno padrão, exibiram baixos valores de massa molecular. A baixa massa molecular deveu-se à ramificação através das unidades de DIB e à predominante terminação por ligação intramolecular das cadeias radicais de enxofre por forma a formar ligações S-S mais estáveis que também é o mecanismo proposto para a despolimerização suprimida como consequência da copolimerização com DIB¹.

4.4. Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento

Análise termogravimétrica e DSC foram realizadas para investigar os efeitos da copolimerização nas propriedades termomecânicas dos copolímeros. A estabilidade térmica do enxofre e dos copolímeros poli(S-DIB) foi testada por TGA. Como se pode ver na Figura 29 a decomposição destes materiais começou a verificar-se por volta dos 200 °C.

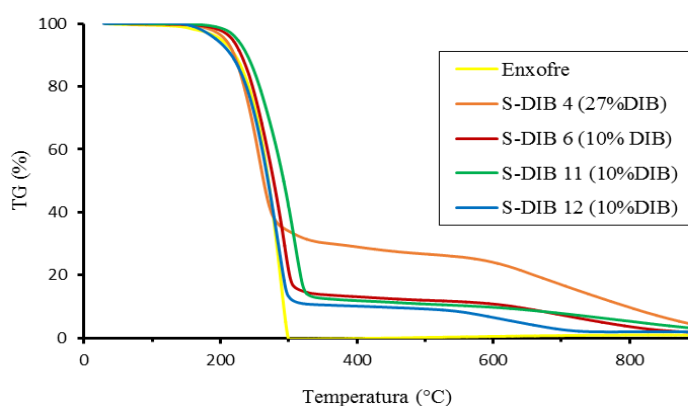


Figura 29 - Termogramas do enxofre e dos copolímeros S-DIB (S-DIB-X, X indica a reação em que cada copolímero foi obtido).

Aos 287,40 °C a percentagem de massa de S₈ que já se tinha degradado era de 79,75%, o S-DIB 4 aos 257,05 °C apresentava uma percentagem de degradação de 42,89% e aos 652,18 °C ainda restavam 20,64% da massa inicial do copolímero. No S-DIB 6 aos 290,20 °C faltava degradar 34,83% da massa inicial; no S-DIB 11 aos 308,72 °C restava 30,81% de massa para degradar e por último o S-DIB12 apresentava aos 284,14 °C uma taxa de

4. Caracterização dos Produtos Obtidos

degradação de 69,25% (esta informação pode ser consultada como informação suplementar, através dos gráficos obtidos, no anexo 12). No S-DIB 4 com 27% de DIB aos 652,18 °C ainda faltava degradar 20,64% da massa inicial, com este dado pode-se concluir que no que diz respeito à degradação dos polímeros, para polímeros com um maior teor de DIB a degradação é mais difícil.

Na Figura 30 representam-se as respectivas derivadas obtidas na análise térmica gravimétrica dos materiais mencionados.

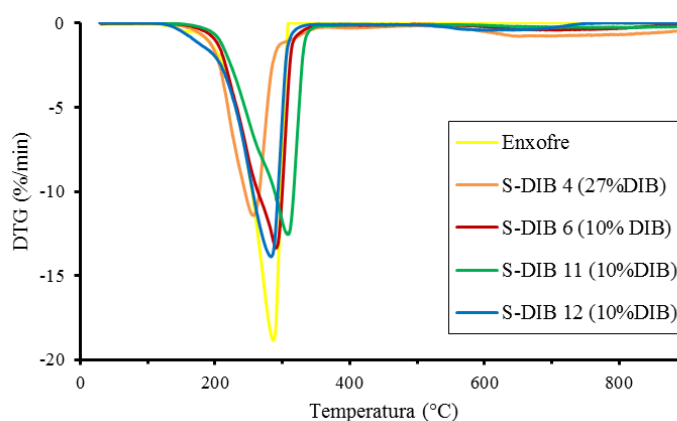


Figura 30 - Derivadas para os diversos copolímeros que permitem obter os valores da temperatura de decomposição dos materiais. Traçando uma linha vertical que coincide com o mínimo da derivada pode obter-se o valor de temperatura, precisamente no ponto em que esta linha cruza a linha TG.

As propriedades térmicas gerais do enxofre e dos copolímeros poli(S-DIB) foram estudadas usando DSC. A fim de evitar a decomposição e possíveis reações laterais (por exemplo polimerização termo-iniciada do enxofre ocorrendo aos 159 °C), estes materiais foram aquecidos de -100 °C a 200 °C a taxas de aquecimento e de arrefecimento de 10 °C/min sob uma atmosfera de nitrogénio, escolheu-se o segundo aquecimento para análise, conforme apresentado na Figura 31 à Figura 35¹.

O enxofre elementar exibiu uma transição de fusão a 118,7 °C e 172,9 °C que poderá ser provavelmente a fusão das fases monoclinica e ortorrômbica, respetivamente¹.

Os resultados revelaram que os copolímeros poli(S-DIB) exibiram valores de T_g (temperatura de transição vítrea) de -31,4 °C a 4,9 °C, e para copolímeros com um maior

teor em DIB como é o caso do poli(S-DIB) 4 a T_g do copolímero final é maior (Figura 32).

O poli(S-DIB) 4 com 27% de massa de DIB em relação à massa total de mistura de reação poder-se-á considerar morfologicamente vidro amorfo¹, pois apresenta apenas uma temperatura de transição vítrea de 4,9 °C e não apresenta picos complexos. Os copolímeros poli(S-DIB) com 10 % em massa de DIB exibiram uma transição vítrea e picos complexos, o que se pode relacionar com opacidade ótica deste tipo de copolímeros¹.

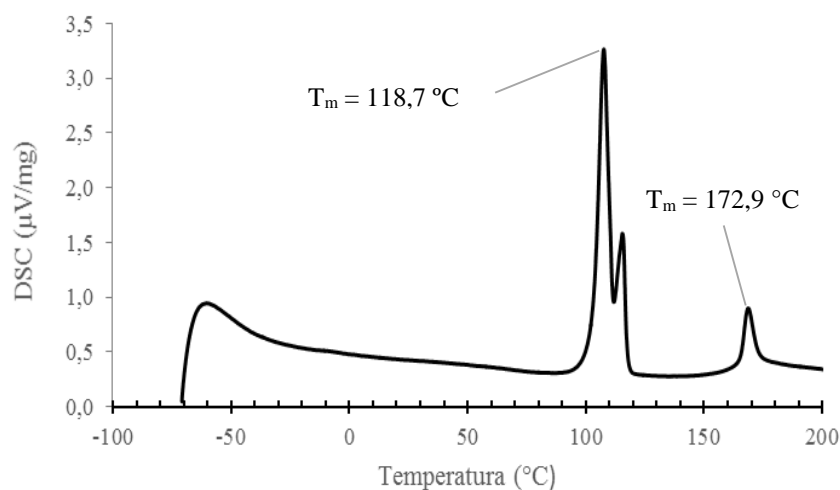


Figura 31 - Termograma de DSC do enxofre elementar, apresentando complexas transições de fusão.

4. Caracterização dos Produtos Obtidos

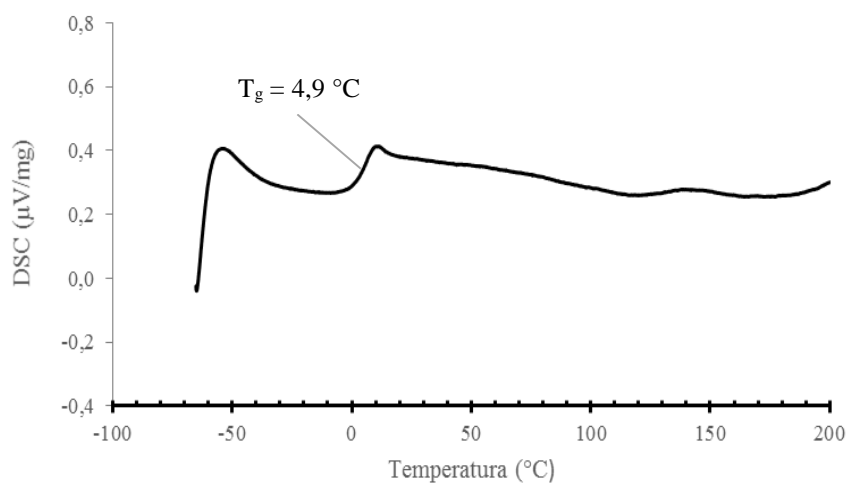


Figura 32 - Termograma de DSC do copolímero poli(S-DIB) 4, preparado com 27% em massa de DIB, mostrando a temperatura de transição vítrea.

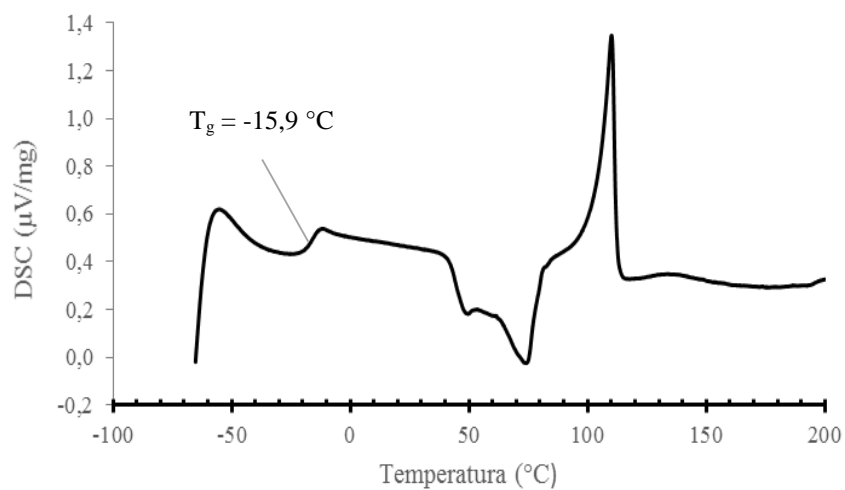


Figura 33 - Termograma de DSC do copolímero poli(S-DIB) 6, preparado com 10% em massa de DIB, mostrando a temperatura de transição vítrea e picos complexos.

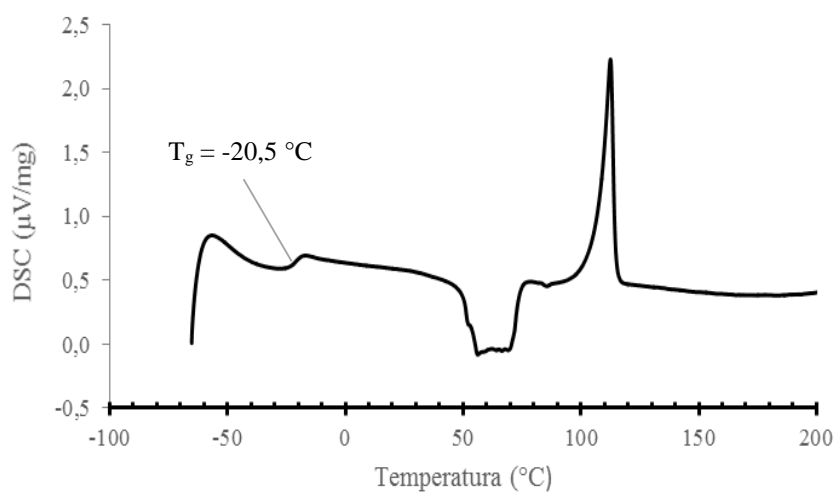


Figura 34 - Termograma de DSC do copolímero poli(S-DIB) 11, preparado com 10% em massa de DIB, mostrando a temperatura de transição vítrea e picos complexos.

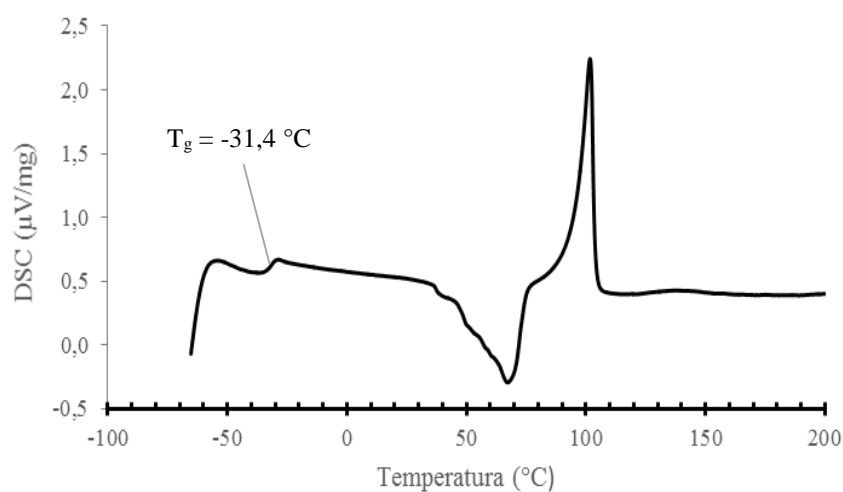


Figura 35 - Termograma de DSC do copolímero poli(S-DIB) 12, preparado com 10% em massa de DIB, mostrando a temperatura de transição vítrea e picos complexos.

Foi possível concluir que as condições de síntese afetam as propriedades térmicas dos produtos, nomeadamente a composição inicial. Podem ser consultados no Anexo 13 os gráficos obtidos por calorimetria diferencial de varrimento com mais detalhes.

Capítulo 5 - Degradação das Redes de Enxofre Produzidas

5.1. Introdução

Este capítulo apresenta a degradação das ligações S-S produzidas nas reações de síntese polimérica. O objetivo foi, precisamente, confirmar a existência dessas ligações através da sua degradação. Para tal utilizou-se *1,4-Ditio-DL-treitol* como reagente para se tentar degradar as redes. Neste capítulo apresentam-se os materiais e a instrumentação utilizados e o procedimento experimental utilizado na quebra das ligações S-S dos copolímeros poli(S-DIB). São por último apresentados os cromatogramas por exclusão de tamanho (e respectivas distribuições da massa molecular relativa da fração solúvel em THF com 1% em massa de tolueno) das amostras retiradas nas experiências de quebra a diferentes tempos de reação.

5.2. Materiais e Instrumentação

Os reagentes utilizados nas reações de degradação das redes de enxofre foram: os copolímeros poli(S-DIB) 9 e poli(S-DIB) 10; *DL-Dithiothreitol* (*threo-1,4-Dimercapto-2,3-butanediol*, cleland's reagent, DTT, $\geq 99,0\%$, Sigma-Aldrich) e tetrahidrofurano (THF, Fisher Scientific UK) como solvente. Foi usado também tolueno na preparação de soluções para recolha de amostras.

Utilizaram-se estrutura e suportes típicos de montagem experimental, um balão erlenmeyer de 250 mL, vedantes de borracha, pontas de seringas e uma placa de aquecimento VWR (modelo VMS-C7 advanced) com objetivo único de realizar agitação.

5.3. Quebra das Ligações S-S dos Copolímeros Poli(S-DIB) Utilizando *1,4-Ditio-DL-treitol* (DTT)

Para confirmar a presença de ligações S-S, a degradação redutiva da “espinha dorsal” dos copolímeros poli(S-DIB) 9 e 10 foi obtida por tratamento destes com DTT numa solução em THF, o que resultou na formação de componentes de baixo peso molecular, em que as ligações S-S depois de quebradas formaram H_2S e oligómeros de tiol formado (HS), como mostra a Figura 36¹.

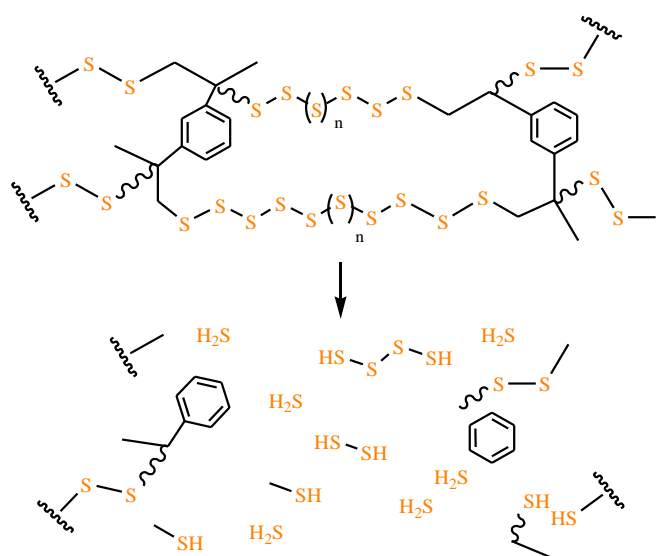


Figura 36 - Quebra das ligações S-S. Obtém-se como resultado produtos solúveis, HS e H₂S que não existiam inicialmente.

5.3.1. Procedimento experimental

Com um balão erlenmeyer de 250 mL equipado com uma barra de agitação magnética adicionou-se 100 mg, valor de referência, de copolímero poli(S-DIB) e 200 mg, valor de referência, de *1,4-ditio-DL-treitol* (1,30 mmol), de seguida o frasco resultante foi isolado e preenchido com argón, a cada 10 minutos durante três ciclos. Podem ser consultados os valores exatos dos reagentes utilizados na Tabela 4.

Tetrahidrofurano desoxigenado (10 mL, borbulhado com argón durante 30 minutos, (Figura 37) foi adicionado à mistura de reação e a solução resultante foi agitada à temperatura ambiente. Amostras (0.5 mL) foram retiradas periodicamente a partir da mistura de reação sob uma atmosfera de argón e diluídas com THF contendo 1% em massa de tolueno. Para tal, foi preparada à parte uma solução com 99 mL de THF e 1 mL de tolueno para ser utilizada em frascos aquando da recolha das amostras. Cada solução diluída foi filtrada através de um filtro de membrana PTFE (0.2 µm de tamanho de poro) e posteriormente caracterizada por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC).

Foram realizadas duas reações de quebra das ligações S-S, verificou-se que a reação nº 1 ocorreu muito depressa, ao fim de pouco mais de um minuto os reagentes já se tinham dissolvido praticamente e a solução resultante apresentou uma cor escassamente amarela (Figura 38), cor essa que predominou durante o restante tempo. Já a reação nº 2 não foi

5. Degradação das Redes de Enxofre Produzidas

tão rápida, os reagentes demoraram mais tempo a dissolverem-se e a solução apresentou uma cor branca.

Tabela 4 - Quantidades dos reagentes utilizados nas reações de degradação dos copolímeros.

Reação	Produto utilizado (copolímero)	Copolímero (mg)	DTT (mg)	THF (mL)
1	Poli(S-DIB) 9	100,5	200,9	10
2	Poli(S-DIB) 10	100,8	200,1	10



Figura 37 - Tetrahydrofurano a ser desoxigenado (10 mL, borbulhado com árgon durante 30 minutos) para ser posteriormente adicionado à mistura de reação de quebra das ligações S-S.

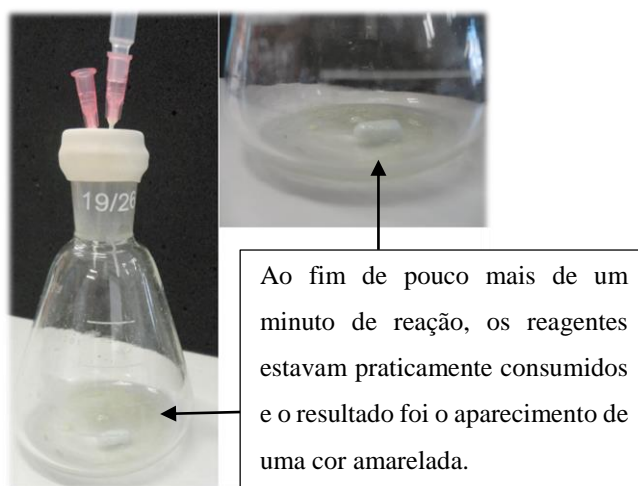


Figura 38 - Resultado obtido da reação de degradação das redes de enxofre n^o 1.

5.4. Confirmação SEC de Degradação das Redes de Enxofre

Após dissolver os copolímeros poli(S-DIB) 9 e 10 em THF e os ter submetido ao tratamento com DTT foram obtidas espécies oligoméricas com reduzidas e diferentes distribuições de massa molecular relativa. Embora os valores das distribuições das massas moleculares relativas sejam muito baixos, estes valores não são verdadeiros indicadores da massa molecular do copolímero, devido à diferença drástica no comportamento de eluição em relação ao poliestireno padrão¹. No entanto, a análise qualitativa das diferenças entre os cromatogramas e as distribuições de massa molecular dos copolímeros poli(S-DIB) 9 e 10 antes e após o tratamento com DTT indicam que ligações S-S que mantinham o copolímero junto/coeso foram quebradas com sucesso por redução com DTT. Verificou-se, assim, a formação de materiais solúveis que não se verificavam nos produtos iniciais poli(S-DIB) 9 e 10 obtidos nas reações de vulcanização inversa n^o 9 e 10 respetivamente, do capítulo anterior.

Seguidamente, poder-se-á observar os cromatogramas e respetivas distribuições da massa molecular relativa, das duas reações de quebra das redes de enxofre efetuadas, que mostram a evolução da reação ao longo do tempo com o aparecimento dos picos correspondentes aos materiais solúveis. Esta análise é importante, uma vez que comprova a existência de ligações S-S e que de facto se obteve um material com redes de enxofre e com potenciais propriedades eletroquímicas.

5. Degradação das Redes de Enxofre Produzidas

5.4.1. Reação de quebra das redes de enxofre n° 1

São apresentados as cromatogramas por exclusão de tamanho e as respectivas distribuições da massa molecular relativa das amostras retiradas ao longo da reação de degradação do copolímero poli(S-DIB) 9. A primeira amostra foi tirada 1 minuto após início da reação, a segunda 40 minutos após, e por último a terceira que foi tirada ao fim de 1 hora e 20 minutos. A Figura 39, Figura 40 e Figura 41 mostram os resultados obtidos.

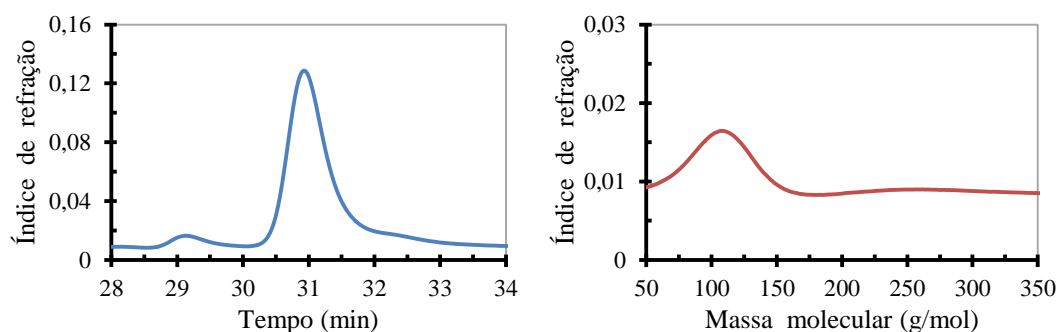


Figura 39 - Cromatograma e respetiva distribuição da massa molecular relativa referentes à amostra tirada 1 minuto após o início da reação de quebra das redes de enxofre n° 1 do Poli(S-DIB) 9.

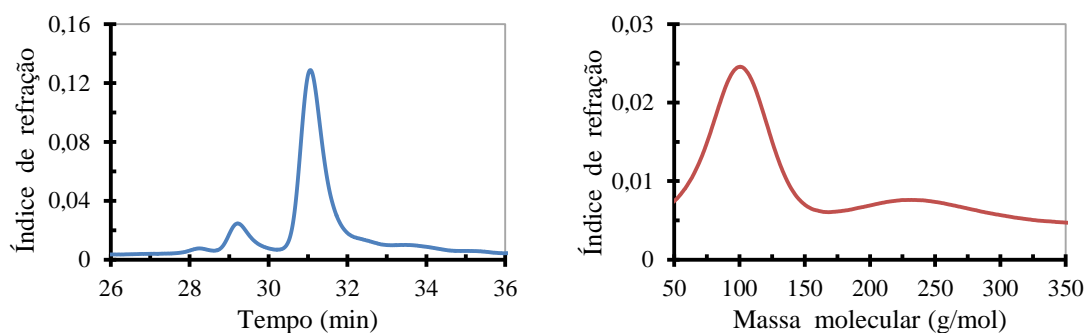


Figura 40 - Cromatograma e respetiva distribuição da massa molecular relativa referentes à amostra tirada 40 minutos após o início da reação de quebra das redes de enxofre n° 1 do Poli(S-DIB) 9.

5. Degradação das Redes de Enxofre Produzidas

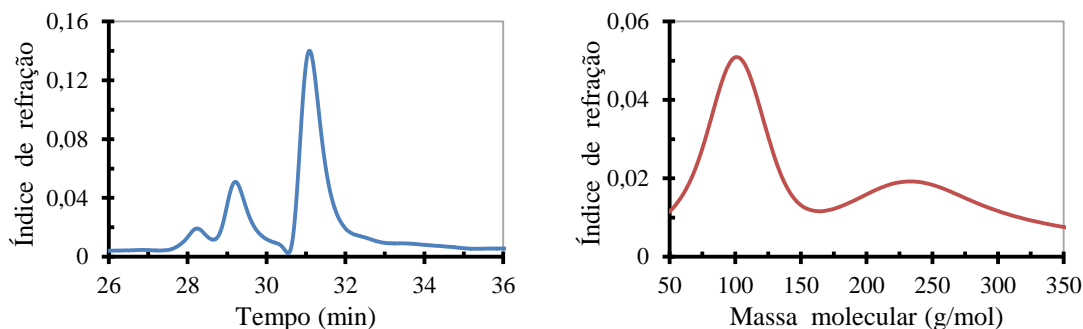


Figura 41 - Cromatograma e respetiva distribuição da massa molecular relativa referentes à amostra tirada 1 hora e 20 minutos após o início da reação de quebra das redes de enxofre nº 1 do Poli(S-DIB) 9.

Nos gráficos apresentados na Figura 42 e Figura 43, está registada a evolução do processo de degradação/quebra das redes de enxofre. A confirmação deste processo pode ser observada através do aparecimento de picos correspondentes a espécies solúveis (resultantes da quebra de ligações S-S) que não existiam no produto inicial (rede S/DIB sintetizada por vulcanização inversa). Verifica-se que com o aumento do tempo de reação, os picos correspondentes a espécies solúveis entre os tempos de eluição 27-30 minutos vão aumentando no que diz respeito ao índice de refração.

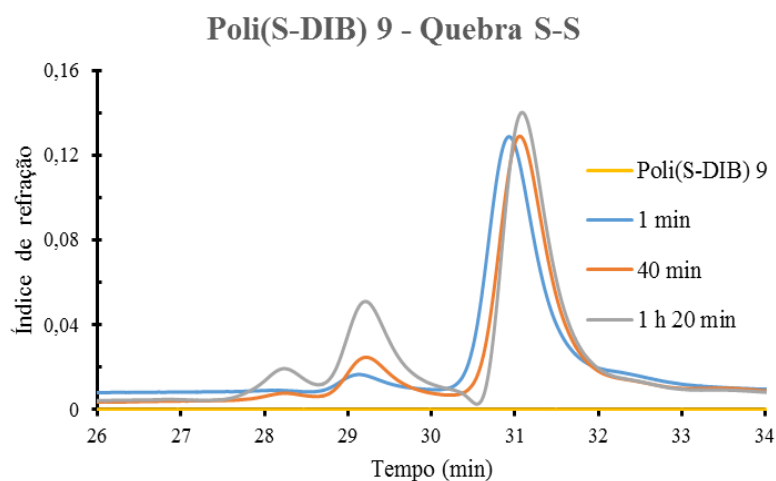


Figura 42 - Comparação do cromatograma do copolímero poli(S-DIB) 9 com os cromatogramas relativos aos produtos da degradação desta rede em diferentes tempos de reação (degradação). O aparecimento, ao longo do processo de degradação, de picos referentes a espécies solúveis confirma a eficácia da quebra de ligações S-S.

5. Degradação das Redes de Enxofre Produzidas

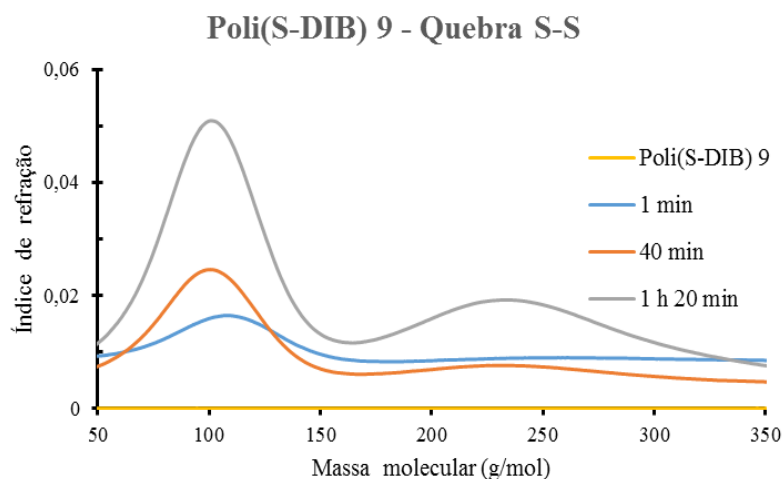


Figura 43 - Comparação da distribuição da massa molecular relativa do copolímero poli(S-DIB) 9 com as distribuições de massas moleculares relativas referentes aos produtos da degradação desta rede em diferentes tempos de reação (degradação). O aparecimento, ao longo do processo de degradação, de picos referentes a espécies solúveis confirma a eficácia da quebra de ligações S-S. Nestas comparações usou-se a massa molecular de poliestireno (padrões comerciais) como referência.

5.4.2. Reação de quebra das redes de enxofre n° 2

São também apresentados como anteriormente os cromatogramas por exclusão de tamanho e a respetiva distribuição da massa molecular relativa das amostras retiradas ao longo da reação de degradação do copolímero poli(S-DIB) 10. A primeira amostra foi tirada 1 minuto após o início da reação, a segunda 10 minutos após, e por último a terceira, foi tirada ao fim de 3 horas e 30 minutos. A Figura 44 à Figura 46 mostram os resultados obtidos.

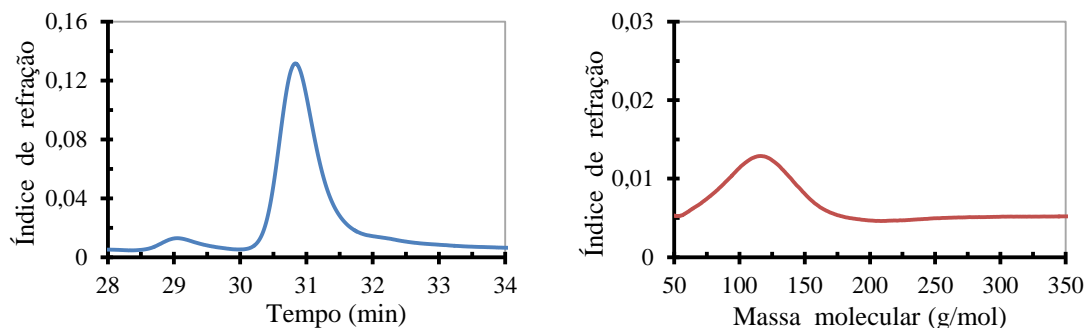


Figura 44 - Cromatograma e respetiva distribuição da massa molecular relativa referentes à amostra tirada 1 minuto após o início da reação de quebra das redes de enxofre n° 2 do Poli(S-DIB) 10.

5. Degradação das Redes de Enxofre Produzidas

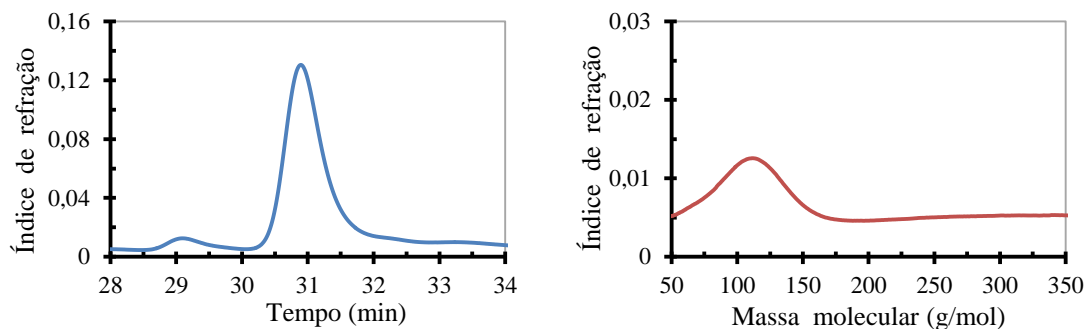


Figura 45 - Cromatograma e respetiva distribuição da massa molecular relativa referentes à amostra tirada 10 minutos após o início da reação de quebra das redes de enxofre nº 2 do Poli(S-DIB) 10.

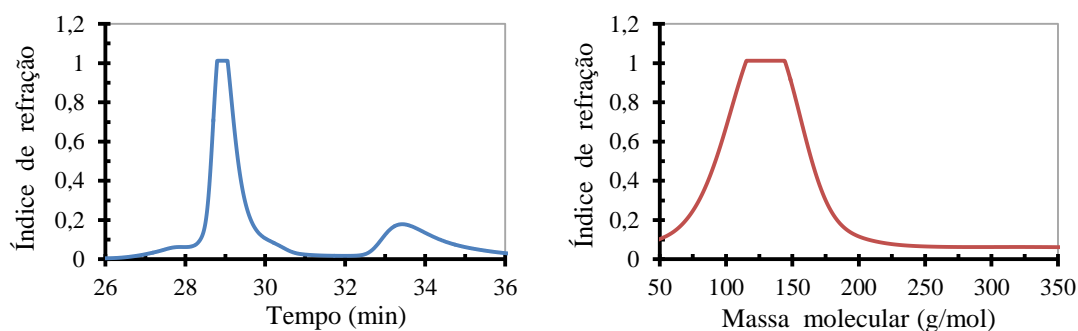


Figura 46 - Cromatograma e respetiva distribuição da massa molecular relativa referentes à amostra tirada 3 horas e 30 minutos após o início da reação de quebra das redes de enxofre nº 2 do Poli(S-DIB) 10.

Nos gráficos de comparação apresentados na Figura 47 e Figura 48 está registada a evolução do processo de degradação/quebra das redes de enxofre. A confirmação deste processo pode ser observada através do aparecimento de picos correspondentes a espécies solúveis (resultantes da quebra de ligações S-S) que não existiam no produto inicial (rede S/DIB sintetizada por vulcanização inversa). Os cromatogramas referentes a 1 e 10 minutos são praticamente idênticos apresentando um suave pico a 29 minutos de eluição e um pico mais acentuado a 31 minutos aproximadamente. O cromatograma respeitante à amostra recolhida ao fim de 3 horas e 30 minutos de tempo de reação apresenta um pico muito elevado aos 29 minutos de eluição que acabou por saturar.

5. Degradação das Redes de Enxofre Produzidas

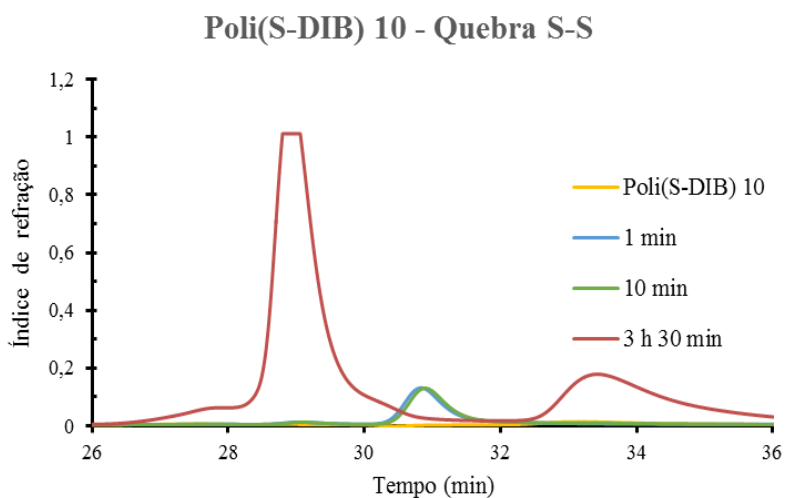


Figura 47 - Comparação do cromatograma do copolímero poli(S-DIB) 10 com os cromatogramas relativos aos produtos da degradação desta rede em diferentes tempos de reação (degradação). O aparecimento, ao longo do processo de degradação, de picos referentes a espécies solúveis confirmam a eficácia da quebra de ligações S-S.

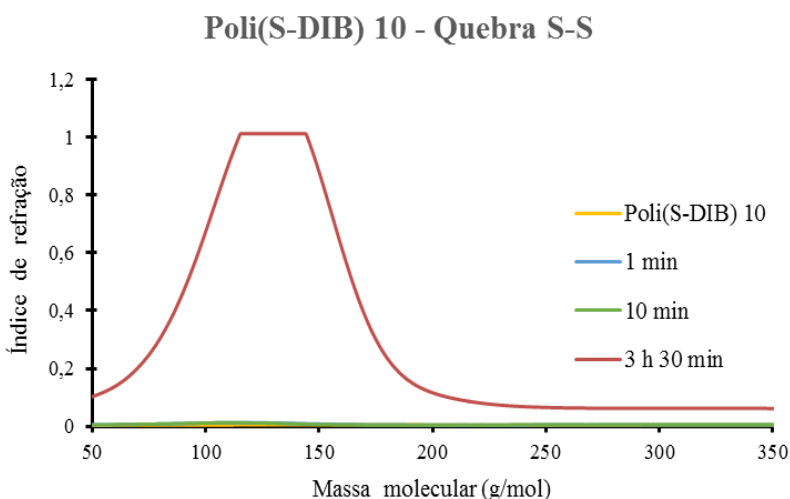


Figura 48 - Comparação da distribuição da massa molecular relativa do copolímero poli(S-DIB) 10 com as distribuições de massas moleculares referentes aos produtos da degradação desta rede em diferentes tempos de reação (degradação). O aparecimento, ao longo do processo de degradação, de picos referentes a espécies solúveis confirmam a eficácia da quebra de ligações S-S. Nestas comparações usou-se a massa molecular de poliestireno (padrões comerciais) como referência.

Pode-se concluir através dos resultados atrás apresentados que a degradação das ligações S-S confirmou a eficácia do processo de vulcanização inversa, tanto pela técnica clássica como com produtos RAFT.

Capítulo 6 - Testes Eletroquímicos dos Materiais Obtidos

6.1. Introdução

Este capítulo culmina com o último objetivo deste trabalho, onde se pretende de facto mostrar que os materiais sintetizados possuem propriedades eletroquímicas. Serão apresentados os materiais assim como a instrumentação utilizada, uma pequena abordagem teórica acerca das técnicas voltamétricas dando maior destaque à voltametria cíclica, importante para perceber a aplicação da técnica bem como a análise dos resultados obtidos. Posteriormente é apresentado o procedimento de preparação da pasta que contém os copolímeros poli(S-DIB) sintetizados e por último os resultados obtidos por voltametria cíclica que se refletem nos voltamogramas.

6.2. Materiais e Instrumentação

Para a preparação das pastas poliméricas foram utilizados os copolímeros sintetizados, o carbono condutor C 65 fornecido gentilmente pela empresa *IMERYS GRAPHITE & CARBON*, polietileno (massa molecular: 4000; ponto de fusão: 92 °C; densidade: 0.92 g/mL; *Aldrich*) e por último clorofórmio. Para o fracionamento dos copolímeros utilizou-se um almofariz, utilizou-se balança para se obter as massas pretendidas dos compostos, usaram-se ainda outros utensílios normais para este tipo de procedimento.

As medições voltamétricas foram efetuadas num potencióstato/galvanostato *Palm Sens* (portátil) controlado por um computador com software *PSLite 1.8*, neste primeiro caso procurou-se apenas otimizar as condições experimentais no que diz respeito ao intervalo de potencial a aplicar. Posteriormente e já com resultados obtidos para análise utilizou-se o potencióstato/galvanostato *Autolab*[®] *PG STAT 30* controlado por um computador com software *GPES (General Purpose for Electrochemical Systems)* da *Autolab*[®]. Estes testes eletroquímicos foram realizados nas instalações da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, no departamento de química sob a supervisão do Professor Doutor Carlos Pereira.

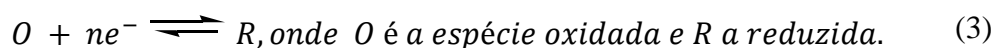
Foram utilizadas, nos testes eletroquímicos por voltametria cíclica, células eletroquímicas com a configuração de três elétrodos: um elétrodo de trabalho de aço, um elétrodo de

referência e um eletrodo auxiliar (ao longo deste capítulo serão revelados mais pormenores acerca deste aspeto). Na preparação do eletrólito utilizado nas células foi usado ácido perclórico.

6.3. Técnicas Voltamétricas

As técnicas voltamétricas permitem a determinação de componentes eletroativos, isto é, que podem ser oxidados ou reduzidos³⁰. Em voltametria são utilizadas células eletroquímicas que podem ser compostas por dois, três ou mesmo quatro eletrodos, as mais comuns são as de três eletrodos usadas para propósitos analíticos³¹. Na configuração de três eletrodos, a célula eletroquímica é geralmente constituída pela solução, o eletrodo de trabalho (onde ocorre a reação), o eletrodo de referência, cujo potencial é fixo e constante e um eletrodo auxiliar. O eletrodo de trabalho pode atuar como um dador (para a redução) ou recetor (para a oxidação) de eletrões transferidos para ou de espécies em solução (Equação 3)³⁰.

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenómenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície, fenómeno este que ocorre dentro da célula eletroquímica. Esta técnica é classificada como dinâmica, pois a célula eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial. Assim, nessa técnica, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Na voltametria o parâmetro ajustado é o potencial (E) e o parâmetro medido é a corrente resultante (i), ou seja, $i = f(E)$. O registo da corrente em função do potencial é denominado voltamograma e a magnitude da corrente obtida pela transferência de eletrões durante um processo de oxidação/redução (Equação 3), pode ser relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e conseqüentemente, na célula eletroquímica. Obviamente existe a necessidade de o analito ser capaz de sofrer a reação redox no intervalo de potencial estudado³¹.



O eletrodo de trabalho atrai predominantemente espécies carregadas positivamente ou negativamente, que podem ou não reagir na sua superfície. Espécies neutras também interagem com o eletrodo por adsorção. Assim, a reação na superfície do eletrodo é composta por uma série de etapas. Para se descrever este processo deve ser considerado primeiro o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e em segundo lugar, a reação que ocorre no eletrodo³¹. Assim, a corrente (ou velocidade de reação eletrodica) é governada por processos como: transferência de massa (transferência da espécie do corpo da solução para a interface eletrodo/superfície); transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo); reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons, que podem por sua vez, ser homogêneas ou heterogêneas (decomposições catalíticas, adsorção, dessorção, cristalização)³¹.

A transferência de carga e conseqüentemente as reações (processos de oxidação/redução) ocorrem na interface eletrodo/solução, gerando corrente elétrica. A corrente total é constituída por duas componentes: a corrente farádica, relativa à reação de oxidação/redução da espécie em estudo no eletrodo e a corrente capacitiva, que é a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica existente na interface eletrodo/solução³¹. A corrente farádica tem esta denominação por obedecer à Lei de Faraday e é proporcional à concentração de analito ativo no seio da solução, já a corrente capacitiva não é proporcional à concentração do analito e nem obedece à Lei de Faraday. É apenas uma corrente que é gerada devido à presença da acumulação de elétrons na superfície do eletrodo, aumentando a carga da dupla camada elétrica (corrente transiente causada por mudanças na superfície do eletrodo e da solução)³¹.

O potencial aplicado no eletrodo de trabalho atua como a força motriz para a reação eletroquímica. É o potencial controlado que possibilita a espécie presente na solução ser oxidada ou reduzida na superfície do eletrodo. À medida que o potencial se torna mais negativo, o eletrodo torna-se uma fonte de elétrons favorecendo a redução das espécies na interface solução/eletrodo. Para o caso de um potencial mais positivo a oxidação das espécies será favorecida³¹. Por esta razão, quando se faz um varrimento de potencial no

6. Testes Eletroquímicos dos Materiais Obtidos

sentido negativo usa-se a denominação de varrimento catódico, enquanto um varrimento de potencial no sentido positivo é um varrimento anódico³¹.

Em voltametria, as espécies ativas chegam ao eletrodo primariamente por difusão, pois outras formas de transporte de massa são propositadamente limitadas. Quando a corrente é limitada por difusão, o material que chega à superfície do eletrodo é imediatamente reduzido ou oxidado mantendo sua concentração, c^0 , nula. Assim durante o processo anódico teremos³¹:

$$i = zFA D_{Ox} \frac{c_{Ox}}{\delta} \quad (4)$$

Onde: z é um número inteiro de sinal e magnitude da carga iônica da espécie eletroativa; F é a constante de Faraday (96485,3399(24) C/mol); A é a área da secção reta; D_{Ox} é o coeficiente de difusão por oxidação; c_{Ox} é a concentração superficial da espécie oxidada e δ corresponde à largura da camada de difusão³¹. No caso do processo catódico³¹:

$$i = zFA D_{Red} \frac{c_{Red}}{\delta}, \quad (5)$$

onde D_{red} é o coeficiente de difusão por redução e c_{Red} é a concentração superficial da espécie reduzida. Desde que seja limitada a convecção, as concentrações podem ser consideradas constantes. Para sistemas controlados pelas leis da termodinâmica, o potencial de eletrodo (E) pode ser usado para estabelecer a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo, de acordo com a equação de Nernst³¹:

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}, \quad (6)$$

em que E^0 é o potencial padrão de redução, R é a constante dos gases perfeitos (8,314472 J K⁻¹ mol⁻¹), T a temperatura absoluta, n é o número de moles de eletrões transferidos na reação, c_{Ox} e c_{Red} são as concentrações superficiais das espécies oxidada e reduzida respetivamente. Como vimos que a concentração das espécies ativas são proporcionais à corrente, tem-se aproximadamente que³¹:

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \text{Log} \left(\frac{i_{ox}}{-i_{red}} \right). \quad (7)$$

Assim, tem-se a relação entre o potencial aplicado e a corrente de difusão ou farádica que por sua vez pode ser relacionada com a concentração das espécies de interesse³¹.

A forma na qual o potencial é aplicado, e por consequência a forma como o sinal analítico (corrente) é adquirido, designa o tipo de técnica voltamétrica em questão. Além do modo de aquisição, os métodos voltamétricos variam de acordo com as etapas utilizadas antes ou durante a medida do sinal, tais como a pré-concentração de analito (proveniente da capacidade do analito em reagir ou adsorver com o material do eletrodo de trabalho) ou direção/inversão da direção de varrimento de potencial³¹. Como tal existem diferentes tipos de voltametria como: voltametria de varrimento linear, voltametria de pulso diferencial, voltametria de onda quadrada, voltametria cíclica, voltametria de redissolução e voltametria adsortiva de redissolução. O objetivo destas técnicas onde se controla o potencial ao longo do tempo é obter uma resposta proporcional à concentração na solução. Esta reação ocorre numa região de potencial que faz com que a transferência eletrónica seja favorável termodinâmica ou cineticamente³⁰.

6.3.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica³²⁻³⁴ (CV) poder-se-á dizer que é o método clássico usado em eletroquímica, pois tem sido estabelecido como um procedimento padrão para a caracterização de processos eletroquímicos na fase de contacto eletrodo/solução de eletrólito³⁴. É a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta da sua característica de rapidamente fornecer informação qualitativa de uma reação eletroquímica através do diagnóstico de mecanismos de reação eletroquímicos, identificação de espécies eletroativas presentes em solução, termodinâmica de processos redox, cinética de reações heterogêneas de transferência de eletrões (a velocidade dos próprios eletrões também pode ser obtida) e reações químicas associadas a processos adsortivos. Quando se recorre ao estudo eletroanalítico de um novo sistema, é muitas vezes a primeira técnica a ser aplicada, dando uma rápida localização dos potenciais de oxidação/redução das espécies eletroativas^{30, 31}.

Uma análise de voltametria cíclica inicia-se com a aplicação de um potencial num valor no qual nenhuma redução ocorre. Variando-se o potencial para regiões mais negativas (catódicas) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial já tiver atingido um

6. Testes Eletroquímicos dos Materiais Obtidos

valor no qual nenhuma reação de redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor inicial. No caso de uma reação reversível, os produtos gerados no sentido direto (e que se localizem ainda próximos à superfície do eletrodo) serão oxidados, gerando um pico simétrico ao pico da redução. O tipo de voltamograma obtido irá depender do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo, o que faz da voltametria cíclica uma ferramenta valiosa para estudos mecanicistas³¹. O potencial aplicado no eletrodo de trabalho varia com o tempo até a um determinado potencial limite, E_{final} , e de seguida a direção de varrimento é invertida para o potencial inicial, $E_{inicial}$, conduzindo a reações de oxidação/redução das espécies eletroativas (reações farádicas), à adsorção de espécies de acordo com o potencial, e a uma corrente capacitiva associada à carga da dupla camada³⁰.

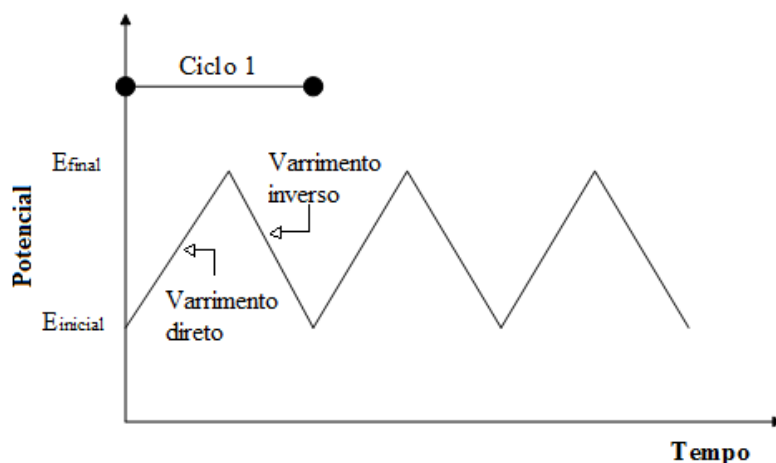


Figura 49 - Representação gráfica do potencial de eletrodo em função do tempo em voltametria cíclica³⁰.

O potencial de eletrodo (E) é varrido ciclicamente a uma velocidade de varrimento constante dE/dt entre os dois limites (Figura 49). A tensão de entrada (isto é o potencial desejado do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência) aplicada ao sistema através de um dispositivo chamado potencióstato tem a forma de um triângulo (onda triangular); o método pode ser também chamado de método de varrimento de tensão triangular. Os limites de potencial são geralmente os valores em que se começa a verificar a decomposição da solução que compõe o eletrólito, no caso de soluções aquosas é no início da evolução do hidrogénio e do oxigénio³⁴.

O método de voltametria cíclica é um método dinâmico. A fim de obter as variações desejadas do potencial do eletrodo, as concentrações das espécies electroquimicamente

ativas no estabelecimento do potencial do eletrodo na interface eletroquímica têm de ser fixadas de acordo com a equação de Nernst. Isso é realizado por um fluxo de corrente elétrica através do eletrodo de trabalho sob análise e de um terceiro eletrodo chamado contra eletrodo ou eletrodo auxiliar. Quando as concentrações na interface atingem valores resultantes da medida de potencial de eletrodo em relação ao eletrodo de referência de acordo com o valor de entrada pretendido a corrente cai para o valor zero. O uso de três eletrodos: eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE), e contra eletrodo (CE) resulta na configuração de três eletrodos. O gráfico resultante do potencial do eletrodo efetivo em relação ao eletrodo de referência contra a corrente dá o voltamograma cíclico. As representações gráficas obtidas com os valores do potencial de eletrodo indicam o início, fim entre outros aspectos dos processos do eletrodo como a oxidação, redução de espécies da solução, dissolução de metais, absorção e dessorção. As análises típicas envolvem a investigação de sistemas redox, deposições de metal ou mudanças na cobertura do eletrodo com espécies adsorvidas³⁴.

Considere-se uma reação de transferência eletrônica de redução $O + ne^- \rightarrow R$ (Figura 50). A direção de varrimento inicial é, portanto, negativa. Quando o potencial aplicado se aproxima do valor característico do potencial padrão de redução (E°) onde a reação de eletrodo começa, a corrente catódica começa a aumentar até atingir um máximo. A criação de um gradiente de concentração e o consumo de espécies eletroativas faz com que a intensidade de corrente diminua, seguindo um perfil proporcional à raiz quadrada do tempo, $t^{-\frac{1}{2}}$, semelhante ao que ocorre após a aplicação de um impulso de potencial. Depois de ultrapassar esta região de potencial, a direção do varrimento é invertida e as moléculas reduzidas são reoxidadas, resultando uma onda anódica. A forma característica das ondas em voltametria cíclica é causada pela formação de uma camada de difusão perto da superfície do eletrodo³⁰.

6. Testes Eletroquímicos dos Materiais Obtidos

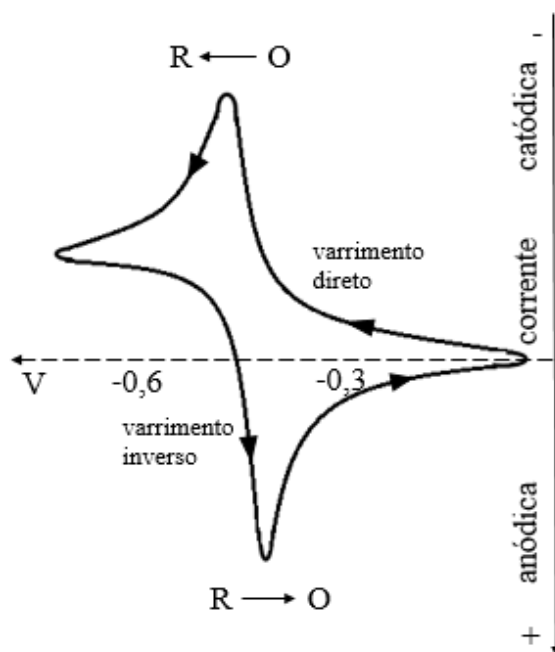


Figura 50 - Voltamograma típico para um processo reversível $O + ne^- \rightarrow R^{30}$.

Com o aumento da velocidade de varrimento do potencial, o tempo para atingir o equilíbrio na superfície do eletrodo é menor, pelo que as reações que aparecem como reversíveis para velocidades de varrimento lentas podem ser quase reversíveis para velocidades de varrimento elevadas. Este é um procedimento característico utilizado para caracterizar a reversibilidade de sistemas eletroquímicos³⁰.

6.3.1.1. Sistemas/reações reversíveis

Para uma reação reversível, ou seja, uma reação que ocorre com velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface, como a cinética da reação de transferência de carga é rápida ($K_s > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$) apenas a etapa de transferência de massa irá ditar as regras do processo. Num sistema deste tipo, a 25 °C, a corrente do pico (em amperes) é dada pela equação de Randles-Svecik^{30, 31}:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos no processo, A é a área do eletrodo (cm^2), C é a concentração (mol cm^{-3}), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e v é a velocidade de varrimento (V s^{-1})³⁰. De acordo com a equação, a corrente é diretamente proporcional à concentração e aumenta com a raiz quadrada da velocidade de varrimento. Para uma reação reversível, a razão entre as intensidades de corrente de pico anódico e catódico (i_{pa}

e i_{pc} , respetivamente) é igual a um e independente de v . Esta razão é afetada pelas reações químicas associadas a processos de oxidação/redução^{30, 31}.

O potencial da onda (E_p) está relacionado com o potencial formal destas reações, que para um sistema reversível é dado por³⁰:

$$E_p = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}, \quad (9)$$

onde E_{pa} é o potencial do pico anódico e E_{pc} é o potencial do pico catódico. Sendo a separação entre os potenciais anódico e catódico³⁰:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,059}{n}. \quad (10)$$

Esta última equação é útil para a determinação do número de eletrões transferidos e aumenta com a irreversibilidade do sistema eletroquímico. Um processo que apresente uma transferência eletrónica rápida, tem um ΔE_p de 59 mV, sendo a onda anódica e a catódica independentes da velocidade de varrimento³⁰.

6.3.1.2. Sistemas/reações irreversíveis ou quase irreversíveis

Quando a velocidade de transferência de carga é lenta, comparada com a velocidade de varrimento ($K_s < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$) as concentrações das espécies oxidadas (O) e reduzidas (R) já não são apenas em função do potencial, não possuindo portanto um comportamento de acordo com a equação de Nerst. Neste caso, os termos α (coeficiente de transferência) e K_s (velocidade de transferência de carga) devem ser considerados. Nestas circunstâncias, a equação que descreve a corrente de pico (i_p) é dada por³¹:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n (\alpha n)^{\frac{1}{2}} C D^{\frac{1}{2}} A v^{\frac{1}{2}}. \quad (11)$$

Nestes casos, o voltamograma costuma apresentar apenas o pico anódico, que irá deslocar-se como aumento da velocidade de varrimento. Além disso, este pico varia também com K_s ³¹. Os sistemas totalmente irreversíveis são também caracterizados pela seguinte equação³⁰:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n F} \left[0,78 - \ln \frac{K^0}{D^{\frac{1}{2}}} + \ln \left(\frac{\alpha n F v}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (12)$$

6. Testes Eletroquímicos dos Materiais Obtidos

onde α é o coeficiente de transferência, n é o número de elétrons envolvidos no processo de transferência eletrônica, k^0 é a constante de velocidade padrão heterogénea e F a constante de Faraday³⁰.

No caso dos sistemas quase-reversíveis (com $10^{-1} > k^0 > 10^{-5}$ cm s⁻¹), a corrente é controlada tanto pela transferência de carga como pelo transporte de massa. A forma do voltamograma varia em função de $\frac{k^0}{\sqrt{\pi a D}}$ (em que $a = \frac{nFv}{RT}$): conforme este parâmetro aumenta, o processo aproxima-se de um sistema reversível, verificando-se o contrário, quando o valor diminui, isto é, a irreversibilidade aumenta quando aumenta a velocidade de varrimento. Nestes sistemas verifica-se uma diminuição da onda anódica relativamente ao caso reversível e uma maior separação entre as ondas anódicas e catódicas³⁰.

6.4. Preparação da Pasta/Filme para Aplicação nos Eléttodos

O procedimento geral passou por combinar copolímeros poli(S-DIB) (com 10% em massa de DIB) com carbono condutor e polietileno como um ligante numa proporção mássica de 75:20:5, respetivamente, e moer a mistura com clorofórmio dando origem a uma pasta fluida. A pasta foi depois laminada numa folha de alumínio revestida de carbono e seca ao ar¹.

No entanto, de modo a facilitar o processo para se obter um material com o carbono condutor incorporado realizaram-se diferentes procedimentos, alguns deles alternativos, que tiveram a seguinte ordem de trabalhos:

- 1º: Proceder aplicando o método descrito anteriormente;
- 2º: Adicionar uma certa quantidade de carbono condutor ao copolímero poli(S-DIB), correspondente a 20% da massa do copolímero, e aquecer a mistura de reação a 135°C;
- 3º: Proceder com a reação normal de síntese do copolímero e acrescentar 20% de carbono como um dos reagentes.

Optou-se por começar pelo procedimento nº 2, em que o método passou por pegar numa quantidade do copolímero poli(S-DIB) 9, adicionar carbono condutor e aquecer a mistura até 135 °C. Para tal utilizaram-se 691,84 mg do poli(S-DIB) 9 ao qual se adicionaram

138,2 mg de carbono, de seguida aqueceu-se até 135 °C. O polímero derreteu completamente e dissolveu-se no carbono, mas o carbono não derreteu. O resultado foi uma mistura preta, de aspeto granular (Figura 51), que não derreteu, mesmo com um aumento de temperatura.



Figura 51 - Produto obtido pela realização do procedimento nº 2, formas granulares obtidas.

De seguida realizou-se a terceira opção: reação de síntese do copolímero poli(S-DIB) com o acréscimo de carbono. Utilizaram-se 4,5250 g de S, 0,54 mL de DIB e 1,0143 g de carbono. O banho termostático foi previamente preparado a 135°C, a reação de síntese decorreu normalmente, o enxofre derreteu mas o carbono não. Aumentou-se a temperatura, mas o carbono mesmo assim não derreteu verificando-se o mesmo fenómeno que observado na experiência anterior. Obteve-se, assim, uma mistura preta granular, que não derreteu, semelhante à anterior.

Por último efetuou-se o procedimento nº1, com os seguintes reagentes: 304,8 mg do poli(S-DIB) 9, 80,4 mg de carbono condutor e 22,5 mg de polietileno, respeitando assim, as percentagens mássicas descritas anteriormente. Primeiro esmagou-se o copolímero com a ajuda de um almofariz e acrescentou-se o carbono e o polietileno e quando estes reagentes se encontravam bem misturados acrescentou-se o clorofórmio para se obter uma pasta. Com essa pasta tentou-se obter uma forma sólida recorrendo a um molde, mas quando a pasta secou esta não se apresentou perfeitamente sólida, pelo que quebrava com muita facilidade. Adicionou-se mais clorofórmio ao restante material no almofariz e aplicou-se a pasta em folha de alumínio, que ficou a secar ao ar e ao fim de alguns minutos obteve-se a folha revestida com o material perfeitamente seco, como mostra a Figura 52.

6. Testes Eletroquímicos dos Materiais Obtidos

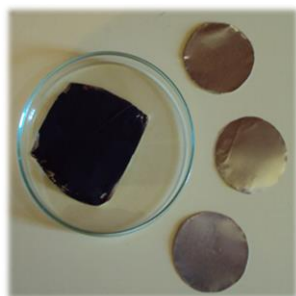


Figura 52 - Pasta contendo o copolímero poli(S-DIB) 9 aplicada em papel de alumínio.

Chegou-se à conclusão que o procedimento a adotar seria o nº 1 com a aplicação da pasta obtida numa folha de alumínio, visto que os alternativos não mostraram bons resultados. Chegou-se também a outra importante conclusão que foi a aplicação direta do filme formado nos elétrodos de trabalho que seriam utilizados nos testes eletroquímicos.

Procedimento geral de preparação da pasta foi o seguinte:

Pesou-se a quantidade dos copolímeros pretendida, colocou-se num almofariz e esmagou-se até que se obteve um pó. Adicionaram-se o carbono condutor e o polietileno, tudo numa proporção 75:20:5, respetivamente, como já mencionado anteriormente e misturou-se bem os reagentes¹. Por último adicionou-se clorofórmio numa quantidade necessária para que a mistura ganhasse a forma de uma pasta¹. A figura seguinte representa as etapas inerentes ao processo.



Figura 53 - Etapas do processo de preparação do filme polimérico (1 - copolímero poli(S-DIB), carbono condutor C65 e polietileno, quantidades preparadas na proporção 75:20:5; 2 - copolímero poli(S-DIB) fracionado e 3 - mistura perfeitamente homogênea dos reagentes, posteriormente adicionou-se o clorofórmio).

Para a posterior realização dos testes eletroquímicos, no que diz respeito ao tratamento dos elétrodos de trabalho utilizados - elétrodos de aço - estes depois de polidos eram limpos com etanol, secos e submetidos à caracterização eletroquímica por voltametria cíclica a fim de se obter os voltamogramas característicos do elétrodo antes da aplicação do filme polimérico. Posteriormente eram outra vez limpos com etanol e mais uma vez secos e só depois é que se procedia à aplicação do filme mergulhando a sua superfície diretamente na pasta formada com clorofórmio no almofariz. Depois de secos eram então introduzidos na célula eletroquímica para se analisar o efeito da pasta a nível eletroquímico. A figura seguinte (Figura 54) representa os elétrodos de aço com o filme polimérico já aplicado.



Figura 54 - Elétrodos de aço revestidos com a pasta polimérica, as partes laterais que possuíam pasta eram limpas por forma a que apenas a superfície da base do elétrodo apresentasse cobertura pela pasta. Estão representadas também entre os dois elétrodos folhas de alumínio em forma de círculos onde se pretendia aplicar a pasta para posteriormente se utilizar estes “elétrodos em forma de moeda” no sistema de elétrodo que se poderá ver na Figura 55.

Para a utilização das pequenas folhas de alumínio em forma de moeda, a ideia passava por aplicar a pasta nessas folhas de alumínio de área muito pequena representadas na Figura 54 e aplicá-las no sistema representado na Figura 55. A pequena película de alumínio seria colocada no elétrodo (representada pelo nº 1 na Figura 55) por forma a apresentar a parte que continha o filme para fora, depois era colocada a tampa no elétrodo que apertava até que a pequena película ficasse fixa. Mas este procedimento foi desde logo descartado, uma vez que a aplicação da pasta polimérica nas pequeníssimas folhas de alumínio era complicada e quando se tentava colocar a tampa e apertá-la no elétrodo a pequeníssima folha de alumínio não se segurava. Este procedimento que estava previsto inicialmente não teve sucesso.

6. Testes Eletroquímicos dos Materiais Obtidos

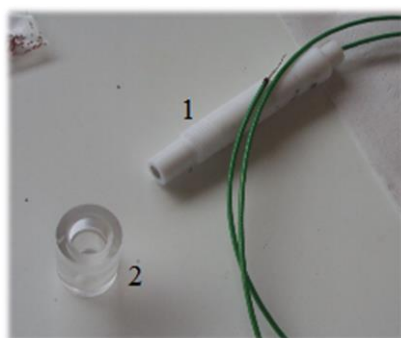


Figura 55 - Eléctrodo que permite a utilização de folha de alumínio para a realização dos testes electroquímicos (1 - eléctrodo onde seria aplicada a folha de alumínio em forma de círculo com a pasta polimérica; 2 - tampa que possui um orifício para permitir o contacto da pasta com a solução usada nos testes electroquímicos).

Na Tabela 5, descrevem-se as quantidades de reagentes usados na preparação da pasta/filme para a sua posterior utilização em vários eléctrodos de aço com o objetivo de testar as propriedades electroquímicas.

Tabela 5 - Quantidades dos reagentes utilizados na preparação das pastas que contêm os copolímeros poli(S-DIB).

Pasta fluida	Poli(S-DIB)	Poli(S-DIB) (mg)	Carbono condutor (mg)	Polietileno (mg)	Eléctrodo aço
1	10	151,8	43,6	10,0	-
2	6	303,7	83,5	23,3	-
3	10	225,2	60,5	15,1	-
4	6	225,3	60,0	15,4	1
5	9	375,8	100,2	25,0	2
6	10	225,8	60,0	15,3	3
7	11	375,6	100,8	25,1	4
8	12	378,3	100,1	25,7	5
9	S	376,3 (S)	101,6	25,3	6

6.5. Caracterização Eletroquímica por Voltametria Cíclica

As medições voltamétricas foram efetuadas numa primeira fase e com o objetivo de otimizar as condições experimentais no que diz respeito ao intervalo de potencial aplicado ($E_{\text{mínimo}}$ e $E_{\text{máximo}}$) num potencióstato/galvanostato portátil *Palm Sens*. Esta primeira abordagem deu para avaliar a forma dos voltamogramas que seria espectável e ficou definido que o intervalo dos testes seria entre -1,5 a 1,2 V. O eletrólito utilizado nos estudos eletroquímicos aqui apresentados foi uma solução aquosa de ácido perclórico com 0,1 M. O procedimento experimental utilizado na caracterização eletroquímica passou pela montagem da célula eletroquímica com o eletrólito previamente preparado e com os três elétrodos: o elétrodo de trabalho, elétrodo de referência e o elétrodo auxiliar/contra elétrodo. O acondicionamento dos elétrodos de trabalho já foi referido anteriormente, todos eles antes de serem usados foram polidos e posteriormente eram limpos com etanol e secos antes de cada utilização.

Na avaliação do comportamento eletroquímico dos diversos copolímeros (constituintes das pastas) por voltametria cíclica, através dos respetivos voltamogramas pode obter-se um número variado de informações sobre a sua capacidade eletroquímica.

O potenciómetro necessita essencialmente, para qualquer estudo de pesquisa quantitativa a ser realizado em eletroquímica por voltametria cíclica, da configuração de 3 elétrodos conectados ao potencióstato.

Os 3 elétrodos usados foram o elétrodo de trabalho (WE), o contra elétrodo (CE) e o elétrodo de referência (RE), onde sobre este último a corrente não flui. A Figura 56 representa um esquema simplificado do funcionamento de uma experiência eletroquímica usando um potencióstato. O ponto de trabalho ilustrado corresponde ao caso em que o elétrodo de trabalho é o ânodo ($I > 0$ com a convenção usual, células eletroquímicas de trabalho e em modo eletrolisador)³³.

6. Testes Eletroquímicos dos Materiais Obtidos

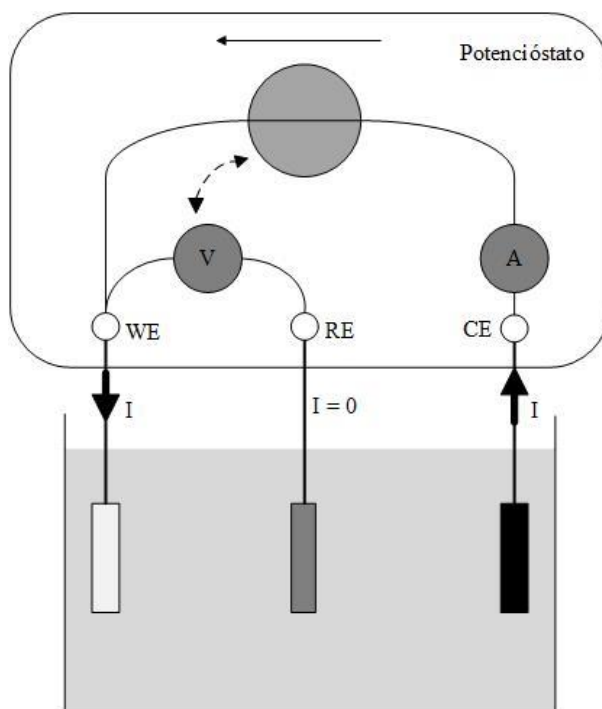


Figura 56 - Diagrama simplificado da configuração eletroquímica usando um potenciômetro (WE: eletrodo de trabalho; RE: eletrodo de referência; CE: contra eletrodo). A seta a tracejado indica a ligação existente entre a voltagem indicada pelo volômetro (voltagem controlada entre o WE e RE) e a voltagem efetiva fornecida pela fonte de alimentação entre WE e CE³³.

6.5.1. Voltametria cíclica utilizando o potenciômetro *Autolab® PG STAT 30*

Os testes eletroquímicos foram efetuados nas seguintes condições eletroquímicas: numa gama de potencial entre -1,5 a 1,2 V; com uma velocidade de varrimento de 100 mV/s e a uma temperatura de 25 °C.

De maneira a maximizar o sinal eletroquímico e obter-se os resultados mais estáveis avaliou-se o comportamento dos voltamogramas cíclicos ao longo de cinco ciclos de varrimento consecutivos, escolhendo-se o último para análise. Utilizou-se uma solução aquosa com 0,1 M de ácido perclórico como eletrólito. A Figura 57 representa o esquema de montagem simplificado utilizado nos estudos eletroquímicos.

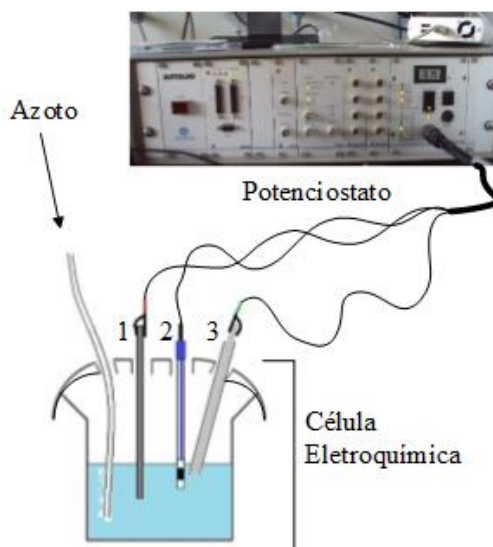


Figura 57 - Esquema de montagem simplificado da configuração eletroquímica utilizada nos estudos de voltametria cíclica. A célula eletroquímica é constituída pela solução de eletrólito e pelos três eletrodos: 1 - contra eletrodo / eletrodo auxiliar de grafite; 2 - eletrodo de referência de mercúrio/sulfato mercurioso (Hg/HgSO_4) e 3 - eletrodo de trabalho de aço com o material a ser testado aplicado. O azoto foi introduzido no sistema para se eliminar o O_2 .

A célula eletroquímica utilizada nos testes eletroquímicos está apresentada na Figura 58. Consiste numa célula de vidro convencional com um único compartimento, entrada para quatro eletrodos, no entanto usada com a configuração de três. Apresenta também um sistema borbulhador de nitrogénio/azoto para eliminar o O_2 .

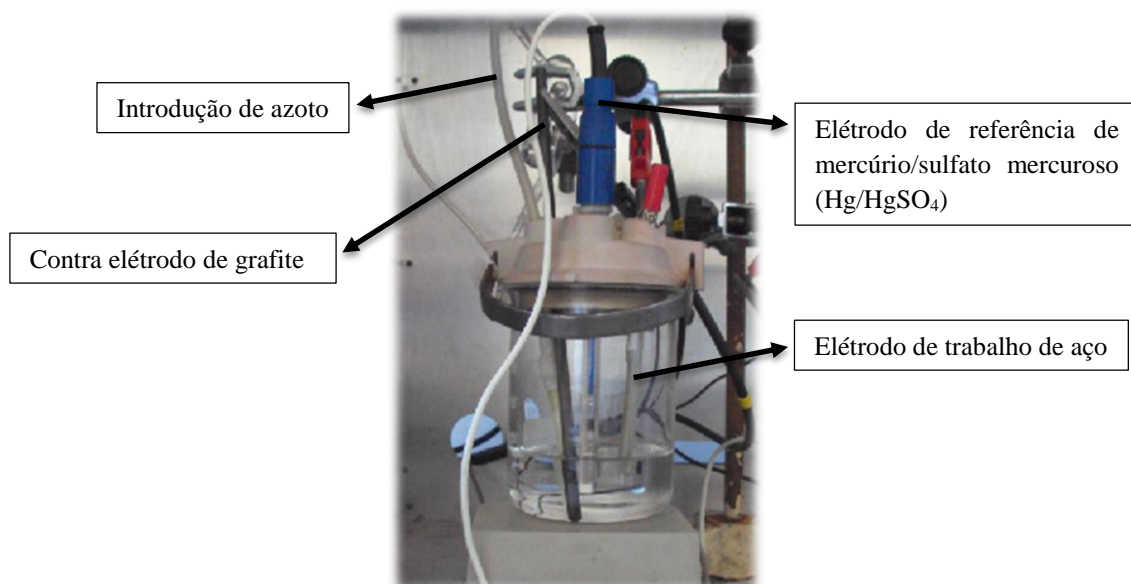


Figura 58 - Montagem experimental representando a célula eletroquímica utilizada nos estudos de voltametria cíclica utilizando o potenciostato *Autolab® PG STAT 30*.

6.5.1.1. Análise dos resultados

A voltametria cíclica (CV) foi utilizada apenas para uma análise qualitativa do comportamento eletroquímico dos materiais. Sendo assim, tendo em conta uma análise qualitativa dos voltamogramas obtidos pode-se constatar, de um modo geral, que todas as pastas preparadas apresentaram estabilidade eletroquímica no eletrólito utilizado. Todos os voltamogramas obtidos do aço sem a aplicação da pasta apresentam um processo irreversível, no intervalo de potencial analisado, apresentando dois picos/ondas pouco definidos e de pequena intensidade. A reversibilidade das reações pode ser avaliada pela razão dos picos, (i_{pa}/i_{pc} - corrente do pico anódico/corrente do pico catódico) que neste caso é muito diferente da unidade e pela diferença de potencial entre os picos (que deve ser de $60 \text{ V} / n^\circ$ de elétrons) o que neste caso é manifestamente superior. Pelo que as reações não são reversíveis pois como mostram os voltamogramas não se verificam sequer picos de redução.

Durante o varrimento do potencial para regiões mais negativas (catódicas) não se verificam picos catódicos pelo que não ocorre redução. Quando a direção do varrimento é invertida (com o aumento do potencial) aparecem duas ondas anódicas (de oxidação). O pico anódico verificado em regiões de potencial mais negativo/baixo deve estar relacionado com o pico de redução do oxigénio (a eliminação do oxigénio por passagem de azoto não foi eficiente). A corrente anódica formada é função do potencial de oxidação de um componente ou de uma mistura de componentes numa amostra. A forma do voltamograma indica a tendência do composto ou amostra para doar elétrons à volta do potencial da onda anódica³⁰.

Os voltamogramas obtidos (Figura 59 à Figura 63), após a aplicação das pastas a testar provaram que o material constituinte da pasta “isola” as propriedades eletroquímicas exibidas apenas pelo aço, sendo impostas as propriedades eletroquímicas dos materiais, pelo que poder-se-á dizer que o material não é puramente resistivo. Seguem-se então os gráficos obtidos nas análises por CV, os voltamogramas a azul correspondem ao comportamento eletroquímico dos elétrodos de aço antes da aplicação da pasta. A vermelho é representado o voltamograma correspondente à aplicação da pasta nos diversos elétrodos de aço utilizados.

A Figura 59 diz respeito aos estudos eletroquímicos para a pasta nº 4 que contém o copolímero poli(S-DIB) 6.

O voltamograma relativo ao aço antes da aplicação da pasta apresenta uma pequena boça, quase impercetível a -0,65 V e um segundo pico anódico em torno de 0,73 V, bem mais visível e com maior intensidade de corrente anódica. Após a aplicação da pasta, o voltamograma não apresenta qualquer pico anódico, e as correntes verificadas são muito inferiores.

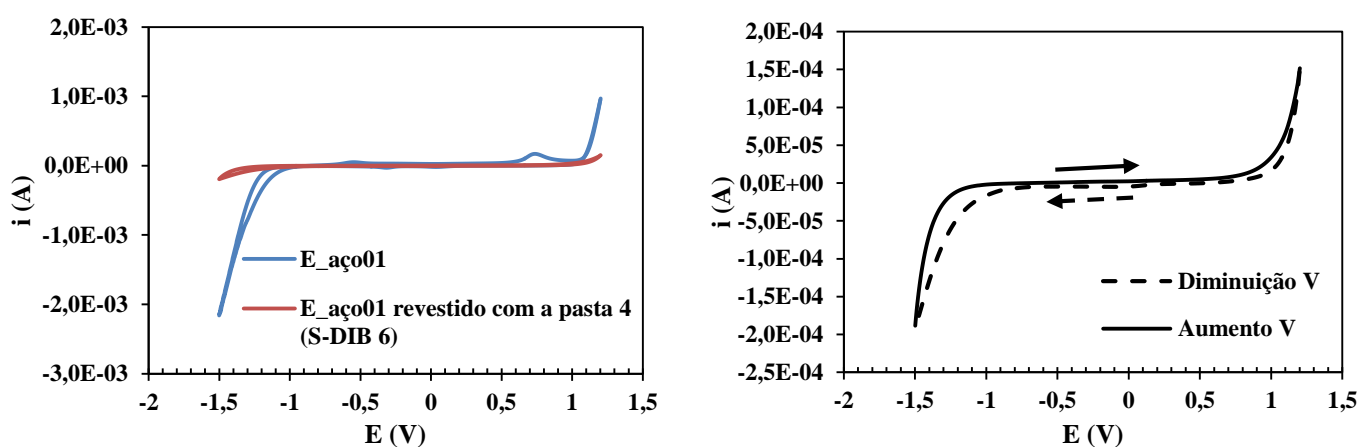


Figura 59 - Voltamogramas obtidos à temperatura de 25 °C, com um varrimento de potencial entre os limites -1,5 V a 1,2 V, iniciados a 1,2 V e à velocidade de varrimento de 100 mVs⁻¹. No gráfico da esquerda está representado a azul o voltamograma respeitante ao eléctrodo de trabalho de aço sem a pasta aplicada, e a vermelho o voltamograma resultante depois de aplicada a pasta fluída 4 que contém o copolímero poli(S-DIB) 6 na superfície do eléctrodo de trabalho. Na direita pode-se ver o voltamograma do eléctrodo de trabalho, revestido com a pasta, com a indicação do sentido de potencial aplicado.

Nas análises eletroquímicas para a pasta nº 5 (Figura 60), no voltamograma para o aço obtido em relação ao anterior não se observam mudanças muito significativas no potencial e corrente dos picos anódicos, sendo o potencial do primeiro pico anódico -0,62 V e do segundo 0,72 V.

Uma vez mais o voltamograma resultante da pasta, neste caso pasta 5, não apresenta picos anódicos (de oxidação).

6. Testes Eletroquímicos dos Materiais Obtidos

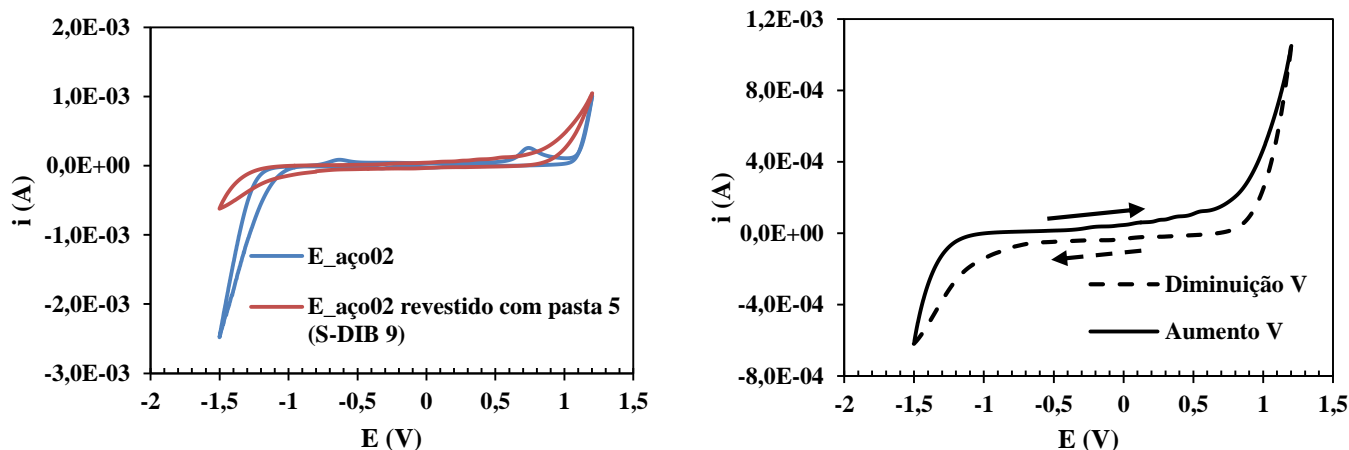


Figura 60 - Voltamogramas obtidos à temperatura de 25 °C, com um varrimento de potencial entre os limites -1,5 V a 1,2 V, iniciados a 1,2 V e à velocidade de varrimento de 100 mVs^{-1} . No gráfico da esquerda está representado a azul o voltamograma respeitante ao eléctrodo de trabalho de aço sem a pasta aplicada, e a vermelho o voltamograma resultante depois de aplicada a pasta fluída 5 que contém o copolímero poli(S-DIB) 9 na superfície do eléctrodo de trabalho. Na direita pode-se ver o voltamograma do eléctrodo de trabalho, revestido com a pasta, com a indicação do sentido de potencial aplicado.

Seguidamente apresentam-se os resultados eletroquímicos da pasta preparada nº 6.

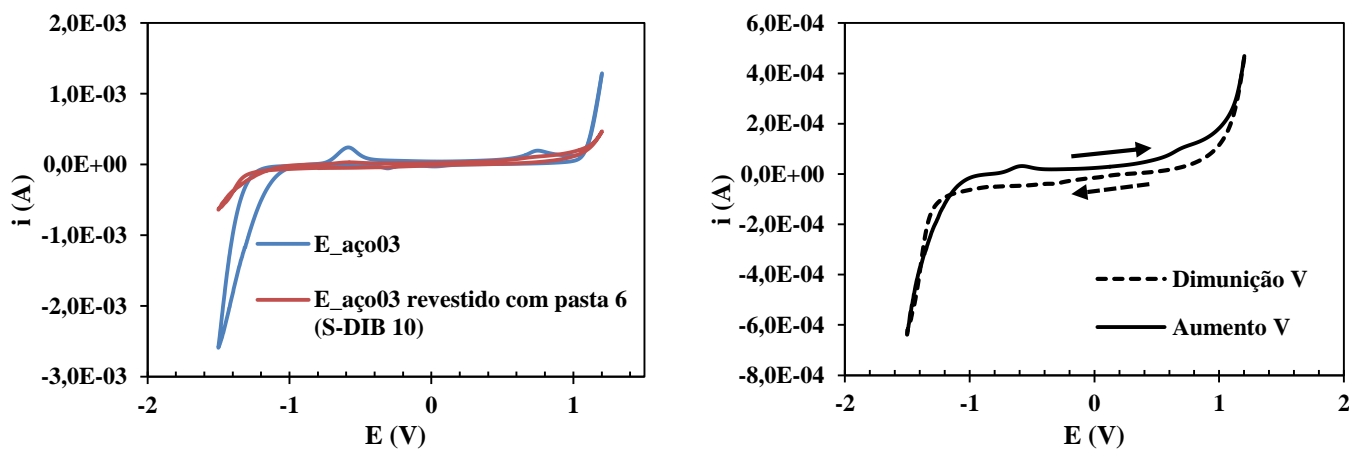


Figura 61 - Voltamogramas obtidos à temperatura de 25 °C, com um varrimento de potencial entre os limites -1,5 V a 1,2 V, iniciados a -0,8 V e à velocidade de varrimento de 100 mVs^{-1} . No gráfico da esquerda está representado a azul o voltamograma respeitante ao eléctrodo de trabalho de aço sem a pasta aplicada, e a vermelho o voltamograma resultante depois de aplicada a pasta fluída 6 que contém o copolímero poli(S-DIB) 10 com agente RAFT DDMAT na superfície do eléctrodo de trabalho. Na direita pode ver-se o voltamograma do eléctrodo de trabalho, revestido com a pasta, com a indicação do sentido de potencial aplicado.

Neste caso (Figura 61) o voltamograma para a superfície do eléctrodo de aço sem a aplicação da pasta apresenta uma primeira onda anódica a -0,59 V de maior intensidade em relação às anteriores, e a segunda onda anódica a 0,76 V. O voltamograma obtido após a aplicação da pasta 6 sugere o aparecimento de uma pequena boça no mesmo potencial

que apresentou o primeiro pico anódico no aço, pelo que se pode concluir que tal fato poder-se-á justificar por uma pequena desintegração da pasta da superfície do eletrodo uma vez que a pequena bossa coincide exatamente com o potencial do primeiro pico anódico apresentado pelo aço. O processo de redução quando o material está recoberto começa a valores de potencial mais negativos (o que depois resulta no cruzamento das correntes quando desloca o potencial no sentido anódico), como evidencia o cruzamento das correntes a $-1,1$ V aproximadamente. Na Figura 62, são apresentados os voltamogramas obtidos nos estudos do copolímero(S-DIB) 11, constituinte da pasta nº 7.

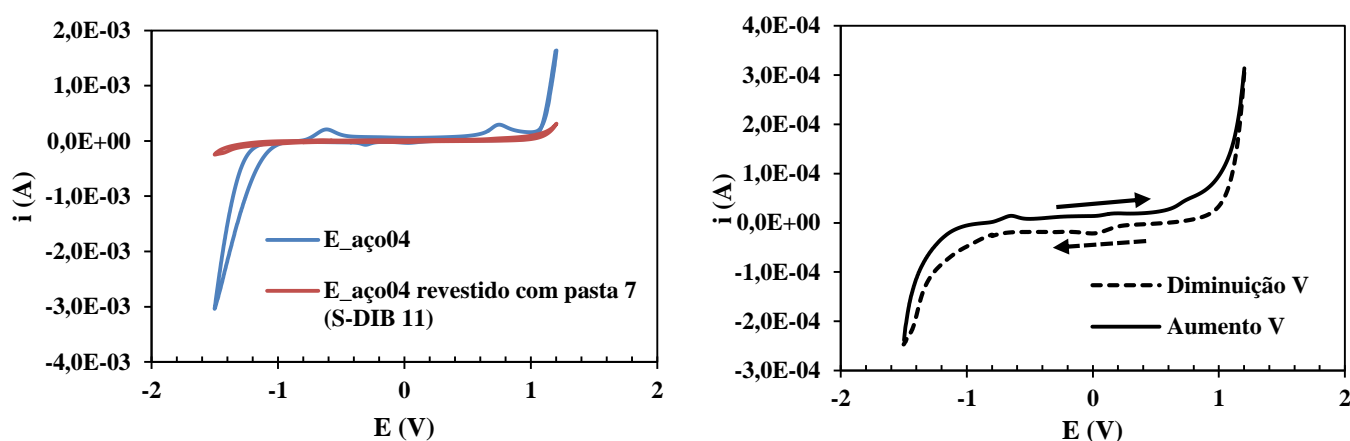


Figura 62 - Voltamogramas obtidos à temperatura de 25 °C, com um varrimento de potencial entre os limites $-1,5$ V a $1,2$ V, iniciados a $-0,8$ V e à velocidade de varrimento de 100 mVs^{-1} . No gráfico da esquerda está representado a azul o voltamograma respeitante ao eletrodo de trabalho de aço sem a pasta aplicada, e a vermelho o voltamograma resultante depois de aplicada a pasta fluída 7 que contém o copolímero poli(S-DIB) 11 na superfície do eletrodo de trabalho. Na direita pode-se ver o voltamograma do eletrodo de trabalho, revestido com a pasta, com a indicação do sentido de potencial aplicado.

Nos estudos eletroquímicos respeitantes à pasta nº 7 (Figura 62), pode-se constatar que a superfície do eletrodo de aço apresenta dois picos/ondas anódicas ($E_{p1} = -0,61$ V e $E_{p2} = 0,76$ V) com intensidades de corrente anódica sensivelmente iguais. Após a aplicação da pasta o voltamograma apresenta correntes muito mais baixas e uma vez mais uma pequena bossa a $-0,63$ V, que coincide aproximadamente com o potencial do primeiro pico anódico do aço. Uma vez mais a justificação para esta pequena bossa deve-se possivelmente a alguma desintegração da pasta aplicada na superfície do eletrodo, pode também acontecer que ao recobrir podem ter ficado pequenas áreas de eletrodo ainda

6. Testes Eletroquímicos dos Materiais Obtidos

expostas pelo que tem aquele pequeno sinal. Por último (Figura 63) são apresentados os voltamogramas obtidos dos testes eletroquímicos da pasta nº 8.

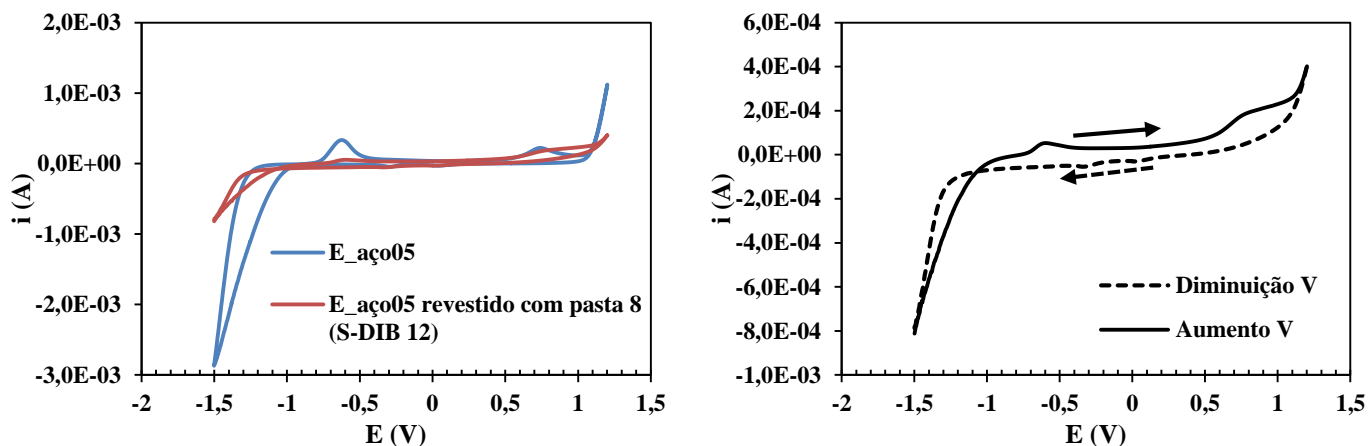


Figura 63 - Voltamogramas obtidos à temperatura de 25 °C, com um varrimento de potencial entre os limites -1,5 V a 1,2 V, iniciados a 0 V e à velocidade de varrimento de 100 mVs⁻¹. No gráfico da esquerda está representado a azul o voltamograma respeitante ao eléctrodo de trabalho de aço sem a pasta aplicada, e a vermelho o voltamograma resultante depois de aplicada a pasta fluída 8 que contem o copolímero poli(S-DIB) 12, com agente RAFT DDMAT, na superfície do eléctrodo de trabalho. Na direita pode-se ver o voltamograma do eléctrodo de trabalho, revestido com a pasta, com a indicação do sentido de potencial aplicado.

O voltamograma que diz respeito unicamente ao aço sem a aplicação da pasta apresenta um primeiro pico anódico com uma intensidade de corrente anódica mais elevada em relação aos anteriores, a um potencial anódico de -0,65 V (Figura 63). Apresenta assim um comportamento mais eletroativo, com uma onda de oxidação mais intensa. O segundo pico anódico foi observado em torno de 0,75 V. O voltamograma correspondente ao eléctrodo de aço com a pasta 5 apresenta duas boças que possuem os mesmos potenciais observados no aço, pelo que se pode concluir da mesma forma das duas situações anteriores - a pasta aplicada na superfície do eléctrodo possivelmente começou a desprender-se ou ao recobrir a superfície do eléctrodo podem ter ficado pequenas áreas de eléctrodo expostas pelo que aparecem aqueles pequenos sinais. Uma vez mais o voltamograma apresenta um cruzamento pelo mesmo fato já explicado anteriormente.

Pode-se constatar, em geral, que os voltamogramas obtidos do aço sem a aplicação da pasta apresentaram o mesmo perfil voltamétrico com uma primeira onda anódica em torno de 0,6 V e uma segunda em torno de 0,7 V, aproximadamente.

Como conclusões gerais deste capítulo, pode dizer-se que foi possível sintetizar uma pasta processável baseada em polímeros S/DIB. Os testes CV mostraram que a pasta é um material condutor e tem um comportamento electroquimicamente estável em soluções aquosas. Não foi possível fazer os testes eletroquímicos com pastas preparadas com o enxofre em vez dos copolímeros, pelo que o enxofre não é diretamente aplicável.

Mostrou-se que as pastas sintetizadas com polímeros S/DIB RAFT têm um comportamento idêntico às pastas obtidas por copolimerização convencional. O agente RAFT permite controlar o processo de vulcanização e obter produtos estáveis electroquimicamente.

A pasta nº 9 serviu para mostrar que o enxofre elementar não é processável, pois quando aplicada na superfície do eletrodo de trabalho, depois de seca, soltava-se com facilidade deste. Não foi possível obter voltamogramas cíclicos respeitantes a esta pasta.

Capítulo 7 - Conclusões e Trabalhos Futuros

7.1. Conclusões

Em conclusão, foi demonstrado neste trabalho o desenvolvimento de uma nova metodologia de síntese, denominada vulcanização inversa, em que é possível usar enxofre elementar como uma nova matéria-prima para preparar copolímeros quimicamente estáveis. Com esta técnica de copolimerização prepararam-se copolímeros com um teor muito elevado de enxofre. Este método relativamente fácil e sem a necessidade de se usar solventes permitiu a preparação de alguns copolímeros com enxofre, possuindo propriedades termomecânicas ajustáveis.

Mostrou-se que é possível a manipulação de enxofre elementar em materiais poliméricos processáveis. Com o método de síntese por vulcanização inversa foi possível reter algumas das propriedades desejáveis do enxofre elementar, sendo as mais importantes algumas das suas potenciais propriedades eletroquímicas como mostraram os testes efetuados por voltametria cíclica. Foi possível a conversão do enxofre numa forma de copolímero com uma melhor química e características de processamento. Com uma adequada abordagem da síntese geral, poderá abrir-se um novo caminho na pesquisa para a utilização do enxofre para novos materiais poliméricos e permitir a preparação de uma nova classe de materiais electroquimicamente ativos para aplicações em baterias.

As análises GPC dos copolímeros confirmaram a formação das estruturas poliméricas de enxofre. As análises TG/DSC, a fim de se estudarem as propriedades térmicas dos produtos finais, permitiram concluir que os materiais começam a degradar por volta dos 200 °C e as condições de copolimerização afetam as propriedades térmicas dos copolímeros. A degradação das redes de enxofre permitiu concluir que o processo de vulcanização inversa é eficaz. Importa por último referir a maior contribuição deste trabalho: vulcanização inversa por polimerização radicalar controlada (CRP) utilizando o agente RAFT, gerando produtos com propriedades semelhantes aos obtidos por copolimerização radicalar convencional.

7.2. Trabalhos Futuros

No que diz respeito aos estudos eletroquímicos por voltametria cíclica dos copolímeros poli(S-DIB) presentes nas pastas preparadas, seria interessante realizar diversos testes eletroquímicos com diferentes velocidades para avaliar se existem mudanças significativas no potencial e corrente dos picos anódicos. Não menos importante seria também tentar-se usar elétrodos com diferentes espessuras de pastas. Esta ideia foi tentada neste trabalho mas sem sucesso uma vez que após aplicada uma primeira camada no eletrodo, quando se tentava aplicar uma segunda camada depois de a primeira já ter secado completamente, ocorria um desprendimento da primeira camada. Seria assim necessário desenvolver-se um método para contornar esta situação e assim verificar o efeito do uso de diferentes espessuras nos resultados obtidos através dos voltamogramas observados.

Outra questão ainda no âmbito das medições por CV passa pela elaboração de uma pasta que em vez de conter os copolímeros sintetizados contivesse enxofre elementar a fim de comparar os resultados eletroquímicos com os resultados obtidos das pastas com copolímeros e assim reforçar a ideia de que as propriedades eletroquímicas do enxofre elementar de facto se mantêm. De igual modo dever-se-ia elaborar uma pasta apenas com o carbono condutor, polietileno e clorofórmio, ou seja, sem a incorporação dos copolímeros ou enxofre elementar com o objetivo de se apurar se o carbono condutor é responsável pelo aparecimento das propriedades eletroquímicas ou se apenas reforça essas propriedades eletroquímicas dos copolímeros poli(S-DIB). Estes dois pontos foram minimamente explorados. Contudo as pastas preparadas não eram consistentes e quando aplicadas nos elétrodos, depois de secas desprendiam-se com facilidade da superfície destes e não foi possível obter-se análises eletroquímicas. Uma conclusão importante que se pode tirar desde já, embora possa vir a não ser confirmada se estes dois pontos foram futuramente trabalhados, é que são os copolímeros, como material processável, que dão consistência às pastas elaboradas.

O considerável interesse em se usar enxofre elementar e materiais de enxofre modificado deveu-se neste caso ao seu potencial uso em baterias. O material polimérico sintetizado poderá ser usado como material ativo em cátodos de baterias de Li-S³⁵, como

7. Conclusões e Trabalhos Futuros

comprovaram Woo Jin Chung, *et al* no artigo intitulado: “*The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials*”¹. Um desafio fundamental nesta área será fabricar cátodos à base de enxofre que exibam uma retenção de alta capacidade específica após vários ciclos de uso. Como foi demonstrado no artigo referido, estes copolímeros de enxofre podem ser utilizados como material eletroativo em cátodos de baterias Li-S e exibem a maior capacidade específica e densidade energética relatada até à data para um material polimérico¹.

Ao estudar as propriedades eletroquímicas dos copolímeros poli(S-DIB), no trabalho referido anteriormente, foram fabricados cátodos contendo copolímeros de enxofre (com 10% em massa de DIB) como o material ativo (com uma arquitetura célula em forma de moeda) e electroquimicamente avaliados por voltametria cíclica, tendo sido também efetuados testes de ciclo de bateria. As medições efetuadas por CV confirmaram que o copolímero poli(S-DIB) exibiu um comportamento eletroquímico muito semelhante ao do S₈. Uma característica interessante dos materiais foi manifestada durante os testes de ciclo da bateria, o copolímero poli(S-DIB) exibiu uma capacidade de descarga específica inicial de 1,100 mA h g⁻¹ com uma alta capacidade de retenção e estabilidade do ciclo a longo prazo (823 mA h g⁻¹ a 100 ciclos a uma taxa de 167,2 mA g⁻¹ em relação ao carregamento de enxofre, a uma taxa de carregamento de C/10). Estudos mais extensos relativos à taxa C (de descarregamento) e testes acima dos 200 ciclos também foram realizados e confirmaram a retenção da capacidade de carga ao longo de períodos mais longos de ciclo. A principal vantagem do uso de copolímeros poli(S-DIB) como material ativo em baterias Li-S é a redução da tensão mecânica sobre o cátodo durante vários ciclos. No artigo mencionado foi antecipado que sobre descarga completa, a dispersão de unidades de DIB ao longo de toda a fase Li₂S plastifica os produtos de descarga e suprime deformações dimensionais no cátodo. Para confirmar esta hipótese faltará ainda a caracterização morfológica de cátodos usando neutrões e medições de dispersão de raios-X¹.

Como principais trabalhos futuros, seria importante desenvolver cátodos contendo copolímeros de enxofre como material ativo, esses cátodos teriam o formato célula em forma de moeda e seriam constituídos por folha de alumínio, com a pasta abordada no capítulo anterior aplicada. Neste trabalho a primeira abordagem passou por este

procedimento, mas devido a algumas dificuldades optou-se por aplicar as pastas diretamente nos elétrodos por forma a avaliar o comportamento eletroquímico. Tendo em conta as questões abordados anteriormente, propõe-se assim, como trabalhos futuros, após a fabricação dos cátodos a realização dos testes experimentais eletroquímicos. Para tal, sugere-se a metodologia usada na referência¹, havendo no entanto a necessidade de manusear lítio e garantir as normas de segurança associadas.

Os cátodos à base de copolímeros poli(S-DIB) apresentam uma alta capacidade específica e estabilidade de ciclo. A simplicidade sintética, o baixo custo e recetividade para a produção em larga escala de copolímeros poli(S-DIB) são vantagens distintas para a implementação da produção a nível industrial¹. Além disso, estes novos materiais poliméricos poli(S-DIB) apresentam a mais elevada capacidade específica de qualquer cátodo à base de polímeros relatado até à data¹. Embora a causa dessas propriedades eletroquímicas excecionais esteja ainda sob investigação, foi demonstrado que estes copolímeros baratos e facilmente sintetizados exibem óptimas propriedades eletroquímicas como consequência direta da copolimerização por vulcanização inversa¹.

Como sugestão final, propõe-se a incorporação de produtos RAFT em toda esta investigação e efetuar os testes em baterias Li-S destes materiais como realizado no trabalho *Woo Jin Chung, et al*¹. Foi mostrado na investigação aqui realizada que usando a técnica RAFT é possível controlar o processo de vulcanização, o que pode ser explorado na melhoria dos produtos.

Referências

- [1] Chung; Woo Jin, Griebel; Jared J., Kim; Eui Tae, Yoon; Hyunsik, Simmonds; Adam G., Ji; Hyun Jun, Dirlam; Philip T., Glass; Richard S, Wie; Jeong Jae, Nguyen; Ngoc A., Guralnick; Brett W., Park; Jungjin, Somogyi; Árpád, Theato; Patrick, Mackay; Michael E., Sung; Yung-Eun, Char; Kookheon e P. Jeffrey, *The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials*. Nature Chemistry, 2013. **5**: p. 518-524.
- [2] Faez; Roselena, Reis; Cristiane, Freitas; Scandiucci de, Kosima; Oscar K., Ruggeri; Giacomo, Paoli; Marco-A., *Polímeros Condutores*. 2000. **11**: p. 13-17.
- [3] *Conductive polymers, The Nobel Prize in Chemistry, 2000*. Kungl. Vetenskapsakademien, Inform. Dep. E-mail: info@kva.se. Web site: www.kva.se.
- [4] Abreu, M.M.S.P., *Polímeros Condutores: Fundamentos e Aplicações*, in *Engenharia de Materiais 2010*, Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de Lorena - EEL: Lorena.
- [5] Pud; A., Ogurtsov; N., Korzhenko; A., Shapoval; G. , *Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers*. *Progress in Polymer Science*. Vol. 28. 2003: Elsevier. 53.
- [6] Miller, J.S., *Conducting Polymers: Materials of Commerce*. Advanced Material, 1993. **5**: p. 671-676.
- [7] Mattoso, L.H.C., *Polianilina: Síntese, Estrutura e Propriedades*. Química Nova, 1996. **19**: p. 388-399.
- [8] Santana, A., *Polímeros Condutores: Estudo e Utilização de Polímeros Condutores*. 2012, UEZO Centro Universitário Estadual da Zona Oeste: Rio de Janeiro.
- [9] Júnior; Laércio Rover, Neto; Graciliano de Oliveira, Kubota; Lauro Tatsuo *Transdutores potenciométricos a base de polímeros condutores: aplicações analíticas*. Química Nova, 1997. **20**: p. 519-527.
- [10] Fernandez, R., *Polímeros condutores e suas principais aplicações na indústria eletrônica*, in *Monografia*. 2011, Centro Paula Souza - Faculdade de Tecnologia da Zona Leste: São Paulo.

- [11] Dalmolin, C., *Preparação e Caracterização de Eléttodos de Polímeros Condutores sobre Carbono Vítreo Reticulado (RVC) para Aplicação em Baterias Secundárias*, in *Tese de Doutorado*. 2006, Universidade Federal de São Carlos: São Paulo. p. 129.
- [12] Singh, R.P. e O.S. Kushwaha, *Polymer Solar Cells: An Overview*. Macromol. Symp., 2013. **327**: p. 128-149.
- [13] Eliana; França, Dall'Antonia; Luiz Henrique e *New composites of polyaniline and polysaccharides with applications as biomaterials: one review*. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, 2007. **28**: p. 37-46.
- [14] Kutney, G., *Sulfur: History, Technology, Applications and Industry*. 2007: ChemTec Publishing. 241.
- [15] Rauchfuss, T., *Under sulfur's spell*. Nature Chemistry, 2011. **3**: p. 648.
- [16] Wang; J. L., Yang; J., Wan; C. R., Du; K., Xie; J. Y., Xu; N. X., *Sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries*. Advanced Functional Materials, 2003. **13**(6): p. 487-492.
- [17] Song; M. S. , Han; S. C., Kim; H. S., Kim; J. H., Kim; K. T., Kang; Y. M., Ahn; H. J., Dou; S. X., Lee; J. Y., *Effects of nanosized adsorbing material on electrochemical properties of sulfur cathodes for Li/S secondary batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**(6): p. A791-A795.
- [18] Armand, M. e J.M. Tarascon, *Building better batteries*. Nature, 2008. **451**(7179): p. 652-657.
- [19] Ji; Xiulei, Lee; Kyu Tae, Nazar; Linda F., *A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries*. Nature Materials, 2009. **8**: p. 500-506.
- [20] Jayaprakash; N., S.J., Moganty; Surya S., Corona; A., Archer; Lynden A., *Porous Hollow Carbon@Sulfur Composites for High-Power Lithium - Sulfur Batterie*. Angew. Chem. Int. Ed, 2011. **50**: p. 5904-5908.
- [21] Wang; Hailiang, Yang; Yuan, Liang; Yongye, Robinson; Joshua Tucker, Li; Yanguang, Jackson; Ariel, Cui; Yi, Dai; Hongjie *Graphene-Wrapped Sulfur Particles as a Rechargeable Lithium-Sulfur-Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability*. Nano Lett, 2011. **11**: p. 2644-2647.

Referências

- [22] Liu, J.-G., Ueda, M., *High refractive index polymers: fundamental research and practical applications*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(47): p. 8907-8919.
- [23] Boros; Èva , Earle; Martyn J., Gîlea; Manuela A., Metlen; Andreas, Mudring; Anja-Verena, Rieger; Franziska, Robertson; Allan J., Seddon; Kenneth R., Tomaszowska; Alina A., Trusov; Lev, Vyle; Joseph S., *On the dissolution of non-metallic solid elements (sulfur, selenium, tellurium and phosphorus) in ionic liquids*. Chem. Commun., 2010. **46**: p. 716-718.
- [24] Tsuda, T. e A. Takeda, *Palladium-catalysed cycloaddition copolymerisation of diynes with elemental sulfur to poly(thiophene)s*. Chemical Communications, 1996(11): p. 1317-1318.
- [25] Ding, Y. e A.S. Hay, *Copolymerization of Elemental Sulfur with Cyclic (Arylene Disulfide) Oligomers*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**: p. 2961-2968.
- [26] Tristão; P., Costa; H., Kadhivel; P., Dias; R.C.S., Costa; M.R.P.F.N.,. *Synthesis and testing of polymer crosslinked materials for applications in energy storage and Li-S batteries*. in *12th International Chemical and Biological Engineering Conference*. 2014. Porto, Portugal.
- [27] Tristão; P., Costa; H., Kadhivel; P., Dias; R.C.S., Costa; M.R.P.F.N.,. *Assessment of RAFT polymerization in the synthesis of crosslinked materials for energy storage*. in *In 8th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites*. 2014. Dresden, Germany.
- [28] *Chromatography Products from Polymer Laboratories*, in *Chromatography Products from Polymer Laboratories Now a part of Varian, Inc.*, P. Laboratories, Editor. 2008. p. 54.
- [29] *Complete Guide for GPC/SEC/GFC Instrumentation and Detection Technologies*, V. Corporation, Editor. 2006, Copyright: U.S.A.
- [30] Falcão, S.I.D.M., *Avaliação da actividade electroquímica em cogumelos silvestres comestíveis*, in *Projeto de Licenciatura*. 2008, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto: Porto, Portugal. p. 75.

- [31] Pacheco; W. F., Semaan; F. S., Almeida; V. G. K., Ritta; A. G. S. L., Aucélio; R. Q., *Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos*. Revista Virtual de Química, 2013. **5 (4)**: p. 516-537.
- [32] Bard, A.J. e L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Second Edition ed. 2001: Copyright. 833.
- [33] Lefrou; Christine, Fabry; Pierre, e P. Jean-Claude, *Electrochemistry The Basics, With Examples*. 2012: Springer. 351.
- [34] Holze, R., *Experimental Electrochemistry*. 2009: Wiley-VCH. 242.
- [35] Manthiram; Arumugam, Fu; Yongzhu, Su; Yu-Sheng, *Challenges and Prospects of Lithium Sulfur Batteries*. Accounts of Chemical Research 2013. **46**: p. 1125-1134.

Anexos

Anexos

Anexo 1 - Estruturas Químicas e Propriedades dos Reagentes Utilizados nas Reações de Síntese e Quebra

Tabela 6 - Estruturas químicas e algumas propriedades dos reagentes utilizados nas reações de síntese dos copolímeros poli(S-DIB) e nas reações de quebra S-S.

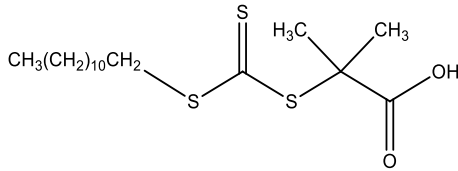
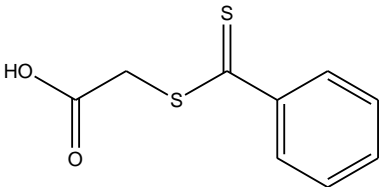
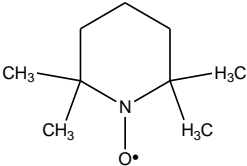
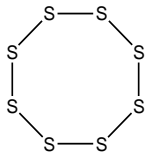
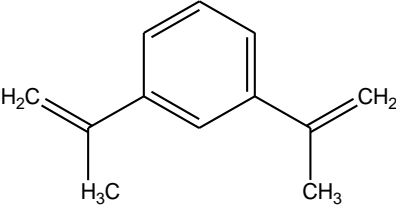
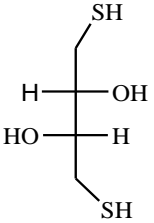
Outros Reagentes Utilizados		Fórmula Química	Estrutura Química	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Molecular (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
Agentes RAFT	DDMAT	C ₁₇ H ₃₂ O ₂ S ₃		-	57 - 63	364,63	-
	TBTGA	C ₆ H ₅ CS ₂ CH ₂ CO ₂ H		-	125-127	212,29	-
	TEMPO	C ₉ H ₁₈ NO		-	36-38	156,25	-
Enxofre		S ₈		445	118 a 120	256,4	-

Tabela 6 - (Continuação).

Outros Reagentes Utilizados	Fórmula Química	Estrutura Química	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Molecular (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
DIB	$C_6H_4[C(CH_3)=CH_2]_2$		231	-	158,24	0,925
DTT	$HSCH_2CH(OH)CH(OH)CH_2SH$		-	41-44 °C 42-43 °C	154,25	-

Anexo 2 - Cálculos Efetuados na Preparação dos Copolímeros poli(S-DIB)

Tabela 7 - Algumas propriedades necessárias utilizadas nos cálculos das reações de síntese dos polímeros.

Compostos	Massa Molar [M] (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Densidade (g/ml)
S ₈	256,4	118 a 120	445	
S	32,05			
DIB	158,24		231	0,925

➤ Fração mássica de 10% de DIB

$$\text{Massa S} = 4,50 \text{ g} \quad n_{S_8} = \frac{m}{M} = \frac{4,50 \text{ (g)}}{256,4 \text{ (g/mol)}} = 0,01755 \text{ mol} = 17,6 \text{ mmol}$$

$$\text{Massa DIB} = 0,50 \text{ g} = 3,16 \text{ mmol} \quad \rho = \frac{m}{v} \leftrightarrow v = \frac{m}{\rho} = \frac{0,50 \text{ g}}{0,925 \text{ g/ml}} = 0,54 \text{ ml}$$

$$\text{Fração mássica de DIB} = \frac{m \text{ de DIB (g)}}{m \text{ de DIB (g)} + m \text{ de S (g)}} = \frac{0,50 \text{ g}}{0,50 \text{ g} + 4,50 \text{ g}} = 10\%$$

➤ Fração mássica de 27% de DIB

Massa S = 4,50 g; 17,6 mmol

$$\text{Massa DIB} = 1,70 \text{ g} = 10,74 \text{ mmol} \quad \rho = \frac{m}{v} \leftrightarrow v = \frac{m}{\rho} = \frac{1,70 \text{ g}}{0,925 \text{ g/ml}} = 1,84 \text{ ml}$$

$$\text{Fração mássica de DIB} = \frac{m \text{ DIB (g)}}{m \text{ DIB (g)} + m \text{ S (g)}} = \frac{1,70 \text{ g}}{1,70 \text{ g} + 4,50 \text{ g}} = 27,4 = 27\%$$

➤ Experiência nº5

Para obter mais produto, usaram-se sete vezes a massa de enxofre e sete vezes a massa de DIB correspondentes à fração mássica de 10% em DIB.

$$\text{Massa de S} = 7 \times 4,50 \text{ g} = 31,50 \text{ g}$$

$$\text{Massa de DIB} = 7 \times 0,50 = 3,50 \text{ g} = 3,78 \text{ ml}$$

Pressuposto (padrão) → 1 mol de RAFT/radical



➤ **Agentes RAFT**

$$N^{\circ} \text{ de moles de } S_8 = 0,017550702$$

$$\begin{aligned} N^{\circ} \text{ de moles de agente RAFT} &= 2 \times n^{\circ} \text{ de moles de } S_8 = 2 \times 0,017550702 = \\ &= 0,035101404 \text{ mol} \end{aligned}$$

Agente RAFT TBTGA

(usou-se $\frac{1}{50}$ do valor padrão)

$$\text{Massa de TBTGA} = \frac{n^{\circ} \text{ de moles de agente RAFT} \times M_{S_8}}{50} = \frac{0,035101404 \times 212,29}{50} =$$

$$= 0,149033541 \text{ g} = 149 \text{ mg}$$

Agente RAFT DDMAT

$$\text{Massa de DDMAT} = \frac{n^{\circ} \text{ de moles de agente RAFT} \times M_{\text{DDMAT}}}{50} = \frac{0,035101404 \times 364,63}{50} =$$

$$= 0,255980499 \text{ g} = 255,980 = 256 \text{ mg}$$

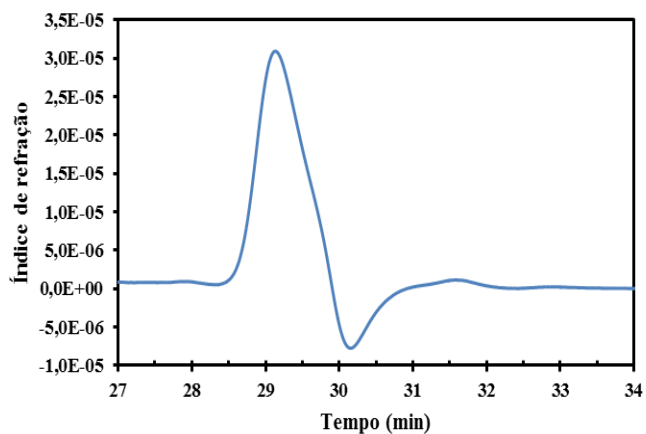
➤ **TEMPO**

$$\text{Massa de TEMPO} = \frac{n^{\circ} \text{ de moles de } S_8 \times M_{\text{TEMPO}}}{50} = \frac{0,017550702 \times 156,25}{50} =$$

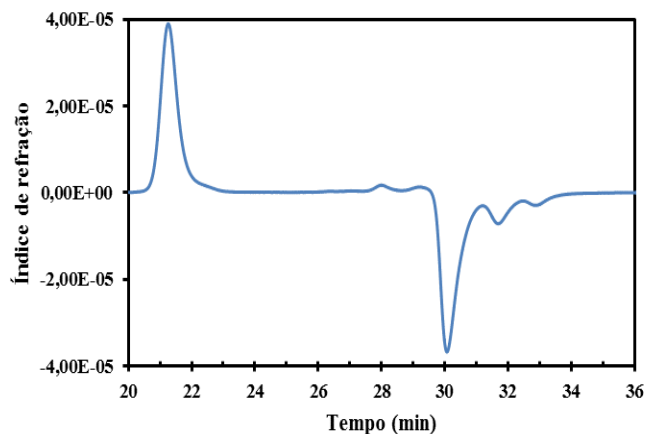
$$= 0,054845944 \text{ g} = 54,8 \text{ mg}$$

Anexo 3 - SEC do DIB e PS90000, com a respectiva apresentação da distribuição da massa molecular relativa do poliestireno 90000

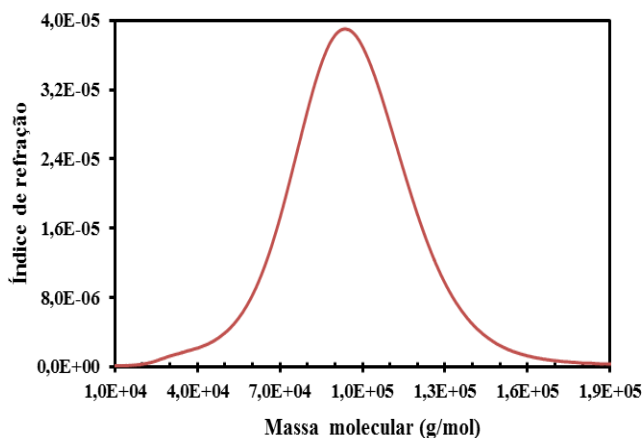
DIB



PS 90000

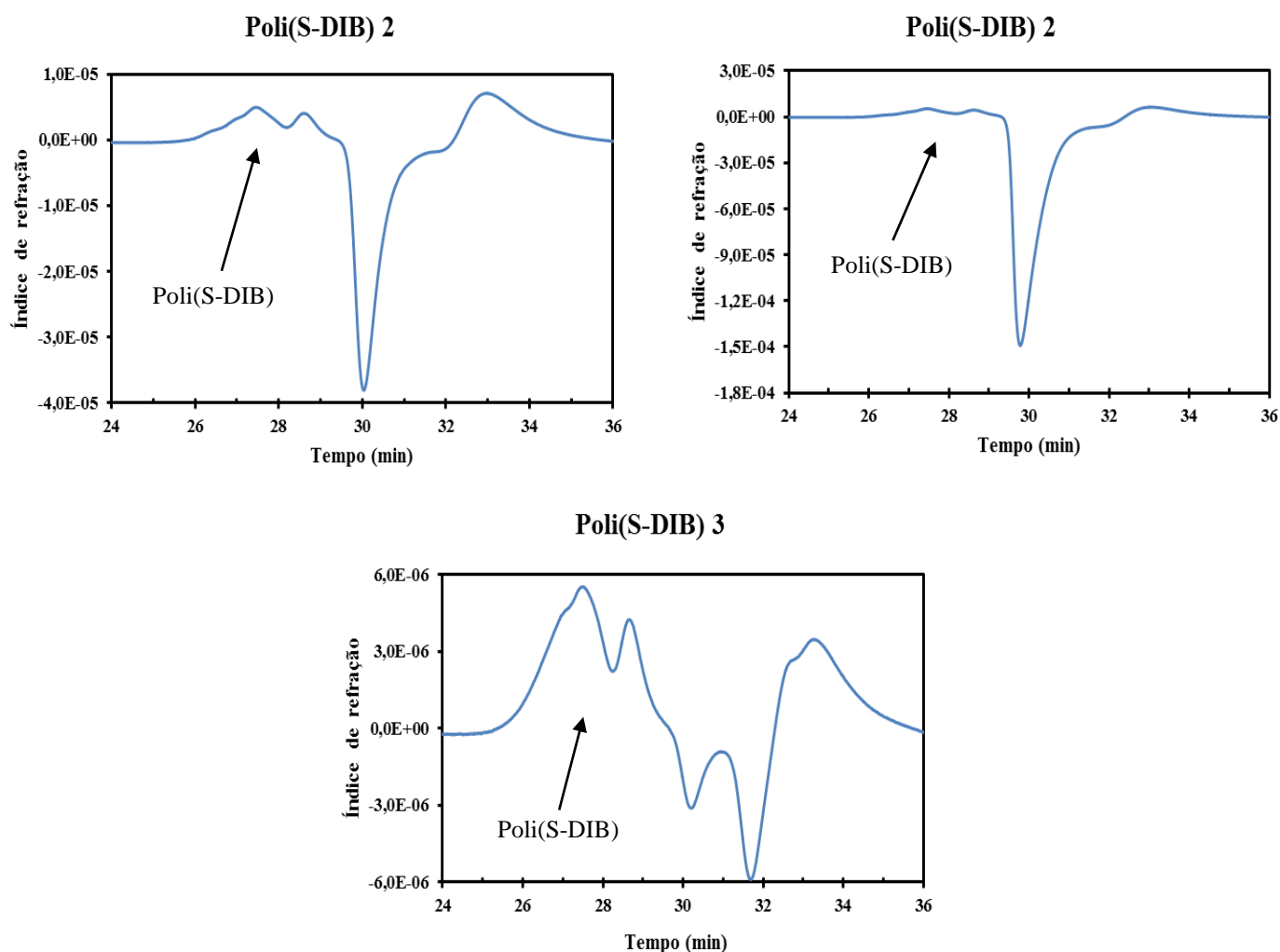


PS 90000



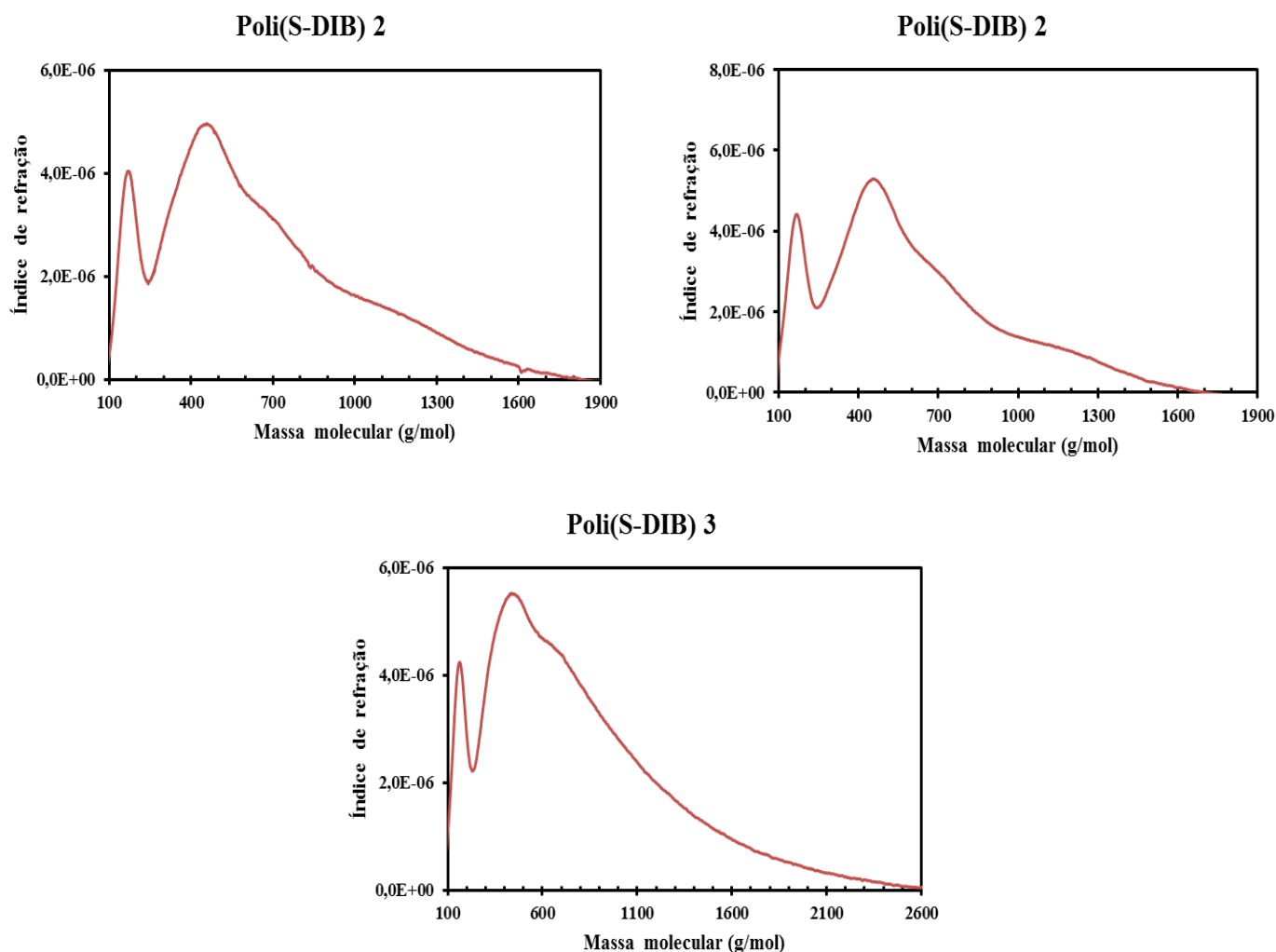
Anexo 4 - SEC dos Copolímeros Obtidos das Reações de Vulcanização Inversa nº 2 e 3

Representação gráfica dos cromatogramas obtidos no sistema *Polymer Laboratories PL GPC-50* da fração solúvel em THF das amostras retiradas do produto final obtido da reação de copolimerização nº 2 e nº 3 (com 27% de fração mássica de DIB e à temperatura de copolimerização de 185 °C). No canto superior esquerdo o cromatograma corresponde a uma amostra retirada, da reação nº 2, de uma zona com menos teor de DIB e no canto superior direito de uma zona com maior teor em DIB. O cromatograma de baixo diz respeito à reação nº 3. Os picos que se verificam entre 26 e 29 minutos de eluição confirmam a formação de produtos poliméricos.



Anexo 5 - Distribuições das Massas Moleculares Relativas dos Copolímeros Obtidos da Reação de Vulcanização Inversa nº 2 e 3

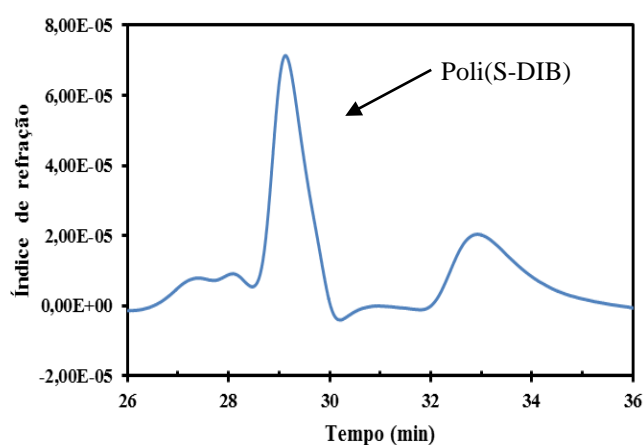
Representações gráficas das distribuições da massa molecular relativa da fração solúvel das amostras recolhidas dos produtos finais obtidos da reação de copolimerização nº 2 e nº 3 (com 27% de fração mássica de DIB e à temperatura de copolimerização de 185 °C). Usou-se a massa molecular de poliestireno (padrões comerciais) como referência. Uma vez mais o cromatograma situado no canto superior esquerdo diz respeito a uma amostra retirada de uma zona com menos concentração de DIB e o do canto superior direito de uma zona com maior concentração em DIB (do produto obtido da reação nº 2). O cromatograma de baixo diz respeito à fração solúvel em THF de uma amostra retirada do produto final da reação de copolimerização nº 3, produto este obtido, como perfeitamente homogéneo e em ótimas condições.



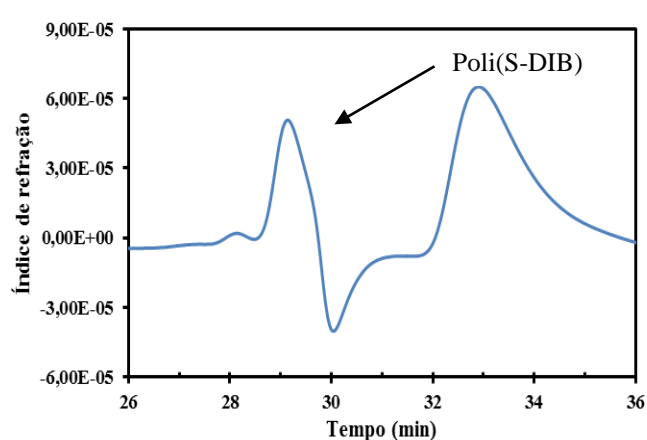
Anexo 6 - SEC das Amostras Retiradas ao Longo da Reação de Vulcanização Inversa nº 4

Representação gráfica dos cromatogramas obtidos no sistema *Polymer Laboratories PL GPC-50* da fração solúvel em THF das amostras retiradas ao longo da reação de copolimerização nº 4 (com 27% de fração mássica de DIB e à temperatura de copolimerização de 185 °C). A amostra 1 foi retirada logo após o enxofre, já mergulhado no banho termostático, se apresentar dissolvido, a amostra 2 foi retirada após se adicionar o DIB, a amostra 3 retirou-se um minuto após se adicionar o DIB.

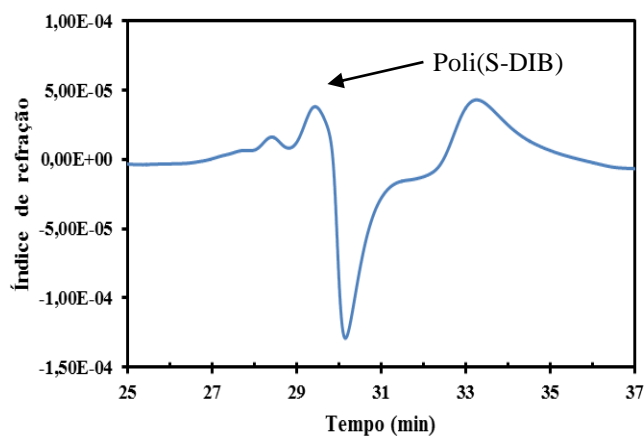
Poli(S-DIB) 4 - Amostra 1



Poli(S-DIB) 4 - Amostra 2

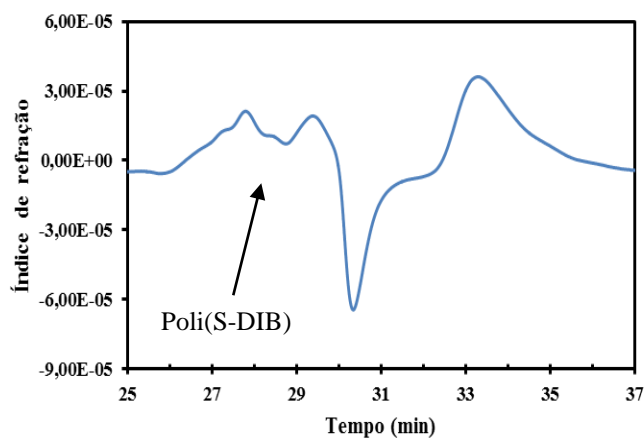


Poli(S-DIB) 4 - Amostra 3



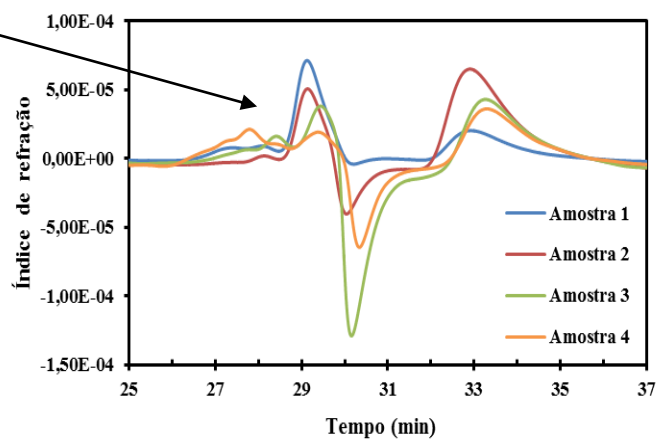
A amostra 4 foi retirada dois minutos após o DIB ter sido colocado. É apresentado por último a comparação dos cromatogramas obtidos da fração solúvel em THF das amostras retiradas ao longo da reação. Entre 26 e 30 minutos de tempo de eluição aparecem os picos que confirmam a existência de produtos poliméricos de enxofre.

Poli(S-DIB) 4 - Amostra 4



Poli(S-DIB) 4 - Comparação

Copolímeros poli(S-DIB)

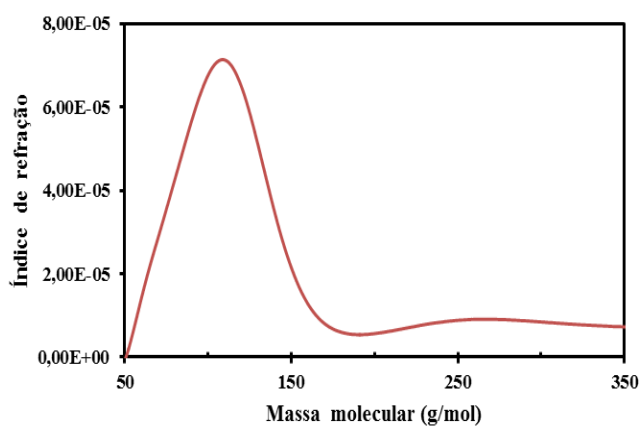


Anexo 7 - Distribuição da Massa Molecular Relativa das Amostras Retiradas ao Longo da Reação de Vulcanização Inversa nº 4

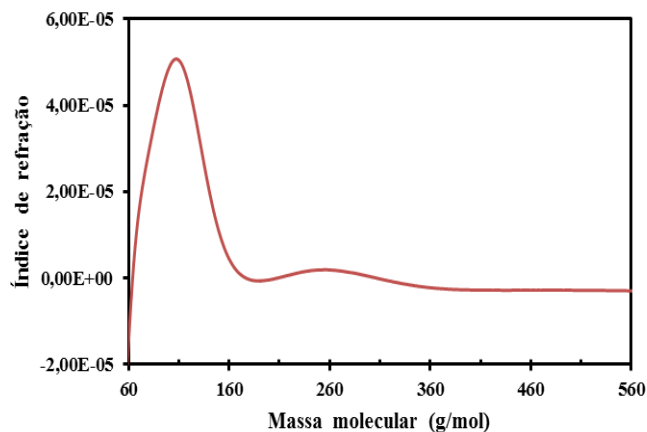
Representações gráficas das distribuições da massa molecular relativa da fração solúvel das amostras recolhidas durante o decorrer da reação de copolimerização nº 4 (com 27% de fração mássica de DIB e à temperatura de copolimerização de 185 °C). Usou-se a massa molecular de poliestireno (padrões comerciais) como referência.

(Amostra 1: retirada logo após o enxofre, já mergulhado no banho termostático, se apresentar dissolvido; amostra 2: retirada após se adicionar o DIB; amostra 3: recolhida um minuto após se adicionar o DIB;

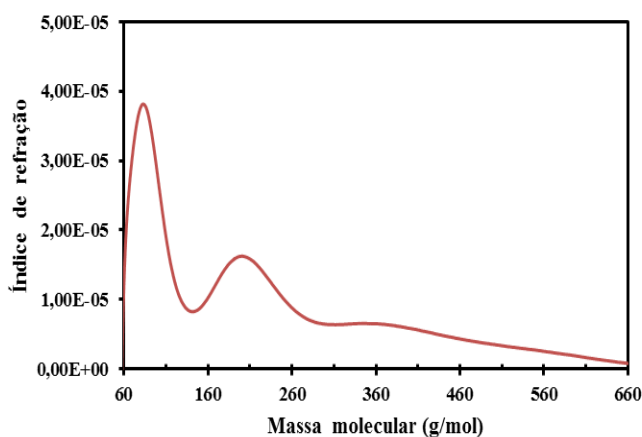
Poli(S-DIB) 4 - Amostra 1



Poli(S-DIB) 4 - Amostra 2

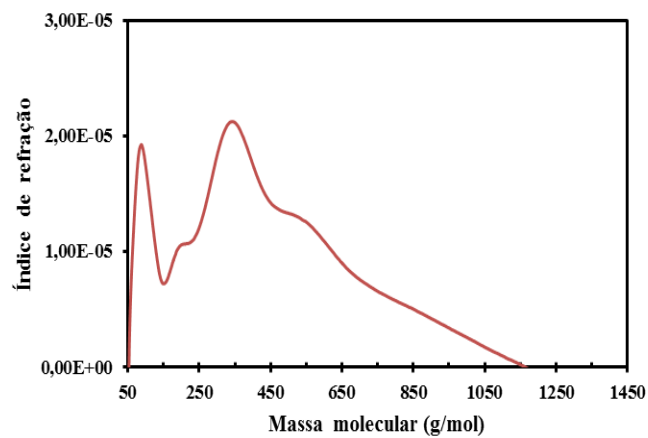


Poli(S-DIB) 4 - Amostra 3

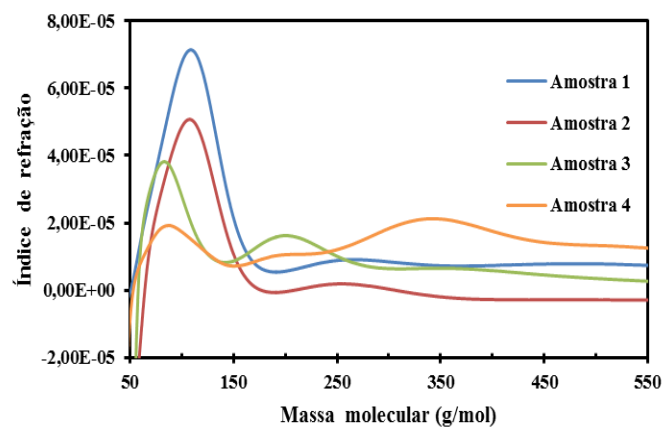


amostra 4: retirada dois minutos após o DIB ter sido colocado.) É apresentada a comparação das distribuições da massa molecular relativa obtida das várias amostras.

Poli(S-DIB) 4 - Amostra 4



Poli(S-DIB) 4 - Comparação

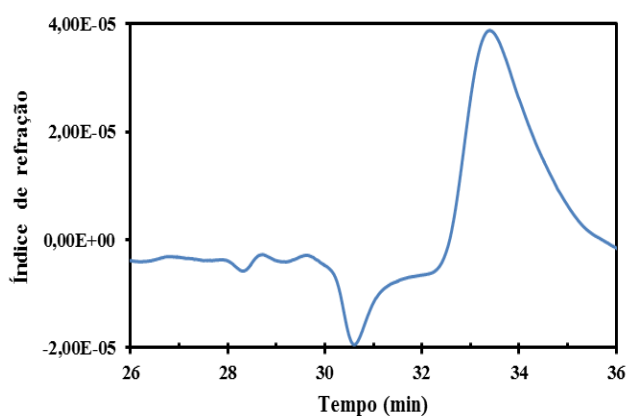


Anexo 8 - SEC das Amostras Retiradas ao Longo da Reação de Vulcanização Inversa nº 9

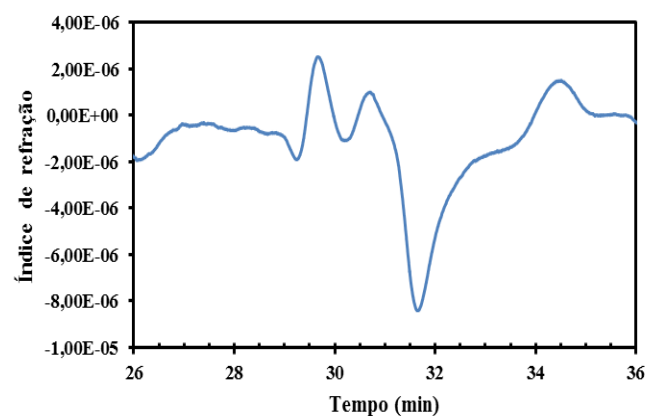
Representação gráfica dos cromatogramas obtidos no sistema *Polymer Laboratories PL GPC-50* da fração solúvel em THF das amostras retiradas ao longo da reação de copolimerização nº 9 (com 10% de fração mássica de DIB e à temperatura de copolimerização de 177 °C).

(Amostra 1: retirada aos 130 °C; amostra 2: retirada aos 165 °C; amostra 3: retirada aos 177 °C, temperatura em que se verificou a copolimerização.) É apresentado por último a comparação dos cromatogramas obtidos e verifica-se que entre o tempo de eluição 26-30 minutos não há a existência de picos, pelo que se pode concluir que as amostras recolhidas não foram solúveis em THF.

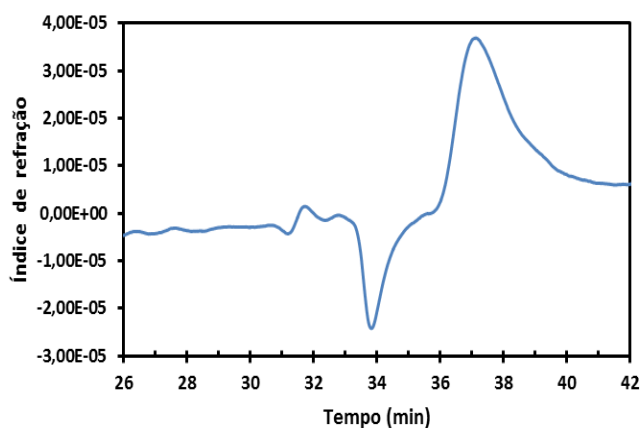
Poli(S-DIB) 9 - Amostra 1



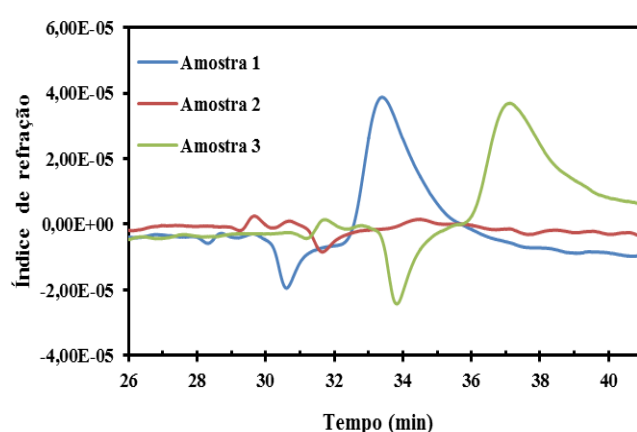
Poli(S-DIB) 9 - Amostra 2



Poli(S-DIB) 9 - Amostra 3



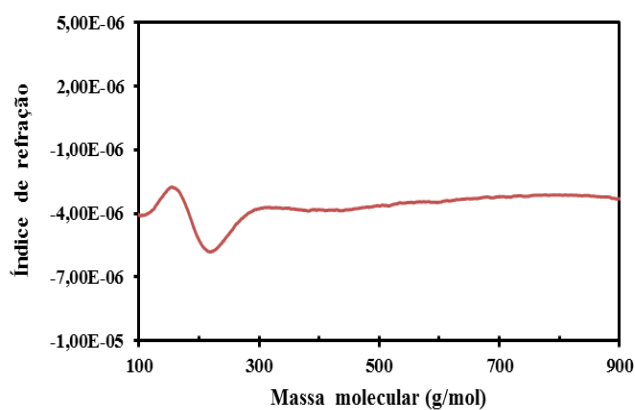
Poli(S-DIB) 9 - Comparação



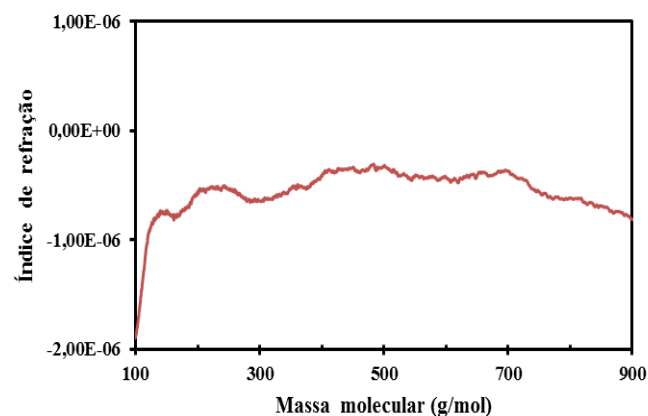
Anexo 9 - Distribuição da Massa Molecular Relativa das Amostras Retiradas ao Longo da Reação de Vulcanização Inversa nº 9

Representações gráficas das distribuições da massa molecular relativa da fração solúvel das amostras recolhidas durante o decorrer da reação de copolimerização nº 9 (com 10% de fração mássica de DIB e à temperatura de copolimerização de 177 °C). Usou-se a massa molecular de poliestireno (padrões comerciais) como referência. (Amostra 1: retirada aos 130 °C; amostra 2: retirada aos 165 °C; amostra 3: retirada aos 177 °C, temperatura em que se verificou a copolimerização.) A comparação dos cromatogramas evidencia a falta de espécies solúveis nas amostras recolhidas.

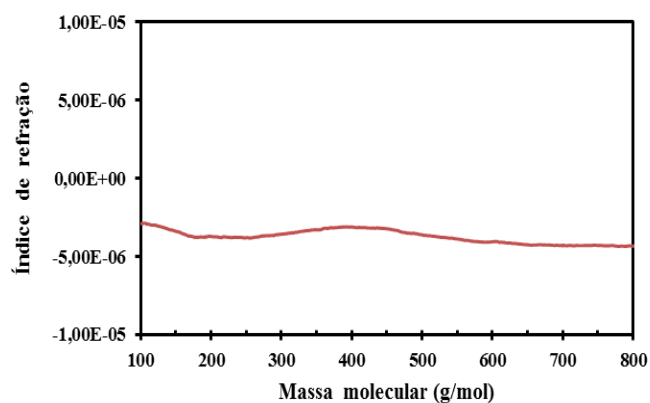
Poli(S-DIB) 9 - Amostra 1



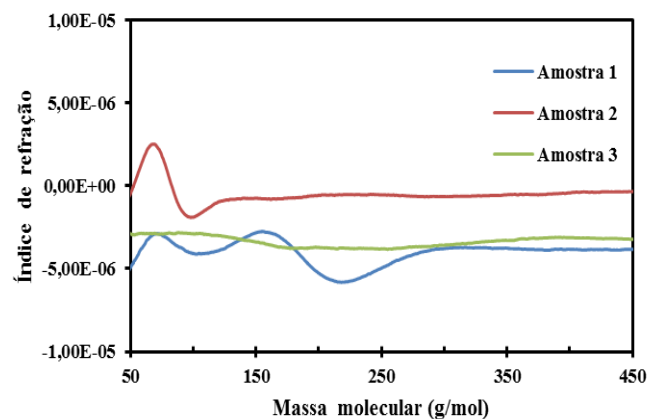
Poli(S-DIB) 9 - Amostra 2



Poli(S-DIB) 9 - Amostra 3

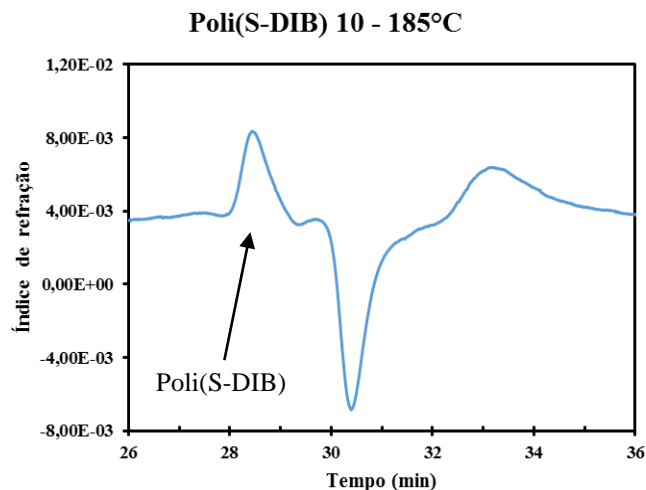
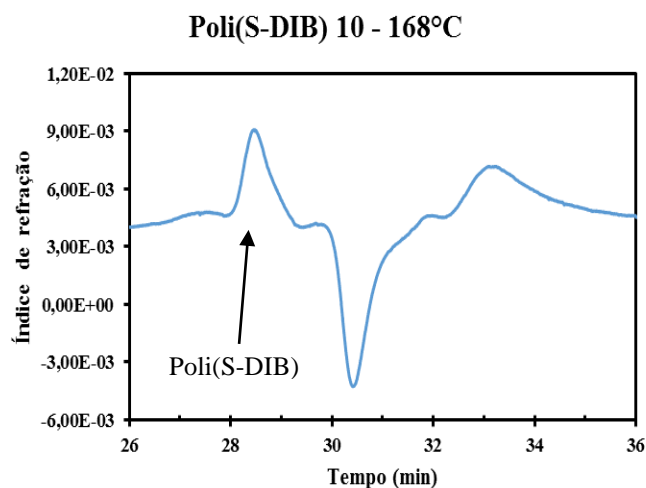
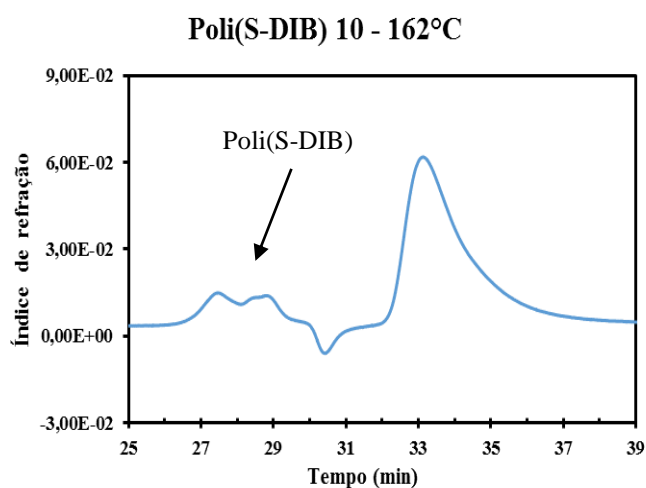
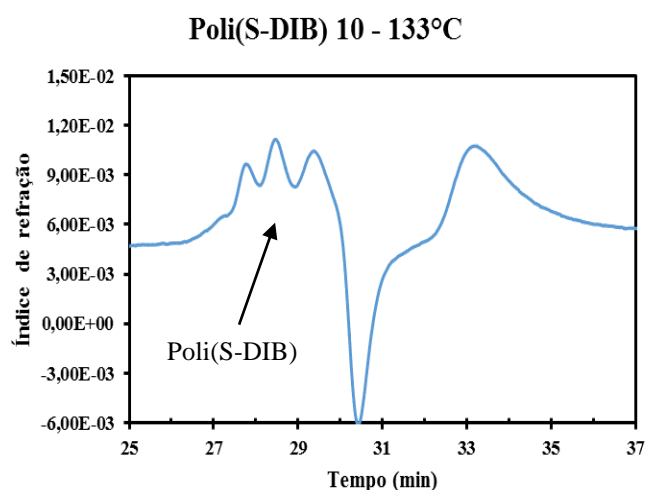


Poli(S-DIB) 9 - Comparação



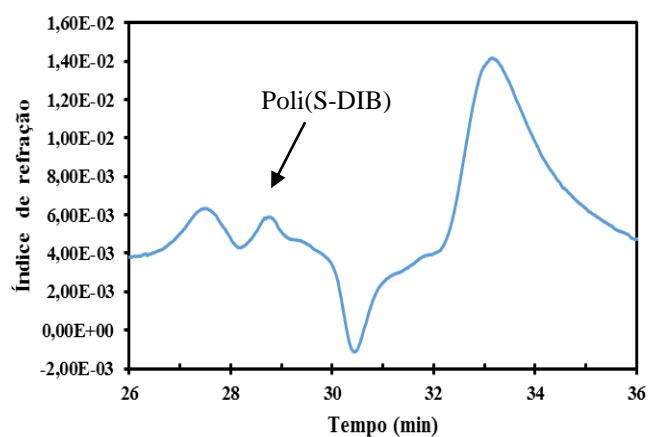
Anexo 10 - SEC das Amostras Retiradas ao Longo da Reação de Vulcanização Inversa nº 10

Representação gráfica dos cromatogramas obtidos no sistema *Polymer Laboratories PL GPC-50* da fração solúvel em THF das amostras retiradas ao longo da reação (a diferentes temperaturas, como assinalado nos gráficos) de copolimerização nº 10 (com 10% de fração mássica de DIB, temperatura de copolimerização de 185 °C e utilização do agente RAFT DDMAT).

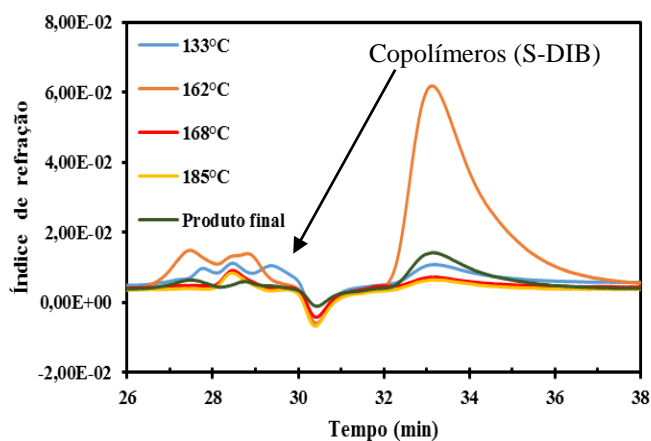


O cromatograma representado em cima é o resultante da fração solúvel da amostra tirada do produto final - Poli(S-DIB) 10 - obtido após a reação de copolimerização ter finalizado e o produto resultante ter atingido a temperatura ambiente. O cromatograma de baixo apresenta a comparação entre o produto final obtido e as frações solúveis das diversas amostras recolhidas a diferentes temperaturas de reação. Os picos observados entre 26-30 minutos de eluição evidenciam claramente a presença de copolímeros finais.

Poli(S-DIB) 10 - Produto final

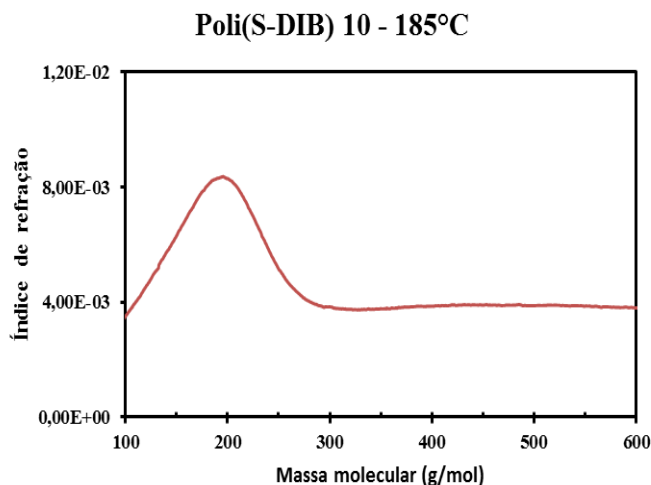
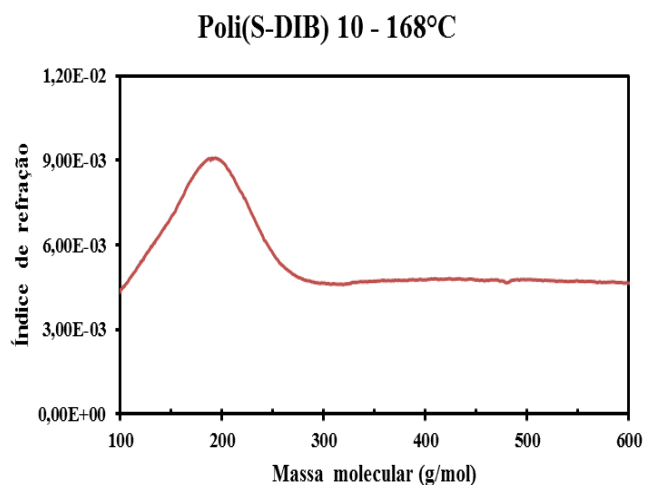
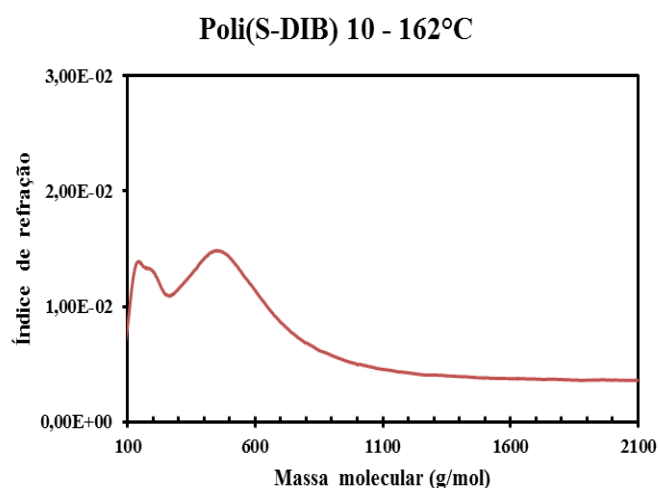
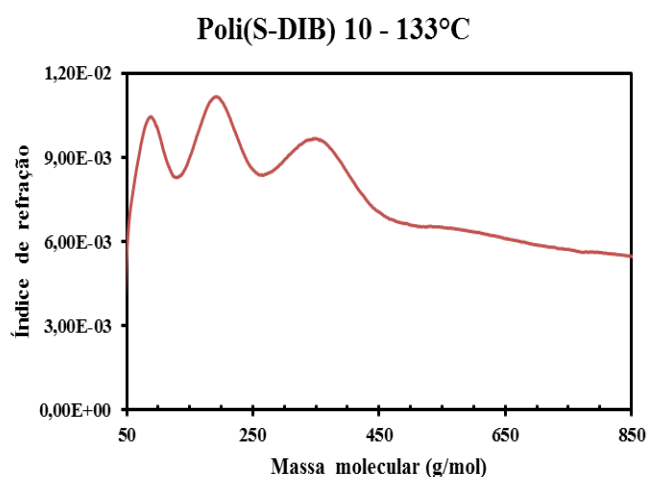


Poli(S-DIB) 10 - Comparação



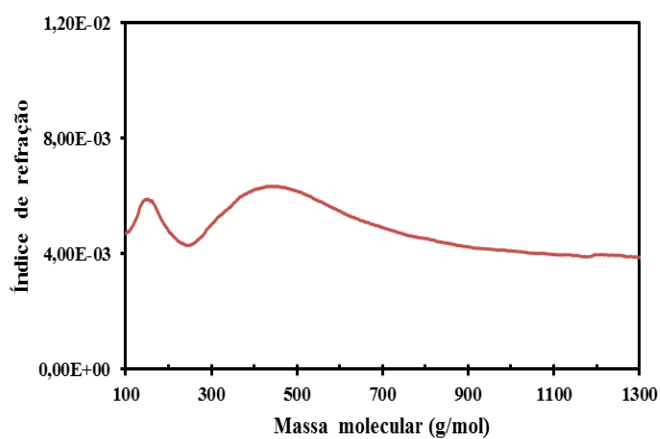
Anexo 11 - Distribuição da Massa Molecular Relativa das Amostras Retiradas ao Longo da Reação de Vulcanização Inversa nº 10

Representações gráficas das distribuições da massa molecular relativa da fração solúvel das amostras recolhidas durante o decorrer da reação de copolimerização nº 10 (com 10% de fração mássica de DIB, temperatura de copolimerização de 185 °C e utilização do agente RAFT DDMAT). Usou-se a massa molecular de poliestireno (padrões comerciais) como referência.

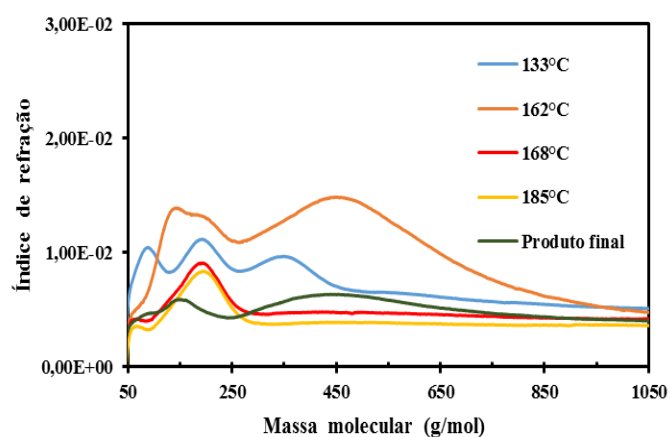


Em cima está representada a distribuição da massa molecular relativa da fração solúvel da amostra recolhida do produto final obtido do processo de vulcanização do enxofre com o DIB - Poli(S-DIB) 10 - obtido após a reação de copolimerização ter finalizado e o produto resultante ter atingido a temperatura ambiente. Em baixo encontra-se a comparação dos resultados obtidos das várias amostras recolhidas a diferentes temperaturas com o produto final.

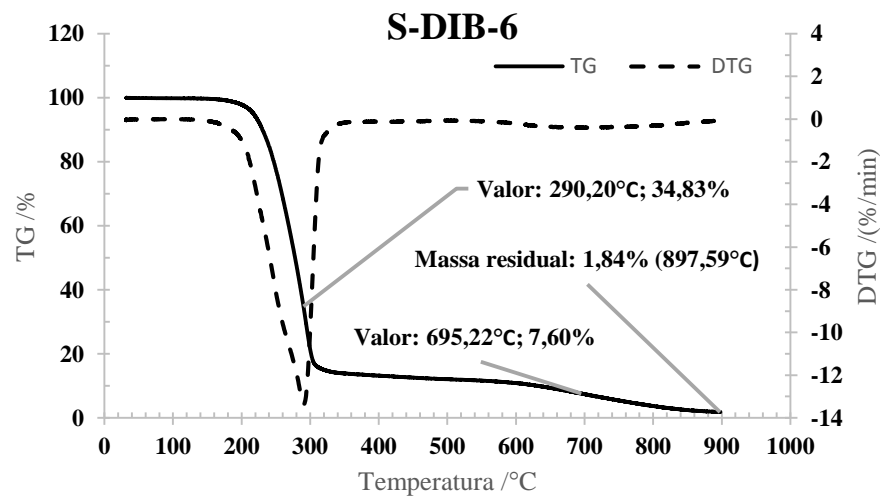
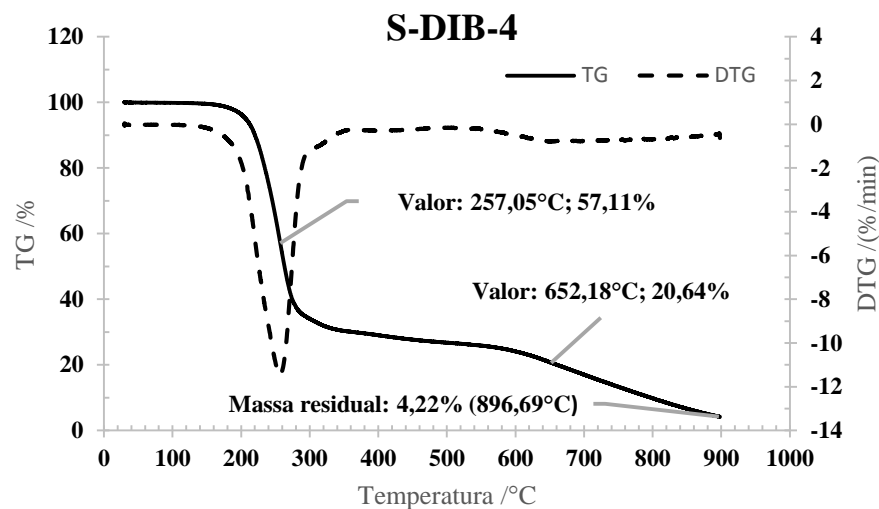
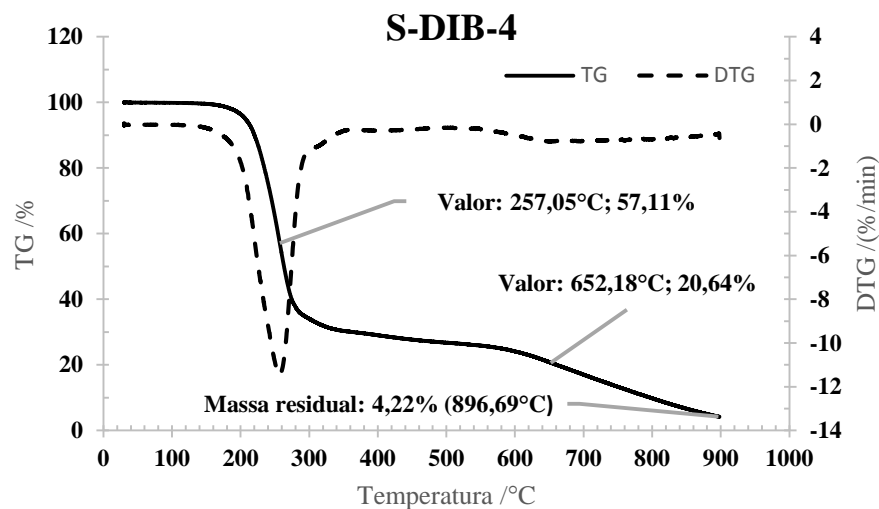
Poli(S-DIB) 10 - Produto final

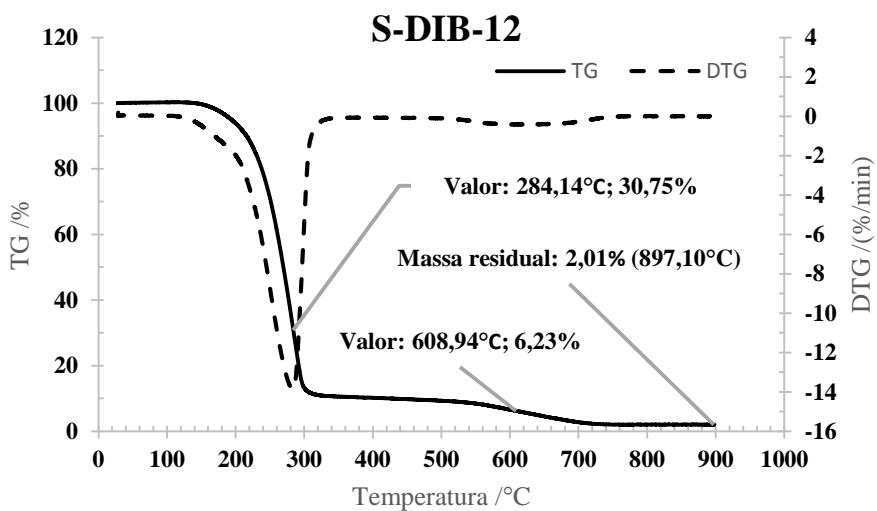
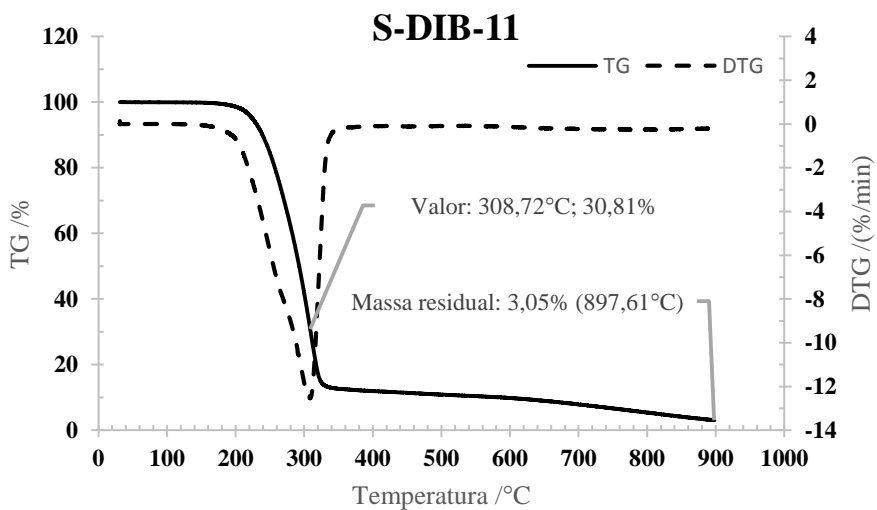


Poli(S-DIB) 10 - Comparação

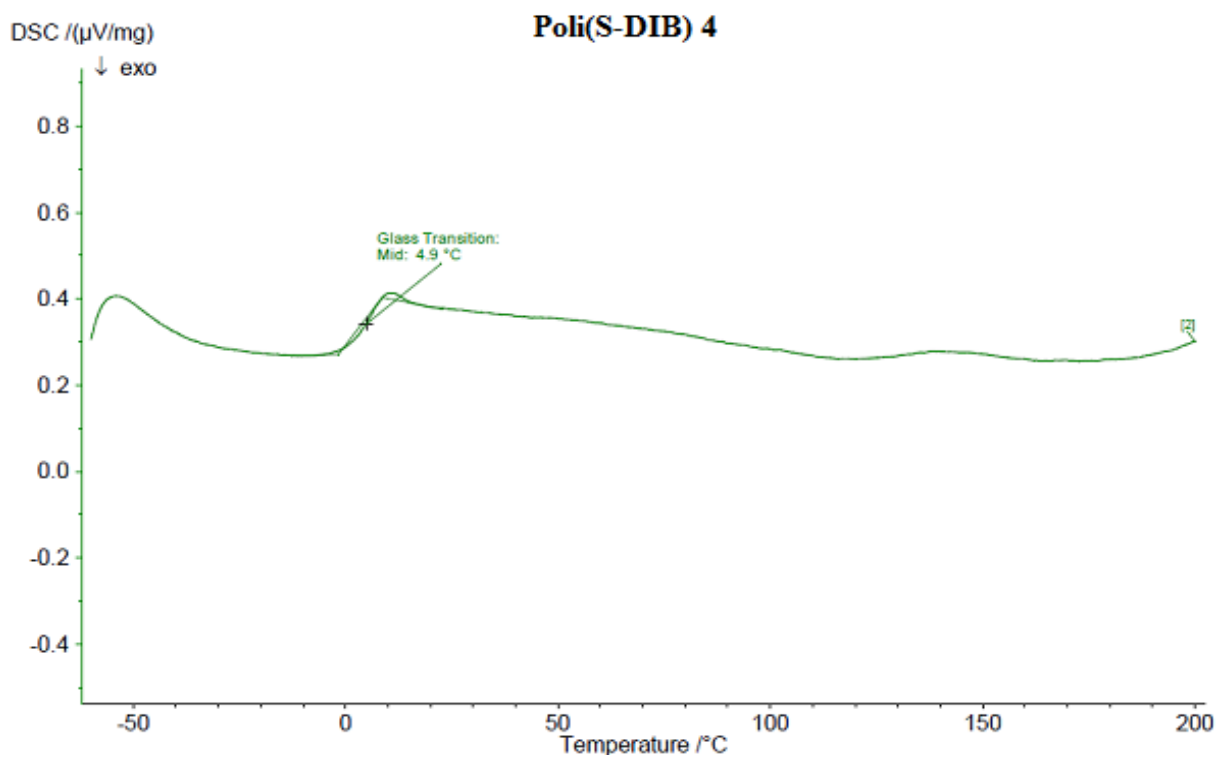
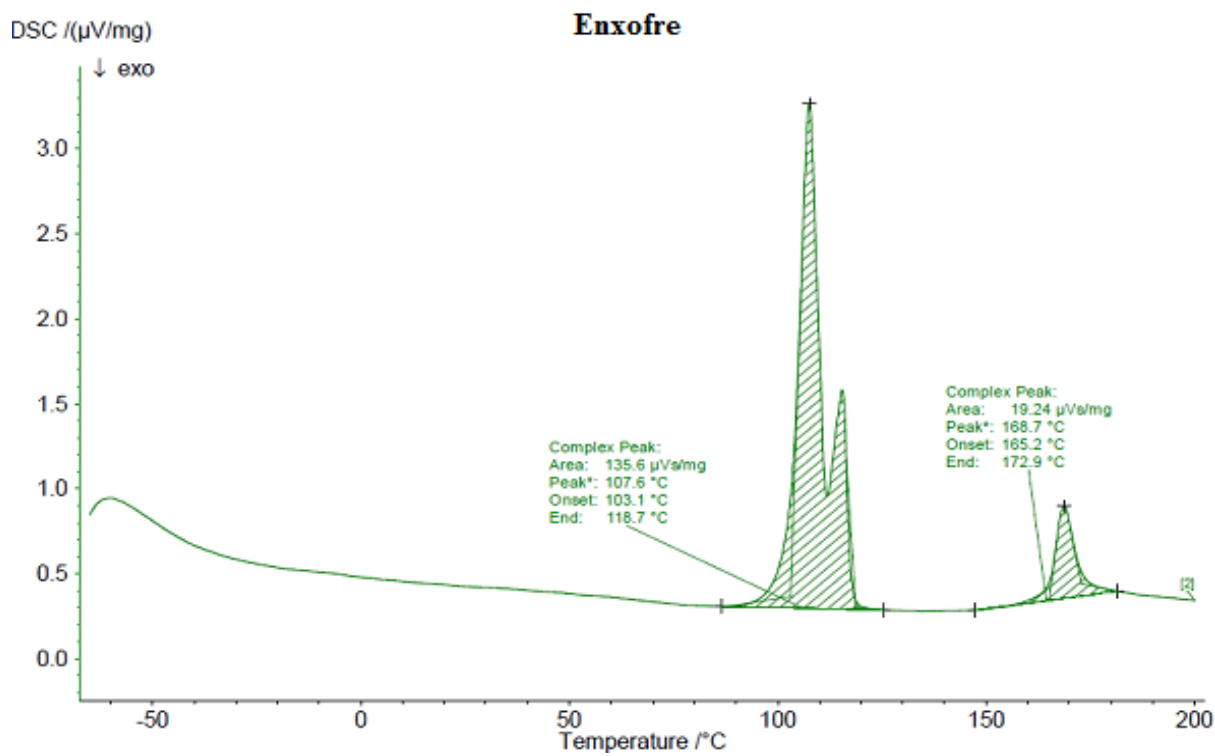


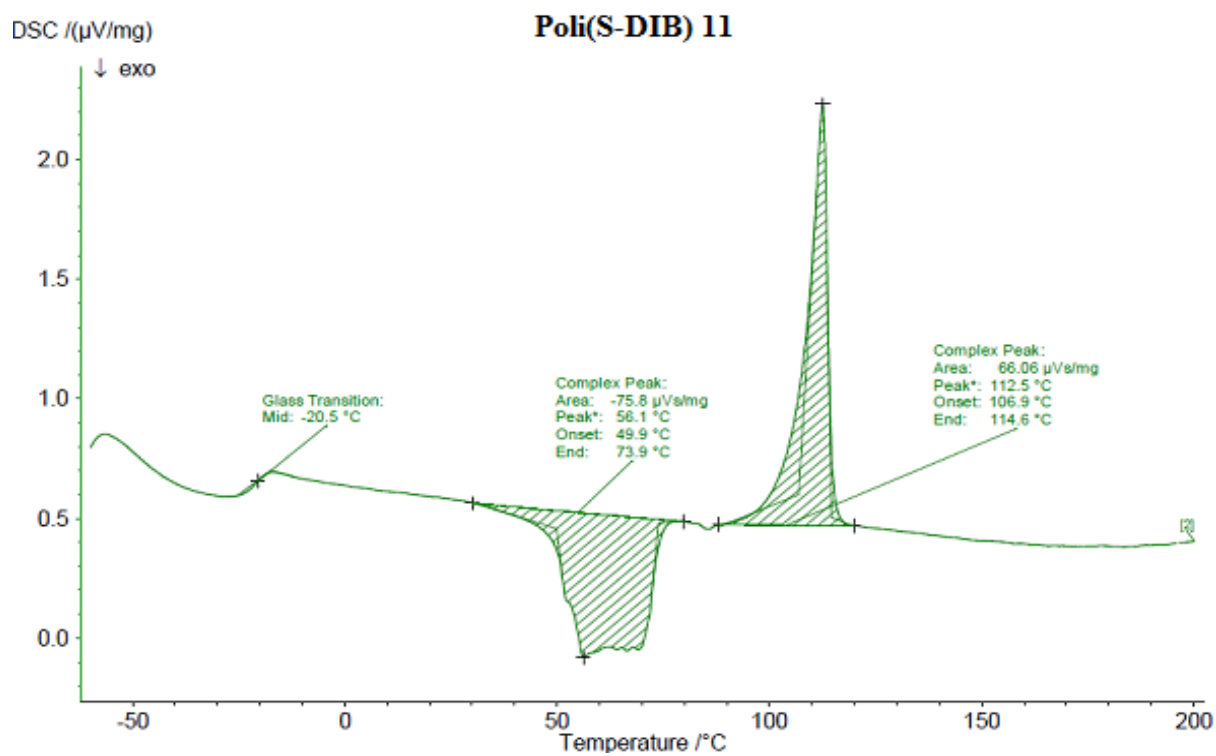
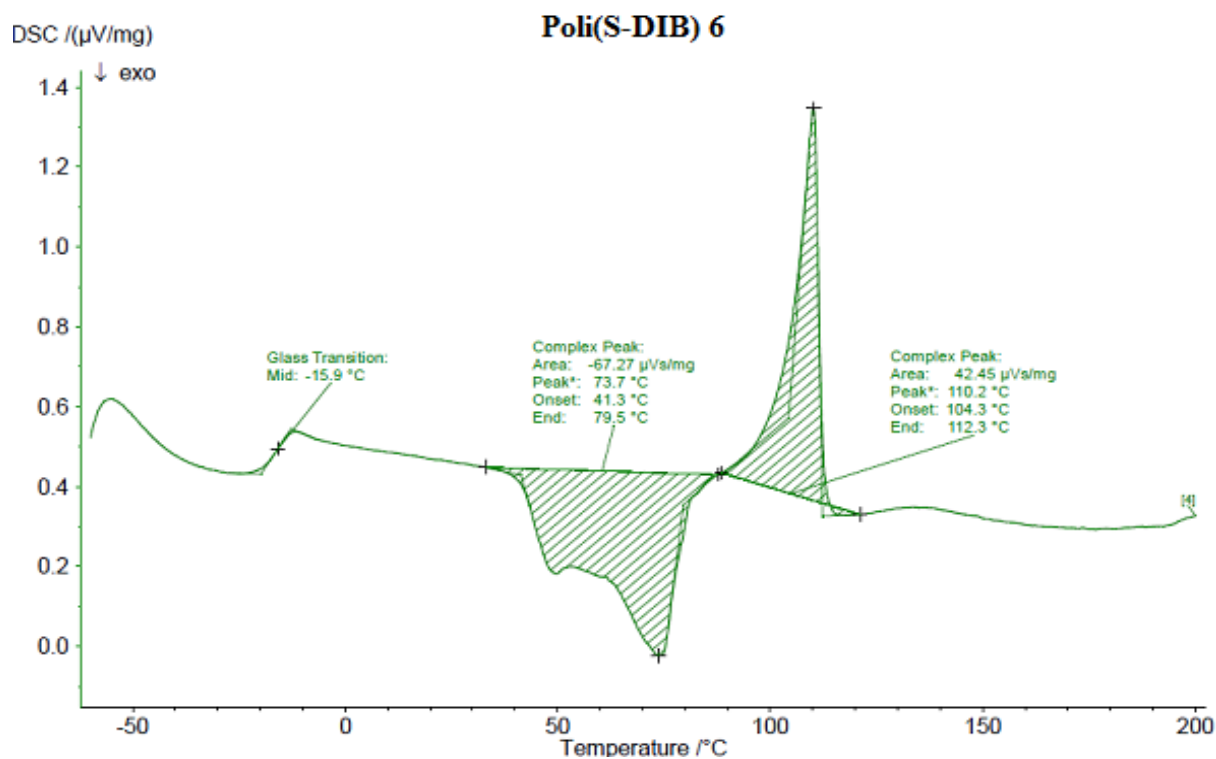
Anexo 12 - Termogramas Obtidos das Análises TG dos Produtos Sintetizados

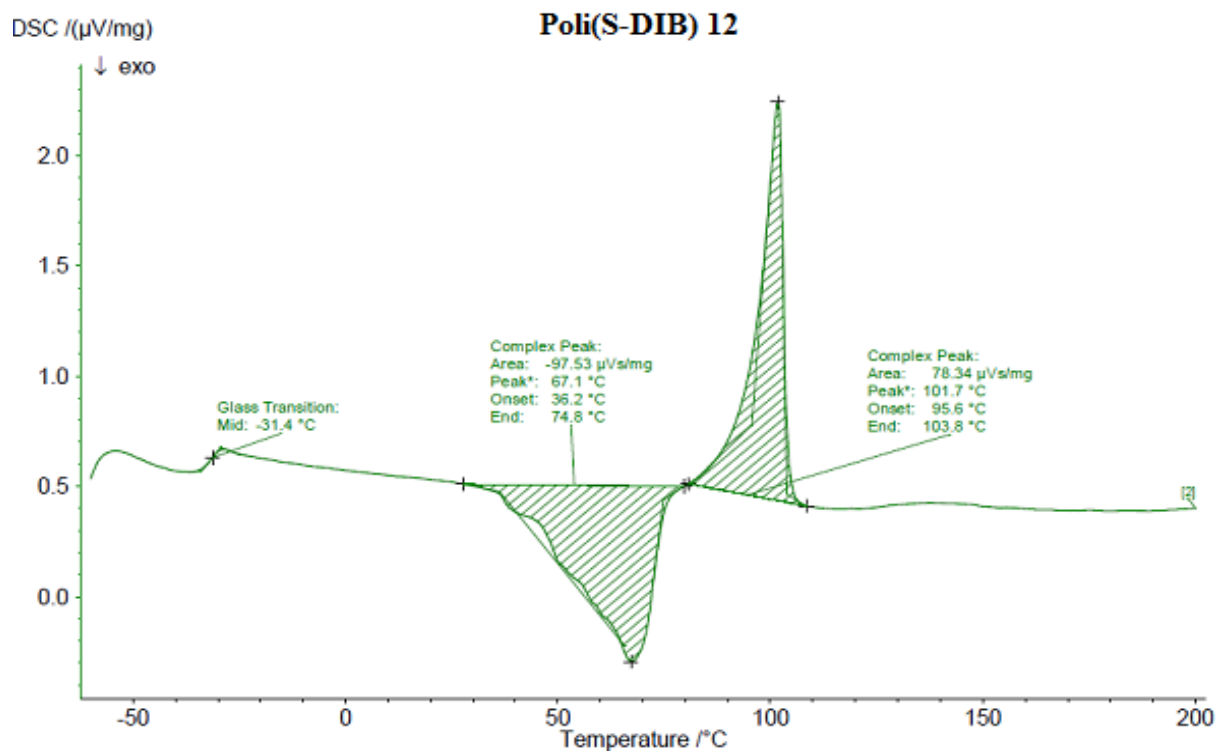




Anexo 13 - Resultados das Análise DSC dos Produtos Sintetizados







Anexo 14 - Ilustração de Todos os Produtos Obtidos das Diversas Reações de Vulcanização Inversa Efetuadas

