

Estudos de Filmes de Polímeros Condutores por Microscopia de Força Atômica: Processos de Adsorção e Propriedades Eletrônicas.

Fábio de Lima Leite

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

USP/IFSC/SBI



8-2-001783

São Carlos

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE FÁBIO DE LIMA LEITE, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 28/11/2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior (Orientador e Presidente) – IFSC/USP

Prof. Dr. Odílio Benedito Garrido de Assis – EMBRAPA

Dr. Marcelo Assumpção Pereira da Silva – IFSC/USP

Profa. Dra. Ana Flavia Nogueira – UNICAMP

Prof. Dr. Sérgio Antonio Spinola Machado – IQSC/USP

*"Maravilhar-se é o primeiro
passo para um descobrimento"*
Louis Pasteur

*"O Sábio não é o homem que fornece as verdadeiras
respostas, é o que formula as verdadeiras perguntas"*
Claude Strauss.

*"Se A é o sucesso, então A é igual
A X mais Y mais Z. O trabalho é X
Y é o lazer e Z é manter a boca fechada"*
Albert Einstein

Im memoriam

Im memoriam

José Maria Da Róz

Dedicatória

*“Dedico esta Tese aos meus pais
Wilson Rodrigues Leite e
Maria Luzia de Lima Leite”*

*“A minha filha Agatha Da Róz Leite
e a minha querida esposa
Alessandra Luzia Da Róz”*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado forças para conseguir continuar, por estar vivo e poder desfrutar de novas experiências, e por permitir que eu reparasse meus erros. Agradeço por ter colocado em toda minha trajetória acadêmica pessoas amigas, atenciosas e especiais^a, os quais nunca se ausentaram nos momentos mais difíceis.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso, pela orientação, ensinamentos, idéias, confiança, atenção e amizade sempre dispensadas. Por entender minhas ações e palavras nos momentos difíceis e por estar sempre disposto a conversar.

Ao meu amigo e co-orientador Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior (Chu), pela paciência, pelas longas “reuniões” sobre a vida, a profissão e o futuro, pelos conselhos nos momentos que mais precisei, pela atenção sempre dispensada, por ser amigo e confiar em minha pessoa. Enfim, agradeço por tudo que me ensinou no pouco tempo que estive sob sua orientação. Agradeço também pelo seu entusiasmo e otimismo sempre presentes em nossas discussões, o que me tornou uma pessoa mais madura e profissional.

Ao meu amigo Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann, por ter acreditado e apostado na minha pessoa e no meu potencial ainda na iniciação científica, por ter sido amigo quando precisei e ter dado liberdade e oportunidades para que eu mostrasse meu conhecimento e meu entusiasmo com a ciência.

Ao Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho (Bira) pelas importantes discussões referentes aos resultados de espectroscopia eletrônica (UV-Vis) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). Por ter me recebido tão bem em sua sala, pelo tratamento gentil e cordial ao longo de toda minha pós-graduação (mestrado e doutorado) e pelas conversas duradouras sobre a vida. Agradeço também aos seus alunos, Adriano e Juliana, pela ajuda, amizade e atenção.

À Prof^a. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas pela ajuda nas discussões referentes aos resultados de difração (XRD) e espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS). Pelos ensinamentos, sugestões e apoio. Pelo tempo dispensado nas reuniões, nos momentos de dificuldade, e no apoio incondicional à Unidade de Aperfeiçoamento Científico (UNAC), onde me entrego profundamente e me sinto feliz por estar realizando algo que considero essencial para o crescimento pessoal e profissional. Agradeço também a Dra. Mirta Mir pela atenção, prontidão, amizade e ajuda no tratamento e interpretação dos dados de XRD; agradeço pela ótima convivência.

^a Em especial, Osvaldo Novais de Oliveira Junior, Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior, Ervino Carlos Ziemath, Alessandra Luzia Da Róz e Carlos Eduardo Borato.

Agradecimentos

Agradeço a todos os meus amigos e colegas da Embrapa pela excepcional convivência e amizade que tive durante todo o Doutorado.

Agradeço muito ao apoio fundamental dos técnicos da Embrapa Instrumentação Agropecuária, Renê De Oste, José Ferrazini, Gilmar Victorino e Álvaro Rodrigues, e do Instituto de Física de São Carlos (USP), José Roberto Bertho, Níbio Mangerona e Dra. Débora Balogh no qual estavam sempre dispostos a cooperar e colaborar.

Às bibliotecárias e secretárias do IFSC, da Embrapa Instrumentação Agropecuária e da pós-graduação (IFSC/interunidades) que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização e o término desse trabalho.

À CNPq pelo apoio financeiro e à Embrapa Instrumentação Agropecuária pelo apoio técnico.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	viii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT	xvi
PREFÁCIO.....	xviii
Parte I: Processos de Adsorção	1
1. Introdução	2
Referências	4
2. Fundamentos Teóricos.....	5
2.1. Macromoléculas	5
2.2. Polieletrólitos	6
2.3. Adsorção de Macromoléculas	8
2.4. Formação de Filmes Finos.....	11
2.5. Polianilina e seus derivados.....	14
2.5.1. Estados de oxidação	14
2.5.2. Dopagem (protonação).....	16
2.6. Microscopia de Força Atômica	19
2.7. Referências	23
3. Objetivos	26
4. Materiais e Métodos.....	27
4.1. Materiais.....	27
4.1.1. Síntese da PANI e seus derivados	27
4.2 Métodos e Técnicas.....	30
4.2.1. Automontagem (<i>self-assembly</i>).....	30
4.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	30
4.2.3. Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS).....	32
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	35
4.2.5. Cromatografia de Exclusão por Tamanho (HPSEC ou GPC)	36
4.3. Referências	38
5. Resultados e Discussão.....	39
5.1. Introdução.....	39
5.2. Comportamento do Polímero em solução (Polieletrólitos)	41
5.3. Comportamento do Polímero em superfície (processos de adsorção).....	52
5.3.1. Cinética de Adsorção.....	52
5.3.2. Crescimento de multicamadas: formação de filmes finos	61
5.3.3. Crescimento de Filmes Finos em Função do pH.....	67
5.3.4. Estudo do Crescimento de Filmes Finos em Função do Dopante	70
5.4. Investigação das interações em polímeros condutores: AFS e GPC	79
5.5. Referências	86

6.	Conclusões	89
7.	Considerações Finais e Perspectivas	92
Parte II: Propriedades Eletrônicas		94
1.	Introdução	95
2.	Fundamentos Teóricos: Condutividade em Polímeros.....	98
2.1.	Introdução.....	98
2.2.	Portadores de Carga (<i>Quasi</i> -Partículas)	101
2.3.	Dinâmica dos portadores de carga.....	106
2.4.	Referências	115
3.	Objetivos	117
4.	Materiais e Métodos	118
4.1.	Materiais.....	118
4.2.	Métodos e Técnicas	118
4.2.1.	Refinamento - Método de Rietveld	118
4.2.2.	Modelagem Molecular.....	120
4.2.3.	Espectroscopia Eletrônica	121
4.2.4.	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS).....	121
4.2.5.	Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	122
4.3.	Referências	125
5.	Resultados e Discussão.....	126
5.1.	Difração de Raios X (XRD)	126
5.2.	Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	138
5.3.	Espectroscopia Eletrônica	148
5.4.	Modelagem Molecular.....	159
5.4.1.	Otimização Molecular	159
5.4.2.	Determinação da Geometria dos Defeitos Conformacionais nas Polianilinas.	162
5.5.	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS).....	169
5.6.	Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	175
5.7.	Referências	180
6.	Conclusões	184
7.	Considerações Finais e Perspectivas	188
Apêndice A		I
Resultados adicionais de curva de força (solução).....		I
Apêndice B		XVIII
1. Teoria Quântica e a Modelagem Molecular		XVIII
2. Métodos Computacionais		XXII
Apêndice C		XXVI
Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS).....		XXVI
Anexo A.....		XXXI
Resultados de AFM/AFS: artigos publicados e submetidos (2003-2006)		XXXI

LISTA DE FIGURAS

PARTE I

Figura 2.1 Modelo de um polieletrólito catiônico adsorvido num substrato carregado negativamente.	10
Figura 2.2 Esquema ilustrativo do processo de automontagem por adsorção eletrostática. 1) deposição do polycation; 2) lavagem e secagem do substrato contendo uma camada de poliânion; 3) deposição do polycation e 4) lavagem e secagem do substrato contendo camadas alternadas de polycation e poliânion	12
Figura 2.3 Estruturas químicas dos polímeros condutores (EB): (a) PANI, (b) POMA e (c) POEA.	14
Figura 2.4 Estrutura química generalizada da PANI mostrando as formas reduzida (y) e oxidada ($1-y$)	15
Figura 2.5 Estados de oxidação da PANI, ilustrados a partir de um octâmero deste polímero	16
Figura 2.6 Esquema do processo de dopagem para a POEA, o qual (i) POEA-EB (azul escuro), (ii) POEA-ES (bipolaron) (verde escuro), (iii) pólaron com elétron desemparelhado, (iv) pólaron e (v) forma ressonante (estrutura tipo poli(semiquinona radical)).	18
Figura 2.7. Representação esquemática do princípio de funcionamento do AFM. As forças que atuam entre a agulha e a superfície da amostra causam mínimas deflexões da haste flexível, as quais são monitoradas pelo fotodetector, com a deflexão do feixe de laser. Por intermédio de um sistema de realimentação, um “scanner” movimenta a ponta no plano x,y , a eletrônica da ponta realiza a realimentação e mantém constante a distância ponta – amostra de forma tal que a força permaneça constante.	19
Figura 2.8. Curva de força por Microscopia de Força Atômica. (a) ilustrando todas as possíveis regiões e os pontos onde ocorrem o destacamento e a atração da haste, e (b) ilustrando o movimento da haste em relação às forças de interação no sistema agulha–amostra.	21
Figura 4.1. Esquema da fabricação de um filme por automontagem.	30
Figura 4.2. Célula especial para medidas em solução (Topometrix).....	31
Figura 4.3. Definição dos parâmetros que descrevem a rugosidade da superfície. R_{max} é a máxima distância entre o ponto mais alto e o ponto mais baixo no perfil.	32
Figura 4.4. Curva de intensidade $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q	33

Figura 4.5. Interação do feixe de elétrons com átomos da amostra, produzindo espalhamento (elásticos e inelásticos) de elétrons, onde E_0 corresponde à energia inicial do feixe incidente e ΔE corresponde à perda de uma fração de energia.	35
Figura 5.1. Um polieletrólito representado como cadeia tipo-barras de esferas eletrostáticas. Dentro de cada esfera de tamanho ξ , a cadeia obedece à estatística gaussiana. O tamanho desta cadeia é R	40
Figura 5.2. Imagens de AFM ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) para filmes finos de POEA, em mica muscovita, usando os seguintes solventes: (a) água ultra-pura (milli-Q) (RMS = 330 Å) e (b) DMAc (RMS = 140 Å). O tempo de imersão para as duas amostras foi de 180s e usou-se a POEA-EB.	41
Figura 5.3. Modelo resíduo Dummy para as cadeias de POEA-EB em água (a) e em DMAc (b).	42
Figura 5.4. Curvas experimentais de espalhamento $\ln I$ vs q^2 para POEA (a), POMA (b) e PANI (c) em diferentes valores de pH.	44
Figura 5.5. Modelo de átomos DAM (Dummy Atoms Model) para as cadeias de POEA (a), POMA (b) e PANI (c) em valores de pH igual à 10,0 (EB) (i), 5,0 (ii) e 3,0 (iii).	46
Figura 5.6. curvas de $\log I$ em função de $\log q$ na região de potência para amostras de POEA-EB.	50
Figura 5.7. Curva de Iq^4 em função de q^4 , região de Porod, para POEA.	51
Figura 5.8. Absorbância máxima vs o tempo de imersão das amostras na solução de POEA-EB ($\lambda \sim 600 \text{ nm}$). $C = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	53
Figura 5.9. Imagens de AFM para filmes de POEA em pH 3 para distintos tempos de imersão (a) vidro (0.0 min.); (b) 30s; (c) 60s; (d) 180s; (e) 600s; (f) 1800s. Utilizou-se o modo contato de obtenção de imagem do AFM.	54
Figura 5.10. Modelo de nucleação progressiva, crescimento e coalescência (estágios de formação do filme) (a) e imagens de AFM da POEA para os estágios de adsorção: inicial, intermediário e final.	56
Figura 5.11. Esquema ilustrativo dos regimes apresentados na adsorção em tempos diferentes para área de varredura de $1 \mu\text{m}^2$ em uma escala log-log. Onde N é número de partículas.	57
Figura 5.12. Gráfico da rugosidade em função do tempo de imersão para imagens de $1 \mu\text{m}^2$. As barras representam o valor do desvio para 5 medidas em regiões distintas da amostra.	58
Figura 5.13. Gráfico $\text{Log } L_v$ vs $\text{Log } A_v$ para a POEA-EB ($D_f = 2,7$).	59
Figura 5.14. Imagem de POEA-EB por AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}$ mostrando a (a) topografia e (b) a topografia com os vazios preenchidos como “lagos”.	59
Figura 5.15. Gráfico da variação da dimensão fractal e da cobertura relativa para um filme de POEA sobre vidro, em função do tempo de imersão das placas para imagens de $1 \mu\text{m}^2$	60

- Figura 5.16. (a) Crescimento de filmes por automontagem de POEA para pH =5; (b) crescimento de filmes para diferentes pHs ($C=0,6 \text{ g L}^{-1}$). 62
- Figura 5.17. Topografias ($2.5 \times 2.5 \text{ }\mu\text{m}$) obtidas por AFM no modo contato. (a) substrato utilizado para deposição (vidro); (b) 1 camada; (c) 3 camadas; (d) 5 camadas; (e) 7 camadas e (f) 9 camadas. 63
- Figura 5.18. (a) Gráfico da rugosidade em função do número de camadas; (b) gráfico do recobrimento em função do número de camadas. Foram utilizadas imagens de $2.5 \text{ }\mu\text{m}^2$ 64
- Figura 5.19. Topografia dos filmes de POEA sobre cromo para (a) 0 camada (cromo sem filme); (b) 1 camada; (c) 2 camadas; (d) 3 camadas; (e) 4 camadas; (f) 5 camadas e (g) 6 camadas. 65
- Figura 5.20. Gráficos da variação da rugosidade (a) e do fator de recobrimento da superfície (b) em função do número de imersões das placas de cromo. 66
- Figura 5.21. Imagens 2D e 3D de AFM de filmes automontados de POEA em diferentes pH's. (a) pH = 1; (b) pH = 3; (c) pH = 5; (d) pH =7; (e) pH = 9. 68
- Figura 5.22. (a) histograma da distribuição de alturas na superfície do filme (heterogeneidade); (b) distribuição do tamanho dos glóbulos e do número de glóbulos em função do pH; (c) Comportamento da dimensão fractal e do fator de recobrimento. 69
- Figura 5.23. Espectro de UV-Vis de filmes de POEA adsorvidos sobre vidro e preparados com diferentes dopantes em pH = 3 ($C= 0,6 \text{ g L}^{-1}$). 72
- Figura 5.24. Modelo resíduo Dummy para as cadeias de POEA dopada com (a) CSA, (b) HCl, (c) SAA e (d) TSA. 73
- Figura 5.25. Imagens em 2-D e em 3-D para filmes contendo uma camada de POEA preparada com diferentes dopantes em pH = 3: (a) TSA; (b) SAA; (c) CSA e (d) HCl (Tempo de imersão de 3 minutos). 76
- Figura 5.26. Imagem de TEM para filmes de POEA e (b) visão esquemática da morfologia tipo-cilíndrica, onde os cilindros contem cadeias de POEA dopadas com TSA. 78
- Figura 5.27. Curvas de força; (A) Curva de força simulada para superfícies planas, tais como vidro e mica, onde F_r é a força de ruptura quando a ponta se desprende da amostra: (1) a ponta e a amostra estão distantes, quando a amostra é movida em direção à ponta, começam a interagir; (2) interação por intermédio de forças de curto-alcance; (3) agora a ponta entra em contato com a amostra e sente a força repulsiva de contato; (4) quando a direção é revertida, a força restauradora do cantilever está balanceada com a força adesiva. (B) Curva de força simulada para superfícies com polímeros: (1) e (2) são essencialmente a mesma coisa; entretanto quando a ponta é retirada da amostra, o polímero é orientado entre a ponta e a amostra (3), e eventualmente é alongada, quando a força de ruptura do polímero é igual à força de retração (4), o polímero se rompe mostrando uma configuração diferente para a curva de força. 79
- Figura 5.28. Curvas de força em água (pH $\approx 7,0$) para superfície de filme fino de POEA. 81

- Figura 5.29. Etapas para medidas de curva de força sobre polímeros em solução. 82
- Figura 5.30. (a) Curva de força obtida sobre filme de POEA depositado em cromo, em água destilada ($k_c \leq 2.5 \text{ N m}^{-1}$): Região I – nenhuma interação ponta-filme; II – compressão do filme; III/IV – contato repulsivo com o substrato; V – *pull-off force* devido à adesão superficial; VI – cantilever destaca-se da superfície; VII – pico atrativo devido ao “estiramento” da cadeia de POEA. (b) histograma da distribuição de tamanhos de cadeias de POEA. 83
- Figura 5.31. Distribuição da massa molar da POEA-EB determinada por GPC ($C = 1 \text{ g L}^{-1}$). 84

PARTE II

- Figura 2.1. (a) Representação de um sóliton neutro (um elétron desemparelhado ($S=1/2$)), S^0 , de um sóliton positivamente carregado, S^+ , e de um pólaron (sóliton neutro+sóliton positivo) em uma cadeia de *t-PA*. A geometria é “equivalente” de ambos os lados do defeito de alternância de ligação onde o elétron está localizado (estado degenerado). (b) Distorções geométricas induzidas pela presença de carga adicional (pólaron e bipólaron) em um polímero de estado fundamental não degenerado (com relação à geometria), o *politiofeno*. 103
- Figura 2.2. Evolução da estrutura de bandas no *polipirrol* durante a dopagem. (a) polímero não-dopado; (b) abaixo de 1% de dopagem, com aparecimento de estados de pólaron (+) no *gap* de energia (*surgimento de dois níveis (estados) de energia no gap, sendo um deles, semipreenchido*); (c) a um nível de dopagem entre 1 e 5%, com aparecimento de estados de bipolarons (2+) (*surgimento de dois níveis de energia no gap, ambos desocupados*); (d) a um nível de dopagem experimentalmente alcançável (a deslocalização dos estados aumenta); (e) níveis elevados de dopagem. 104
- Figura 2.3. Processo de oxidação do polipirrol e a criação de estados localizados. 105
- Figura 2.4. (a) Esquema mostrando o espalhamento de portadores ao longo da cadeia na direção dos fônons de vetor $2k_F$ em um metal polimérico anisotrópico (quase-1D), no qual a superfície de Fermi consiste de camadas perpendiculares a direção da cadeia (k_F é o vetor de onda de Fermi eletrônico). (b) Mecanismo de condutividade: (1) um elétron é espalhado por uma vibração da rede, que aumenta com a elevação da temperatura; em semicondutores, a condução por *hopping* é assistida pela vibração da rede e aumenta com a elevação da temperatura. 109
- Figura 2.5. Visão esquemática da (a) função de onda eletrônica (α : comprimento de localização); (b) potencial e (c) morfologia das regiões cristalinas e barreiras amorfas 113
- Figura 5.1. (a) Difratoograma de raios x para a POEA-EB (curva vermelha) e POEA-ES (curva preta) e (b) Gráfico de Rietveld da POEA-ES com a descrição dos principais picos de difração. 127
- Figura 5.2. (a) Esquema da cela unitária da POEA-ES para um sistema triclinico e otimização geométrica do tetrâmero (terminação fenil) no vácuo, sem o contra-íon. O tamanho do *backbone* da POEA é $L_{bac} \approx 25 \text{ \AA}$ e o tamanho do grupo lateral (grupo etoxi) é $4,6 \text{ \AA}$. (b) Esquema da cela unitária da POEA-ES com contra-íon. 131

- Figura 5.3. Otimização geométrica da unidade pentamérica de POEA-ES (a) e PANI-ES (b) com o modelo semi-empírico-AM1 e Mecânica Molecular (MM+). Um estudo mais detalhado está apresentado no capítulo 6.4. 133
- Figura 5.4. Representação esquemática das camadas de POEA – o valor de d está em torno de $5,4 \text{ \AA}$ ($2\theta \sim 16^\circ$). 134
- Figura 5.5. Visualização da forma dos cristalitos obtidos no refinamento em 2D - nas direções (100), (010) e (001) (a) e em 3D (b), o eixo-y está relacionado com a densidade de estados. A visualização da forma dos cristalitos é obtida com o programa Fullprof. 135
- Figura 5.6. Possíveis geometrias dos cristalitos. (a) Três elipses desenhadas no elipsóide e (b) as versões do elipsóide (cristalito). 136
- Figura 5.7. (a) Micrografias de TEM para a POEA-EB (pH ~ 10), (b) POEA-ES (pH ~ 3) e (c) altamente dopada (pH $\leq 2,0$) ($\times 200.000$). 139
- Figura 5.8. Representação esquemática, em 2D, das regiões cristalinas e amorfas em filmes de polianilinas (a); representação na meso-escala das fibras de POEA e o processo de condução inter-fibras (b) e superposição dos mecanismos de condução (c). 141
- Figura 5.9. (a), (b) e (c) Simulação, em imagens de AFM, do processo de dopagem e aparecimento de ilhas metálicas numa região cristalina da amostra ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$). As imagens foram obtidas em modo contato de varredura sobre filmes de POEA dopado com HCl. (d) Imagem de TEM de uma amostra dopada de POEA (HCl). Os círculos vermelhos representam as regiões de maior concentração de ilhas condutoras. 143
- Figura 5.10. Curva de força típica para a PANI em água (pH = 6,0) (a); esquema de várias curvas de força em água para diferentes pHs para a POEA (b) e PANI (c). O eixo z representa o valor da força (nN) e o eixo x o deslocamento do piezo (amostra) em nm ($k_c = 0,06 \text{ N m}^{-1}$). 145
- Figura 5.11. Mapa de adesão para o filme de POEA (pH = 3) (a), para o filme de PANI (pH = 3) (b) e imagens de AFM das superfícies da PANI (esquerda) e da POEA (direita) (c). 147
- Figura 5.12. Representação esquemática das entidades pólaron (spin = $1/2$; $Q = +e$), bipólaron (spin = 0; $Q = +2e$) e sóliton neutro (spin = $1/2$; $Q = 0$). As linhas azuis representam as possíveis transições de absorção de energia [adaptado da Ref. [.]]. 149
- Figura 5.13. Espectros de absorção óptica de soluções de POEA em DMAC, onde foram adicionados quantidades significantes de HCl. 150
- Figura 5.14. Espectros de absorção óptica de soluções da POMA (a) e PANI (b) em DMAC, onde foram adicionadas quantidades significativos de HCl. 152
- Figura 5.15. Representação esquemática das entidades envolvidas no processo de condução para a POEA (a), POMA (b) e PANI (c) em pH 2. Ilustração baseada e construída de acordo com o método utilizado nas Refs. [38,39]. 154

- Figura 5.16. Representação esquemática dos dois processos (métodos) de dopagem e fabricação dos filmes: (i) fabricação do filme com a solução de POEA/DMAC na forma ES (HCl; pH = 3), imersão por 3 min; (ii) o filme é fabricado em solução de POEA/DMAC na forma EB (pH = 11.0) e depois dopado em água com pH = 3 (HCl) por 3 min. 155
- Figura 5.17. Espectros de absorção óptica de filmes finos de POEA. Os números indicam a seqüência das medidas: (1) filme de POEA-EB; (2) imersão do filme em HCl (pH = 3) por 1h e secagem do mesmo por 30 min. (0,5 h); (3) secagem do mesmo por 12h; (4) imersão do filme em HCl por 5h e secagem do mesmo por 30 min. (0,5 h); (5) secagem do mesmo por 48h.; (6) secagem do mesmo por 72h; (7) imersão do filme em HCl por 15h e secagem do mesmo por 1h; (8) filme construído com solução de POEA-ES (pH 3) e seco por 30 min. (0,5h). 156
- Figura 5.18. (a) Simulação das ilhas condutoras em filmes globulares de POEA onde a distância média entre as ilhas condutoras (D_i) é considerada constante (método (i)); (b) simulação das ilhas condutoras em filmes globulares de POEA dopados pelo método (ii)... 157
- Figura 5.19. Representação esquemática da mudança de volume, em solução, associada ao processo de dopagem..... 158
- Figura 5.20. (a) Otimização geométrica das unidades primitivas EB (i) e ES (ii) da POEA (a), POMA (b) e PANI (c) otimizada com modelagem molecular (AM1) (modelo Austin semi-empírico de Hartree-Fock) [76]..... 161
- Figura 5.21. Otimização Geométrica das moléculas de PANI. (a) Número dos átomos da molécula de PANI; comprimento de ligação para a PANI EB (b) e PANI-ES (c) e ordem de ligação (d). 164
- Figura 5.22. (a) Geometria da molécula de PANI otimizada com o método semi-empírico AM1 mostrando a planaridade da cadeia; (b) Mapa de densidade de carga. 165
- Figura 5.23. Defeitos topológicos: estrutura de (a) um bipólaron e de (b) dois pólarons (onde R pode ser $-OCH_3$; $-OCH_2CH_3$). 166
- Figura 5.24. (a) Otimização geométrica para a POEA-ES e (b) Ordem das ligações para a molécula de POEA-ES otimizada. 167
- Figura 5.25. Espectros de XPS (N 1s) de filmes de POEA no estado desdopado (EB) (a) estado dopado (ES) pH 5 (b) e pH 3 (c). 171
- Figura 5.26. Espectros de XPS (Cl 2p) de filmes de POEA no estado desdopado (EB) (a) estado dopado (ES) pH 5 (b) e pH 3 (c). 173
- Figura 5.27. Espectro de EPR para POMA e POEA em pH 4 ($C = 5 \text{ g. L}^{-1}$) (a) e para POEA em diferentes concentrações: 1 g L^{-1} e 5 g L^{-1} , em pH 4 (b). 176
- Figura 5.28. Espectros de EPR, para a POEA, em diferentes valores de pH ($1,5 < \text{pH} < 7,0$) (a) e em valores intermediários ($5,0 < \text{pH} < 7,5$) (b); Espectros de EPR, para POMA, em diferentes valores intermediários de pH ($5,0 < \text{pH} < 7,5$) (c). 177

LISTA DE TABELAS

PARTE I

Tabela 5.1. Parâmetros estruturais da POEA-EB em diferentes solventes.	43
Tabela 5.2. Valores do R_g para os materiais estudados em diferentes valores de pH para agregados e não-agregados.	45
Tabela 5.3. Resultados de AFM para distintos tempos de imersão em POEA-EB (pH=10,0), onde T_i é o tempo de imersão, D_f a dimensão fractal e R_g o raio dos glóbulos (esfera).	48
Tabela 5.4. Valores do R_g para POEA em diferentes ácidos (HCl, CSA, SAA e TSA) para agregados e não-agregados em pH=3.	74
Tabela 5.5. Parâmetros morfológicos obtidos por AFM em filmes finos de POEA dopado com diferentes ácidos ($R_t \sim 500 \text{ \AA}$).	75

PARTE II

Tabela 5.1: Parâmetros estruturais para a PANI e POEA.	129
Tabela 5.2. Algumas propriedades Físico-Químicas teóricas das moléculas de PANI, POEA e POMA, calculadas com o método AM1 (tetrâmeros) (RHF - <i>restricted Hartree-Fock</i>).	162
Tabela 5.3. Composição atômica (em percentagem) da superfície dos filmes de POEA, considerando apenas C, O, N e Cl ($\theta=90^\circ$).	169
Tabela 5.4. Energias de ligação e concentração para o N_{1s} em amostras de POEA com diferentes pHs. A porcentagem refere-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.	172
Tabela 5.5. Energias de ligação e concentração para o Cl_{2p} em amostras de POEA com diferentes pHs. A porcentagem refere-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.	174
Tabela 5.6. Fator g, largura de linha e quantidade de spin por grama estimado através dos espectros de EPR (pH=3).	179

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Abs	Absorção
AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica)
AFS	Atomic Force Spectroscopy (Espectroscopia de Força Atômica)
AM1	Austin method 1
ANI	Anilina
APS	Peroxidissulfato de amônio
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CELT	Charging Energy Limited Tunneling (Tunelamento limitado pelo armazenamento de energia)
CSA	Camphorsulfonic Acid (Ácido Canforssulfônico)
DAM	Dummy
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DMAc	Dimetilacetamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EB	Esmeraldina Base
EPR	Electron Paramagnetic Resonance (Ressonância Paramagnética Eletrônica)
ES	Esmeraldina sal
Fig.	Figura
FIT	Fluctuation Induced Tunneling (tunelamento induzido por flutuações de portadores de carga)
GMM	Granular Metallic Model (modelo metálico granular)
GPC	Gel Permeation Chromatography (Cromatografia de Permeação em Gel)
Gof	Godness of fit
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (orbital molecular ocupado mais alto)
HPSEC	High Performance Size Exclusion Chromatography (Cromatografia de Exclusão de Tamanho)
LB	Langmuir-Blodgett
LbL	Layer-by-Layer

LCAO	Linear Combination Atomic Orbital (Combinação linear dos orbitais atômicos)
LEB	Leucoesmeraldina Base
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbital molecular vazio mais baixo)
MM	Mecânica Molecular
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap (
NB	Nigranilina Base
NDDO	Neglect of Differential Diatomic Overlap (negligência do recobrimento diferencial diatômico)
NMP	N, N -Metilpirrolidona
OEA	<i>O</i> -fentidina
OMA	<i>O</i> -anisidina
PA	Poliacetileno
PANI	Polianilina
PEB	Protoesmeraldina Base
PM3	Parametric Method 3
PMA	Polimetacrílico
PNB	Pernigranilina Base
POEA	Poli(<i>o</i> -etoxianilina)
POMA	Poli(<i>o</i> -metoxianilina)
PPy	Polipirrol
R _a	Average Roughness (rugosidade média)
Ref.	Referência
RHF	Restricted Hartree-Fock
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
R _{RMS}	Roughness - Root-Mean Square Average (rugosidade média quadrática)
SA	Self-assembly (Automontagem)
SAA	Sulfanilic Acid (Ácido Sulfânico)
SAXS	Small Angle X Ray Scattering (Espalhamento de raios X a Baixo Ângulo)
SCF	Self Consistent Field Approximation (campo auto-consistente)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)
SPIP	Scanning Probe Image Processor

STM	Scanning Tunneling Microscopy (Microscopia de Varredura por Tunelamento)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Transmissão)
TSA	<i>p</i> -toluenesulfonic Acid (Ácido <i>p</i> -toluenossulfônico)
VRH	Variable Range Hopping (Saltos com alcances variáveis)
XPS	X Ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X)
XRD	X Ray Diffraction (difração de raios X)

Latim

<i>ab initio</i>		desde o começo
<i>a priori</i>		segundo os acontecimentos previstos
<i>apud</i>		junto de
<i>curriculum vitae</i>		conjunto de dados biográficos e de todas as atividades profissionais
<i>e.g.</i>	<i>exempli gratia</i>	por exemplo
<i>et al.</i>	<i>et alli</i>	e outros
<i>etc.</i>	<i>et coetera</i>	assim por diante
<i>idem</i>		o mesmo
<i>i.e.</i>	<i>id est</i>	isto é
<i>in memoriam</i>		à memória
<i>in natura</i>		natural
<i>in situ</i>		no local
<i>quasi</i>		quase
<i>vide</i>		vê, confira
<i>vs</i>	<i>versus</i>	contra

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
a_m	Tamanho do monômero
A_v	Área dos vazios inter-granulares dos filmes
c	Constante de proporcionalidade
$C_{\mu i}$	Coefficiente de expansão
C_{∞}	Concentração de íons no volume
d	Dimensionalidade
d_c	Distância de correlação
D_f	Dimensão fractal
D'_f	Dimensão fractal dos perímetros vazios
E_g	Band Gap (intervalo de energia proibidas)
f	Fator de cobertura da superfície
F	Força restauradora
$F(1)$	Operador de Fock
g	Coefficiente de transmissão
g_c	Critical chain-link coupling
h	Constante de Planck
$I(q)$	Intensidade de espalhamento
K	Constante de adsorção
k_B	Constante de Boltzmann
k_c	Constante do cantilever (haste do AFM)
k_f	Vetor de onda
K_P	Constante de Porod
l	Comprimento do monômero
L	Tamanho dos grãos
LAP	Largura aparente
L_v	Perímetro dos vazios inter-granulares dos filmes
M	Massa
M_n	Massa molecular numérica média
M_w	Massa molecular ponderada média
N	Número total de sítios na superfície
n	Número de portadores de carga

$N(E_f)$	Densidade de estados por cela unitária
n_{ads}	Número de íons adsorvidos
N_m	Número de monômeros
p	Número de buracos
q	Vetor de espalhamento
Q	Carga
R	Tamanho da cadeia polimérica
R_a	Rugosidade média
R_{esp}	Resíduo esperado
R_g	Raio de Giro ou Giração
R^P	Resíduo de Perfil
R_p	Raio real da partícula (largura real)
R_s	Tamanho das partículas (glóbulos)
R_t	Raio da ponta (<i>tip</i>) do AFM
R_{wp}	Erro associado a cada valor da intensidade em função do número de contagens
S	Refinamento de Rietveld
$S_{\mu\nu}$	Delta de Kronecker
T	Temperatura
T_o	Energia de ativação
V_{cela}	Volume da cela unitária
V_{crist}	Volume dos cristalitos
V_{esfera}	Volume da esfera
V_{elip}	Volume do elipsóide
V_o	Altura da barreira de energia
V_{obla}	Volume do esferóide oblato
V_{prol}	Volume do esferóide prolato
X_μ	Funções de base
Z	Valência do íon
$\Delta_{ads}U_{m1}$	Energia de Adsorção de uma molécula de solvente
$\Delta_{ads}U_{m2}$	Energia de Adsorção de um segmento do polímero
$\Delta\varepsilon$	Diferença entre as energias de dois estados
Φ	Energia associada à adsorção
Ψ	Função de onda

\hat{H}	Operador Hamiltoniano
\hat{T}	Operador energia cinética
\hat{V}	Operador energia de interação
Å	Angström
α	Comprimento de localização
γ	Valor função da dimensionalidade
δ_c	Deflexão do cantilever
ϵ_i	Autovalores
θ_e	Ângulo de espalhamento
λ	Comprimento de onda
μ	Mobilidade dos portadores de carga
μ_n	Mobilidade dos elétrons
μ_p	Mobilidade dos buracos
μm	Micrometro
ξ	Tamanho da esfera eletrostática
ρ	Densidade
σ	Condutividade elétrica
σ_o	Constante do material
σ_-	Condutividade intra-cadeia
σ_{\perp}	Condutividade inter-cadeia
σ_{II}	Condutividade inter-fibras
$\sigma_{\otimes\otimes}$	Condutividade inter-partículas
χ	Parâmetro de solvência
χ^s	Energia de adsorção
ϕ_δ	Potencial na superfície de Stern
ϕ	Funções monoelétrônicas
χ	Comprimento da cadeia

RESUMO

A primeira parte da Tese é dedicada ao estudo de processos de adsorção de filmes de poli(o-etoxianilina) (POEA) a partir de uma solução. As condições otimizadas para produção de filmes homogêneos foram soluções de DMAc e água, em $\text{pH} > 5$. Empregamos espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS) para investigar POEA em soluções aquosas, incluindo DMAc, em vários pHs e tipos de dopantes. Utilizando procedimento *ab initio*, envelopes de baixa resolução foram gerados e observou-se domínios esféricos, para os polímeros dopados com HCl, SAA e CSA, com raios de giro variando entre 15 e 60 Å, enquanto que para POEA processada com TSA a morfologia foi fibrilar, com raio de giro de aproximadamente 40 Å. A morfologia dos filmes é dominada pelas características da solução, até tempos de imersão de 5s. Para tempos maiores, ocorre difusão e os domínios no filme – analisados por microscopia de força atômica (AFM) – crescem após um processo de nucleação. O crescimento inclui coalescência, com crescimento em 2 e 3D para os regimes de tempo de 10 a 60 s. Uma consequência importante destes resultados é que a adsorção é governada por processos na escala mesoscópica, e não mais molecular. O tamanho das cadeias de POEA foi estimado com medidas de curvas de força, na chamada espectroscopia de força atômica (AFS), em que cadeias poliméricas adsorvidas na ponta do AFM eram destacadas durante a retração da ponta. O tamanho estimado variou entre 860 e 1200 Å, consistente com a massa molar da POEA determinada por cromatografia por exclusão de tamanho (HPSEC). Na segunda parte da tese, estudamos mecanismos de transporte de carga elétrica em polianilinas e derivados. O resultado mais significativo foi a comprovação da existência de ilhas metálicas nos filmes, por intermédio de mapas de adesão obtidos por AFS. A evidência veio da identificação de regiões em amostras de POEA fracamente dopadas em que predominavam as forças repulsivas de dupla camada. Essas ilhas parecem ser formadas por cristalitos, uma vez que seus tamanhos determinados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) coincidem aproximadamente com as dimensões dos cristalitos obtidos da análise de dados de XRD empregando o método de Reitveld. Da análise dos tamanhos das ilhas condutoras, foi possível propor que o transporte de carga em POEA deve obedecer o modelo VRH (*Variable Range Hopping*) para $\text{pH} \geq 3,0$. Por outro lado, para $\text{pH} \leq 2,0$, aparece um número muito maior de pequenas ilhas ($\approx 20\text{Å}$), próximas entre si, o que permitiria transporte por tunelamento, de acordo com o modelo GMM (*Granular Metallic Model*). Após demonstrar a presença de ilhas condutoras, restava determinar se os portadores eram pólarons ou bipólarons. De medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), observamos que para amostras de POEA altamente dopadas

($\text{pH} \leq 3,0$) os pólarons dominam, entretanto para sistemas com baixo grau de dopagem ($\text{pH} \approx 5,0$) aparecem bipólarons. Resultados de modelagem molecular confirmaram a presença de bipólarons em PANI e pólarons em POEA e POMA. Para sistemas com baixo grau de dopagem encontrou-se ordem de ligação com caráter benzenóide (80%) e com caráter quinóide (20%), ou seja, confirmando a presença de bipólarons.

ABSTRACT

In the first part of the thesis, we deal with adsorption processes from solution for the formation of poly(o-ethoxyaniline) POEA films. Optimized conditions for fabrication of homogeneous films were DMAc/water solutions with $\text{pH} > 5$. Small angle X-ray scattering (SAXS) was used to investigate POEA in aqueous and DMAc/water solutions, for various pHs (i.e. degrees of doping) and types of dopand. Molecular modeling of the SAXS data indicated globular morphology for POEA doped with HCl, SAA and camphor sulfonic acid (CSA) with granules radii varying from 15 to 60 Å, while for POEA treated with p-tolyl sulfonic acid (TSA) a fibrillar morphology was observed with gyration radius of ca. 40 Å. As for the adsorbed films, for short times of adsorption, up to 5 s, morphology is dominated by the characteristics of the solution, such as size of the globules. For longer adsorption times, diffusion occurs and the domains in the film – as seen with atomic force microscopy (AFM) – grow after an initial nucleation process. In this growth coalescence takes place, with growth in 2D and 3D for time regimes from 10 to 60 s of adsorption. One important consequence of these results is that adsorption appears to be governed by mechanisms occurring in the mesoscale rather than at the molecular level. The size of the chains was estimated through atomic force spectroscopy measurements (AFS), in force-curve experiments in which polymer chains adsorbed onto the AFM tip were detached upon retracting the tip. The sizes estimated were in the range between 860 and 1200 Å, consistent with the molecular weight of the polymer determined by high-performance size exclusion chromatography (HPSEC). The second part of the thesis addresses mechanisms for charge transport in polyanilines and derivatives. Most significantly, the existence of conducting islands was demonstrated in adhesion maps obtained with AFS, whose size could be determined more precisely with transmission electron microscopy (TEM). This evidence came from measurements of double-layer repulsive forces in small domains in weakly doped POEA films. Such islands are apparently made of crystalline domains of POEA, for their sizes roughly coincide with the diameter of the crystallites obtained in SAXS with the Reitveld refinement method. Upon analyzing the size of the conducting islands from TEM images, we could conjecture that in POEA charge transport should obey the variable-range hopping (VRH) model for $\text{pH} \geq 3.0$. On the other hand, for $\text{pH} \leq 2.0$, there is a larger number of closely packed small islands, whose average distance is much smaller ($\approx 20\text{Å}$), which would allow charge transport via tunneling according to the granular metallic model (GMM). Having demonstrated that conducting islands exist in the POEA films, we then tried to determine whether polarons or

bipolarons were the main charge carriers. From X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data, we showed that for highly doped POEA ($\text{pH} \leq 3.0$), polarons predominate, while for samples with low doping levels ($\text{pH} \approx 5.0$) bipolarons also appear. Molecular modeling results confirmed the presence of bipolarons in PANI and polarons in POEA and POMA. For low doping samples, the benzenoid character accounted for 80% of the bonds, thus demonstrating the presence of bipolarons.

PREFÁCIO

Esta Tese está dividida em duas partes, a *Parte I* referente a estudos de adsorção de polímeros condutores em superfícies irregulares e *Parte II* dedicada aos estudos das propriedades eletrônicas de tais polímeros. A *Parte I* foi desenvolvida nos primeiros anos de Doutorado (1 e 2º anos), tendo sido importante para construir a base para produção de sensores ambientais para metais pesados. A problemática ainda persiste no filme condutor adsorvido em tais dispositivos, por isso, o enfoque do trabalho era estudar como os polímeros adsorvem em superfícies irregulares e quais fatores podem influenciar suas propriedades elétricas e sensoriais. A *Parte II* foi motivada por uma série de questões levantadas durante o 3 e 4º anos de Doutorado, quando nos deparamos com resultados de curva de força em água usando polímeros condutores. Obtivemos resultados que poderiam indicar domínios ou regiões carregadas na superfície do polímero, para comprovar a existência de ilhas condutoras. Para essa conclusão era necessário um estudo mais aprofundado, o que desencadeou experimentos com diferentes técnicas de caracterização.

Em cada parte apresentamos uma descrição sucinta das técnicas utilizadas e revisão detalhada sobre o assunto em discussão. Os resultados mais importantes estão apresentados nos capítulos de resultados e discussão, sendo que aqueles importantes para a compreensão, mas não essenciais, inserimos em apêndices. Acreditamos que a maior *contribuição original* deste trabalho foi a comprovação da existência de *ilhas condutoras* em polímeros condutores, utilizando espectroscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão (*Parte II*). O estudo por outras técnicas e metodologias pôde desvendar a dinâmica dos portadores de carga e, desta forma, sugerir modelos que mais se aproximavam dos dados apresentados. Tal contribuição trouxe a possibilidade de sugerir hipóteses alternativas para a existência de outros portadores de carga e questionar processos de condução eletrônica.

A *Parte I* da tese também teve sua *contribuição original*, essencialmente com a revelação de processos de adsorção em substratos irregulares e os diferentes contribuintes (pH, solvente, substrato e dopante) para a modificação na cinética e no crescimento de filmes. A utilização da técnica de AFS na determinação do tamanho das cadeias e, conseqüentemente, na medida da massa molecular de polímeros, foi um ensaio para a grande potencialidade dessa técnica, inclusive para investigar elasticidade e resistências das cadeias, sensoriamento de metais pesados e pesticidas.

Parte I

**Processos de Adsorção e Formação de Filmes Finos
Estudados por Microscopia de Força Atômica (AFM)**

1. Introdução

Métodos de obtenção de filmes ultrafinos (*Langmuir-Blodgett* - LB) e automontagem (*self-assembly*) - SA) são hoje ponto de partida para viabilizar aplicação tecnológica de materiais orgânicos. A necessidade de construir arquiteturas moleculares com controle estrutural e de propriedades pode ser satisfeita pela técnica de automontagem [1], que permite fabricação de filmes ultrafinos a partir de diferentes tipos de materiais, de maneira rápida e barata. Este método é baseado em interações eletrostáticas, além de interações secundárias, como as ligações de hidrogênio [2].

A adsorção de polímeros na interface sólido-líquido é importante para vários processos tecnológicos, como estabilização coloidal, floculação, adesão, revestimentos e lubrificação [3]. Filmes finos também desempenham função essencial nos dispositivos e circuitos integrados. São utilizados nas conexões das regiões ativas de um dispositivo, na comunicação entre dispositivos, para isolar camadas condutoras, para proteger as superfícies do ambiente externo e como materiais ativos e transdutores em sistemas químicos e biológicos, como sensores [4,5]. Sensores químicos e biológicos, capazes de detectar, identificar e quantificar determinadas substâncias, podem permitir simular sistemas biológicos, como as línguas e os narizes eletrônicos encontrados na literatura [6,7]. O interesse nesse campo de pesquisa, devido, principalmente, à facilidade de síntese e baixo custo, tem estendido o uso dos polímeros condutores em sensores [8,9].

Para fornecer alta qualidade e rendimento na fabricação de sensores e dispositivos, os filmes finos devem apresentar características rigorosamente controladas – a espessura, a composição química, a morfologia e rugosidade. Normalmente as propriedades de um material na forma de filme nanoestruturado diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na sua forma maciça devido à influência da superfície: a relação entre a superfície e o volume é muito maior no caso do filme. Por outro lado, as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição. É importante, portanto, entender os processos de adsorção de macromoléculas, para otimizar sensores baseados em filmes organizados [10,11,12,13,14], sendo que um salto qualitativo pode ser dado com a manipulação de nanoestruturas, *e.g.*, utilizando microscopia de força atômica com funcionalização de pontas [15]. O grande desafio da nanociência, para os próximos anos, será o desenvolvimento de nanossensores capazes de detectar (sentir) interações com resoluções na nanoescala, tal feito vem sendo alcançado com estudos de espectroscopia de força atômica

(Atomic Force Spectroscopy - AFS) [16,17]. Em nosso trabalho, a investigação de interações não-específicas já forneceu resultados importantes para tais questões e vão colaborar no desenvolvimento de sensores na detecção de pesticidas^b e metais pesados (*vide* Apêndice A) [18,19].

^b Projeto de pós-doutorado aprovado pelo CNPq (2006), processo n° 154512/2006-0.

Referências

- 1 G. Decher, J. D. Hong, *Phys. Chem.* **95**, 1430 (1991).
- 2 R. S. Pontes, M. Raposo, C. S. Camilo, A. Dhanabalan, M. Ferreira, O. N. Oliveira Jr, *Phys. Stat. Sol. A* **173**, 41 (1996).
- 3 M. Kawagushi, A. Takahashi, *Adv. Colloid Interface Sci.* **37**, 220 (1991).
- 4 A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Films: From Langmuir-Blodgett to Self Assembly" 1^a Ed. Boston: Academic Press, 440p (1991).
- 5 C. E. Borato, F. L. Leite, O. N. Oliveira Jr, L. H. C. Mattoso, *Sens. Lett.* **4**, 1 (2006).
- 6 J. E. G. Souza, B. B. Neto, F. L. Santos, C. P. Melo, M. S. Santos, T. B. Ludermit, *Synth. Met.*, **102**, 1296 (1999).
- 7 H. V. Shurmer, P. Corcoran, J. W. Gardner, *Sens. Actuator B*, **4**, 29 (1991).
- 8 P. S. Barker; A. P. Monkman, A. C. Petty; R. Pride, *Synth. Met.*, **85**, 1365 (1997).
- 9 N.T. Kemp; G. U. Flanagan, A. B. Kaiser; H. J. Trodahl, B. Chapman, A.C. Partridge, R. G. Buckley, *Synth. Met.*, **101**, 434 (1999).
- 10 A. Riul Jr, A. M. Galhardo Soto, S. V. Mello, S. Bone, D. M. Taylor, L. H. C. Mattoso, *Synth. Met.* **132**, 109 (2003).
- 11 N. Consolin Filho, E. C. Venâncio, E. S. de Medeiros, S. T. Tanimoto, S. A. S. Machado, L.H. C. Mattoso, *Sens. Lett.* **4**, 1 (2006).
- 12 E.C.Venancio, N. Consolin Filho, J. L. C. Constantino, L. Martin-Neto, L. H. C. Mattoso, *J. Braz. Chem. Soc.* **16**, 24 (2005).
- 13 C. E. Borato, A. Riul Junior, M. Ferreira, O. N. Oliveira, L. H. C. Mattoso, *Instrum. Sci. Technol.* **32**, 21 (2004).
- 14 A. Riul Jr, H. C. de Souza, R. R. Malmegrim, D. S. Santos, A. C. P. L. F. Carvalho, F. J. Fonseca, O. N. Oliveira Jr., L. H. C. Mattoso, *Sens. Actuators B* **98**, 77 (2004).
- 15 A. S. Duwez, B. Nysten, *Langmuir* **17**, 8287 (2001).
- 16 D. A. Smith, S. D. Connell, C. Robinson, J. Kirkham. *Anal. Chim. Acta* **479**, 39 (2003).
- 17 H.-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl. *Surf. Sci. Reports* **59**, 1 (2005)
- 18 N. Consolin Filho, E. S. Medeiros, E. C. Venancio, S. T. Tanimoto, C. M. P. Vaz, L. H. C. Mattoso. *Sens. Lett.* **4**, 1-6 (2006).
- 19 F. L. Leite, C. E. Borato, W. T. L. da Silva, P.S. P. Herrmann, L. H. C. Mattoso, O. N. Oliveira Jr, aceito para publicação: *J. Micros. Microanal.* (2006).

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Macromoléculas

Quando as moléculas se tornam muito grandes, contendo um número de átomos encadeados superior a uma centena, as propriedades dessas moléculas – que se chamam então macromoléculas – ganham características próprias, gerais, muito mais dominantes que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupamentos funcionais [1]. Ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo, em conjunto com as forças de van der Waals, atuando nessas macromoléculas no estado sólido, criam resistência muito maior do que no caso de moléculas de cadeia curta. Em solução, as interações entre macromoléculas acarretam pronunciado aumento da viscosidade, que não se observa com as micromoléculas. Da mesma maneira, a evaporação do solvente dessas soluções viscosas resulta na formação de filmes, enquanto que soluções de substâncias sólidas de baixo peso molecular geram cristais ou pós.

Há muita semelhança entre os conceitos de *macromolécula* e *polímero*. São considerados *polímeros* as moléculas relativamente grandes, de pesos moleculares da ordem de 10^3 a 10^6 , em cuja estrutura se encontram repetidas unidades químicas simples conhecidas como *meros (unidade química repetida)* [1]. Compostos de elevado peso molecular em que a complexidade das moléculas (e não a repetição de simples unidades) é que acarreta o seu tamanho, são englobados no termo amplo e geral chamado “macromoléculas”, que abriga também todos os polímeros. Os *monômeros* são compostos químicos que reagem para formar polímeros e a reação química que conduz à formação de polímeros é chamada de *polimerização*.

2.2. Polieletrólitos [2,3,4]

O nome polieletrólito corresponde à contração de polímero e eletrólito, e é usado para indicar uma classe de compostos macromoleculares que, quando dissolvidos num solvente polar adequado (geralmente água), adquirem determinado número de cargas distribuídas ao longo das cadeias macromoleculares, acompanhadas de quantidade equivalente de íons com cargas de sinal oposto. Quando o número de cargas é menor que 15%, a macromolécula recebe o nome de ionômero [5]. Soluções diluídas de polieletrólitos apresentam dois tipos de comportamento. Em meio de baixa constante dielétrica, a ionização é diminuída, e a molécula assume conformação enovelada aleatória típica de polímeros orgânicos não iônicos. Em meio de alta constante dielétrica (como água, ácidos orgânicos anidros, dimetilformamida, etc.), os polieletrólitos são ionizados, e a molécula assume conformação mais estendida devido a interações eletrostáticas repulsivas entre grupos carregados. Então, além das interações polímero-solvente e interações de van der Waals e estéricas dos segmentos da cadeia, a interação eletrostática é importante ou dominante para determinar a configuração, tamanho e forma das macromoléculas.

Os polieletrólitos podem ser classificados de diversas maneiras. Uma delas é segundo a *natureza de suas espécies carregadas*. Poliacidos fracos em solução serão caracterizados por um equilíbrio de associação/dissociação fornecendo certa fração de carga total que pode ser alcançada pelo polieletrólito. Assim:

- COOH (grupos carboxílicos) são grupos iônicos que fornecem polieletrólitos ácidos fracos,
- SO₃H – OSO₃H (grupos sulfônicos), fornecem polieletrólitos ácidos fortes^o, e
- NH₂ (polibases - grupo amino), fornecem polieletrólitos básicos fracos. Os grupos neutros como -NH₂ podem ligar-se a um próton formando políons carregados positivamente (policátions).

A mudança conformacional das cadeias poliméricas com o pH é assunto bastante estudado e essa dependência é atribuída a uma mudança na conformação média da macromolécula durante a neutralização [6]. A transição hélice-cadeia estendida que ocorre durante a titulação do ácido poliglutâmico é um exemplo clássico. Esta transição é devida ao aumento de grupos carregados nos polieletrólitos, e por causa das interações eletrostáticas a estrutura helicoidal é desestabilizada. Em outros casos, como no ácido polimetacrílico (PMA)

^o Conforme a solubilidade em água, os polieletrólitos podem ser classificados como fortes, que possuem grupos que se dissociam totalmente em água em toda a faixa entre pH 1 a 14. Por outro lado, os polieletrólitos fracos se ionizam somente em determinadas faixas de pH, como o poliacido acrílico (PAA), a quitosana e a PANI.

ou em vários copolímeros do ácido maleico e éteres alquil vinílicos, o polieletrólito está, em baixos pHs, em conformação estabilizada de hiper-enovelamento, que desaparece com o aumento da densidade de carga linear na macromolécula [6].

2.3. Adsorção de Macromoléculas

A adsorção de materiais poliméricos sobre superfícies sólidas pode ser bastante diferente da adsorção de moléculas pequenas, sendo fortemente influenciada pelos diferentes tamanhos e configurações. A adsorção pode originar-se de interação entre as superfícies, *e.g.*, a atração eletrostática entre polímeros aniônicos e uma superfície catiônica. Outra razão é o ganho entrópico devido ao deslocamento das moléculas de solvente da superfície para o interior da solução: cada molécula de solvente ganha três graus de liberdade, enquanto o polímero perde um pouco mais que três graus de liberdade no total; isso é mais efetivo quanto maior a massa molar do polímero [7,8]. Para que haja adsorção é necessário que o soluto adsorvido (adsorvato) no substrato (adsorvente) interaja com este. As interações podem se classificar em químicas e físicas, de acordo com as ligações entre os componentes. A adsorção pode ser devida a: (i) ligações iônicas (ou coulômbicas), (ii) ligações de hidrogênio (oxigênio, nitrogênio, cloro, flúor), (iii) ligações hidrofóbicas, (iv) interações de van der Waals, (v) ligações covalentes.

A adsorção pode ser estudada em termos das interações de longo-alcance, teoria de DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek), e interações de curto alcance [9]. Para a adsorção de polímeros sobre superfícies sólidas, as contribuições eletrostáticas e van der Waals não são suficientes para descrever a interação total. Vários fatores são considerados, tais como a desidratação da superfície, incorporação ou expulsão de íons e rearranjos estruturais. Os parâmetros eletrostáticos que descrevem a interação de uma superfície carregada em solução são a densidade superficial de carga e o potencial. Assim, um substrato carregado (isolado) numa solução induzirá uma determinada distribuição espacial de íons na solução. A concentração de íons que tem carga oposta à da superfície aumenta com a diminuição da distância ao substrato, enquanto que a concentração de íons de carga igual à do substrato é mínima junto a este e aumenta com a distância ao substrato. Nessa situação, forma-se a chamada dupla camada elétrica, que pode ser explicada com o modelo de Gouy-Chapman [10,11]. Este modelo é, porém, incompleto já que considera os íons como cargas pontuais; os valores de concentrações de íons junto à superfície obtidos são muito elevados para valores razoáveis de potencial e concentração de eletrólito da solução. O modelo não considera a adsorção das espécies carregadas na superfície e, ainda, é presumido que a constante dielétrica seja independente da distância à superfície.

Para aperfeiçoar o modelo de Gouy-Chapman, Stern introduziu o conceito de íons com volume que não podem se aproximar mais da superfície do que a distância igual ao seu raio, ou melhor, do seu raio hidratado. Pode haver ainda adsorção de íons na superfície e a interação da primeira camada iônica com a superfície é descrita pela isoterma de Langmuir,

$$\frac{n_{ads}}{N} = \frac{Kc_{\infty}}{1 + Kc_{\infty}},$$

onde n_{ads} é o número de íons adsorvidos, N é o número total de sítios na superfície considerando o tamanho finito dos íons, c_{∞} é a concentração de íons no volume e K

é a constante de adsorção representada por $K = \exp\left(\frac{ze\phi_{\delta} + \Phi}{K_B T}\right)$, onde Φ é a energia associada à adsorção, ϕ_{δ} é o potencial na superfície de Stern, *i.e.*, no plano paralelo à superfície que passa pelo centro dos íons adsorvidos, z é a valência do íon, e é a carga do elétron e K_B a constante de Boltzmann.

A adsorção de polieletrólitos é mais complicada. A repulsão entre os segmentos carregados aumenta e opõe-se à acumulação de carga junto à superfície do substrato. De fato, no processo de adsorção de polieletrólitos o tamanho das moléculas tem grande importância porque à medida que o número de cargas do poliíon aumenta, a molécula torna-se mais estendida em solução. Isso é causado pela repulsão das cargas elétricas da própria cadeia. Este fato é comprovado pelo aumento drástico da viscosidade de soluções de polieletrólito com aumento da densidade de carga. Segundo o modelo de Hesselink [12], a energia de adsorção depende de vários fatores: *i*) conformação do polímero, enovelado em solução e que evolui para uma seqüência de trens e voltas após a adsorção na superfície, *ii*) interação das voltas com o solvente, *iii*) dupla camada que se altera com a chegada de mais cadeias carregadas, *iv*) interações dipolares dos segmentos em trem adsorvidos com a carga da superfície. Uma ilustração de uma molécula do polímero interagindo com o substrato é mostrada na Fig. 2.1^d.

^d O trem é a parte da macromolécula em contato com o substrato; as voltas que não têm contato com a superfície, mas conectam dois trens, e as caudas que são partes não adsorvidas.

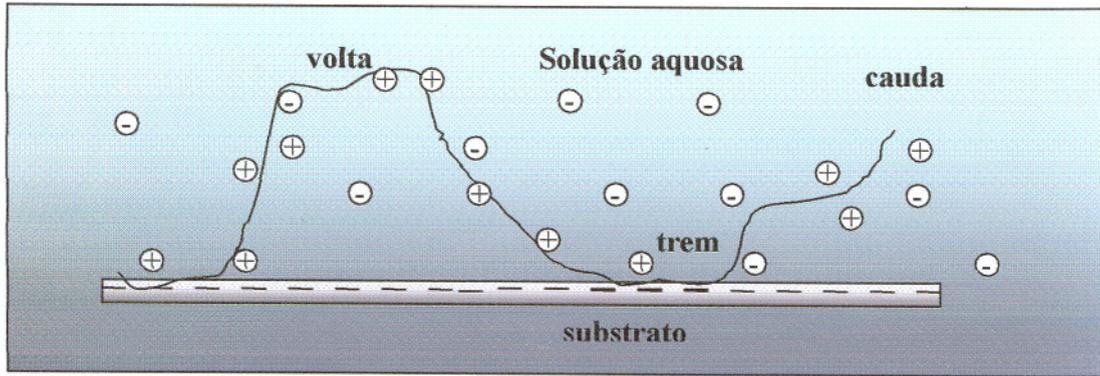


Figura 2.1 Modelo de um polieletrólito cationico adsorvido num substrato carregado negativamente.

Um dos modelos mais usados na adsorção de macromoléculas é do grupo da *Wageningen Agricultural University*, na Holanda [13], em que a adsorção de polieletrólitos é governada por interações de longo-alcance, dependendo da densidade superficial de carga, carga do polieletrólito e força iônica, e pelas interações de curto alcance, que dependem do parâmetro de solvência χ e da energia de adsorção (adimensional) $\chi^s = \frac{\Delta_{ads}U_{m1} - \Delta_{ads}U_{m2}}{K_B T}$,

onde $\Delta_{ads}U_{m1}$ é a energia de adsorção de uma molécula de solvente, $\Delta_{ads}U_{m2}$ é a energia de adsorção de um segmento de polímero. De acordo com esta definição, χ^s será positivo se houver atração da molécula com a superfície, ou melhor, se a energia de adsorção do solvente for menos negativa que a do segmento de polímero, e negativo se não ocorrer adsorção. Se χ^s for nulo ou com valor positivo mínimo, não ocorre adsorção, uma vez que a cadeia de polímero junto ao substrato diminui a entropia configuracional porque metade do espaço deixa de ser acessível aos segmentos do polímero. Do ponto de vista das interações eletrostáticas, Böhmer [14] considerou um conjunto de multicamadas de Stern que conseguem descrever resultados experimentais.

2.4. Formação de Filmes Finos

A fabricação de filmes de espessura nanométrica vem sendo amplamente estudada nos últimos anos devido as suas aplicações em diferentes campos, como a química, física e biologia. Um filme possui uma razão superfície/volume alta, apresentando, desta forma, propriedades distintas de uma estrutura com menor superfície/volume do mesmo material [15]. Em filmes finos é possível proporcionar organização molecular, controlar a agregação, morfologia, espessura e a composição dos materiais de uma forma refinada, inclusive no nível molecular [16]. Conseqüentemente pode-se controlar a interação desses materiais com diferentes superfícies e compostos químicos ou biológicos. Diversas técnicas podem ser empregadas para a formação de filmes finos, como a deposição química ou física a vapor, sol-gel, *dip-coating*, Langmuir-Blodgett e automontagem. A última, utilizada nesta tese, permite controle molecular [17].

Filmes finos de materiais orgânicos podem ser usados em ótica integrada, sensores, recobrimento para redução de fricção, agentes de superfície para orientação de camadas e em dispositivos como diodos emissores de luz [18]. A necessidade de se obter estruturas organizadas faz com que filmes ultrafinos sejam alternativa viável, pois permite a obtenção de arquiteturas supramoleculares. As primeiras tentativas de produção de filmes ultrafinos de moléculas orgânicas foram propostas ainda no começo do século XX por Langmuir [19] e anos mais tarde foi reformulada por Blodgett [20]. Nesta técnica, camadas monomoleculares (espessura de uma única molécula), comumente de ácidos graxos, são obtidas sobre uma subfase aquosa e então transferidas uma a uma para um substrato sólido. Entretanto, a manipulação das camadas pode, em muitos casos, apresentar dificuldades e ser bastante lenta, requerendo ambientes de trabalho extremamente limpos e isolados. A técnica de automontagem (*self-assembly* (SA)) teve início com o trabalho de Maoz et al. [21] que demonstraram ser possível a obtenção de filmes compostos por monocamadas quimicamente adsorvidas entre si. Para esta técnica é necessário então que as moléculas apresentem grupos que se liguem ao substrato e outros para reagir com as moléculas da camada seguinte. Isto limita a técnica no que diz respeito à síntese das moléculas adequadas para o crescimento dos filmes. Uma possibilidade de evitar as desvantagens dos processos de adsorção química foi criada por Decher *et al.* [22], proposta no início da década de 1990, baseada na interação eletrostática entre polieletrólitos.

A automontagem permite fabricação de filmes com espessuras de 5 a 100 Å por camada, dependendo das condições de adsorção das moléculas, como pH, concentração de soluções polieletrólíticas e grau de dopagem dos polímeros [23,24,25]. O primeiro experimento que demonstrou a possibilidade de formação de filmes LBL foi realizado por Iler, em 1966, com a deposição de camadas alternadas de alumina negativamente carregada e sílica positivamente carregada sobre substratos de vidro [26]. Avanços significativos desta técnica ocorreram na última década, tanto em relação à teoria e procedimentos experimentais, quanto às aplicações. Foram cerca de 1200 artigos publicados [27], os quais descrevem a produção de filmes de diferentes materiais, sua caracterização e os mecanismos envolvidos na formação de filmes. A técnica SA consiste na imersão de um substrato sólido, previamente tratado por um breve intervalo de tempo numa solução aquosa contendo a substância a ser depositada. A carga dessa substância deve ser oposta à do substrato para que ocorra atração eletrostática. Posteriormente à adsorção, lava-se o conjunto para eliminar o excesso do material, sendo imerso novamente numa solução contendo outro sal de carga oposta. A repetição cíclica das etapas de adsorção resulta na formação de estrutura multicamada, como a representada na Fig. 2.2.

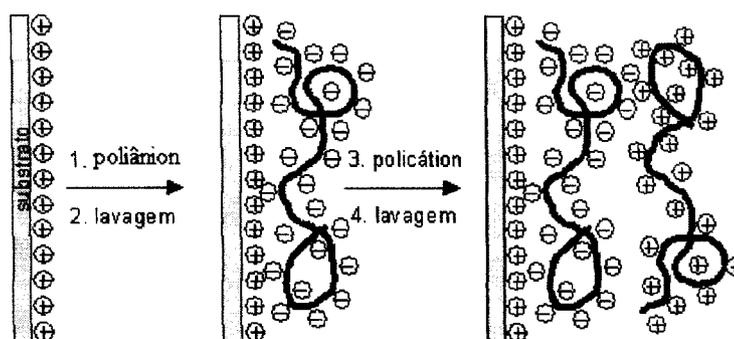


Figura 2.2 Esquema ilustrativo do processo de automontagem por adsorção eletrostática. 1) deposição do polianion; 2) lavagem e secagem do substrato contendo uma camada de polianion; 3) deposição do policátion e 4) lavagem e secagem do substrato contendo camadas alternadas de policátion e polianion [28].

As maiores vantagens da técnica de automontagem são: materiais diferentes podem ser incorporados nas camadas individuais, a arquitetura do filme é completamente determinada pelas seqüências de deposição, o processo é simples e barato. A técnica de automontagem tem sido usada para produção de filmes de polímeros condutores usados no sensoriamento de gases e de líquidos [23]. Polímeros são interessantes por terem suas propriedades alteradas

pelo contacto com líquidos e gases, principalmente quando organizados na forma de filmes ultrafinos [29,30,31].

Filmes automontados não requerem formação de ligações covalentes, como na quimiossorção [32]. Adicionalmente, apresenta vantagens sobre a técnica de LB, pois requerem equipamentos experimentais muito mais simples. Devido à versatilidade da automontagem, filmes de vários materiais vêm sendo fabricados, incluindo polímeros condutores [33,34,35], que podem ser usados em microeletrônica, proteção contra corrosão, recobrimento de materiais, etc [36,37,38]. A automontagem tem se destacado também pela oportunidade ímpar de permitir estudos no nível molecular de mecanismos de adsorção e estabilidade de filmes ultrafinos [35]. Em filmes formados por camadas de polieletrólitos, o processo de automontagem é governado por interações eletrostáticas entre seus grupos iônicos, levando à formação de pares iônicos [39]. Posteriormente, a partir da investigação de outros sistemas, chegou-se à conclusão que a fixação das cadeias pode ser estabilizada também pelo grande número de ligações entre o substrato e os polieletrólitos, que em geral, possuem vários sítios de ligação ao longo de sua cadeia polimérica [28]. Lowack e Helm [39] demonstraram a possibilidade da automontagem de um polycation sobre um filme contendo a última camada de polycation. Apesar de a carga líquida do substrato ser positiva, após a deposição da camada de polycation, pode haver sítios com cargas negativas, sendo estes originários de segmentos de cadeias de poliânions que interpenetram através do filme.

Outras interações podem contribuir para a formação deste tipo de filme (automontagem), entre elas pode-se citar: a força de van der Waals e a ligação de hidrogênio [40]. Polímeros condutores como a polianilina (PANI) e seus derivados encontram-se no estado carregado (dopados) quando em soluções de baixo pH [41]. Verificou-se, entretanto, que estes polímeros podem ser automontados a partir de soluções em pHs elevados, ou seja, como se fossem polímeros neutros [42]. Neste caso, o processo de automontagem é governado por interações não-iônicas, como ligações de hidrogênio. Verificou-se também que a quantidade de PANI adsorvida num filme automontado é maior quando camadas de cadeias desprotonadas (neutras) são alternadas, isso se deve ao fato de as cadeias de PANI não dopada assumirem uma conformação mais enovelada ou até mesmo formando agregados na solução, ocupando, desta forma, menos espaço no substrato e facilitando a aproximação e acomodação de mais polímero [43].

2.5. Polianilina e seus derivados

2.5.1. Estados de oxidação

Os polímeros usados em nosso trabalho foram PANI, poli(*o*-metoxianilina) (POMA); e poli(*o*-etoxianilina) (POEA), mostrados na Fig. 2.3.

A PANI foi relatada pela primeira vez na literatura científica em 1862 por Letherby, porém já era conhecida desde 1834 [44], provavelmente, usada para tingir algodão [45]. A PANI foi descrita em 1910-1912 como existindo em estados de oxidação diferentes e discretos, cada um dos quais era um octâmero. Alguns poucos artigos foram publicados no período de 1950 a 1970, tratando do efeito de ácidos nas propriedades eletroquímicas e na condutividade da PANI na forma esmeraldina [46,47]. Avanços significativos não ocorreram até a década de 80, quando as propriedades condutoras da PANI foram reconhecidas. Desde então, um grande número de artigos foi publicado e grandes avanços foram alcançados fazendo com que a PANI fosse o primeiro polímero condutor a ter aplicações comerciais. As principais razões para esse crescimento, além do interesse científico pelas suas propriedades promissoras, foram: baixo custo, processamento fácil e estabilidade das formas condutoras [44].

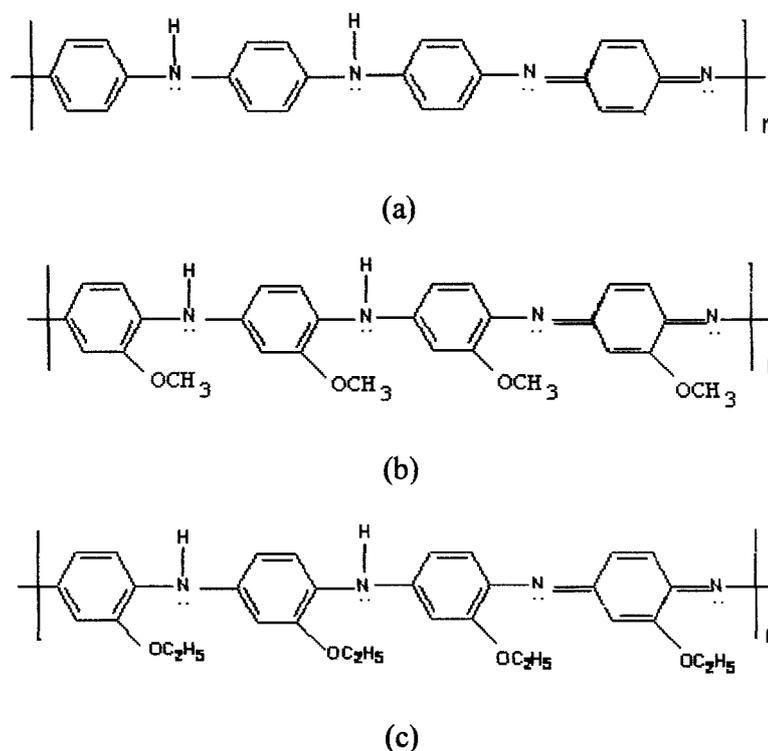


Figura 2.3 Estruturas químicas dos polímeros condutores (EB): (a) PANI, (b) POMA e (c) POEA.

A PANI e seus derivados representam uma classe de polímeros cuja composição química na forma base, não dopada, consiste de unidades repetitivas pelas formas reduzida (y) e oxidada ($1-y$), conforme ilustra a Fig. 2.4.

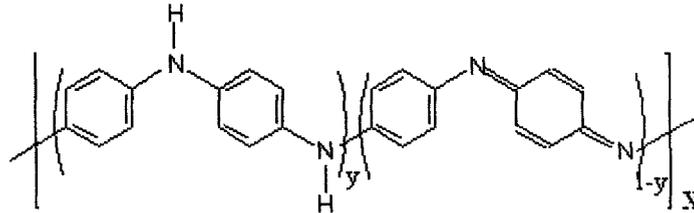


Figura 2.4 Estrutura química generalizada da PANI mostrando as formas reduzida (y) e oxidada ($1-y$) [48,49].

Diferentemente dos poliaromáticos, o estado completamente oxidado da PANI não é condutor. A PANI e seus derivados podem existir em um número de estados de oxidação^o bem definidos, cada um dos quais tem um nome atribuído originalmente por Green e Woodhead [44]. Esses estados vão desde a forma completamente reduzida ($y = 1$) ou leucoesmeraldina base (LEB) (possui somente nitrogênios amina), passando pelas formas parcialmente oxidada ($y = 0,75$) ou protoesmeraldina base (PEB), semi-oxidada ($y = 0,50$) ou esmeraldina base (EB), parcialmente reduzida ($y = 0,25$) ou nigranilina base (NB) até a forma completamente oxidada ($y = 0$) ou pernigranilina base (PNB) (possui somente nitrogênio imina). A Fig. 2.5 ilustra os estados de oxidação da PANI a partir de octâmeros. MacDiarmid [50] mostrou que os estados intermediários diferentes dos estados mencionados acima ($y = 0$; 0,25; 0,50; 0,75 e 1) consistem, em nível molecular, em misturas de cromóforos de dois estados que definem o início e o fim de cada faixa de valores, *e.g.*, um composto cujo estado de oxidação é $y = 0,3$, na verdade é uma mistura dos estados $y = 0,25$ e $y = 0,50$.

A PNB apresenta propriedades óticas devido à presença de muitos anéis quinóides. Em ácido sulfúrico concentrado possui coloração violeta [51]. A LEB aparece em forma de pó amarelo-pálido e apresenta condutividade elétrica em torno de 10^{-10} S cm⁻¹, *i.e.*, é isolante [52]. A EB é formada pela mesma quantidade de unidades reduzidas e unidades oxidadas. Manifesta-se como um pó azul-violeta, solúvel em alguns solventes apolares e em ácido sulfúrico concentrado [51].

Diferentemente dos poliaromáticos, o estado completamente oxidado da PANI não é condutor. Na realidade, a PANI torna-se condutora quando estados moderadamente oxidados

^o O grau de oxidação é definido pela proporção de anéis quinóides dos sítios amins da cadeia polimérica.

(em particular a EB) são protonados e portadores de carga são gerados [44]. É este processo, geralmente chamado de dopagem por protonação, que faz da PANI e seus derivados uma classe singular dentre polímeros condutores (ver parte II da Tese). Os estados de oxidação diferentes da PANI também podem ser gerados pela dopagem por agentes oxidantes como o iodo, mas a condutividade resultante é mais baixa do que quando a PANI é dopada por protonação. Assim, LEB, EB e PNB são isolantes e suas formas condutoras podem ser alcançadas pela oxidação da LEB, protonação da EB ou protonação e redução da PNB. O sal de esmeraldina (ES) surge da protonação (dopagem) da base de esmeraldina com ácidos. A protonação, como veremos mais adiante, ocorre nas unidades iminas, preferencialmente, podendo ocorrer também nos átomos de nitrogênio dos grupos aminas. O sal de esmeraldina possui boa estabilidade térmica e ambiente, e sua cor é verde-escuro.

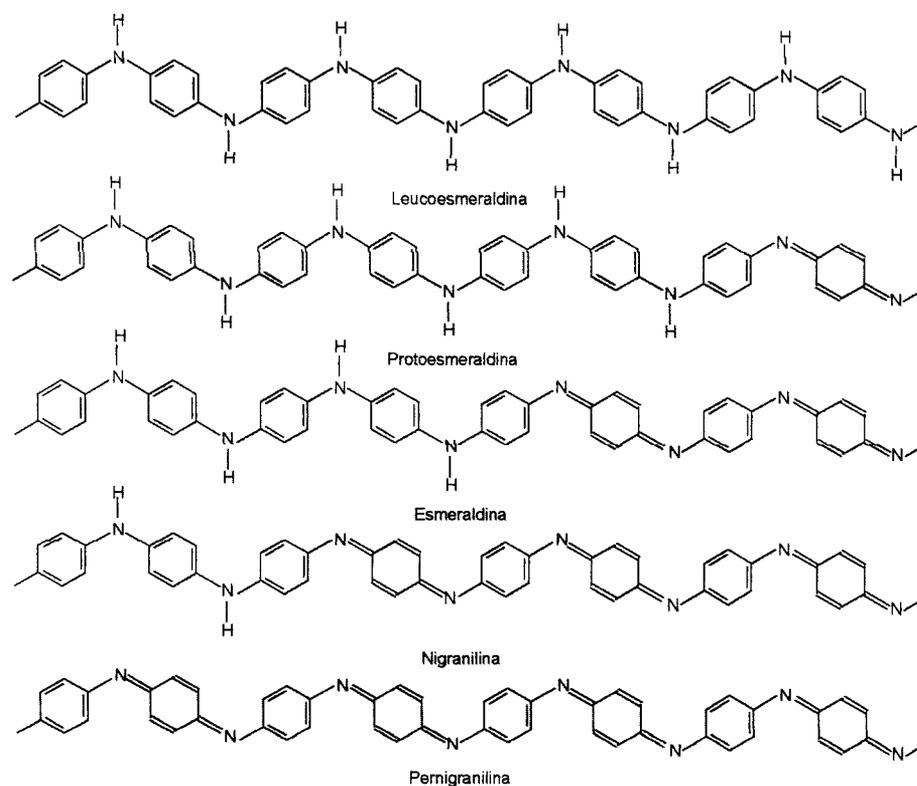


Figura 2.5 Estados de oxidação da PANI, ilustrados a partir de um octâmero deste polímero.

2.5.2. Dopagem (protonação)

Na dopagem de polímeros ocorre modificação química como reações de oxidação e/ou redução e o contra-íon (dopante) permanece na matriz polimérica. Até recentemente, a dopagem de polímeros condutores envolvia a oxidação ou redução das ligações π da cadeia polimérica, respectivamente, decrescendo ou aumentando o número de elétrons associados ao polímero durante o processo de dopagem. A forma base esmeraldina (EB), $y = 0,5$, é o

primeiro exemplo bem sucedido de dopagem de um polímero orgânico até atingir um regime altamente condutor através de um processo no qual o número de elétrons permanece inalterado –protonação – este processo está relacionado com as suas propriedades ácido-base [52]. A estrutura molecular da PANI e seus derivados, na forma esmeraldina base, consiste de duas unidades alternadas, grupos amina reduzidos (anel benzenóide) e grupos imina oxidados (anel quinóide) (*vide* Fig. 2.3). Por intermédio de curvas de pH vs potencial termodinâmico pesquisadores descobriram que os sítios imina são mais básicos que os de amina, portanto, com a exposição desses sítios a ácidos dopantes, tais sítios imina seriam protonados primeiro [53,54,55]. O átomo de nitrogênio (N) conta com 5 elétrons de valência ($Z=7$; $K=2$ e $L=5$; $1s^2$, $2s^2$, $2p^3$), um a mais que o átomo de carbono (C); as configurações eletrônicas associadas às diferentes hibridizações apresentam portanto um orbital não-ligante duplamente ocupado, o par isolado (*lone pair*). Considerando-se os nitrogênios amina (-NH-), o *lone pair* ocupa um orbital $2p_z$, enquanto que nos nitrogênios imina (-NH=) ele ocupa um orbital hibridizado do tipo sp^2 , que é ortogonal ao orbital $2p_z$. O par isolado é, portanto, mais ativo como sítio preferencial para adição de prótons nos nitrogênios imina.

Esse processo permite a formação de uma rede unidimensional de bipólarons. Entretanto, a rede bipolarônica é instável e espontaneamente converte para uma rede polarônica por intermédio de uma reação *redox* interna seguido pela separação dos pólarons devido à repulsão eletrostática, resultando no sal de esmeraldina (ES) (Fig. 2.6). Há controvérsias em relação a este modelo, sendo a formação de bipólarons em polianilina mais aceita [56]. A última forma apresentada é uma estrutura polimérica *ressonante* estabilizada, completamente simétrica, tendo um átomo de hidrogênio (H) e uma carga positiva idêntica em átomo de nitrogênio (N) [57]. De acordo com esse esquema, todos os átomos de nitrogênio, todas as ligações C-N, e os anéis (C_6H_4) são idênticos. Cada átomo de nitrogênio suporta uma carga de +0.5, todos os átomos de N são intermediários entre ligações simples e duplas e os anéis são intermediários entre benzenóides e quinóides. O sistema resultante é um conjugado com alta condutividade ao longo da cadeia com elétrons π . A separação dos pólarons, induzida pela reação *redox*, permite surgimento de um elétron desemparelhado por unidade (Fig. 2.6) e, desta forma, tem-se uma estrutura eletrônica de um metal. A PANI no estado dopado é formada por cátions radicais de poli(semi-quinona) que originam uma banda de condução polarônica no meio da banda de energia proibida, responsável pela alta condutividade da PANI.

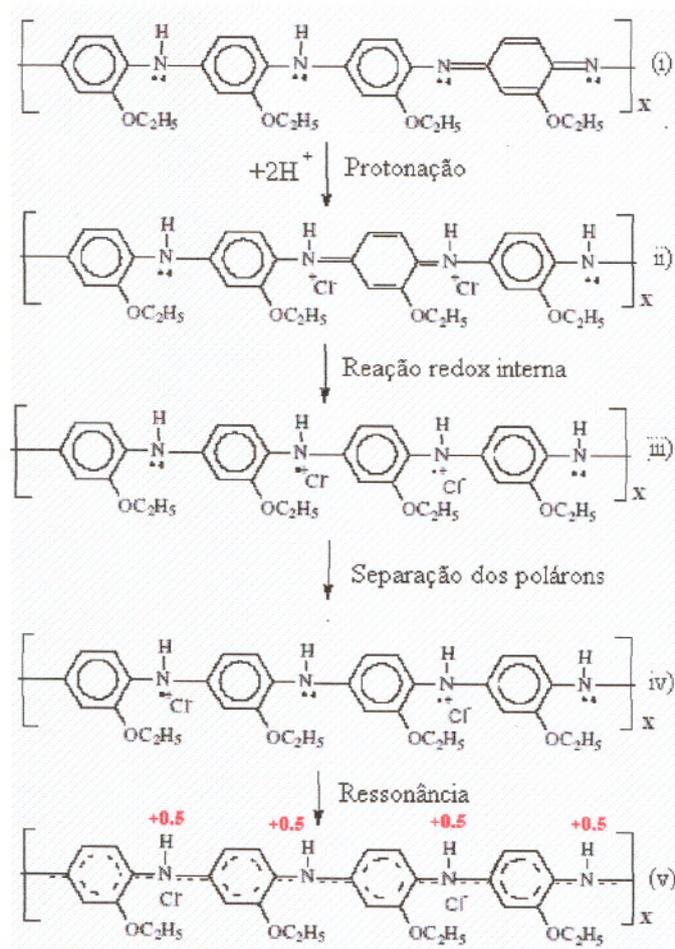


Figura 2.6 Esquema do processo de dopagem para a POEA, o qual (i) POEA-EB (**azul escuro**), (ii) POEA-ES (bipólaron) (**verde escuro**), (iii) pólaron com elétron desemparelhado, (iv) pólaron e (v) forma ressonante (estrutura tipo poli(semiquinona radical) (adaptado da Ref [58]).

A dopagem da PANI não é homogênea, geralmente quando o nível de dopagem é superior a 50 % alguns sítios amina são protonados e em níveis de dopagem menores alguns sítios iminas permanecem desprotonados. Quando grandes proporções dessas duas fases são formadas, a PANI se comporta como condutor no qual ilhas metálicas são dispersas num meio não condutor. Assim, a condutividade volumétrica depende da resistência interpartículas, fator determinante no transporte de carga elétrica. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento com solução aquosa básica. A protonação da base esmeraldina produz um aumento na condutividade em até dez ordens de grandeza [36]. O sal-esmeraldina é a forma estrutural que apresenta maiores valores de condutividade, podendo até apresentar caráter metálico. A leucoesmeraldina e a pernigranilina também podem ser protonadas, entretanto não levam à formação de espécies significativamente condutoras [59,60].

2.6. Microscopia de Força Atômica

O AFM (*atomic force microscope* – microscópio de força atômica) é composto basicamente de uma sonda (ponta - *tip*), cerâmicas piezelétricas (*scanners*) para posicionar a amostra e realizar varreduras, circuitos elétricos de realimentação para controlar a posição vertical da sonda e um computador para mover os scanners de varredura, armazenar dados e convertê-los em imagens por meio de um software específico. No AFM, a amostra é varrida por uma ponta montada em uma mola. Os átomos da ponta interagem com aqueles da superfície, produzindo deflexão na mola devido às alterações causadas pelas forças de atração ou repulsão [61]. O princípio fundamental de funcionamento baseia-se na medida das deflexões de uma haste (*cantilever*) em cuja extremidade está montada a sonda (ponta). Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra (Fig. 2.7).

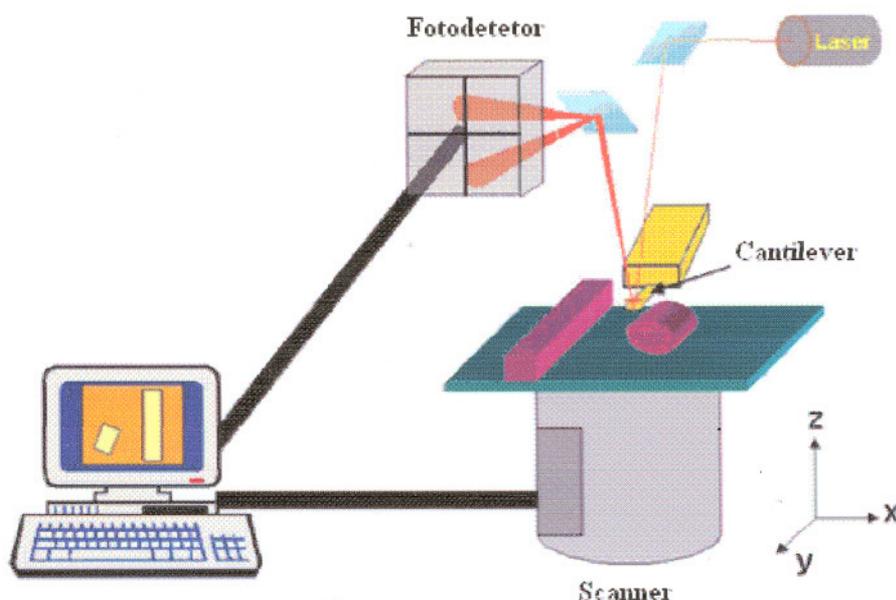


Figura 2.7. Representação esquemática do princípio de funcionamento do AFM. As forças que atuam entre a agulha e a superfície da amostra causam mínimas deflexões da haste flexível, as quais são monitoradas pelo fotodetector, com a deflexão do feixe de laser. Por intermédio de um sistema de realimentação, um “scanner” movimentada a ponta no plano x,y , a eletrônica da ponta realiza a realimentação e mantém constante a distância ponta – amostra de forma tal que a força permaneça constante.

O uso do Microscópio de Força Atômica em estudos morfológicos de polímeros condutores tornou-se uma ferramenta poderosa, visto que pode-se obter informações até então não exploradas sobre a estrutura e organização de filmes finos [62,63,64,65,66]. Dentre as

aplicações de AFM para o estudo de polímeros se destacam: morfologia da superfície, nanoestrutura, empacotamento e conformação das cadeias, estudo tribológico, distribuição de fases por topografia ou por diferença em módulo de elasticidade, nanoindentação, estudo de mecanismos de desgaste, porosidade, rugosidade, cristalização epitaxial, mapeamento da distribuição de cargas elétricas, perfil de força de interação química específica, entre outras. Estudos recentes mostraram que a morfologia de camadas finas de polímeros conjugados depende do método de preparação [62,67,68], e a caracterização de mudanças na morfologia do filme pode fornecer informações valiosas para projetos de sensores e outras aplicações.

A AFM vem sendo utilizada para estudar propriedades de superfície, o que permite obter imagens topográficas da amostra, com resolução atômica/molecular. Uma vantagem desta técnica é a capacidade de obter a topografia com alta resolução em ar e em líquidos. Além de obter imagens, a técnica de AFM permite investigar sobre as forças de interação entre a agulha e a superfície da amostra, fornecendo informações sobre elasticidade, rugosidade, dureza, adesividade e propriedades elétricas e magnéticas da superfície da amostra pelo monitoramento do deslocamento do conjunto haste – agulha somente no eixo Z, denominado *espectroscopia de força* ou AFS [69].

Quando se determina a curva de força em função da distância em um local determinado sobre a superfície da amostra, denomina-se *espectroscopia de força local* [61]. O comportamento dessas curvas depende de vários parâmetros, como o material da ponta da agulha de prova e sua funcionalização, o tipo de superfície em estudo, e as moléculas adsorvidas na superfície do material, além do ambiente que envolve a superfície e a agulha. Mizes *et al.*[70] fizeram a primeira medida direta da variação espacial da adesão. Desde então, duas linhas de pesquisas diferentes têm caracterizado a pesquisa de curvas de força: 1) estudo de interações em vários meios e (2) “cartografia” de tais interações, traçado (esboçado) em curvas de força, a fim de distinguir materiais com diferentes propriedades físico-químicas (uma espécie de “espectroscopia” de superfície). Uma curva de força é um gráfico de forças, que representa a interação ponta-amostra *versus* distância ponta - amostra. Para obter tais curvas, a amostra (ou a ponta) é erguida ao longo do eixo z e a deflexão da haste é medida. A força ponta - amostra é calculada pela equação (2.1).

$$F = k_c \delta_c \quad (2.1)$$

onde F é a força em newtons (N), k_c é a constante elástica da mola (N m^{-1}) e δ_c é o valor da deflexão da haste.

A curva de força (Fig. 2.8) pode ser dividida em três regiões: a linha de contato, a região de não-contato e a linha zero. A descrição de cada parte do gráfico da Fig. 2.8(a) é mostrada com detalhes na Fig. 2.8(b), onde está ilustrado o movimento da haste devido às interações agulha-amostra.

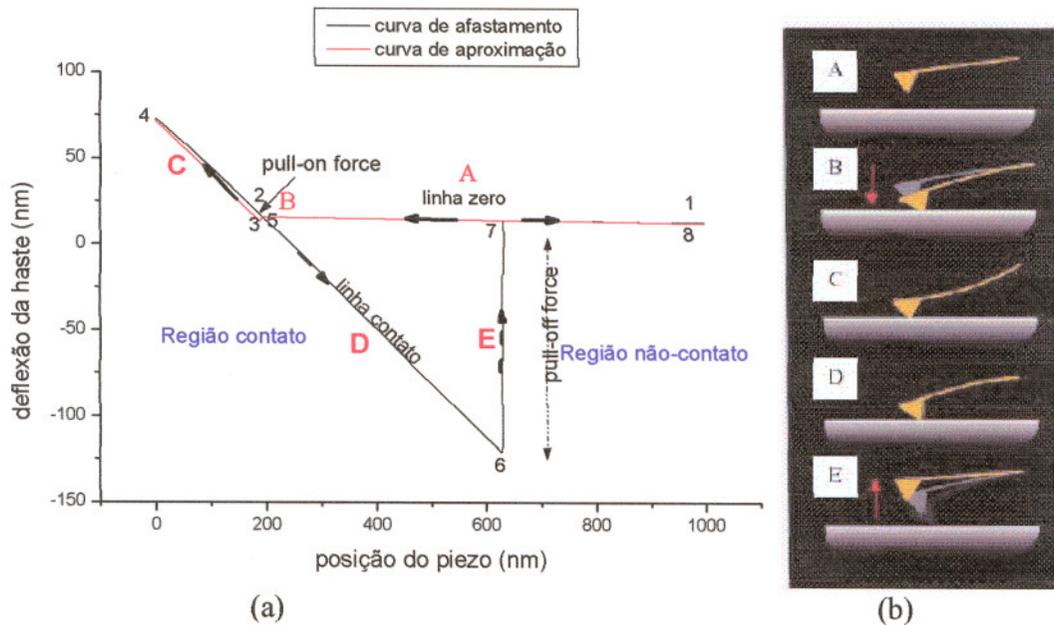


Figura 2.8. Curva de força por Microscopia de Força Atômica. (a) ilustrando todas as possíveis regiões e os pontos onde ocorrem o destacamento e a atração da haste, e (b) ilustrando o movimento da haste em relação às forças de interação no sistema agulha-amostra.

Analisando a Fig. 2.8, temos:

- A) Do ponto 1 até a mudança para o ponto 2, o piezo está se estendendo para o contato com a agulha; portanto, não há contato algum. Nessa região, se a haste sentir uma força atrativa de longo-alcance ela defletirá para baixo fazendo contato com a superfície. No caso mostrado, existe uma força mínima de longo-alcance, assim este “não-contato” parcial da curva de força mostra não deflexão;
- (B) No ponto 2 a agulha é puxada para baixo pelas forças atrativas próximas à superfície (como a ponta de prova está muito próxima da superfície, ela pode saltar para o contato se sentir força atrativa suficiente na amostra) até o ponto 3;
- (C) Na direção do ponto 4 a agulha está pressionada contra a superfície, e a haste se desloca para cima. Se a haste é suficientemente rígida, a ponta de prova pode fazer uma indentação na superfície neste ponto. Neste caso, o declive de contato parcial da curva de força pode fornecer informações sobre a elasticidade da superfície da amostra;

(D) Do ponto 4 para o ponto 5, o piezo começa a se retrair e a haste começa a voltar ao equilíbrio com as forças de superfície. A continuação do deslocamento do ponto 5 para o ponto 6 mostra que o piezo continua retraindo e a haste se curva para baixo com a atração da superfície, retendo assim a agulha devido à força de adesão e de ligação;

(E) Do ponto 6 para o ponto 7 é mostrado o ponto de ruptura do contato entre a agulha e a superfície. A haste retorna rapidamente à posição inicial e a continuação da retração do piezo pode ser vista na direção do ponto 7 a 8, onde não há mais qualquer contato entre a agulha e a amostra.

2.7. Referências

- 1 E. B. Mano, "Introdução a polímeros", Edgard Blucher LTDA (1985).
- 2 M. Milas, "Polyelectrolytes", IFQSC (1991).
- 3 J. Smid, D. Fish, "Polyelectrolytes, in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Wiley, New York, **11**, 739 (1988)
- 4 M. Bohdanecky, J. Kovar, "Polymer Scienci Library 2, Viscosity of Polymer Solutions", Elsevier, Amsterdam, (1982)
- 5 M. Hara, J. Wu, A. H. Lee, *Macromolecules* **21**, 2214, (1988).
- 6 M. Milas, "Apostila", Editores R. A. M. C. De Groote; A. A. S. Curvelo, Universidade de São Paulo (1991).
- 7 L. Jonson, K. Homberg, "Surfactants and Polymer in Aqueous Solution", Wiley (1998).
- 8 P. Somasundaran, S. Krishnajumar, *Colloids Surf. A* **123-124**, 491 (1997).
- 9 W. Norde, J. Lyklema, *Colloids Surf.* **38**, 1 (1989).
- 10 A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley Sons, Inc., (1982).
- 11 J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Force", Academic Press (1985).
- 12 F. Th. Hesselink, in "Adsorption from solution at the solid/liquid interface", edited by G. D. Parfitt and C. H. Rochester Academic Press, (1983).
- 13 G. J. Fleer, M. A. Cohen Sutart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, "Polymers at Interfaces" Chapman&Hall, (1993).
- 14 M. R. Böhmer, O. A. Evers, J. M. H. M. Sheutjens, *Macromolecules* **30**, 6929 (1997).
- 15 D. Myers. Surfaces Interfaces and Colloids-Principles and Applications. 2nd Ed. 1999, New York: Wiley-. VCH.
- 16 L. G. Paterno, L. H. C. Mattoso, O. N. Oliveira, *Quím. Nova* **24**, 228 (2001).
- 17 O. N. Oliveira, M. Raposo, A. Dhanabalan. Langmuir-Blodgett (LB) and Self-Assembled (SA) polymeric film, in Handbook of surfaces and interfaces of materials, H. S. Nalwa., Editor. 2001, Elsevier: New York.
- 18 A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Films: From Langmuir-Blodgett to Self Assembly" 1^a Ed. Boston: Academic Press, 440 (1991).
- 19 I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 1848, (1917).
- 20 K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007 (1935).
- 21 R. Maoz, L. Netzer, J. Gun, J. Sagin, *J. Chem. Phys.* **83**, 1059 (1988).
- 22 G. Decher, J. D. Hong, *Phys. Chem.* **95**, 1430 (1991).
- 23 M. F. Rubner, T. A. Skotheim, "Controlled molecular assemblies of electrically conductive polymers", in: J. L. Brédas, R. Silbey (Ed.). "Conjugated Polymers: the novel science and technology of highly conducting and non-linear optically active materials". Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Academic Publishers, p. 363–403, (1991).
- 24 A. Dhanabalan, L. H. C. Mattoso, O. N. Oliveira Jr, *Curr. Trends Polym. Sci.* **5**, 19 (2000).
- 25 G. Decher, *Science* **277**, 1232 (1997).
- 26 R. K. Iler, *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 569 (1966).
- 27 <http://www.chem.fsu.edu/multilayers/>.
- 28 L. G. Paterno, L. H. C. Mattoso, O. N. Oliveira Jr, *Quím. Nova* **24**, 228 (2001).
- 29 L. D., Jiang, Y. Wu, Z. Chen, X. Li, *Sens. Actuators B.* **66**, 125 (2000).
- 30 L. D. Jiang, Y. Wu, Z. Chen, X. Li, *Thin Solid Films* **360**, 24 (2000).
- 31 F. Selampinar, L. Toppare, U. Akbulut, T. Yalçın, S. A. Süzer, *Synth. Met.* **68**, 109 (1995).
- 32 R. Maoz, L. Netzer, J. Gun, J. Sagiv, *J. Chem. Phys.* **83**, 1059 (1988).
- 33 L. H. C. Mattoso, V. Zucolotto, L. G. Paterno, R. Vangrithuijsen, M. Ferreira, S. P. Campana Filho, O. N. Oliveira Jr, *Synth. Met.* **71**, 2037 (1995).

-
- 34 F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. Alnot, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8716 (1993).
 - 35 F. L. Leite, L. G. Paterno, C. E. Borato, P. S. P. Herrmann, O. N. Oliveira, L. H. C. Mattoso, *Polymer* **46**, 12503 (2005).
 - 36 L. H. C. Mattoso, *Quim. Nova* **19**, 388 (1996).
 - 37 A. C. Fou, O. Onitsuka, M. Ferreira, M. F. Rubner, B. R. Hsieh, *J. Appl. Phys.* **79**, 7501 (1996).
 - 38 Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6117 (1995).
 - 39 K. Lowack, C. A. Helm, *Macromolecules* **31**, 823 (1998).
 - 40 R. S. Pontes, M. Raposo, C. S. Camilo, A. Dhanabalan, M. Ferreira, O. N. Oliveira Jr, *Phys. Stat. Sol. A* **173**, 41 (1996).
 - 41 A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **18**, 285 (1987).
 - 42 W. B. Stockton, M. F. Rubner, *Macromolecules* **30**, 2717 (1997).
 - 43 W. Zheng, M. Angelopoulos, A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, *Macromolecules* **30**, 2953 (1997).
 - 44 W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendal, E. W. Meijer, *Polymer* **37**, 5017 (1996).
 - 45 M. Alonso, E. Finn, "Fundamental university physics: quantum and statistics physics". **3**. New York: Addison – Wesley (1968).
 - 46 A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **69**, 85 (1995).
 - 47 A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **69**, 179 (1995).
 - 48 L. H. C. Mattoso, *Quim. Nova* **19**, 388 (1996).
 - 49 T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. A* **12**, 11 (1974).
 - 50 A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2581 (2001).
 - 51 J. A. Epstein, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **65**, 103 (1994).
 - 52 L. H. C. Mattoso, A. G. MacDiarmid, "Polyanilines, oxidation states. In: Polymeric Materials Encyclopedia", CRC Press **7**, 5505 (1996).
 - 53 W. R. Salaneck, I. Lundstrom, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **13**, 291 (1986).
 - 54 E. M. Genies, E. Vieil, *Synth. Met.* **20**, 97 (1987).
 - 55 J. L. Brédas, B. Themans, J. G. Fripiat, J. M. Andre, R. R. Chance, *Phys. Rev. B* **29**, 6761 (1984).
 - 56 D. S. Galvão, D. A. Santos, B. Laks, C. P. Melo, M. J. Caldas, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 786 (1989).
 - 57 W. S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **82**, 2385 (1986).
 - 58 S. Stafstrom, J. L. Bredas, A. J. Epstein, H. S. Wood, D. B. Tanner, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1464 (1987).
 - 59 M. A. Rodrigues, M.-A. De Paoli, *Synth. Met.* **41-43**, 2957 (1991).
 - 60 N. Gospodinova, L. Terlemezyan, *Prog. Polym. Sci.* **23**, 1443 (1998).
 - 61 F. L. Leite, P. S. P. Herrmann, *J. Adhesion Sci. Technol.* **19**, 365 (2005).
 - 62 M. K. Ram, M. Adami, P. Faraci, C. Nicolini, *Polymer* **41**, 7499 (2000).
 - 63 T. Silk, Q. Hong, J. Tamm, R. G. Compton, *Synthetic Metals* **93**, 59 (1998).
 - 64 N. I. Kovtyukhova, A. D. Gorchinskiy, C. Waraksa, *Mater. Sci. Eng. B* **69-70**, 424 (2000).
 - 65 A. Riul Jr, L. H. C. Mattoso, G. D. Telles, P. S. P. Herrmann, L. A. Colnago, N. A. Parizoto, V. Baranauskas, R. M. Faria, O. N. Oliveira Jr *Thin Solid Films*, **284-285**, 177 (1996).

-
- 66 A. Riul Jr, A. Dhanabalan, M. A. Cotta, P. S. P. Hermann, L. H. C. Mattoso, A. G. MacDiarmid, O. N. Oliveira Jr, *Synth. Met.* **101**, 830 (1999).
- 67 M. K. Ram, M. Adami, M. Sartore, M. Salerno, S. Paddeu, C. Nicolini *Synth. Met.* **100**, 249 (1999).
- 68 M. Angelopoulos, R. Dipietro, W. G. Zheng, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **84**, 35 (1997).
- 69 R. Weisendanger, "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy – Methods and Applications". Cambridge University Press (1994).
- 70 H. A. Mizes, K.-G. Loh, R. J. Miller, S. K. Ahuja, E. F. Grabowski, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2901 (1991).

3. Objetivos da Parte I

Estudar os mecanismos de adsorção e formação de filmes finos para aplicação na fabricação de sensores ambientais utilizando a microscopia de força atômica (AFM) e a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS). Investigar o comportamento do polímero (cadeias) em solução em função do pH, dopante e solvente e como suas propriedades influenciam, de forma significativa, a construção de arquiteturas nanoestruturadas.

Estudar a potencialidade da técnica de espectroscopia de força atômica (AFS) no estudo de interações e caracterização, em nível molecular, da estrutura das cadeias (tamanho das cadeias, interação das cadeias com metal pesado, etc.).

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

4.1.1. Síntese da PANI e seus derivados

A PANI pode ser sintetizada pelos métodos químico e eletroquímico. A síntese química consiste na oxidação da anilina em meio ácido e pode ser conduzida utilizando uma grande variedade de agentes oxidantes, sendo o sistema mais comum, o peroxidissulfato de amônio em solução aquosa de HCl com pH entre 0 e 2, concentração de monômero variando de 0,01 a 2 mol L⁻¹ e razão molar de agente oxidante por monômero variando de 2 a 1 [1]. A temperatura de polimerização normalmente é de 0 a 2°C, o que facilita a obtenção de um polímero de massa molar maior e mais controlada, embora também seja possível produzir PANI com características adequadas (massa molar relativamente alta e condutividade na faixa de 2-10 S.cm⁻¹) pela síntese à temperatura ambiente.

Os polímeros condutores foram considerados como sendo essencialmente insolúveis e improcessáveis durante vários anos, devido à rigidez das cadeias poliméricas conjugadas [2]. Entretanto, foram realizados estudos no sentido de modificar quimicamente a estrutura desses polímeros e obter polímeros que tivessem maior processabilidade e solubilidade sem que outras propriedades fossem muito comprometidas, *e.g.*, o poliacetileno e o poli(*p*-fenileno) não são solúveis e nem fusíveis, dificultando o seu processamento. Em 1988, Angelopoulos *et al.* [3] descobriram que a PANI na forma base de esmeraldina podia ser dissolvida em solventes polares, como N-metil-pirrolidona (NMP) e dimetil-sulfóxido (DMSO), sendo possível a obtenção de filmes a partir de soluções com estes solventes. Alguns estudos têm sido desenvolvidos para produzir derivados da PANI sem, entretanto, comprometer suas propriedades elétricas e eletroquímicas. Neste sentido, foram introduzidos grupos alquila e alcoxi, ligados quimicamente à cadeia principal do polímero, tais como -CH₃ (metila), -OCH₃ (metoxi), -OCH₂CH₃ (etoxi) [4,5,6]. A incorporação de grupos funcionais polares ou cadeias longas e flexíveis na estrutura do polímero é uma técnica comum para se preparar polímeros solúveis em água ou em solvente orgânicos^f. Dentre os derivados da PANI, os mais importantes são a POEA, POMA, e PANI sulfonada. Estes polímeros são solúveis em vários solventes como dimetilformamida, acetonitrila, clorofórmio, diclorometano, ácidos acético e sulfúrico etc. [7].

^f A dissolução do sal de esmeraldina é mais difícil devido à cristalinidade parcial do polímero neste estado, ao contrário da base, que é praticamente amorfa.

Segue abaixo o procedimento utilizado para a síntese da PANI^g e seus derivados (POEA^h e POMAⁱ).

- 1) Resfriar as soluções A e B até a temperatura de -5°C, utilizando o freezer;
- 2) Preparar um banho de gelo e sal grosso e acomodar a solução A (monômero) contida no béquer após resfriamento;
- 3) Adicionar a solução B por 1 minuto sobre a solução A em agitação;
- 4) Após a adição da solução B, manter a mistura em agitação por 2h, mantendo a temperatura de síntese entre 0-5°C;
- 5) Filtrar o material precipitado em papel filtro e funil de Buchner. Durante a filtração, lavar o material com porções de HCl 1M ou acetona (usando HCL a massa molar do polímero é, geralmente, menor que aquela obtida quando se lava com acetona), e evitar que o “bolo” precipitado seque antes que a filtração e as lavagens sejam concluídas. As lavagens devem ser feitas até que o filtrado tome-se incolor;
- 6) O material obtido está no estado sal esmeraldina (ES);
- 7) Para desdopar o polímero o precipitado obtido deve ser suspenso ainda úmido numa solução de NH₄OH 0,1M^j e mantido em agitação por 18h. Após esse período, o precipitado deve ser filtrado em papel de filtro e funil de Buchner e lavado com água destilada, evitando-se que o bolo do precipitado seque antes que a filtração e as lavagens sejam concluídas;
- 8) O material obtido agora está no estado base esmeraldina (EB);
- 9) Ambos os polímeros, ES^k e EB, devem ser secos em dessecador, sob vácuo, por um período mínimo de 48 h, antes de serem usados. A qualidade dos polímeros é mantida quando são armazenados em dessecados sob vácuo. Porém, as formas EB e ES não devem ser acondicionadas no mesmo dessecados pois há a possibilidade da forma EB ser parcialmente protonada pela liberação de HCl da forma ES.

^g PANI - Solução A (monômero): 0,21 mol de Anilina (ANI) (18 mL) dissolvido em 300 mL de HCl 1M (85 mL de HCl concentrado (título: 36-37%) diluído em um balão volumétrico de 1L). Solução B (oxidante): 0,049 mol de Peroxidissulfato de amônio (APS) (11,4 g) dissolvido em 200 mL de HCl 1M.

^h POEA - Solução A (monômero): 0,21 mol de o-Fenetidina, o-etoxianilina (OEA) (28 mL) dissolvido em 300 mL de HCl 1M. Solução B (oxidante): 0,049 mol de Peroxidissulfato de amônio (APS) (11,4 g) dissolvido em 200 mL de HCl 1M.

ⁱ POMA - Solução A (monômero): 0,21 mol de o-Anisidina, o-metoxianilina (OMA) (23,7 mL) dissolvido em 300 mL de HCl 1M. Solução B (oxidante): 0,049 mol de Peroxidissulfato de amônio (APS) (11,4 g) dissolvido em 200 mL de HCl 1M.

^j NH₄OH 0,1 M: 6,7 mL de NH₄OH concentrado, diluído em um balão volumétrico de 1L.

^k POEA-ES (10⁻³M): 600 mg de POEA dissolvida em 1L de solvente (dimetilacetadima – DMAc). Primeiro dissolver a POEA em acetona e posteriormente adicionar DMAc. Manter agitação magnética por 18 h e depois filtrar.

Abaixo seguem os valores da massa molar (peso molar) dos monômeros e dos oxidantes:

Anilina (ANI): $M_w = 93 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 1,08 \text{ g mL}^{-1}$;

O-Anisidina, o-metoxianilina (OMA): $M_w = 123 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 1,09 \text{ g mL}^{-1}$

O-Fenetidina, o-etoxianilina (OEA): $M_w = 137,2 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 1,05 \text{ g mL}^{-1}$

Peroxidissulfato de amônio (APS): $M_w = 228,2 \text{ g mol}^{-1}$.

4.2 Métodos e Técnicas

4.2.1. Automontagem (*self-assembly*)

A fabricação de filmes automontados foi realizada da seguinte forma:

- i) Imersão do substrato¹ na solução de um polycátion (ES) ou polímero isolante (EB) por 3 minutos e, dependendo do estudo, em diferentes tempos de imersão;
- ii) Lavagem em abundância com água ultra-pura de mesmo pH das soluções poliméricas;
- iii) Secagem do filme e repetição dos processos (i) e (ii) de acordo com a espessura desejada.
- iv) Se desejar, fazer imersão do filme obtido em uma solução de poliânion para construção de um filme LbL (*Layer – by – Layer*).

Na Fig. 4.1 é mostrado um esquema simplificado para o processo de automontagem usando polycátion e poliânion.

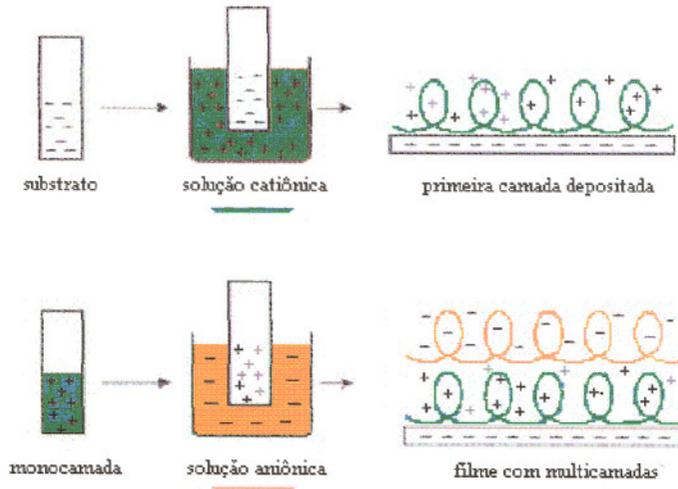


Figura 4.1. Esquema da fabricação de um filme por automontagem.

4.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Os resultados foram obtidos com microscópio de força atômica (AFM) da linha Topometrix, *Discoverer*, modelo TMX 2010, da Embrapa Instrumentação Agropecuária,

¹ **Limpeza:** O substrato utilizado foi o vidro e o procedimento de limpeza consistiu: Preparou-se uma solução de 70 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (dosagem de 95-98%) e 30 mL de água oxigenada (peróxido de hidrogênio) (H_2O_2) (dosagem de 29-32%) → solução piranha (H_2SO_4/H_2O_2 (7:3) v/v). As laminas foram imersas na solução a $t=80^\circ C$ em banho de ultrassom por 1h. Em seguida, as laminas foram lavadas exaustivamente com água ultra-pura. **Hidrofilização:** Agora para se conseguir uma superfície eletricamente carregada é realizado o seguinte procedimento: Após a lavagem, as lâminas foram submetidas a uma nova solução contendo água ultra-pura, H_2O_2 e hidróxido de hidrogênio (NH_4OH) em razão volumétrica de 5:1:1, respectivamente. Novamente o béquer contendo a nova solução e as lâminas foram mantidas em ultrassom por 30 minutos. As laminas foram exaustivamente lavadas com água ultra-pura até completa remoção da solução de tratamento, desta forma, as superfícies se tornaram hidrofílicas.

equipado com scanners de 7x7 e 70x70 μm² de área de varredura. Utilizou-se as técnicas de contato e não-contato para obtenção das imagens e curva de força. Para as medidas em solução utilizou-se uma célula especial desenvolvida pela Topometrix (Fig. 4.2). A célula consiste, basicamente, de um compartimento de vidro para segurar a haste, contendo dois orifícios para introdução do fluido, um para entrada e outro para saída da solução e um anel de borracha para vedação. As seringas utilizadas para inserir a solução foram de 1 mL.

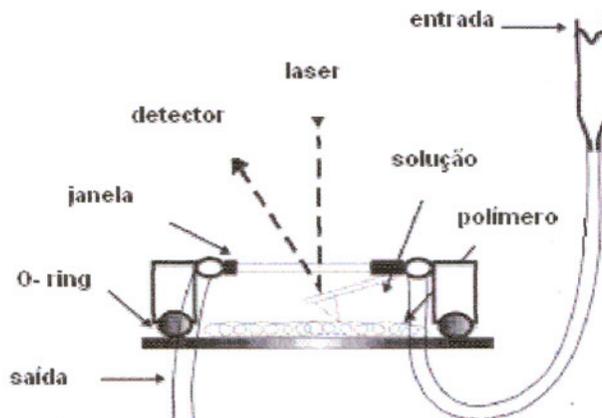


Figura 4.2. Célula especial para medidas em solução (Topometrix).

O conjunto haste-agulha utilizado foi de nitreto de silício (de formato em “V”) para obtenção de imagens e curva de força em polímeros e silício (de formato retangular) para as medidas de adesão em materiais com alta energia de superfície, tais como, ouro, mica e cromo. Os valores de comprimento das hastes e do raio da ponta (*tip*), R_t , foram obtidos com a Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electron Microscopy - SEM) [8]. O cálculo da rugosidade e da dimensão fractal da superfície foram realizados com a obtenção de um perfil de superfície e por intermédio de softwares dedicados, como WSxM 4.0 develop 4.4, Nanotec Electronica S. L. (Copyright© November 2003) e Scanning Probe Image Processor (SPIP) Version 3.1.0.1 (Image Metrology A/S 2003).

A superfície pode ser definida como um conjunto de partículas agregadas com Alturas diferentes. Para descrever o crescimento quantitativamente, introduzimos três funções:

(i) altura média da superfície, \bar{Z} , é definida como a soma de todos os valores de altura, Z_i dividida pelo número de pontos de dados (N) no perfil (tamanho da janela analisada):

$$\bar{Z} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N Z_i \tag{4.1}$$

(ii) A largura da interface, a qual caracteriza a rugosidade da interface e é definida pela flutuação na altura [9]:

$$R_{RMS} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2 \right]^{1/2} = \left[\frac{1}{N} \int_0^N F(x)^2 dx \right]^{1/2} \quad (4.2)$$

onde R_{RMS} é a rugosidade média quadrática (*root-mean square roughness*), essencialmente é o desvio padrão da altura acima e abaixo do plano de referência (x) (*vide* Fig. 4.3).

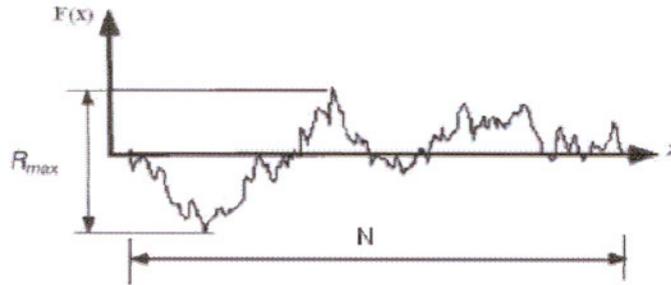


Figura 4.3. Definição dos parâmetros que descrevem a rugosidade da superfície. R_{max} é a máxima distância entre o ponto mais alto e o ponto mais baixo no perfil.

(iii) A rugosidade média que representa uma média aritmética dos desvios da altura do valor de perfil médio (média da aspereza (valor absoluto) ao longo da linha central) (Fig. 4.3). A equação que descreve esse parâmetro é dada por:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}| = \frac{1}{N} \int_0^N |F(x)| dx \quad (4.3)$$

4.2.3 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

A nanomorfologia dos polímeros condutores foi estudada por Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (Small Angle X-Ray Scattering – SAXS) [10], que ocorre em materiais em que há flutuação de densidade eletrônica. Estas flutuações se devem à presença de poros, de cristaltos, de partículas dispersas em uma matriz, e à separação de fases. Podem se comportar como uma solução diluída, caso estejam suficientemente afastadas, ou apresentar correlação espacial [11]. Em geral, as curvas de SAXS são expressas pela variação da intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q , cujo módulo é dado por [12]:

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \text{sen} \left(\frac{\theta_e}{2} \right) = \frac{2\pi}{d_c} \quad (4.4)$$

sendo λ o comprimento de onda dos raios X (1,608 Å), θ_e o ângulo do espalhamento e d_c a distância de correlação. Os valores de q são inversamente proporcionais à distância d_c . A curva de $I(q)$ em função de q pode assumir a forma da Fig. 4.4, onde podem ser distinguidas quatro regiões.

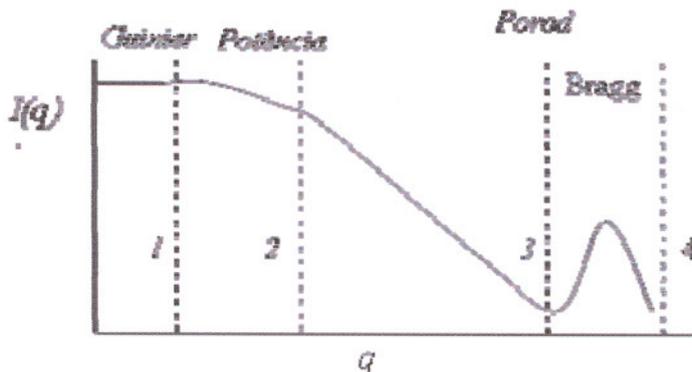


Figura 4.4. Curva de intensidade $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q .

As regiões 1, 2, e 3 compreendem domínios encontrados nas curvas de SAXS e podem fornecer informações sobre o **menor raio da partícula espalhadora** (r) ou o **raio de giro de agregados** (R_g), a morfologia dos centros de espalhadores, bem como informações a respeito do mecanismo de crescimento e agregação. No caso de um sistema diluído de centros espalhadores constituídos por partículas esféricas idênticas e orientadas ao acaso, a intensidade do espalhamento na região 1 segue a aproximação de Guinier para valores de q tendendo a zero [13].

$$I(q) \propto \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right) \tag{4.5}$$

onde R_g é o raio de giro do centro espalhador, que pode ser determinado do coeficiente linear da porção linear da curva de $\ln I$ em função de q^2 , segundo a expressão:

$$\ln I = -\frac{R_g^2 q^2}{3} + C \tag{4.6}$$

Para interpretar a região de Guinier, deve-se considerar [11].

- (a) O raio de giro é uma medida das flutuações de densidade eletrônica ao redor do centro de gravidade do centro espalhador;
- (b) Esta aproximação é aplicável a sistemas diluídos, onde não existe interferência entre os espalhamentos produzidos pelos centros.

(c) As partículas ou os centros espalhadores são idênticos em tamanho (sistema monodisperso).

Quando o espalhamento é originado por um sistema de partículas densas, com superfície lisa e bem definida, observa-se a lei de Porod, região 3, onde:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} Iq^4 = \left(\frac{K_p}{q^4} \right) + I_0 \quad (4.7)$$

Para altos valores de q , o produto de Iq^4 tende a uma constante, chamada constante de Porod, K_p , definida a partir do gráfico de Iq^4 versus q^4 . Para desvios positivos desta lei, o modelo prevê superfície rugosa para os centros espalhadores. Para os desvios negativos, a superfície dos centros espalhadores apresenta uma interface difusa. A região 4 está relacionada à difração, obedecendo à lei de Bragg, onde se pode analisar arranjos regulares de átomos ou moléculas.

Os dados de SAXS dos polímeros condutores foram coletados na linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil) utilizando comprimento de onda $\lambda=1,488 \text{ \AA}$, detector unidimensional (1D) sensível à posição e distância amostra-detector de 733,1 mm. Desta maneira foi possível cobrir um momento de transferência entre $0,1 \text{ nm}^{-1} < q < 4 \text{ nm}^{-1}$ ($q = 4\pi \sin(\theta/\lambda)$, onde 2θ é o ângulo entre o feixe incidente e espalhado). As curvas de espalhamento da solução de polímero e do solvente foram coletadas em 20 etapas (*frames*) de 100 segundos para monitoramento dos danos causados pela radiação à amostra, além da estabilidade do feixe. A análise sistemática dos dados foi realizada normalizando-os pela intensidade do feixe incidente e multiplicando-os pela absorção da amostra. O espalhamento do solvente foi subtraído da curva de espalhamento da solução de polímero e a diferença foi normalizada pela concentração polimérica e pela resposta não homogênea do detector.

O R_g do polímero foi obtido por dois métodos distintos, utilizando a equação de Guinier [14] e pelo método de Transformada Inversa de Fourier implementado pelo programa Gnom [15], onde também obtivemos a função de distribuição de distâncias $p(r)$ e o diâmetro máximo do polímero ($D_{\text{máx}}$). O efeito de “*smearing*”, referente à altura de 8 mm da janela de entrada do detector, também foi corrigido utilizando o programa.

O modelo de baixa resolução foi gerado utilizando procedimento *ab initio*. No programa Gasbor [16], um modelo de átomos *dummy* (DAM) é gerado com uma cadeia aleatória de C_α . O DAM é enovelado de forma a minimizar a discrepância com os dados

experimentais de SAXS. Diversos parâmetros iniciais para a determinação de envelope *ab initio* levaram a resultados consistentes, com similaridades estruturais entre os modelos finais.

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Nas análises de microscopia eletrônica de transmissão (Transmission Electron Microscopy - TEM), uma gota de suspensão de POEA foi dispersa em ultrassom e depositada sobre uma grade de níquel coberta com carbono. As observações foram feitas usando a microscópio Philips CM 200 operando em 200 kV. A pressão base da câmara de análise foi em torno de 10^{-1} mbar. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

A TEM permite observação direta do arranjo e das dimensões de microfases além de propriedades eletrônicas dos polímeros. Como a resolução desta técnica é da ordem de poucos nanômetros, é possível caracterizar estruturas, tais como ilhas condutoras e nanofibras, que possuem dimensões de algumas dezenas de nanômetros. Na Fig. 4.5 são apresentados alguns sinais transmitidos quando um feixe de elétrons atinge uma amostra.

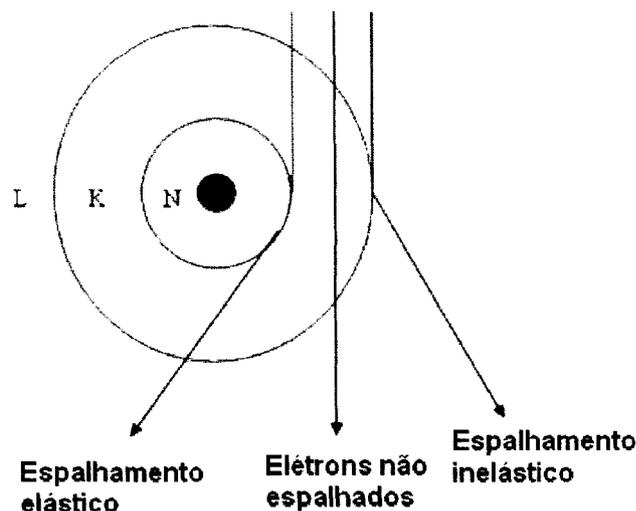


Figura 4.5. Interação do feixe de elétrons com átomos da amostra, produzindo espalhamento (elásticos e inelásticos) de elétrons, onde E_0 corresponde à energia inicial do feixe incidente e ΔE corresponde à perda de uma fração de energia.

Os elétrons do feixe primário incidente podem ou não interagir com a amostra. Os elétrons que atravessam a amostra sem sofrer espalhamento não alteram sua direção ou energia, sendo os principais responsáveis pela formação das regiões claras da imagem. Os

elétrons que interagem com a amostra podem sofrer espalhamento elástico ou inelástico pelos átomos da amostra [17]. O espalhamento elástico é causado por interações Coulômbicas, *i.e.*, interações eletrostáticas entre os elétrons do feixe e as cargas positivas dos núcleos da amostra, sem sofrer perda de energia. O espalhamento inelástico, por sua vez, é resultante de vários tipos de interações que envolvem perda de energia. Colisões deste tipo entre elétrons do feixe e a amostra provocam um pequeno desvio de direção e perdem uma quantidade detectável de energia (ΔE).

O TEM é constituído por uma fonte de elétrons, sendo a fonte de radiação mais comum constituída por um filamento de tungstênio, o cátodo. Os elétrons são emitidos por um processo termiônico, ou seja, o filamento é aquecido resistivamente a uma temperatura de aproximadamente 2800 °C e os elétrons são emitidos pela diferença de potencial entre o cátodo, o anodo e um invólucro circular com uma abertura centrada na ponta do filamento, cuja função é controlar a emissão de elétrons da ponta do filamento [17].

A imagem em um TEM convencional é formada principalmente por elétrons não espalhados e espalhados inelásticamente. As diferenças de espessura, densidade e/ou composição da amostra são responsáveis pelas regiões claras e escuras na imagem formada. Amostras constituídas por elementos de alto número atômico apresentam alto grau de espalhamento elástico de elétrons, resultando em imagens de alto contraste. Porém, amostras constituídas por elementos de baixo número atômico, como polímeros, apresentam grande proporção de espalhamento inelástico, que reduz o contraste e a resolução da imagem devido aos diferentes comprimentos de onda dos elétrons espalhados.

4.2.5. Cromatografia de Exclusão por Tamanho (HPSEC ou GPC) [18]

A medida de Cromatografia por Exclusão de Tamanho (HPSEC – *High Performance Size Exclusion Chromatography* ou GPC – *Gel Permeation Chromatography*) foi realizada para determinar a massa molecular do polímero. A medida foi realizada pela Dra. Débora Balogh do Grupo de Polímero “Prof. Bernhard Gross” no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) – USP.

Na cromatografia por exclusão em coluna, as moléculas são separadas de acordo com seu tamanho molecular, diferente da cromatografia “clássica” que se baseia em diferenças na interação entre vários solutos e a superfície do meio cromatográfico. A matriz cromatográfica é porosa e atua como peneira molecular em coluna hermética contendo uma solução aquosa, que passa através da coluna e da matriz por gravidade ou por bombeamento (bombas peristálticas). Segundo De Nobili *et al.* [19], a teoria de exclusão se baseia na hipótese de que

uma molécula não pode entrar em todas as regiões da fase gel se a molécula for maior que um determinado tamanho. Os grânulos da matriz, por serem porosos, permitem que moléculas minúsculas passem livremente, tanto internamente (através dos poros) como externamente a eles. Assim as moléculas transportadas pela solução aquosa, fluindo externamente aos grânulos (fase móvel), fluem através da coluna mais rapidamente que as moléculas menores que tomam muito mais tempo dentro da fase estacionária, ou seja, na solução aquosa imóvel dentro dos grânulos da matriz.

4.3. Referências

- 1 J. Stejkal, R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.* **74**, 857 (2002).
- 2 L. H. C. Mattoso, L. F. Malmonge, G. L. Mantovani, A. G. MacDiarmid, *Curr. Trends Polym. Sci.* **3**, 99 (1988).
- 3 M. Angelopoulos, G. E. Astúrias, S. P. Ermer, A. Ray, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, M. Akhtar, Z. Kiss, A. J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **160**, 151 (1988).
- 4 L. H. C. Mattoso, S. K. Manohar, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **33**, 1227 (1995).
- 5 L. H. Dao, M. Leclerc, J. Guay, J. W. Chevalier, *Synth. Met.* **29**, E377 (1989).
- 6 M. Leclerc, J. Guay, L. H. Dao, *Macromolecules* **22**, 649 (1989).
- 7 M. Leclerc, J. Guay, L. H. Dao, *Macromolecules* **22**, 649 (1989).
- 8 F. L. Leite, A. Riul Jr, P. S. P. Herrmann, *J. Adhesion Sci. Technol.* **17**, 2141 (2003).
- 9 G. W. Stachowiack, A. W. Bachelor, "Engineering Tribology", Elsevier, Amsterdam (1993).
- 10 O. Glater, O. Kratty, "Small angle X-ray scattering", Academic Press, London, 1982.
- 11 P. J. Debye, *J. Phys. Chem.*, 234 (1957).
- 12 D. W. McCarthy, J. E. Mark, D. W. Shaefer, *J. Polym. Sci. B.*, **36**, 1167 (1998).
- 13 N. Rosa-Fox, L. Esquivias, A. F. Craievich and J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids* **121**, 211 (1990).
- 14 G. Porod, "Small Angle X-Ray Scattering", Academic Press, London (1982).
- 15 A. V. Semenyuk, D. I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* **24**, 537 (1991).
- 16 D. I. Svergun, M. V. Petoukhov, M. H. J. Koch, *Biophys. J.* **80**, 2946 (2001).
- 17 L. C. Sawyer, D. T. Grubb. "Polymer Microscopy". New York, Editora Chapman and Hall, p. 303 (1987).
- 18 S. V. Canevaloro, "Ciência dos Polímeros", Artliber Editora Ltda, São Paulo, Brasil, 179p (2002).
- 19 M. De Nobili, E. Gjessing, P. Sequi, "Sizes and shapes of humic by gel chromatography". In: M. H. B. Hayes, P. Maccarthy, R. L. Malcolm, R. S. Swift., Ed. Humic substances II: in search of structure. New York: J. Wiley, 1989, p. 561.

5. Resultados e Discussão

5.1. Introdução

A técnica de automontagem, tal como concebida por Decher *et al.* [1,2,3], consiste na adsorção de camadas alternadas de materiais carregados eletricamente, *i.e.*, as interações eletrostáticas são as forças motoras para que ocorra adsorção. Veremos mais adiante que outros tipos de forças podem estar envolvidos. A conformação de uma cadeia polimérica pode sofrer mudanças desde que a geometria tetraédrica do carbono seja mantida. Isso normalmente ocorre por intermédio da rotação em torno de ligações simples C-C, mantendo-se constantes a distância e ângulo de ligação. A conformação mais estável em solução é a conformação *enrodilhada* ou em *novelo* [4]. Na presença de um bom solvente e/ou altas temperaturas, o volume hidrodinâmico da cadeia polimérica aumenta. Da mesma forma, na presença de um solvente pobre e/ou baixas temperaturas, o volume ocupado pela molécula em solução tende a diminuir. Em baixas concentrações de monômeros, as cadeias poliméricas interagem fracamente umas com as outras e podem ser consideradas como cadeias isoladas dispersas em solução [5]. Ressalte-se que cadeias carregadas são mais estendidas que cadeias neutras com mesma composição química [4].

Em solução, o polímero é solvatado dependendo da natureza do solvente. Quanto melhor o solvente menos agregado será o polímero, e menor influência terá na morfologia dos filmes. Para ilustrar, consideremos dois tipos de polieletrólitos: cadeias flexíveis e semi-rígidas. Se o polímero é semi-rígido ou altamente carregado, o efeito principal da interação eletrostática é aumentar a rigidez, no limite de baixa força iônica, e assim comportam-se como uma barra rígida ($R = N_m a_m$), onde N_m é o número de monômeros e a_m é o tamanho deste monômero. Se a cadeia é flexível ou o polímero é fracamente carregado, a estatística da conformação do polímero é gaussiana, em escalas pequenas, mas a cadeia está estendida em escalas de comprimento maiores. Um simples modelo para descrever a conformação das cadeias é mostrado na Figura 5.1 e usa o modelo de “*Electrostatic blob*” ou esfera eletrostática [6]. A cadeia é considerada totalmente estendida, com subunidades gaussianas (chamadas de esferas eletrostáticas) de tamanho ξ e contendo N_m monômeros.

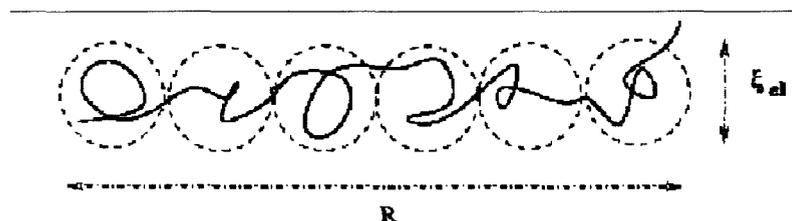


Figura 5.1. Um polieletrólito representado como cadeia tipo-barras de esferas eletrostáticas. Dentro de cada esfera de tamanho ξ , a cadeia obedece à estatística gaussiana. O tamanho desta cadeia é R [7].

Quando substratos de vidro são imersos na solução de polímero (de acordo com descrito no capítulo de materiais e métodos), imediatamente as moléculas de água e algumas do polímero são adsorvidas. Em filmes formados por camadas de polieletrólitos o processo de automontagem é governado por interações eletrostáticas entre seus grupos iônicos, levando à formação de pares iônicos. O fenômeno de adsorção é resultado final de alguns fatores energéticos, tais como forças eletrostáticas, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, qualidade do solvente e fatores entrópicos. A variação da entalpia na adsorção de um polímero deverá incluir todos os calores de interação: a entalpia de interação das moléculas de polímero com o substrato, a das moléculas do solvente com o substrato, a das moléculas de polímero com elas próprias e a do polímero com o solvente. Por isso, a conformação das cadeias adsorvidas na superfície do substrato depende de vários fatores: A) propriedades da solução B) propriedades do substrato e C) preparação dos filmes.

A) Propriedades da Solução

Como as cadeias estão dispostas na solução?

Elas podem estar dispostas em cadeias unitárias ou em aglomerados de cadeias (propriedades que dependem do solvente, temperatura, da concentração de polímeros, dopantes, pHs, etc.);

B) Propriedades do Substrato (interface)

Como está a superfície do substrato?

Importante saber a molhabilidade, grau de limpeza, e a rugosidade da superfície em estudo.

C) Preparação dos filmes (interface)

Condições de preparo: secagem do filme, pH da solução, temperatura, concentração de polímero, tipo de dopante, etc.

5.2. Comportamento do Polímero em solução (Polieletrólitos)^m

Para compreender a adsorção, analisamos algumas hipóteses sobre propriedades da solução e da interface. Resultados de AFM mostrados na Fig. 5.2 indicam que filmes fabricados com soluções de POEA-EB em Dimetilacetamida (DMAc) são menos rugosos que filmes em água. Resultados alcançados para quantidades intermediárias (v/v) de água e DMAc, e.g., 10/90, 20/80, 50/50 e 80/20, respectivamente, indicaram que as proporções <70/30 fornecem superfícies com valores próximos de rugosidade àqueles alcançados para 100% de DMAc.

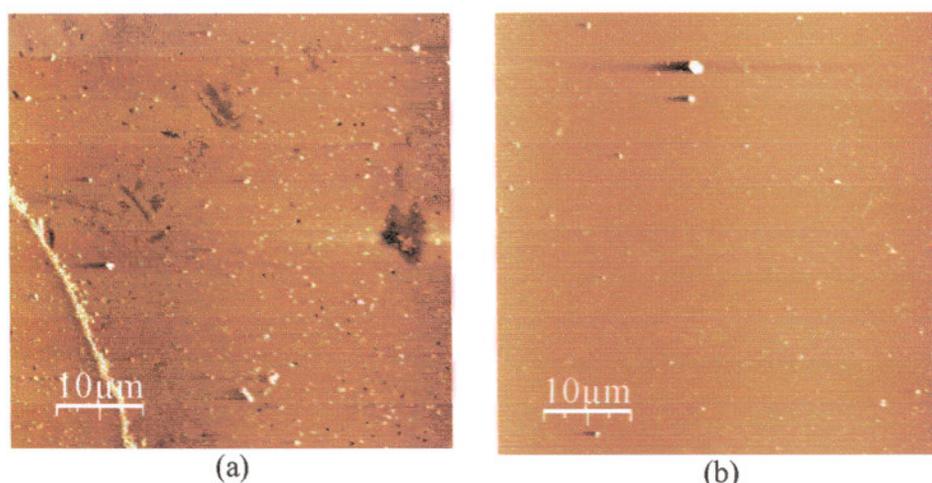


Figura 5.2. Imagens de AFM ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) para filmes finos de POEA, em mica muscovitaⁿ, usando os seguintes solventes: (a) água ultra-pura (milli-Q) (RMS = 330 Å) e (b) DMAc (RMS = 140 Å). O tempo de imersão para as duas amostras foi de 180s e usou-se a POEA-EB.

As diferenças de morfologia dos filmes apontam para estados de agregação diferentes para os sistemas POEA-EB+água e POEA-EB+DMAc. A Fig. 5.3 mostra os envelopes de baixa resolução utilizando o procedimento *ab initio* descrito por Svergun [8] e implementado no programa Gasbor [9]. Os resultados demonstram que a conformação das cadeias em água é mais empacotada (conformação tipo-oval) enquanto que as cadeias em DMAc apresentam conformação tipo-espiral. Isso comprova que o solvente influencia a adsorção porque muda a configuração do polímero e a estabilidade do mesmo em solução. O polímero expande em um

^m A constante elástica dos cantilevers e o raio da ponta usados neste tópico foram de $k_c=0,06 \text{ N m}^{-1}$ e $R_t=200 \text{ Å}$, respectivamente. A concentração das soluções para este tópico foram de 3 g L^{-1} .

ⁿ Mica muscovita é um silicato (alumino-silicato) facilmente limpo por intermédio da clivagem, utilizando uma fita adesiva (Durex[®]), resultando em uma superfície atômica plana com rugosidade $R_a \leq 8 \text{ Å}$.

bom solvente (DMAc) ($\chi > 1$)^o, ocupando área superficial maior, enquanto em solvente ruim (água) ($\chi \sim 1$) [4], o polímero se contrai. Assim, uma maior adsorção será observada para um solvente ruim (água) formando um filme mais irregular, já que quando a interação solvente-polímero não é boa (diminuição da solubilidade do polímero) é maior a tendência das moléculas do polímero adsorverem na superfície [10].

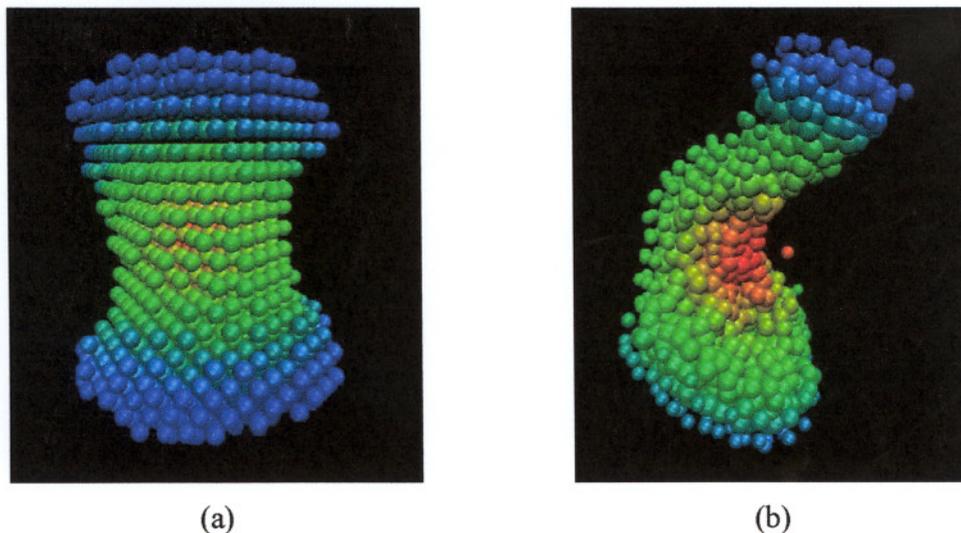


Figura 5.3. Modelo resíduo Dummy para as cadeias de POEA-EB em água (a) e em DMAc (b).

Para verificar a validade dos modelos de resíduos, realizaram-se várias construções independentes a partir de diferentes condições iniciais. Em todos os casos obtiveram-se envelopes similares. Os parâmetros derivados da estrutura de resíduos *dummy* concordaram com os valores experimentais. Analisando-se as curvas de SAXS, e considerando válida a aproximação de Guinier, pode-se determinar o coeficiente angular da região linear da curva $\ln I$ em função de q^2 , que permitiu calcular o raio de giro dos centros espalhadores. Os resultados encontram-se na Tabela 5.1. O raio de giro ou giração de Guinier (R_g) das cadeias é 64 Å em água e 32 Å em DMAc. Estudos mostraram que filmes construídos em DMAc ou proporções de água/DMAc < 70/30 (v/v) [11], evita grandes agregados e formação de irregularidades nos filmes.

^o O valor de χ exprime quão longe está a distância média quadrática real entre as duas pontas da cadeia, quando comparadas com o valor na condição não perturbada. Esse fator depende do solvente e da temperatura, sendo $\chi = 1$, para solvente pobre (condição não-perturbada) ou $\chi > 1$, se for um bom solvente (condição perturbada).

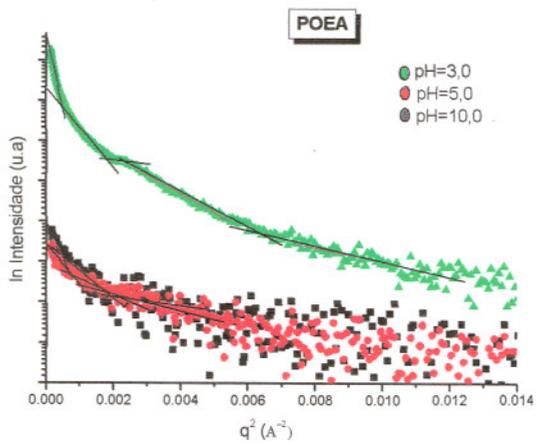
Tabela 5.1. Parâmetros estruturais da POEA-EB em diferentes solventes.

Parâmetros (Å)	Água	DMAc
R_g (Guinier)	64.2	31.9
R_g (Gnom) ^P	67.1	32.0

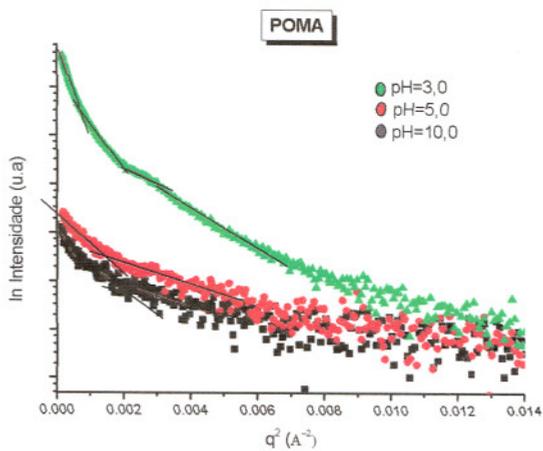
Um estudo da influência do pH na conformação das cadeias em solução também foi realizado, com os resultados aparecendo na Fig. 5.4 com as curvas de espalhamento $\ln I$ vs q^2 , para POMA, POEA e PANI em 3 valores de pH (3,0; 5,0 e 10,0 (EB)). Observa-se considerável heterogeneidade eletrônica e, conseqüentemente, na nanomorfologia das cadeias em função do seu grau de protonação. Para que a lei de Guinier possa ser válida, supõe-se que as partículas ou centros espalhadores sejam idênticos em tamanho, e que estejam suficientemente afastados entre si. Provavelmente, as duas condições não são satisfeitas para nossas amostras (Fig. 5.4). Assim, a análise da região de Guinier pode ser utilizada *apenas* como estimativa do tamanho dos centros espalhadores [12].

A análise das curvas de $\ln I$ versus q^2 , na região de Guinier [13] (indicada nos gráficos – Fig. 5.4), permitiu visualizar duas ou três regiões lineares distintas, dependendo do material. Em análise aproximada, pode-se associar estes limites aos valores extremos da polidispersividade dos centros espalhadores e estimar valores de R_g (Tabela 5.2). O método para calcular R_g dos centros espalhadores polidispersos foi baseado na Ref. [14]. Os valores da Tabela 5.2 sugerem formação de agregados nos valores de pH 3 e 10 (EB) para amostras de POEA e POMA. Para a PANI, devido à dificuldade de o DMAc solubilizar suas cadeias, a melhor condição para formar filmes é em pH >8 (EB), onde se tem a menor quantidade de agregados e ótimo grau de solubilidade. Esse fenômeno é devido à incorporação de grupos funcionais polares ou cadeias longas e flexíveis na estrutura do polímero (*etoxi e metoxi*), que permite aumentar sua solubilidade em água ou solventes orgânicos. Observou-se a formação de precipitado em valores de pH <3,0 para POEA e POMA e em valores < 5,0 para PANI (sistema mais instável), a formação de um sistema monodisperso seria favorável em pH ~5,0 ou maior que esse valor.

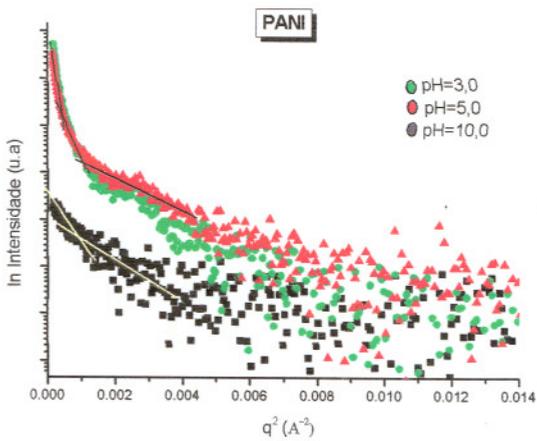
^P Parâmetros de Dummy, átomos.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.4. Curvas experimentais de espalhamento $\ln I$ vs q^2 para POEA (a) , POMA (b) e PANI (c) em diferentes valores de pH.

Na adsorção de polímeros em solução sobre superfície sólida há vários fatores a considerar: (i) quantidade de material adsorvido por unidade de massa ou área do sólido, (ii) concentração de soluto necessário para produzir uma determinada cobertura ou grau de adsorção, (iii) concentração de soluto para saturação da superfície, (iv) orientação das moléculas adsorvidas sobre a superfície e efeitos da adsorção nas propriedades do sólido [15].

Tabela 5.2. Valores do R_g para os materiais estudados em diferentes valores de pH para agregados e não-agregados.

Entidade	Material	pH	R_g (Å)	
			Max.	Min.
<i>Agregados</i>				
1	POEA	3,0 ^q	106.1	54.1
		5,0	58.8	35.3
		10,0 ^r	77.2	45.9
2	POMA	3,0	80.2	52.8
		5,0	43.1	27.0
		10,0	63.2	36.8
3	PANI	3,0	131.7	81.9
		5,0	137.5	81.4
		10,0	48.3	38.9
<i>Não-agregados</i>				
	Material	pH	R_g^{Guinier}	R_g^{Gnom}
1	POEA	3,0	37.4	42.1
		5,0	29.8	36.9
		10,0 (EB)	31.9	32.0
2	POMA	3,0	32.9	41.4
		5,0	27.1	31.9
		10,0 (EB)	25.9	28.2
3	PANI	3,0	55.4	34.1
		5,0	51.6	34.3
		10,0 (EB)	38,8	35.8

Devido aos resultados apresentados para a formação de agregados e, conseqüentemente, no surgimento de irregularidades na superfície do filme, os filmes fabricados neste trabalho serão realizados no estado levemente dopado ($\text{pH} \geq 5,0$) ou na forma base esmeraldina (EB), onde os valores de raio de giro dos agregados foram menores, provando que as entidades em solução são quase monodispersas. A Fig. 5.5 mostra os envelopes de baixa resolução, indicando que a conformação das cadeias em valores de $\text{pH} > 8,0$ (EB) é mais empacotada (conformação tipo-oval) enquanto as cadeias para $\text{pH} < 5,0$

^q Princípio de precipitação - aumento dos centros espalhadores.

^r Agregação devido à ausência de cargas e afinidade entre as cadeias.

apresentam conformação espiral (mais estendida), já que as cargas que protonam as cadeias impedem seu empacotamento.

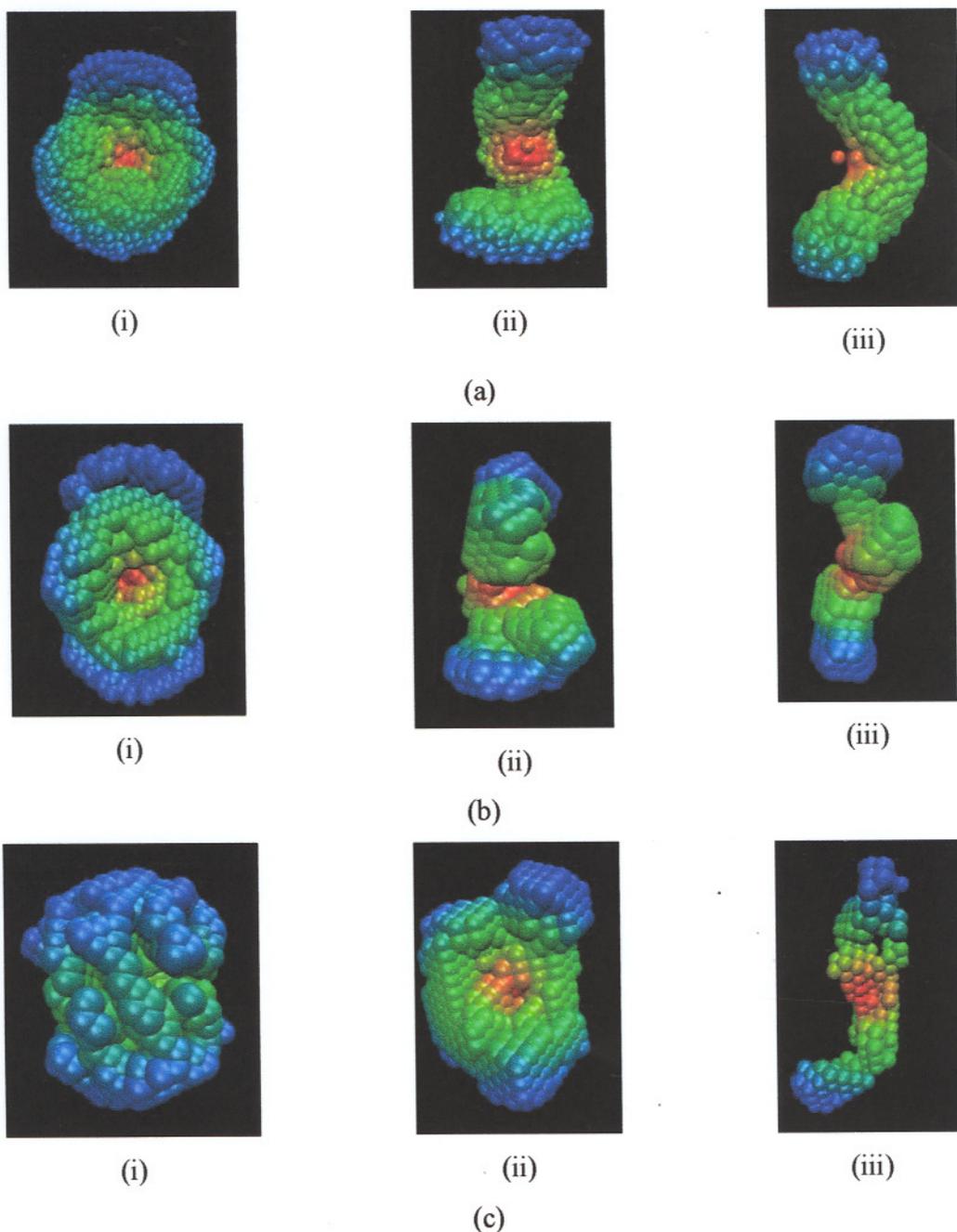


Figura 5.5. Modelo de átomos DAM (Dummy Atoms Model) para as cadeias de POEA (a), POMA (b) e PANI (c) em valores de pH igual à 10,0 (EB) (i), 5,0 (ii) e 3,0 (iii)^s.

^s VMD 1.8.4 Software: Theoretical and Computational Biophysics Group, University of Illinois.

O raio de giro de Guinier da POEA-EB^t foi 32 Å (não-agregados) e 77Å (agregados). Considerando as entidades como partículas esféricas, por simplicidade, o tamanho das partículas esféricas em superfície, R_s , é obtido da relação [16]:

$$R_s = \left(\frac{5}{3}\right)^{1/2} R_g \quad (5.1)$$

Obtém-se $R_s = 41$ Å (partículas *dummy*) e 99Å (agregados), que está de acordo com os resultados de AFM para tempos bem curtos de adsorção ($t \leq 3s$), conforme é mostrado na Tabela 5.3. Acima de 3s inicia-se o processo de difusão das partículas em superfície para a formação de glóbulos maiores.

No estudo da interação da ponta com a amostra foram feitos cálculos de correção da largura da partícula. Este estudo é similar aos trabalhos apresentados na literatura [17,18,19] onde foi estudada a interação de biomolécula com a ponta do AFM. Usando uma simples relação geométrica pode-se obter equações de correção da largura da partícula (Eq. 5.2, 5.3 e 5.4), onde: Lap é a largura aparente, R_p é o raio da partícula e R_t é o raio da ponta (*tip*). Assim:

$$Lap = 2\left[(R_p + R_t)^2 - (R_t - R_p)^2\right]^{1/2} \quad (5.2)$$

$$Lap = 4\sqrt{R_t R_p} \quad (5.3)$$

$$R_p \approx \frac{Lap^2}{16R_t} \quad (5.4)^u$$

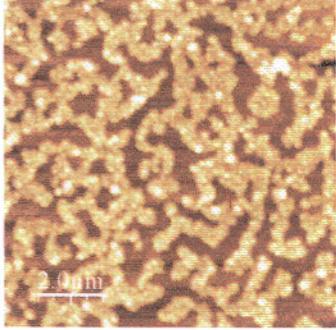
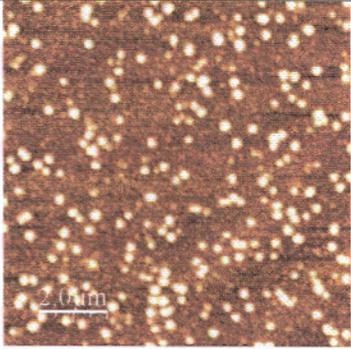
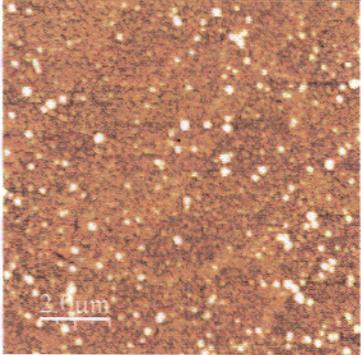
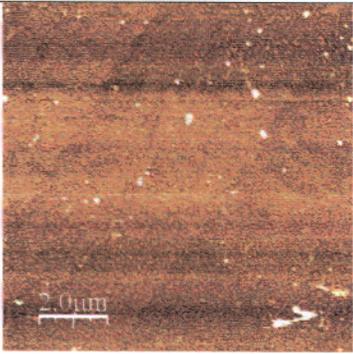
Com a equação 5.4, pode-se calcular a largura real (raio da partícula) usando a largura aparente medida na imagem de microscopia e o raio da ponta do AFM. Neste experimento, consideramos o raio da ponta de ≈ 200 Å^v. Os raios dos glóbulos medidos para 1s, 3s e 5s foram de 69 ± 25 , 74 ± 30 e 86 ± 30 Å para POEA, respectivamente. Os resultados de AFM concordam com os de SAXS, confirmando a hipótese de que para POEA-EB a formação de pequenos agregados origina na superfície do substrato, para tempos de imersão $< 3s$, já que os tamanhos dos glóbulos são da mesma ordem que as entidades *dummy*.

^t Mais adiante faremos um estudo da influência do pH na conformação das cadeias em superfície.

^u A equação 5.4 baseia-se na aproximação esférica da ponta do AFM.

^v O raio foi calculado através de imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, conforme descrito no tópico de materiais e métodos.

Tabela 5.3. Resultados de AFM para distintos tempos de imersão em POEA-EB (pH =10,0), onde T_i é o tempo de imersão, D_f a dimensão fractal e R_s o raio dos glóbulos (esfera)^w.

T_i (s)	D_f	RMS (Å)	R_s (Å)	Imagens de AFM (10x10 μm)
1	2,39	28,5	69±25	
3	2,25	26,0	74±30	
5	2,34	25,9	86±30	
180 ^x	2,23	17,3	104±20	

^w A concentração da solução usada na fabricação de filmes foi de 3 g L⁻¹.

^x Tempo de imersão padrão utilizado para fabricação de filmes finos de POEA [11], resultados de UV-Vis confirmam que a maior quantidade de material é alcançado para tempos de imersão em torno de 180 s.

O comportamento descrito para POMA e PANI é idêntico àqueles apresentados para POEA, como já era esperado, já que as soluções são semelhantes (base esmeraldina). O filme menos rugoso e com menor irregularidade na superfície (menor rugosidade e dimensão fractal) é alcançado ao final de 180s de imersão, onde pode-se confirmar a presença de um filme nanoestruturado.

Muitos sistemas randômicos podem se comportar como fractais [20], objetos com estruturas estatisticamente bem definidas, caracterizadas pela auto-similaridade geométrica em uma região do espaço. Em outras palavras, a estrutura é independente da escala de observação. A dimensão fractal é obtida analisando-se o regime de potência na região de Porod. O espalhamento no regime de Porod depende apenas da estrutura geométrica da partícula no sistema. Esta potência é independente da forma e dos detalhes químicos das partículas espalhadoras [14]. Neste caso, a intensidade do feixe espalhado, na escala de comprimento que compreende valores entre o raio do menor centro espalhador e o raio de giro, segue uma lei de potência:

$$I(q) = q^{-\alpha} \quad (5.5)$$

onde α é a inclinação da reta observada no gráfico de $\log I$ versus $\log q$, conforme observado na Fig. 5.6 (curvas de SAXS na região de Potência). Todos os filmes e seus derivados comportam-se como fractal, como já mencionado na literatura [11].

Sistemas que se comportam como fractais são caracterizados pela auto-similaridade geométrica em uma região especial, ou seja, aqueles em que a estrutura é independente do tamanho da escala de observação [21]. A dimensão fractal (D_f) é um parâmetro importante para quantificar como as propriedades, massa (m) ou área superficial (A), de um objeto fractal, variam com o comprimento ou raio de giro [22]. Para valores de inclinações (α) entre 1 e 3, a dimensão fractal (D_f) é determinada pela equação 5.6 e o material é caracterizado como fractal de massa ou de volume, enquanto os fractais de superfície apresentam inclinação (α) entre 3 e 4 e a fractabilidade é determinada pela equação 5.7 [23]:

$$D_f = |\alpha| \quad (5.6)$$

$$D_f = -|\alpha| + 6 \quad (5.7)$$

Objetos geométricos clássicos têm volumes com dimensionalidades topológicas $D_f=3$, superfícies com $D_f=2$ e linhas com $D_f=1$. Sistemas que apresentam estruturas altamente irregulares, e que não podem ser descritas utilizando-se noções clássicas de linhas, superfícies ou volumes euclidianos podem ser interpretados pelo conceito de dimensionalidade fractal

[24]. A dimensão fractal, geralmente, é dependente do mecanismo de formação e sua composição [25,26].

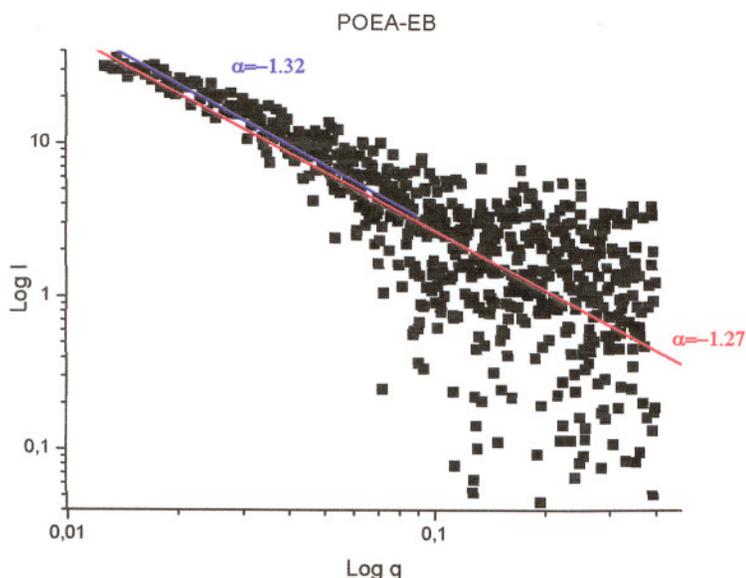


Figura 5.6. curvas de $\log I$ em função de $\log q$ na região de potência para amostras de POEA-EB.

Fractais de massa se assemelham às estruturas poliméricas com $1 < D_f < 3$, como pode ser confirmado para os resultados de PANI e seus derivados. O valor de α para PANI-EB, POEA-EB e POMA-EB foi de aproximadamente -1.7, -1.3 e -1.4, respectivamente, caracterizando uma superfície fractal de massa. Desta forma, os valores da dimensão fractal para essas amostras são iguais aos respectivos valores do módulo de α , segundo a Eq. 5.6. Quando D se aproxima de 1, um objeto linear é esperado (Fig. 5.5 (iii) - *enovelado*) e, quando $D_f=3$, o objeto é uniformemente denso. Os valores de α para PANI, POEA e POMA em $\text{pH}=3,0$ foram -2.7, -1.9 e -2.1, respectivamente, caracterizando entidades quase esféricas (Fig. 5.5 (i)).

Quando o espalhamento é originado por uma superfície lisa e bem definida, observa-se a lei de Porod:

$$I(q) = \frac{Kp}{q^4} \tag{5.8}$$

sendo Kp a constante de Porod. Para os desvios positivos, são previstos centros espalhadores de superfícies rugosas e, para os desvios negativos, superfícies com interface difusa.

As curvas de Iq^4 em função de q^4 para a solução de POEA encontram-se na Fig. 5.7. Neste caso, observou-se um desvio positivo da lei de Porod, sugerindo que a superfície dos centros espalhadores é rugosa.

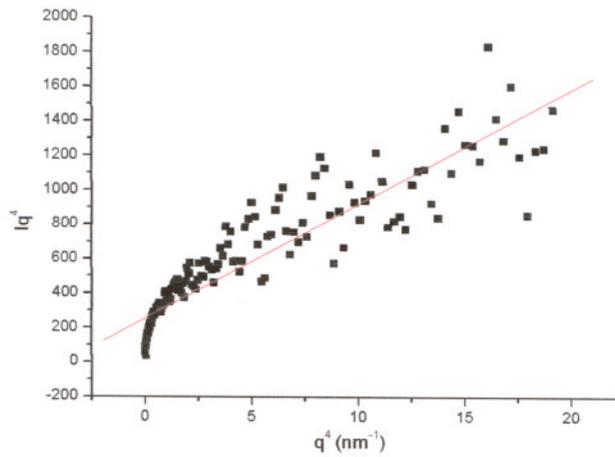


Figura 5.7. Curva de Iq^4 em função de q^4 , região de Porod, para POEA.

5.3. Comportamento do Polímero em superfície (processos de adsorção)^y

5.3.1. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção de polímeros condutores é bastante investigada na literatura [27,28], mas devido a sua complexidade, diferentes processos podem ocorrer para cada tipo de polímero. Conhecendo-se a cinética do processo pode-se, *e.g.*, encontrar o tempo necessário para a formação de uma camada polimérica e verificar propostas de mecanismos de adsorção. Paterno [29] estudou a influência do pH (pH = 2, 3 e 5) na adsorção da POEA e verificou, independentemente do pH, crescimento rápido da quantidade de material adsorvido com o tempo, até um patamar de estabilização. Observou também que esse patamar é atingido mais rapidamente para valores de pH menores. Em pH baixo, o grau de protonação das cadeias de POEA é maior e, portanto, maior a mobilidade em direção ao substrato, devido à maior atração eletrostática. Porém, a adsorção é interrompida precocemente, provavelmente pela significativa repulsão eletrostática imposta pelas cadeias já adsorvidas. À medida que o pH aumenta as repulsões intra e intermoleculares são diminuídas, favorecendo a acomodação das cadeias de POEA e aproximação de cadeias adicionais.

A cinética de adsorção é estudada com gráficos da absorbância máxima *vs* tempo de imersão das amostras [27]. A Fig. 5.8 mostra que a quantidade de material adsorvido para POEA-EB (pH=10,0) satura em torno de 3 minutos de imersão e começa a perder material nos tempos seguintes, atribuído à competição entre adsorção e dessorção. O resultado é semelhante àqueles apresentados para POMA [28] e POEA em pH<5,0 [29]. A interação entre cadeias e substrato é verificada pelo deslocamento das bandas com relação ao tempo de imersão, onde o máximo da banda se desloca para comprimentos de onda menores e retorna ao estado dopado em 180s [11]. A desprotonação das cadeias sugere interações iônicas ou de ligações de hidrogênio entre o polímero e o vidro [27].

O fato de o substrato ser retirado da solução disponibiliza novos sítios para adsorção, o que deve reduzir o processo de dessorção. A dessorção de polímero é geralmente promovida por mudanças na temperatura, solvente ou pH. A dessorção ocorre porque a energia térmica das moléculas do polímero aumenta, permitindo superar a barreira de energia que mantém as moléculas adsorvidas. O equilíbrio deve ser alcançado ou pela saturação de sítios ou pelo fato de a superfície ficar preenchida, com alta densidade de carga e começar a repelir as moléculas de mesmo sinal.

^y Todos os resultados de AFM foram realizados em proporções de água/DMAc < 70/30, para evitar o processo de agregação (veja resultados de SAXS).

Pode-se supor, desta forma, que as primeiras cadeias adsorvidas ocupam sítios distintos no substrato, formando pequenos núcleos. Com o decorrer da adsorção, os sítios disponíveis acabam sendo todos ocupados e então o processo tende a um patamar de saturação, representado pelo crescimento dos núcleos inicialmente formados. Esta afirmação poderá ser comprovada pelos resultados de AFM.

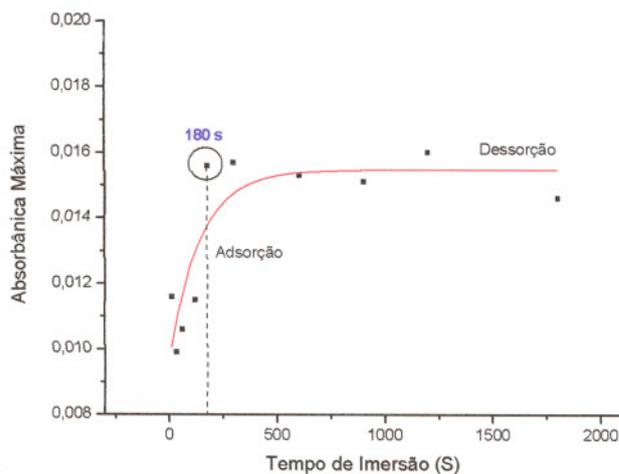


Figura 5.8. Absorbância máxima vs o tempo de imersão das amostras na solução de POEA-EB ($\lambda \sim 600$ nm). $C = 10^{-3}$ mol L⁻¹.

A Fig. 5.9 mostra as mudanças morfológicas na topografia do filme de POEA durante distintos tempos de imersão. O crescimento de filme pode ser descrito qualitativamente em dois processos consistindo de adsorção molecular da solução, seguido pela organização em 2-D de agregados. Nos instantes iniciais (1s a 5s – Tabela 5.3), as primeiras cadeias adsorvidas ocupam sítios, formando pequenos núcleos e se acomodando sobre a superfície da amostra, que neste caso é o vidro (5.9a). Com o decorrer da adsorção, os sítios disponíveis acabam sendo todos ocupados e então o processo tende a saturar, representado pelo crescimento dos núcleos inicialmente formados. Esta afirmação está de acordo com as observações de Lvov e Decher [30], que sugeriram dois estágios para a adsorção de políons: o primeiro consiste da fixação de segmentos de cadeias no substrato (o chamado *ancoramento*) e, o segundo representa a adsorção dos segmentos restantes.

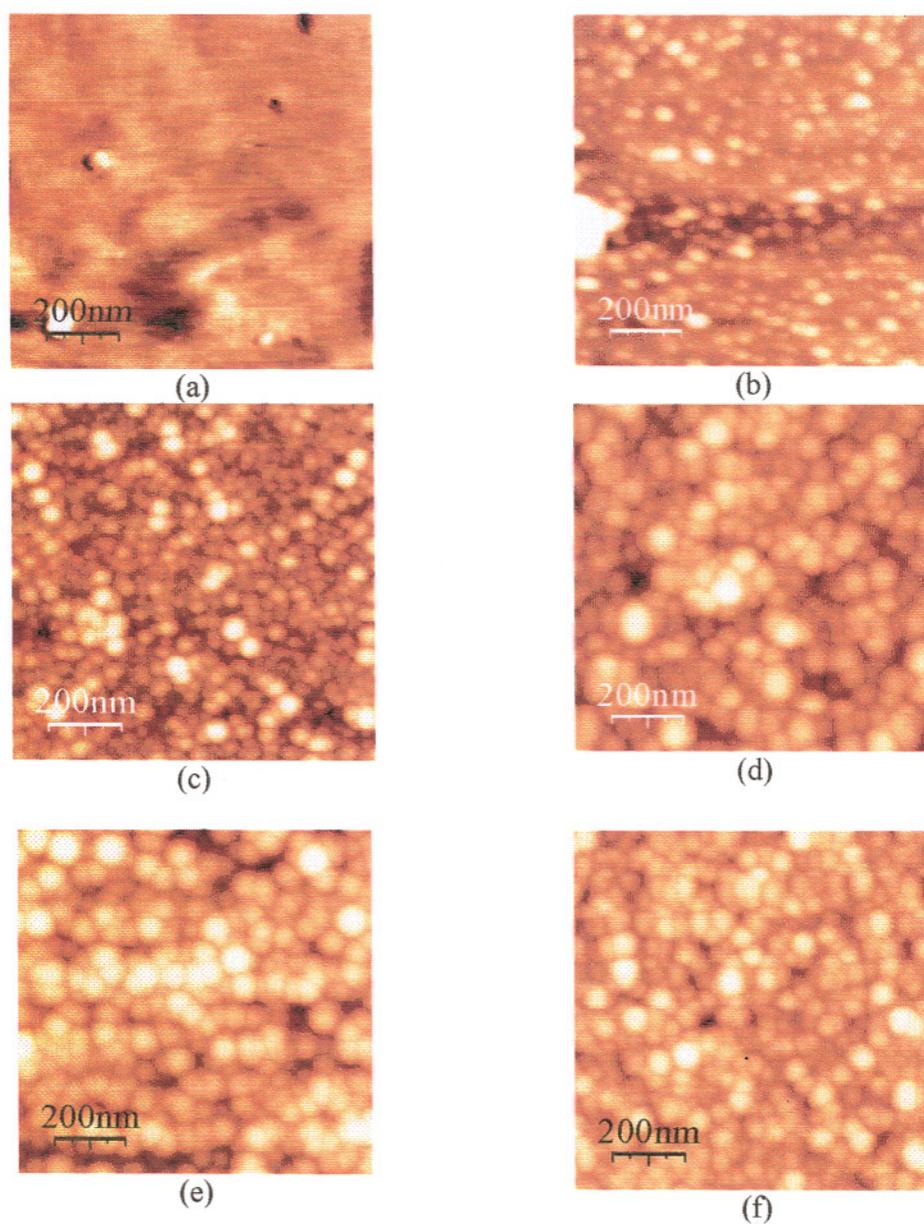


Figura 5.9. Imagens de AFM para filmes de POEA em pH 3 para distintos tempos de imersão (a) vidro (0.0 min.); (b) 30s; (c) 60s; (d) 180s; (e) 600s; (f) 1800s. Utilizou-se o modo contato de obtenção de imagem do AFM.

Em 30 s existem vários segmentos de cadeia adsorvidos e com pequenos glóbulos (vide Fig. 5.9b) recobrendo toda a superfície. Os aglomerados maiores serão os primeiros a adsorverem, devido à diminuição da entropia de mistura da solução com o aumento do comprimento das cadeias [31]. Os tamanhos dos glóbulos medidos foram de $\Delta x \sim 200 - 1000^z$ Å (diâmetro), o que corresponde ao tamanho médio do raio hidrodinâmico de uma cadeia de PANI, entre 100 e 500 Å [32] (este resultado diminui com o aumento da concentração de

^z $3,2 \leq R_s \leq 78$ Å

PANI na solução). Wu *et al.* [33] obtiveram imagens de AFM de PANI altamente sulfonada e mostraram dimensões dos glóbulos em torno de 200 Å e que tamanhos maiores são resultantes de agregação de partículas. Dos estudos de TEM concluíram que as partículas de PANI, em solução, com tamanho, aparentemente maiores, são na verdade agregados de partículas menores, que devem ser compostos por algumas moléculas. Um fenômeno similar foi observado por Armes *et al.* (1991) por Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM – *scanning tunneling microscopy*) em colóides derivados de PANI e sugeriram que tais partículas sejam uma única cadeia molecular [34]. Eles obtiveram, para filmes de PANI sintetizada eletroquimicamente, núcleos de aglomerados entre 500 – 2500 Å cada, que contêm nanopartículas de 20 a 200 Å de diâmetro. Para colóides de PANI obtiveram formatos tipo “grão de arroz”, com tamanhos de 1400 -1800 Å de comprimento e entre 600 – 900 Å de largura, que eram compostos por pequenos núcleos esféricos ou globulares entre 50 - 100 Å de diâmetro.

Os resultados de AFM apresentados aqui são consistentes com o mecanismo de formação de filmes sugerido na literatura [11], que inclui nucleação, crescimento e coalescência das ilhas. No início têm-se aglomerados de cadeias vindos da solução, com um sistema 1-D (crescimento unilateral - nucleação). Quando a cobertura aumenta (em torno de 5s), a maioria das cadeias se prende a um agregado já depositado e afastado, e difundem para formar ilhas na superfície (2-D). De 30s até 60 s inicia-se a coalescência (conjunto de cadeias) para formação de ilhas na superfície. Acima de 60s inicia-se um processo 3-D, e a superfície já está mais coberta; existe agora probabilidade significativa de que as cadeias (moléculas) adsorverão em uma cavidade interna de um agregado (Fig. 5.10).

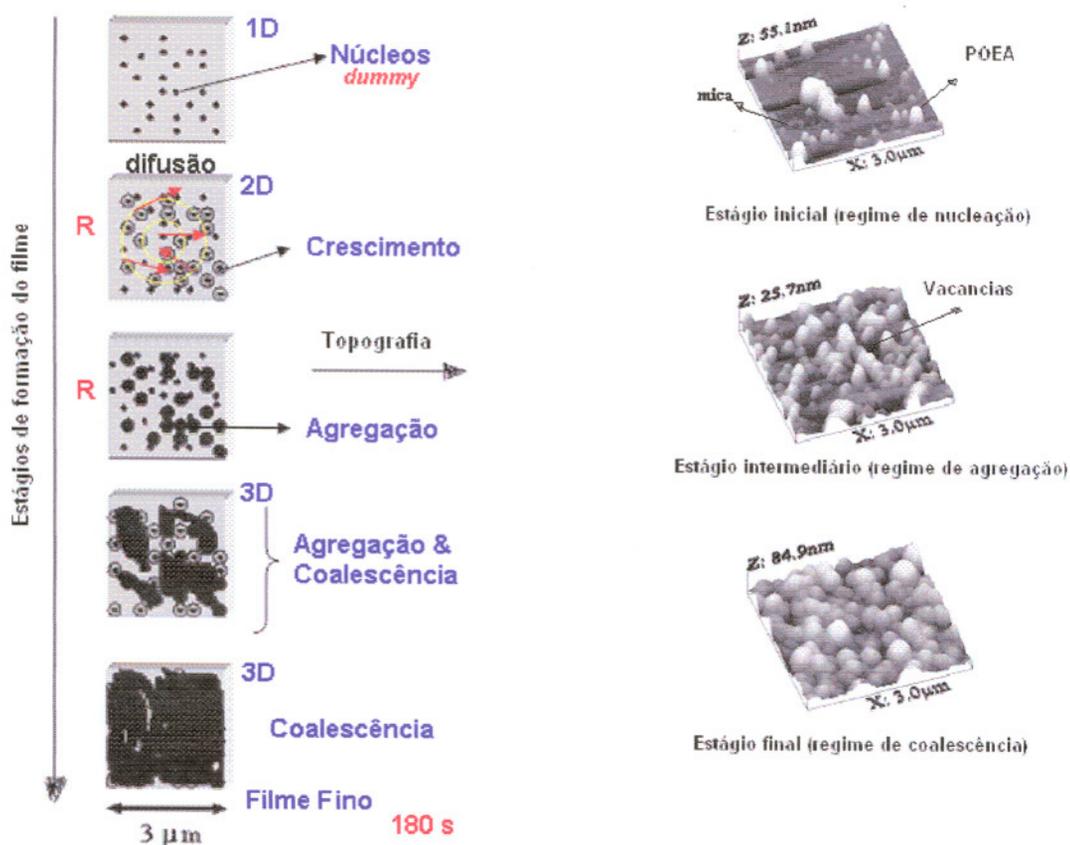


Figura 5.10. Modelo de nucleação progressiva, crescimento e coalescência (estágios de formação do filme) (a) e imagens de AFM da POEA para os estágios de adsorção: inicial, intermediário e final.

Acima de 180s têm-se poucos sítios de adsorção e a repulsão eletrostática intercadeias é maior que atração eletrostática substrato-cadeia. Por isso, a quantidade de material não cresce mais significativamente e ocorre dessorção (Fig. 5.8). A dessorção acontece porque as moléculas mais distantes da superfície já não têm mais interação suficiente para se segurar aos pacotes densos de cadeias e se soltam em direção ao líquido. Este processo pode ser reversível, com a cadeia sendo adsorvida novamente pelo filme em sítios desocupados.

Pode-se observar, do esquema anterior, que existem três regimes de crescimento: para curtos tempos (regime de crescimento), < 60 s, o número de ilhas aumenta, indicando nucleação de novas ilhas. Em tempos intermediários (regime de agregação), 60 - 180 s, a densidade de ilhas é aproximadamente constante, com pouca nucleação de novas ilhas, e as ilhas crescem com a difusão de cadeias. Em tempos superiores a 180s, tem-se o regime de coalescência, a densidade de ilhas diminui com a coalescência das ilhas individuais (esquema ilustrativo – Fig. 5.11). Observou-se também que os diâmetros dos glóbulos crescem

preferencialmente na direção vertical numa taxa maior que na direção radial. A partir de 180 s há disputa entre adsorção e dessorção, as ilhas dessorvidas deixam sítios novos para que outras cadeias da solução ocupem este espaço e isto se repete periodicamente.

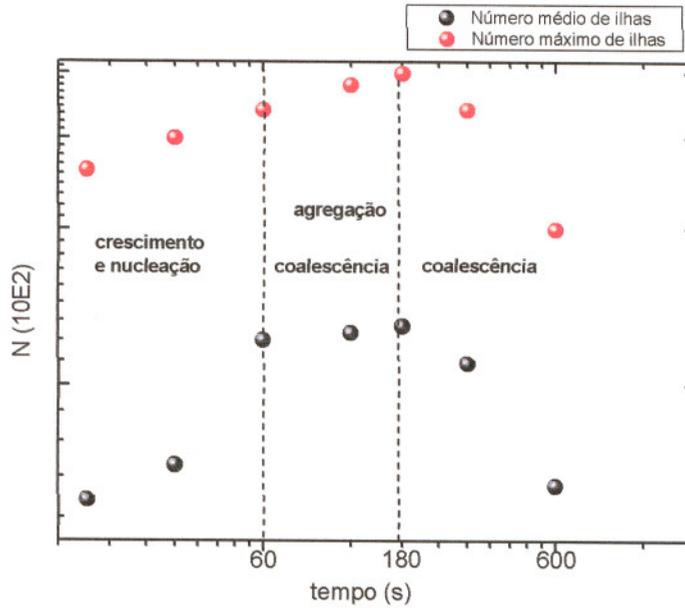


Figura 5.11. Esquema ilustrativo dos regimes apresentados na adsorção em tempos diferentes para área de varredura de $1 \mu\text{m}^2$ em uma escala log-log. Onde N é número de partículas [11].

A Fig. 5.12 apresenta a variação da rugosidade da superfície do polímero em função do tempo de imersão. O vidro possui rugosidade em torno de 15 \AA podendo variar 20% dependendo da região escolhida. Nota-se que em 30 segundos a rugosidade média é grande, 35 \AA , caindo para 23 \AA em 60s, voltando a subir até 600s de deposição. A grande oscilação na rugosidade aparece para sistemas polidispersos, com moléculas de POEA de diferentes tamanhos e, conseqüentemente, diferentes densidades de cargas. Quando o substrato é imerso na solução as moléculas mais próximas são adsorvidas, independentemente do tamanho (nos instantes iniciais). Se o substrato permanece por mais tempo na solução, as moléculas maiores terão tempo de se aproximar do substrato (por difusão). Como estas têm densidade de carga maior que as pequenas, já adsorvidas, segundo Sukhishvili [35], pode se dar o processo de dessorção. A análise realizada acima indicou que as rugosidades R_a (rugosidade média) e RMS são fortemente afetadas pelos tamanhos dos glóbulos e suas estruturas. Isso é devido ao fato que pequenos glóbulos não podem ganhar energia de superfície suficiente e assim geralmente possuem morfologia mais plana. Quando aumentamos o tempo de imersão das placas até 600s, aumenta-se a energia de superfície pela ação termodinâmica e conseqüentemente gera

grandes “ilhas” com mais irregularidades. Isto demonstra que a morfologia dos polímeros é governada pela minimização da energia de superfície.

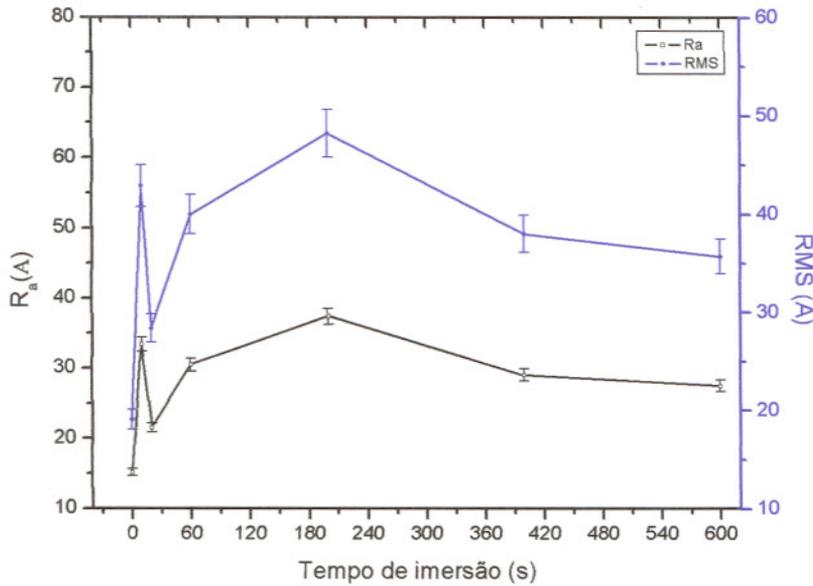


Figura 5.12. Gráfico da rugosidade em função do tempo de imersão para imagens de $1 \mu\text{m}^2$. As barras representam o valor do desvio para 5 medidas em regiões distintas da amostra.

Sistemas reais exibem formas complicadas com alto grau de irregularidade ou desordem. Nesses casos a geometria fractal tem sido útil para caracterizar superfícies rugosas. A dimensão de um objeto, na análise fractal, ao contrário do que sucede na geometria Euclidiana, não é necessariamente um número inteiro. A dimensão fractal representa o grau de ocupação deste no espaço, relacionada com o seu grau de irregularidade. Apresentaremos aqui a análise tipo “lagos” [36] baseada na determinação do perímetro, L_v , e a área, A_v , dos vazios inter-granulares dos filmes poliméricos, para investigar a natureza fractal da superfície no nível nanométrico e estimar a Dimensão Fractal (D_f), usando a equação [37]:

$$D'_f = D_f - 1 \tag{5.9}$$

onde D_f é a dimensão fractal da superfície e D'_f é a dimensão fractal dos perímetros vazios.

Do gráfico de $\text{Log } L_v$ vs $\text{Log } A_v$ encontra-se uma linha reta com o valor de D'_f (Fig. 5.13). O valor de L_v é dado por:

$$L_v = \alpha D'_f A_v^{D'_f/2} \tag{5.10}$$

onde α é uma constante.

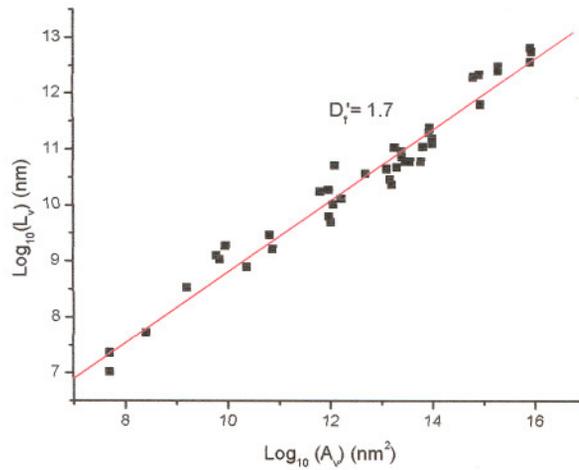


Figura 5.13. Gráfico $\text{Log } L_v$ vs $\text{Log } A_v$ para a POEA-EB ($D_f = 2,7$).

Utilizou-se o software *WSxM 4.0* (*Nanotec Electronica S. L. - 2003*) para obter as Dimensões Fractais. Assim, propusemos um método simples de obter a dimensão fractal de superfícies na escala nanométrica, que se aplica a fractais auto-similares (*self-similar*)^{aa} e de objetos auto-afins (*self-affine*)^{bb}. Baseia-se no fato de que a intersecção de um plano com uma superfície auto-similar ou uma superfície auto-afim gera lagos ou ilhas auto-similares (Fig. 5.14).

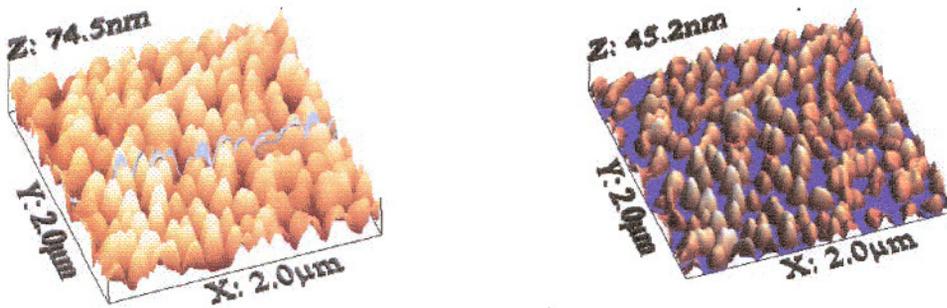


Figura 5.14. Imagem de POEA-EB por AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}$ mostrando a (a) topografia e (b) a topografia com os vazios preenchidos como “lagos”.

^{aa} Sua forma não varia sob transformações de escala isotrópica, *i.e.*, aumentando a escala por um mesmo fator obtém-se o mesmo tipo de estrutura.

^{bb} São objetos intermediários entre fractais e não-fractais. Quando a mudança de escala é a mesma em todas as direções, a morfologia de objetos auto-afins muda.

A Figura 5.14b é uma simulação de “preenchimento com água” da topografia da superfície até um nível determinado. Com as equações (5.8) e (5.9) obtivemos as dimensões fractais para cada tempo de imersão da Fig. 5.15. A fim de evitar erros grosseiros, foram analisados vários limiares (“*thresholds*”, limites de altura) variando $\pm 30 \text{ \AA}$, e obteve-se um D_f quase independente da profundidade da superfície estudada. Outros erros tais como desvio padrão da altura da superfície, inclinação e curvatura para caracterizar os desvios ou irregularidades de uma rugosidade de superfície aparecem nos parâmetros estatísticos tradicionais empregados no estudo de superfície, porém normalizamos pela utilização da mesma agulha e pela realização de várias medidas na mesma amostra e em regiões diferentes.

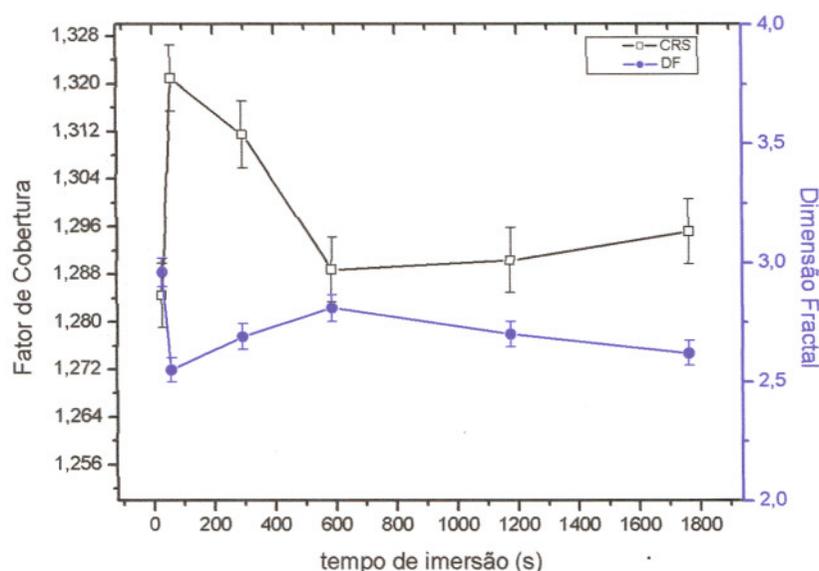


Figura 5.15. Gráfico da variação da dimensão fractal e da cobertura relativa para um filme de POEA sobre vidro, em função do tempo de imersão das placas para imagens de $1 \mu\text{m}^2$.

O uso do método de geometria fractal^{oo} é útil porque o modelo de contato fractal compreende parâmetros topográficos que são independentes da resolução do instrumento usado. A dimensão fractal varia de $2 \leq D_f \leq 3$, em que a superfície plana tem $D_f=2$, e um de D_f representa aumento da rugosidade da superfície. Para a Fig. 5.15 observa-se um valor máximo da dimensão fractal em 600s de imersão, o que pode representar o processo de desorção, já verificado por espectroscopia de UV-Vis e a constante troca de matéria entre a solução e a superfície. Nesta situação não se têm grandes glóbulos, já que os mesmos coalesceram, mas se

^{oo} Fractais são objetos que não possuem necessariamente dimensão inteira, possuem formas igualmente complexas no detalhe na forma global. São objetos que não perdem a sua definição à medida que são ampliados, mantendo a sua estrutura idêntica à original. Possuem formas geométricas irregulares e fragmentadas que podem ser subdivididas em partes, e cada parte será um cópia reduzida da forma toda. A dimensão fractal representa o grau de ocupação deste no espaço relacionada com o seu grau de irregularidade.

observam várias irregularidades devidas aos sítios de adsorção criados por desorção. Nos tempos seguintes esses sítios são ocupados novamente e uma superfície mais plana é obtida.

A análise do fator de cobertura fornece informações da textura da superfície, demonstrando se existe muita “falha” na morfologia. Geralmente, se uma superfície é plana e não contém grandes desvios nos níveis médios de superfície, as rugosidades média (R_a) e quadrática (RMS) serão similares. Entretanto, se a superfície é muito rugosa e existe número apreciável de ilhas e buracos, os valores de Z_i dominarão a estatística da superfície e RMS será maior que R_a . O fator de cobertura é dado por [38] :

$$f = \frac{RMS}{R_a} \quad (5.11)$$

A Fig. 5.14 também mostra que o fator de cobertura é maior para 60s e menor para 600s, o que significa irregularidades maiores para 60s, mesmo mostrando uma maior rugosidade para 600s. Em imagens de AFM, especialmente para filmes espessos, são visíveis glóbulos de várias alturas sobre a superfície.

5.3.2. Crescimento de multicamadas: formação de filmes finos

Nesta seção apresentamos resultados e discussão sobre filmes de POEA em diferentes camadas. As camadas serão depositadas com o tempo de deposição de 180s, pois este tempo corresponde à quantidade máxima de material adsorvido sobre o vidro. Como já mencionado, os filmes automontados são preparados de acordo com o esquema da Fig. 4.1, *i.e.*, mergulhando-se sucessivamente os substratos na solução de POEA, na solução de lavagem e secagem. A repetição desta seqüência leva à formação de multicamadas. O processo de crescimento foi observado por UV-Vis e AFM.

Os valores de absorvância em 600 nm são mostrados na Fig. 5.16a. Nota-se que a quantidade de material cresce linearmente com o número de camadas, com coeficiente de correlação $r = 0.989$ e a equação que fita os dados é $Abs = 4.66 + 0.0077n$, onde n é o número de camadas e Abs é a absorvância máxima. No início da deposição, o substrato exerce influência sobre a adsorção dos políons, promovendo maior dispersão dos pontos, mas após a deposição de mais camadas este efeito diminui significativamente. Para um grupo particular de trabalhos esse crescimento linear na construção de filmes finos não aumenta linearmente com o número de camadas, o que é atribuído às interações entre o substrato e o polieletrólito [39].

A influência do pH no crescimento dos filmes foi investigada por espectroscopia de UV-Vis. A Fig. 5.16b mostra que independentemente do pH adotado (de 3 a 10), a quantidade de material depositado cresce linearmente com o número de camadas. O pH das soluções é um fator importante no processo de adsorção da POEA, já que ela é dopada por protonação, de tal maneira que se esperaria que a adsorção máxima ocorresse para pHs mais baixos. Contudo nossos resultados mostraram que com o aumento do pH da solução a quantidade de POEA adsorvida em vidro aumenta. A evolução da quantidade adsorvida com o pH pode ser devida ao decréscimo da solubilidade da POEA quando o pH da solução aumenta.

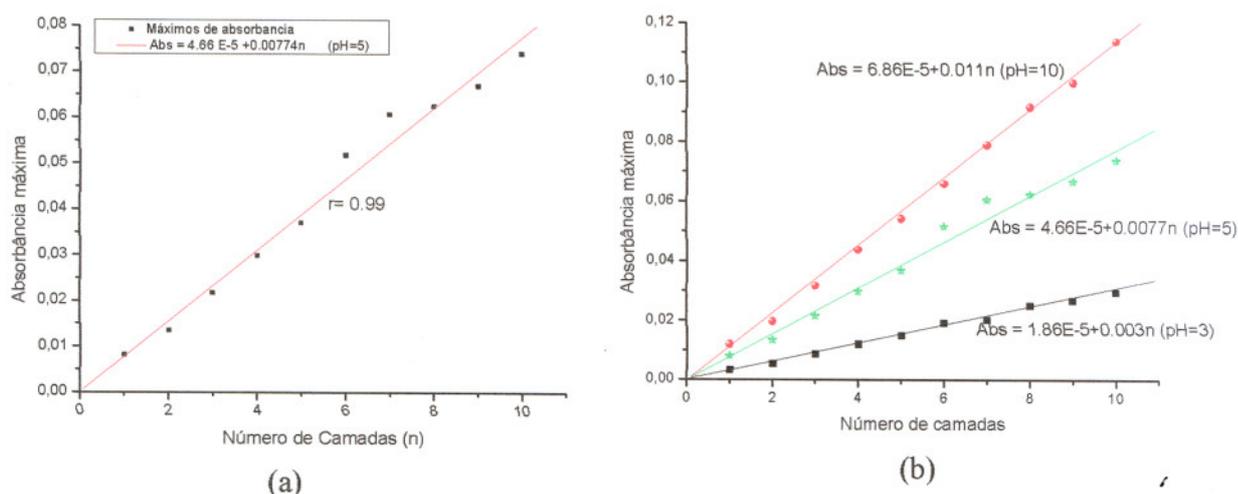


Figura 5.16. (a) Crescimento de filmes por automontagem de POEA para pH =5; (b) crescimento de filmes para diferentes pHs ($C=0,6 \text{ g L}^{-1}$).

Os filmes automontados com várias camadas de POEA foram observados por AFM. A Fig. 5.17a mostra inicialmente a topografia do substrato utilizado na automontagem dos filmes (vidro). As Figs. 5.17b e 5.17d mostram o aumento da quantidade de POEA adsorvida, e neste processo tanto moléculas de água quanto de POEA podem ser adsorvidas. Quando o vidro é retirado da solução e secado, *i.e.*, o excesso de água é retirado da superfície, as moléculas de água adsorvida se desprendem e novos sítios ativos são disponibilizados. Quando o substrato retorna à solução, as regiões anteriormente preenchidas com água voltam a ser disputadas por novas moléculas (água e POEA). Portanto, quanto mais vezes o substrato é seco mais ele adsorve polímero. Este processo é fortemente influenciado pelo período de permanência do substrato na solução [27].

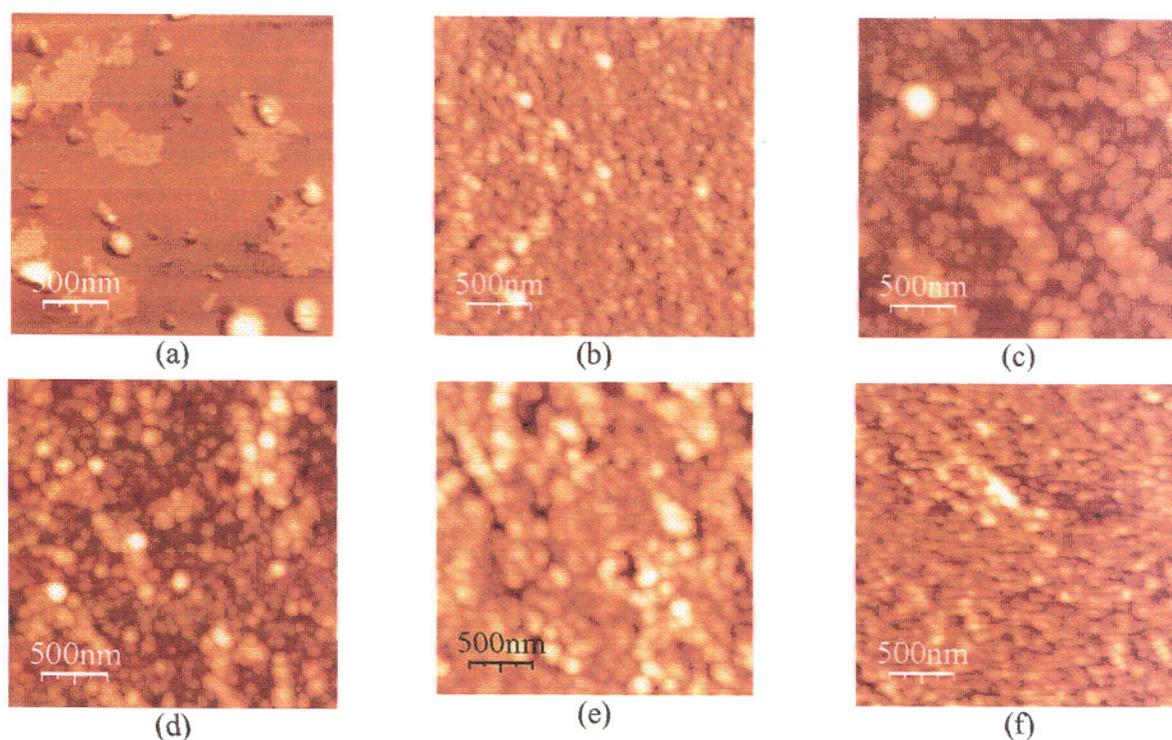


Figura 5.17. Topografias ($2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$) obtidas por AFM no modo contato. (a) substrato utilizado para deposição (vidro); (b) 1 camada; (c) 3 camadas; (d) 5 camadas; (e) 7 camadas e (f) 9 camadas.

Com as imagens (Fig. 5.18) pode-se constatar que sobre o substrato têm-se várias regiões sem filme (para uma única camada). Em três camadas de deposição, aparecem aglomerados, sugerindo núcleos coalescendo. A Fig. 5.18a mostra como a rugosidade média e a rugosidade média quadrática vs número de camadas de POEA. O substrato possui rugosidade em torno de 2.5 nm e fator de recobrimento da superfície mais alto devido à superfície plana do vidro. A rugosidade aumenta para uma camada de deposição e logo depois diminui, para 3 camadas, isto porque na 1^a. camada ainda há sítios vazios e partículas ainda menores do que em 180s. Esta oscilação na rugosidade é devida à variação da área superficial com o aumento do número de camadas. Uma superfície totalmente recoberta por polímero (cobertura superficial máxima) pode ser alcançada para 5 camadas, conforme mostra a Fig. 5.18b.

A 1^a. camada mostra nucleação em 2-D e 3-D (180s) de pequenas ilhas. Na 2^a. camada os vazios começam a ser preenchidos, ou seja, as áreas entre ilhas iniciais e a cobertura da superfície aumenta. Em termos de irregularidades, em 1 camada a topografia apresenta contornos tipo “cicatriz”, e em 5 camadas apresenta uma superfície mais plana, com textura de superfície bem arranjada e menos irregularidades. Ressalte-se, entretanto, que a

forma e tamanho das ilhas e sua taxa de crescimento são influenciados pela exposição prolongada do substrato na água (tempo de lavagem) e na secagem (ar, vácuo ou nitrogênio). Possíveis razões para esta influência envolvem mudanças do nível de contaminação, adsorção de água e/ou grupos ligantes OH na superfície em função do tempo de exposição.

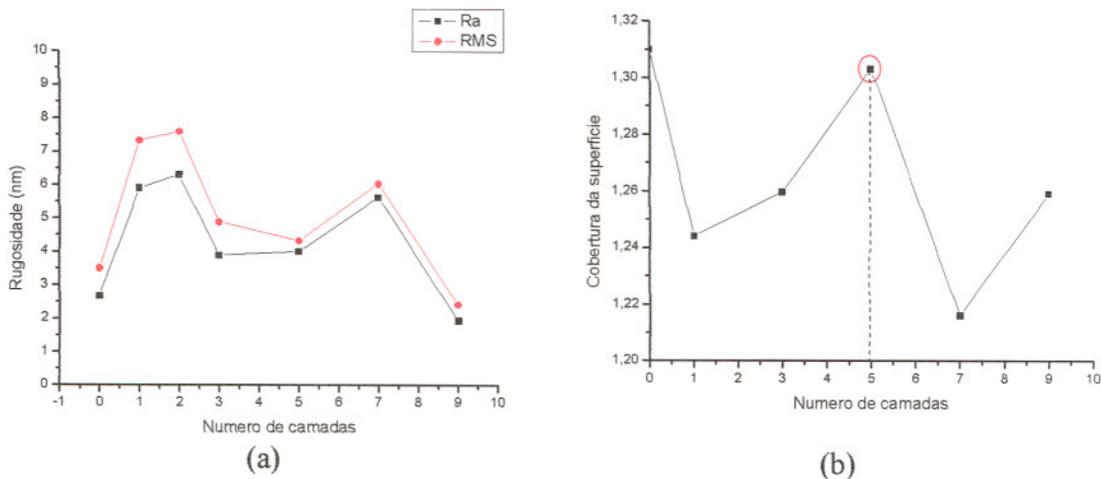


Figura 5.18. (a) Gráfico da rugosidade em função do número de camadas; (b) gráfico do recobrimento em função do número de camadas. Foram utilizadas imagens de $2.5 \mu\text{m}^2$.

A fim de verificar a morfologia do filme para outro substrato, medidas de AFM foram realizadas com cromo como substrato, utilizado em sensores [40]. A Fig. 5.19 mostra imagens topográficas de filmes com várias camadas (1 a 6 camadas) sobre o substrato de cromo.

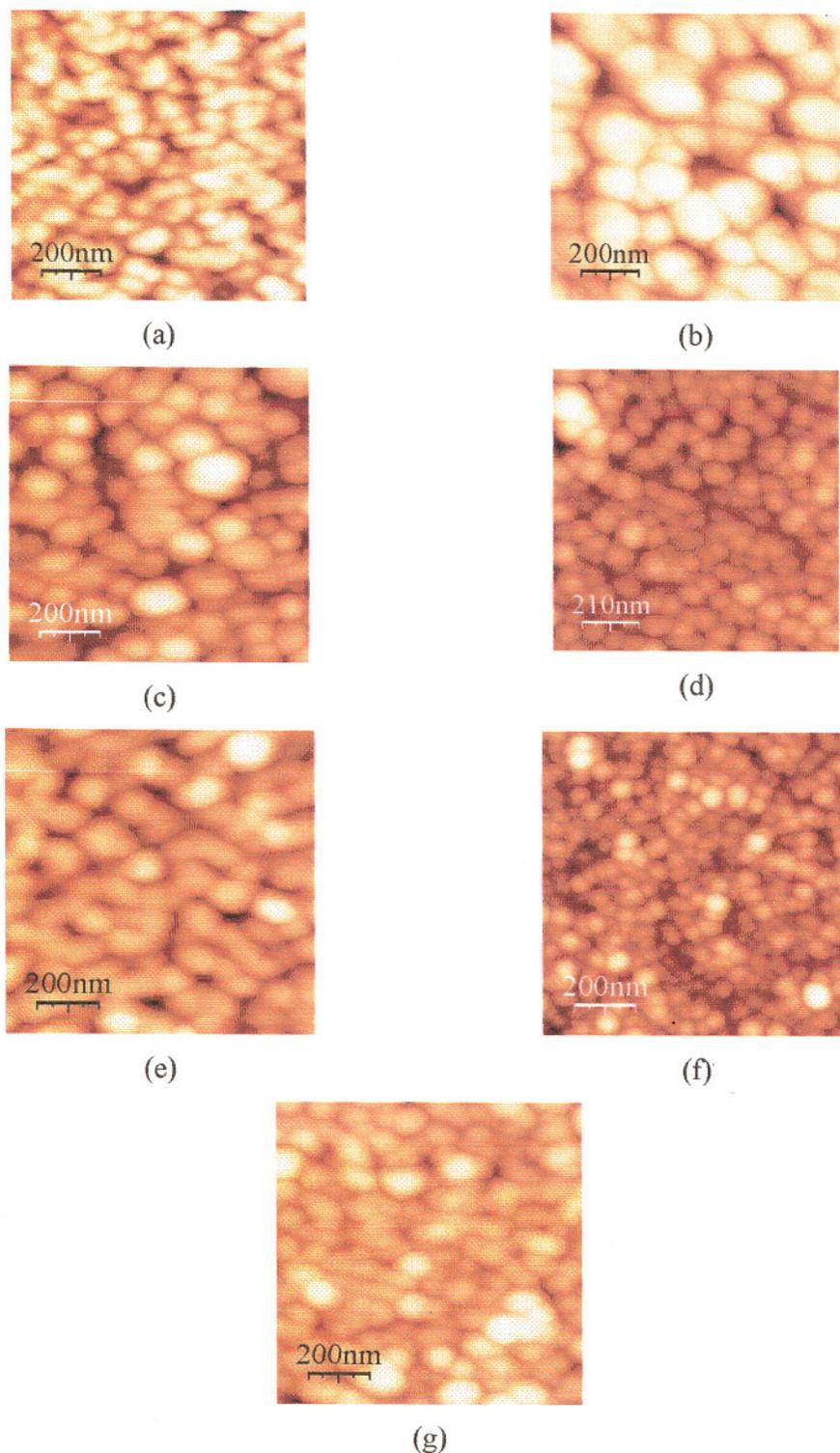


Figura 5.19. Topografia dos filmes de POEA sobre cromo para (a) 0 camada (cromo sem filme); (b) 1 camada; (c) 2 camadas; (d) 3 camadas; (e) 4 camadas; (f) 5 camadas e (g) 6 camadas.

Observa-se grande influência do substrato na morfologia dos filmes. O processo de adsorção de moléculas de POEA agora é diferente, pois o cromo é mais rugoso que o vidro. A

rugosidade diminui com relação à do cromo para a primeira imersão (1ª. camada) e depois continua este processo até 5 camadas, onde se tem menor rugosidade e maior cobertura da superfície (Fig. 5.20).

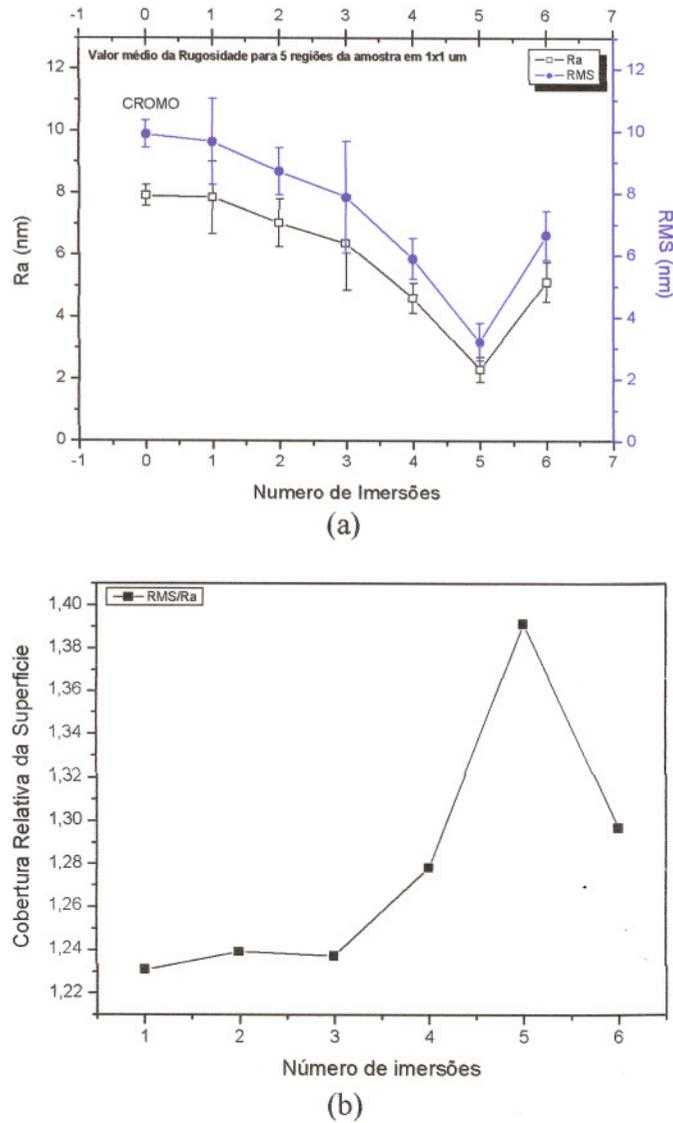


Figura 5.20. Gráficos da variação da rugosidade (a) e do fator de recobrimento da superfície (b) em função do número de imersões das placas de cromo.

A análise da dimensão fractal também indicou superfície mais plana em 5 camadas. Observou-se que os glóbulos diminuem com o número de camadas, isto porque no início, com superfície muito rugosa, havia grande possibilidade de formação de aglomerados devido às irregularidades. Com o aumento do número de camadas os sítios vazios foram sendo preenchidos até a situação de menor energia fornecida por uma dimensão fractal próxima de 2 e estabelecida para 5 camadas.

A formação de ilhas sobre cromo é mais difícil para a 1ª camada, já que as grandes irregularidades impedem formação de aglomerados estáveis. A nucleação de ilhas começa somente a partir da terceira camada, favorecida pelas poucas irregularidades da primeira camada sobre o substrato. O balanço de energias é importantíssimo para a formação de glóbulos e ilhas; para o caso do cromo, que possui rugosidade de longo-alcance a formação destes eventos necessita a redução de energia da superfície, o que é favorecido com o desaparecimento das grandes irregularidades. Para os substratos de mica e quartzo (vidro) a distribuição de poços de energia e barreiras de potencial é muito pequena (considerando toda a superfície limpa). Portanto, a distribuição de energia é quase uniforme favorecendo a nucleação de ilhas e glóbulos aleatoriamente por toda a superfície. Como as moléculas próximas da superfície sofrem influência do potencial local, a heterogeneidade no potencial de superfície devida à irregularidade do cromo e cobertura parcial de sítios oxidados também tem papel importante na adsorção.

5.3.3. Crescimento de Filmes Finos em Função do pH

Conforme já discutido, a quantidade de POEA adsorvida por unidade de área aumenta para o polímero na forma base esmeraldina, BE, ($\text{pH} > 5$). Esta quantidade de polímero adsorvido cresce linearmente com o número de camadas depositadas (ver Fig. 5.16a), o que independe do pH utilizado (Fig. 5.16b). O mesmo não pode ser dito para a cinética de adsorção de polímeros, onde se observa um crescimento rápido da quantidade de material adsorvido com o tempo, até que um patamar de estabilização seja atingido (Fig. 5.8). Esses resultados estão de acordo com os de Angelopoulos *et al.* [41] que verificaram ser as ligações de hidrogênio entre as cadeias de PANI responsáveis pela formação de agregados. Conseqüentemente, se os agregados em solução são maiores, a quantidade adsorvida será também maior. Quando a POEA se encontra desprotonada, as forças de repulsão encontram-se minimizadas. Portanto, pode ocorrer empacotamento mais denso entre as moléculas na solução ou na superfície. Isto é corroborado pela facilidade com que a PANI estabelece ligações de hidrogênio com ela própria. Por outro lado, Böhmer *et al.* [42] concluíram a partir de resultados teóricos, que se um polieletrólito se encontra carregado a camada adsorvida é fina (menos quantidade adsorvida), pois as moléculas carregadas adsorvidas criam uma barreira de potencial que evita a adsorção de mais moléculas. Quando as moléculas são neutras não há essa barreira e mais moléculas podem ser adsorvidas. Com a dopagem os graus de liberdade da cadeia polimérica são diminuídos, fazendo com que a cadeia seja mantida numa conformação mais estendida, devido à repulsão intramolecular dos grupos iônicos.

Desta maneira podemos inferir que a adsorção de POEA nos filmes automontados é mediada por, pelo menos, dois tipos de interações: 1) atração eletrostática entre os grupos ionizados dos poliions e do substrato e 2) interação por ligações de hidrogênio, principalmente em pHs altos. A Fig. 5.21 apresenta imagens de filme de POEA contendo apenas uma camada de polímero de 180s de adsorção para vários graus de dopagem (diferentes valores de pH). Do ponto de vista experimental, ressalta-se que os filmes foram preparados em placas diferentes com 1 camada de 180s de POEA em diferentes valores de pH e que para $\text{pH} < 2,0$ houve considerável precipitação, gerando possivelmente o aumento do tamanho dos glóbulos.

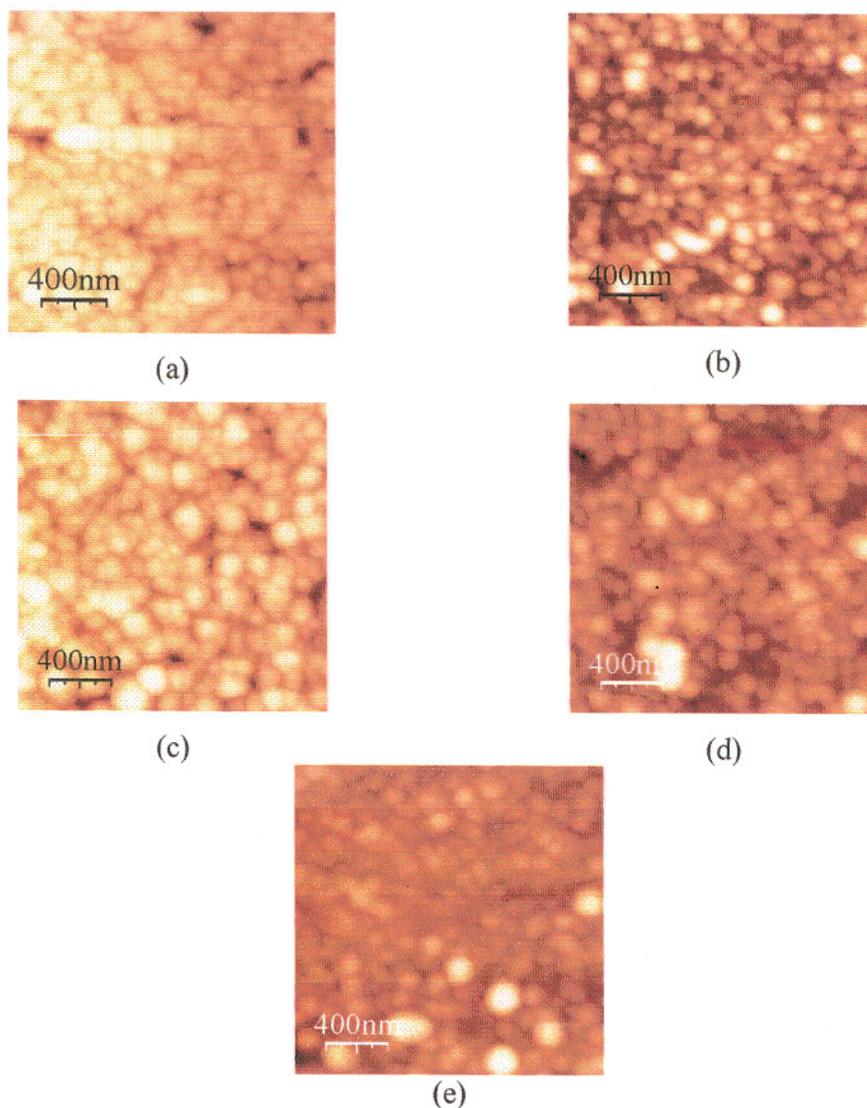


Figura 5.21. Imagens 2D e 3D de AFM de filmes automontados de POEA em diferentes pH's. (a) pH = 1; (b) pH = 3; (c) pH = 5; (d) pH = 7; (e) pH = 9.

Os glóbulos diminuem de altura e aumentam lateralmente (diâmetro) com a diminuição do pH, como pode ser visto na Fig. 5.22a. Para $\text{pH} > 7$ há desprotonação das cadeias, os aglomerados formados ganham empacotamento mais denso formando glóbulos menores. Porém, devido à ausência de repulsão de cargas, ocorre agregação com surgimento de glóbulos com alturas maiores. À medida que o pH diminui, as forças de repulsão aumentam a ponto de os glóbulos crescerem lateralmente (altura menor) (Fig. 5.22b). Observa-se, entretanto, que a difusão das cadeias de dentro das ilhas ocorre preferencialmente na direção lateral e não perpendicular à superfície, levando a um crescimento 3-D.

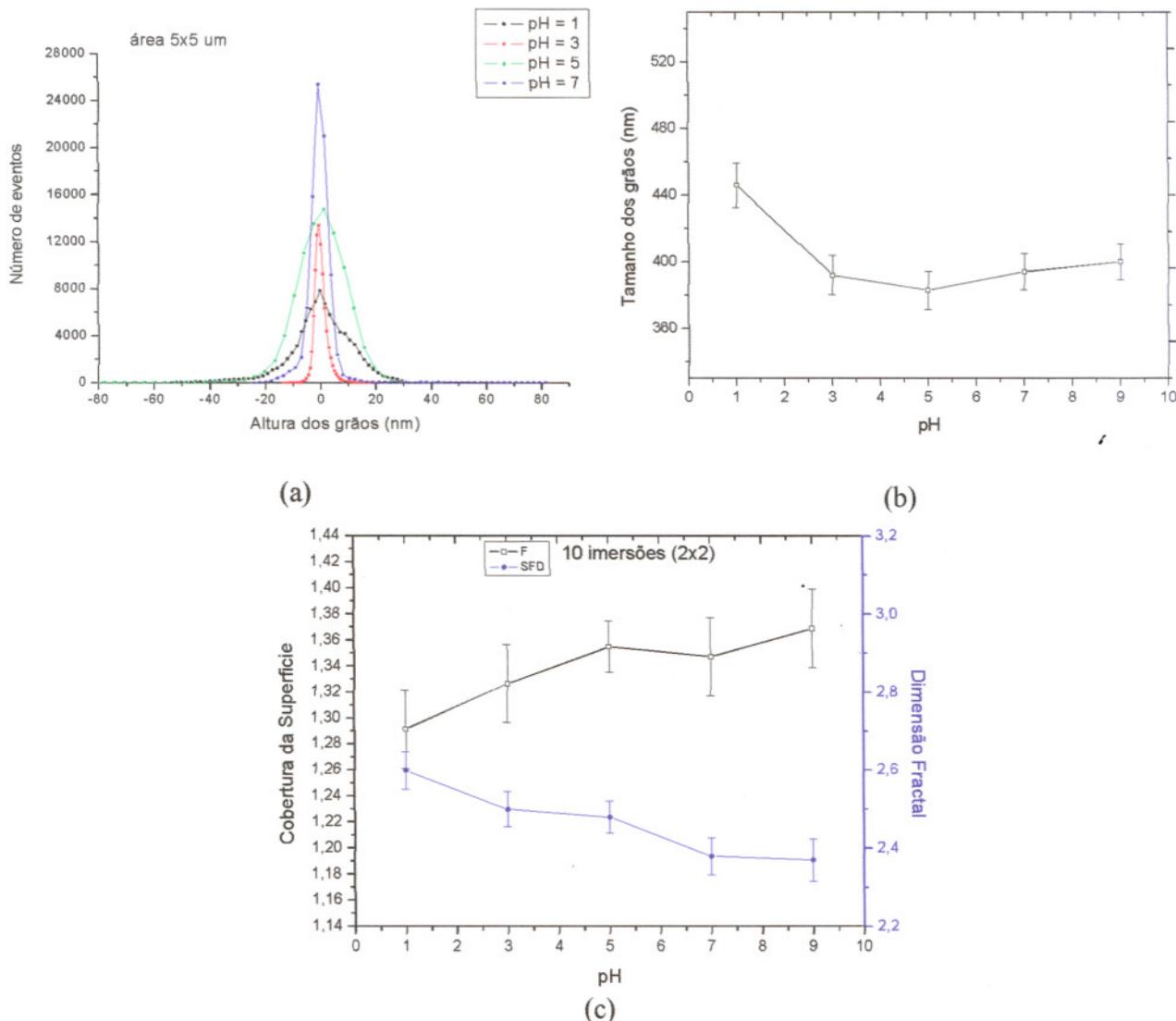


Figura 5.22. (a) histograma da distribuição de alturas na superfície do filme (heterogeneidade); (b) distribuição do tamanho dos glóbulos e do número de glóbulos em função do pH; (c) Comportamento da dimensão fractal e do fator de recobrimento.

Em relação à dimensão fractal (Fig. 5.22c), pode-se observar uma diminuição da desordem e o surgimento de uma superfície mais plana com o aumento do pH, ou seja, uma morfologia mais plana (rugosidade menor), com glóbulos menores. O fator de recobrimento indica que em $\text{pH} = 9$ (EB) tem-se superfície mais empacotada, e à medida que se abaixa o pH este empacotamento denso vai diminuindo. Em baixos pHs, as cadeias poliméricas são altamente carregadas, com forte interação repulsiva entre os segmentos carregados, criando uma barreira de energia. Todavia esse efeito não impede que as camadas de POEA sejam adsorvidas, o que indica a presença de outros tipos de interações, como ligações de hidrogênio. Esses valores estão de acordo com os resultados de SAXS apresentados anteriormente.

Raposo [43] observou para POMA que a quantidade de polímero depositado aumenta com o pH como consequência da contribuição de ligações de hidrogênio. Nas soluções com $\text{pH} > 5$ a POEA encontra-se na forma base de esmeraldina e tem tendência em agregar-se, segundo Zheng *et al.* [44]. Portanto os agregados que aparecem nas imagens de AFM para os pHs 7 e 9 são consistentes com o aumento de agregação de POEA quando este polímero se encontra na forma base de esmeraldina. Os valores indicados na Tabela 5.2 (SAXS) também sugerem a formação de agregados na extensão $3 \geq \text{pH} \geq 10$ (EB) para as amostras de POEA e POMA. Observou-se formação de precipitado em valores de $\text{pH} < 3.0$ para POEA e POMA e em valores $< 5,0$ para PANI (sistema mais instável), a formação de um sistema monodisperso seria favorável em $\text{pH} \sim 5,0$.

A adsorção de cadeias poliméricas em superfície carregadas vem sendo estudada teoricamente com vários modelos, tais como: equação do campo médio linearizado [45,46], soluções numéricas de equações completas de campo-médio [47,48], adsorção de uma única cadeia [49] e formulação de critérios fenomenológicos descrevendo a transição adsorção-depleção em superfícies carregadas [50]. Outras aproximações empregando modelos de multicamadas de Stern [51], onde uma rede discreta é usada e cada sítio de rede pode ser ocupado por um monômero, uma molécula solvente ou pequeno íon.

5.3.4. Estudo do Crescimento de Filmes Finos em Função do Dopante

A utilização de dopantes específicos para as polianilinas é hoje uma tendência, haja vista que dopantes podem facilitar o processamento do polímero, aumentar os níveis de condutividade elétrica e torná-lo sensível à presença de substâncias químicas, o que pode ser aproveitado em sensores químicos [52]. Paterno *et al.* [53] concluíram que a quantidade de polímero adsorvido e a cinética de adsorção dependem do dopante usado. Em geral, a

quantidade de POEA adsorvida aumenta quando dopantes de grande volume estérico são utilizados, tais como TSA (ácido *p*-toluenosulfônico) e CSA (ácido canforsulfônico). Além disso, a cinética de adsorção de POEA é mais lenta para estes dopantes. Eles observaram que com TSA houve uma quantidade maior de POEA depositada, resultado que se repetiu em nossos experimentos, como poder ser observado na Fig. 5.23. Desta forma, a quantidade de POEA adsorvida sobre vidro depende do tipo de ácido (dopante) e segue a seguinte ordem: TSA>SAA^{dd}>CSA>HCl. Essa sequência de quantidade de material adsorvido é devida à baixa solvatação dos contra-íons orgânicos em água, que por isso, permanecem muito próximos às cadeias de POEA e blindam as cargas formadas com a dopagem. Conseqüentemente, a repulsão eletrostática é diminuída, permitindo que mais cadeias se aproximem e adsorvam no substrato. Além disso, a mobilidade das cadeias em solução é diminuída, resultando em uma cinética de adsorção mais lenta [54,55,56].

Para o filme dopado com HCl os íons Cl⁻ estão mais solvatados, fazendo com que a cadeia polimérica seja mantida numa conformação mais estendida, devido à repulsão intramolecular dos grupos iônicos, e conseqüentemente a sua aproximação e acomodação nos sítios do substrato é limitada. Da mesma maneira, a repulsão inibe a aproximação de cadeias adicionais de POEA, resultando em uma rápida estabilização da adsorção e baixa quantidade de material adsorvido. O contrário acontece ao utilizar ácidos cujas bases conjugadas são menos solvatadas que o Cl⁻, a repulsão intramolecular é diminuída e conseqüentemente há maior aproximação e acomodação das cadeias de POEA nos sítios do substrato. Assim, a cadeia se enovela permitindo maior adsorção de material.

^{dd} Ácido Sulfanílico.

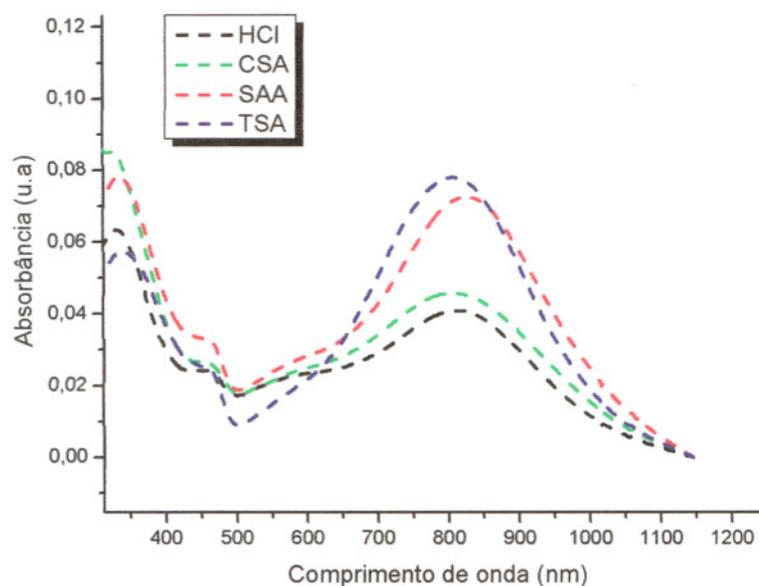


Figura 5.23. Espectro de UV-Vis de filmes de POEA adsorvidos sobre vidro e preparados com diferentes dopantes em pH = 3 ($C = 0,6 \text{ g L}^{-1}$).

Esses dados podem ser confirmados com os resultados de SAXS para POEA dopada com diferentes ácidos (pH=3,0). A Fig. 5.24 mostra os envelopes de baixa resolução; os resultados demonstram que a conformação das cadeias para os ácidos HCl e CSA é menos empacotada e do tipo “novelo” (espiral) enquanto para os ácidos SAA e TSA a conformação é mais empacotada do tipo-disco (conformação tipo-oval) e cilíndrica, respectivamente.

A entalpia de interação entre as cadeias de polímero é negativa (ligações de hidrogênio) e, de acordo com os resultados de Zheng *et al.*[57], isto favorece a formação de aglomerados. A entalpia de interação do polímero com o solvente é devida a ligações de hidrogênio e os grupos amina e imina (interação atrativa) e devida à interação do solvente com os grupos benzenos (interação repulsiva). Isto indica que dependendo do solvente as cadeias podem estar mais abertas ou fechadas. A partir de resultados teóricos e experimentais, Shacklette *et al.* [58] provaram que a polianilina interage fortemente com moléculas polares e/ou ligações de hidrogênio e, ainda, que as moléculas de água (solvente) tendem a associar-se à cadeia principal do polímero e não tendem a associar-se com o ânion.

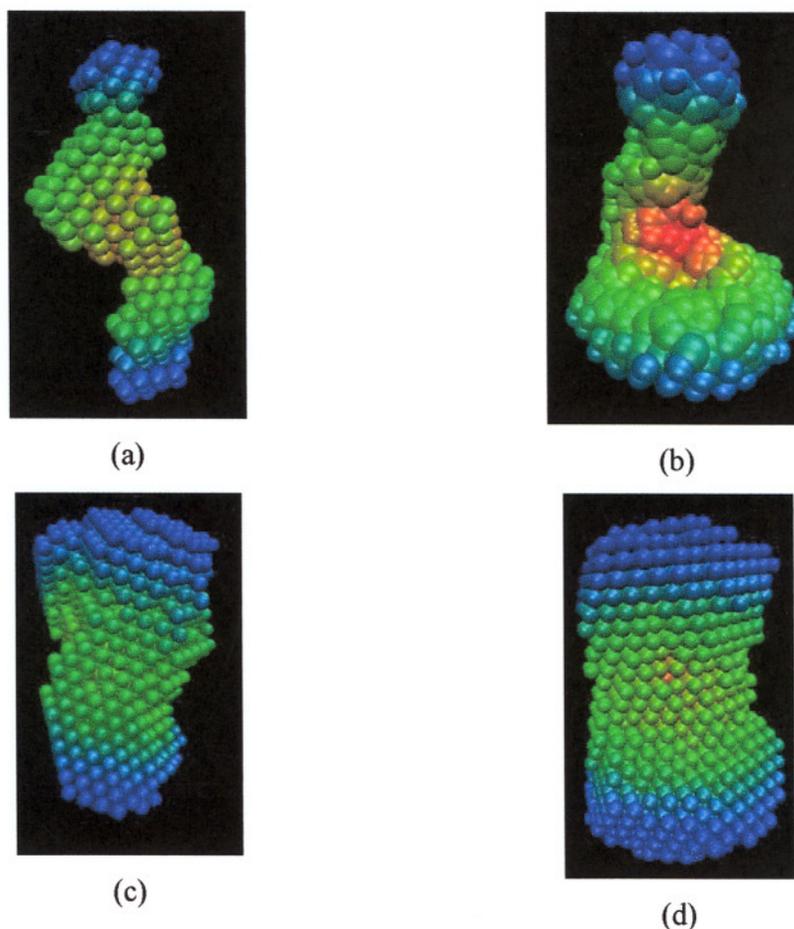


Figura 5.24. Modelo resíduo Dummy para as cadeias de POEA dopada com (a) CSA, (b) HCl, (c) SAA e (d) TSA.

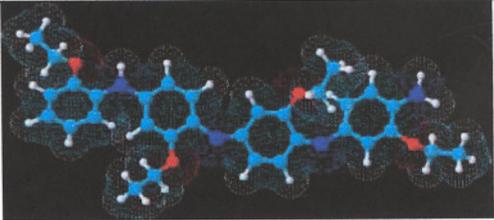
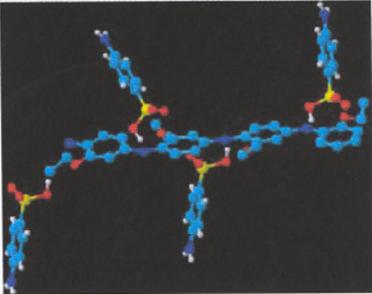
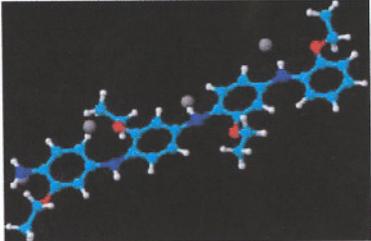
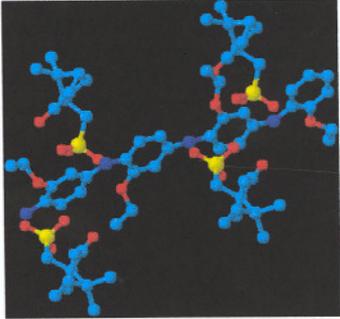
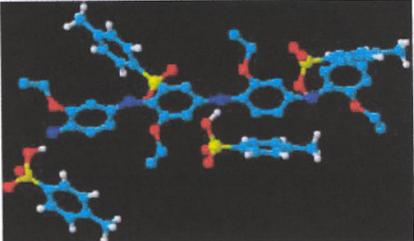
A análise das curvas de $\ln I$ versus q^2 , na região de Guinier, permitiu novamente a visualização de duas e até três regiões lineares distintas, dependendo do ácido usado para dopar o polímero. Em análise aproximada, pode-se associar estes limites aos valores extremos da polidispersividade dos centros espalhadores e estimar os correspondentes valores de R_g . Os valores da Tabela 5.4 sugerem formação de “grandes agregados” para os ácidos HCl, SAA e TSA. A grande quantidade de material depositado para POEA dopada com TSA e SAA (Fig. 5.23), com relação ao outro ácido orgânico (CSA), pode ser explicada pelos altos valores de R_g ($49 < R_g < 77 \text{ \AA}$) configurando a presença de “enormes” entidades *dummy*.

Tabela 5.4. Valores do R_g para POEA em diferentes ácidos (HCl, CSA, SAA e TSA) para agregados e não-agregados em pH=3.

Ácidos	R_g (Å) ^{Agregados}		R_g (Å) ^{Não-agregados}	
	<i>Max.</i>	<i>Min.</i>	<i>Guinier</i>	<i>Gnom</i>
HCl	80,2	52,9	32,9	41,4
CSA	34,1	23,3	15,8	28,8
SAA	76,7	49,3	34,8	36,6
TSA	77,0	50,1	37,4	37,0

As imagens de AFM dos filmes dopados com diferentes ácidos são apresentadas na Fig. 5.25. O processo de dopagem induz mudanças significativas na superfície do filme, que varia entre morfologia globular e fibrilar. Os glóbulos representam a estrutura morfológica mais simples em todos os filmes, com diâmetros variando de acordo com o dopante usado (Tabela 5.5). Observa-se que os raios médios dos glóbulos estão consistentes com os raios de giro da Tabela 5.4, onde a ordem de tamanho dos glóbulos é a seguinte: SAA>EB>TSA^{fibras}>HCl>CSA. Ressalte-se que o filme com menor tamanho de glóbulos foi dopado com CSA, que possuía entidades com menor raio de giro em solução. Isso confirma a hipótese de que as condições da solução interferem de forma significativa na conformação do filme e, conseqüentemente, nos parâmetros topográficos: rugosidade, tamanho dos glóbulos, dimensão fractal e presença de irregularidades.

Tabela 5.5. Parâmetros morfológicos obtidos por AFM em filmes finos de POEA dopado com diferentes ácidos ($R_t \sim 500 \text{ \AA}$).

<i>Acido dopante</i>	<i>Raio médio dos glóbulos (\AA)^{ee}</i>	Estruturas
POEA-EB	234±35	
SAA	277±42	
HCl	182±29	
CSA	145±22	
<i>p</i> -TSA	198±27	

^{ee} Para o calculo real do raio das partículas usou-se a Eq. 5.4. Considerou-se nos cálculos a contagem dos agregados ou formação de ilhas, por isso a discrepância com os valores apresentados na Tabela 5.3.

A morfologia dos filmes de POEA é bastante afetada pelo tipo de dopante como mostra a Fig. 5.25.

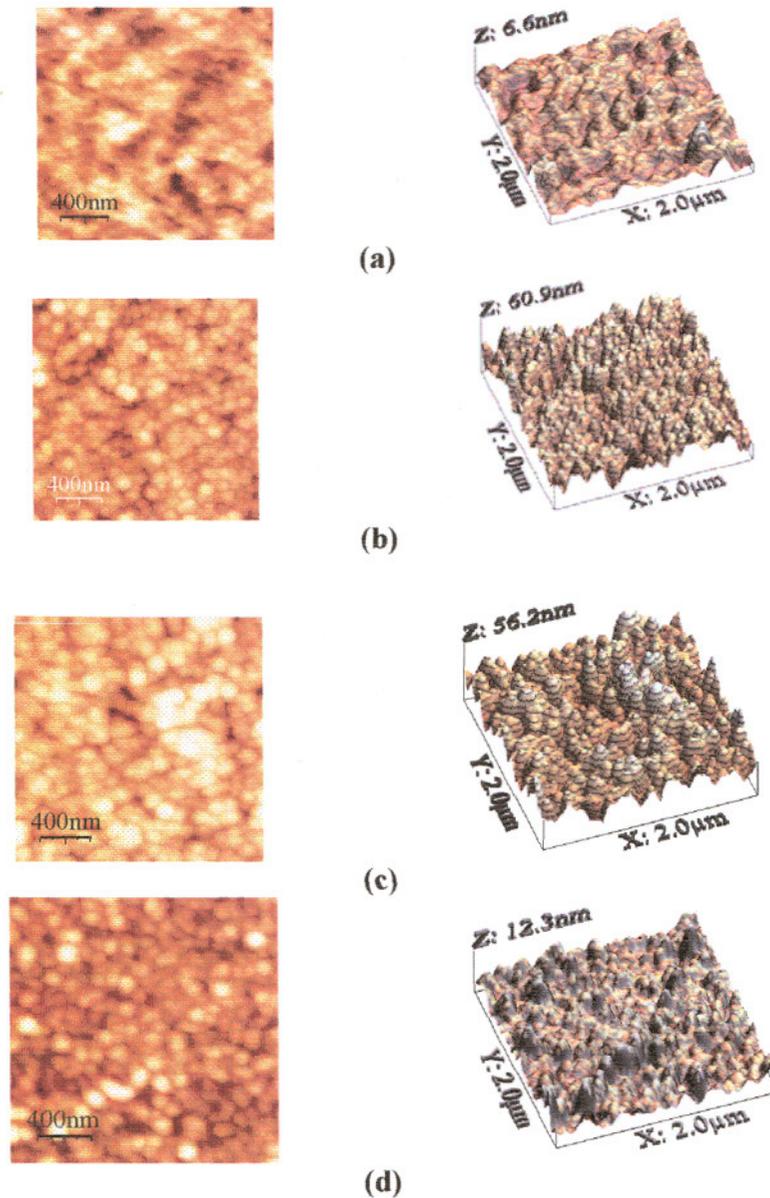


Figura 5.25. Imagens em 2-D e em 3-D para filmes contendo uma camada de POEA preparada com diferentes dopantes em pH = 3: (a) TSA; (b) SAA; (c) CSA e (d) HCl (Tempo de imersão de 3 minutos).

De uma maneira geral, os filmes obtidos com dopantes de maior volume estérico não apresentaram maior rugosidade, como sugerido na literatura [59]. Acredita-se que tal observação não se confirmou em nossos resultados devido a outros fatores, tais como, solvente e concentração. A hipótese sugere que o filme tende a expandir e a apresentar dobras, uma vez que o contra-íon do dopante deve ser acomodado no interior do filme, próximo às

cadeias do polímero. Segundo Angelopoulos [55], ocorre um afastamento entre as cadeias da PANI durante a dopagem e, dessa maneira, quanto maior o tamanho do contra-íon maior é este afastamento, ocorrendo, portanto, um aumento da rugosidade da superfície. Entretanto, quando se usam diferentes solventes e concentrações, tal afirmação não se confirma. Resta saber se essa hipótese não se confirma devido à presença de grupos laterais (etoxi e metoxi) na cadeia principal (POEA e POMA), que impedem a aproximação do contra-íon (somente os maiores).

Observa-se, em especial, que a morfologia para o filme de POEA dopado com TSA apresenta conformação fibrilar, que já deve ocorrer em solução e se acentua na adsorção. O raio médio dos glóbulos medido por AFM está de acordo com os resultados apresentados por TEM, onde a imagem indica que as partículas possuem conformação esférica e cilíndrica e diâmetro variando entre 30 e 150 Å. Sugere-se, para o caso do filme dopado com TSA, que as estruturas mudam de helicoidais para tipo-bastão durante a nucleação e então muda para estruturas granulares ou nodulares após a nucleação. O mecanismo inclui nucleação progressiva, e a direção da nucleação inclui crescimento bi-dimensional (2-D) e tri-dimensional (3-D). Muitos artigos indicam que os mecanismos de crescimento e nucleação são instantâneos (2-D) e progressivos (3-D) [60,61]. Crescimento por automontagem em 2-D favorece superfícies mais planas, enquanto crescimento de ilhas em 3-D geralmente resulta em superfícies mais rugosas. De acordo com tais considerações, a morfologia da superfície está consistente com crescimento de ilhas em 3-D devido às condições de deposição e os diferentes dopantes utilizados para a fabricação dos filmes (alta rugosidade). Como pode ser observado nas Figs. 5.24 e 5.25, houve mudanças na conformação e na estrutura das moléculas de POEA induzido pelo íon dopante, consistente com a literatura [62,63].

Para o filme dopado com TSA, a presença de pequenos tubos (fibras) nas imagens de TEM (Fig. 5.26a) garante a hipótese de formação tubular na interface, em particular, na presença de alto vácuo e tratamento de ultra-som, em que esta conformação ficou mais acentuada. A formação fibrilar para o sistema POEA-TSA pode ser devido a algum tipo de ordenação induzido pelo tamanho do contra-íon durante a formação do filme e da conformação das cadeias em solução. Pode-se sugerir, desta forma, que a estrutura morfológica na superfície pode ser atribuída à arquitetura molecular intrínseca do tipo-cilindro (Fig. 5.24d) das cadeias em solução (forte grupo hidrofóbico facilita a agregação). A conformação cilíndrica em solução pode ser causada pelo efeito estérico do contra-íon e dos grupos laterais [64] que aumenta a rigidez da cadeia principal (*backbone*). A distância entre dois cilindros mais próximos corresponde à distância entre um “feixe” de cadeias mais

próximas de POEA (Fig. 5.26b) interligadas por ligação de hidrogênio e interação de van der Waals e em equilíbrio pelas forças de repulsão dos grupos laterais flexíveis ligados covalentemente ao *backbone* (grupos etoxi) [65].

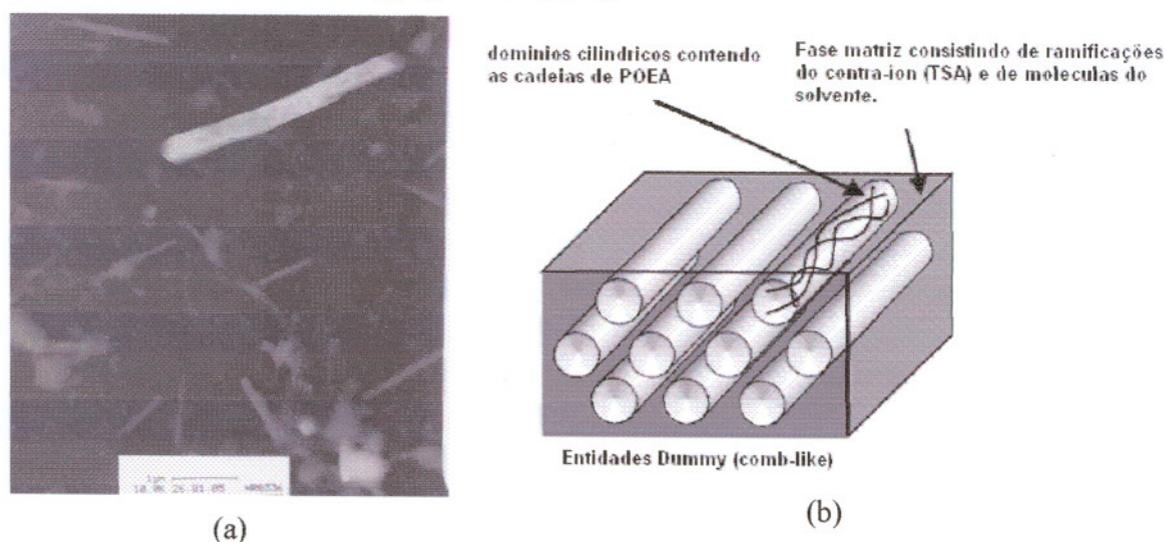


Figura 5.26. Imagem de TEM para filmes de POEA e (b) visão esquemática da morfologia tipo-cilíndrica, onde os cilindros contêm cadeias de POEA dopadas com TSA.

Pode-se concluir, neste capítulo, que o tamanho do contra-íon e a sua hidrofobicidade têm grande influência na conformação das cadeias poliméricas na solução e na superfície do substrato após a adsorção. O que se observou para os dopantes SAA e CSA são domínios randômicos similares à estrutura granular usando HCl como dopante. Para o filme com TSA onde se observam fibrilas granulares, pode ser interpretado como uma transição de conformação dos polieletrólitos “barras estendidas” para formas “espirais” em solução. Estas diferentes conformações dependem da taxa e da direção de evaporação do solvente em cada sistema. Assim, as estruturas granulares observadas pelo AFM podem estar relacionadas com os tamanhos de agregados e como eles estão dispersos em solução.

5.4. Investigação das interações em polímeros condutores: AFS e GPC

Para curvas de força realizada em superfícies poliméricas, em ar, os resultados apresentaram uma variação para diferentes locais da amostra e para o mesmo ponto, o que indica que dependendo do local onde é realizada a medida de força e de quantas vezes foram medidas, o resultado é diferente. A razão para isso é que a superfície do polímero pode ser localmente rugosa a cada vez que a curva de força é realizada, e, portanto, a área de contato variará de uma medida para a outra. Quando a curva de força é medida, uma cadeia ou várias cadeias podem ser retiradas da superfície, quebrando as cadeias fracamente ligadas à superfície e fisicamente “embaraçadas”, fornecendo uma força de adesão mais alta no início das medidas (Fig. 5.27).

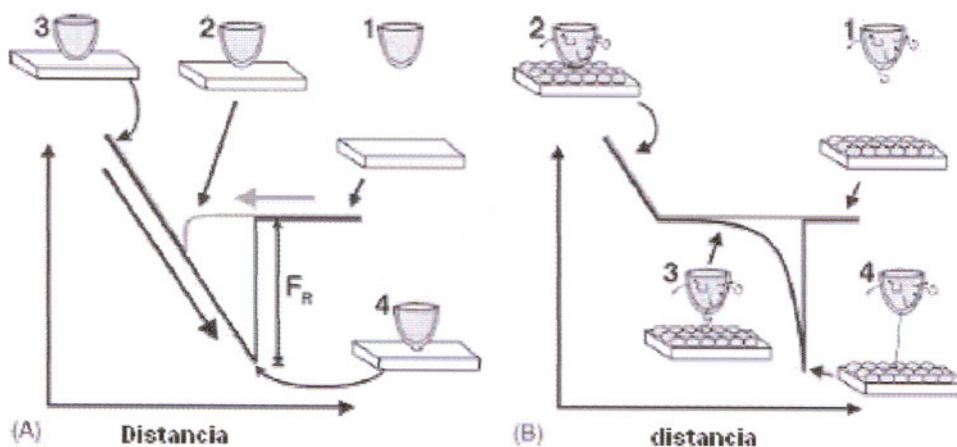


Figura 5.27. Curvas de força; (A) Curva de força simulada para superfícies planas, tais como vidro e mica, onde F_R é a força de ruptura quando a ponta se desprende da amostra: (1) a ponta e a amostra estão distantes, quando a amostra é movida em direção à ponta, começam a interagir; (2) interação por intermédio de forças de curto-alcance; (3) agora a ponta entra em contato com a amostra e sente a força repulsiva de contato; (4) quando a direção é revertida, a força restauradora do cantilever está balanceada com a força adesiva. (B) Curva de força simulada para superfícies com polímeros: (1) e (2) são essencialmente a mesma coisa; entretanto quando a ponta é retirada da amostra, o polímero é orientado entre a ponta e a amostra (3), e eventualmente é alongada, quando a força de ruptura do polímero é igual à força de retração (4), o polímero se rompe mostrando uma configuração diferente para a curva de força.

O fenômeno descrito ocorreu com mais frequência para medidas de curva de força em líquidos (água), como veremos adiante; para medidas em ar, este aumento de adesão foi muito raro. Esta suposição pode depender da frequência com que a ponta se aproxima ou se afasta da amostra, já que para altas frequências o tempo de relaxação do polímero pode ser

superado [66]. O aparecimento dessas forças após medidas repetitivas não foi reproduzido em todos os locais escolhidos na amostra. Entretanto, essas forças foram observadas em todas as amostras, indicando que há locais da amostra em que o filme polimérico esteja mais compacto. Para o estudo de AFS, os filmes foram preparados com 3 s de adsorção (imersão) permitindo formação de filmes ultrafinos e menos possibilidade de adsorção de *feixe de cadeias* na ponta do AFM.

Os experimentos com filme de POEA-EB mostraram que, para diferentes regimes de medidas (velocidade e carga aplicada), tem-se um resultado diferente. O fenômeno pode ser devido ao desprendimento de cadeias poliméricas da superfície do substrato. No momento em que a ponta entra em contato com o filme, aplica-se uma pressão considerável sobre as cadeias poliméricas, uma ou outra cadeia se agrega à ponta por adesão (Fig. 5.27B), e então é puxada junto com a ponta fornecendo à curva de força um formato característico. Esta dependência é afetada pela velocidade de retração do piezo, para grandes velocidades o destaque é quase instantâneo e para baixíssimas velocidades o destaque da ponta com o filme é bem suave. A explicação está no tempo de contato entre a ponta e a amostra; para altas velocidades o tempo de contato com o filme é muito baixo, diminuindo a probabilidade de agregação de cadeias à ponta. O fenômeno ainda depende também da carga aplicada pela ponta sobre o filme. As medidas acima foram obtidas para altas cargas (*set-point* elevado), já que neste regime a ponta penetra mais no filme aumentando a área de contato e favorecendo maior interação cadeia/ponta. Para baixas cargas, o comportamento (formato) das curvas de força em função da velocidade foi bastante similar às medidas realizadas sobre vidro ou mica [67].

As medidas de curva de força em solução são mais complicadas, pois envolvem um meio muito mais viscoso que o ar, além de problemas relacionados com a perda de sinal devida ao líquido. A interação entre duas superfícies imersas em meio líquido é governada por vários fatores, tais como densidade de carga da superfície e conformação das cadeias na interface. Como a POEA pode ter sua carga alterada pelo líquido da célula do AFM, realizamos experimentos de AFS em diferentes pHs para filmes adsorvidos sobre cromo, usado em sensores [40]. Em água destilada^{ff}, pH \approx 7,0, a POEA está totalmente desdopada, e a força repulsiva devida à dupla camada elétrica deve estar ausente, e assim, deve-se medir uma força atrativa de van der Waals (Fig. 5.28). Para filmes imersos em água, a força de adesão entre a ponta e o filme foi de -7 ± 1 nN, enquanto a força atrativa de van der Waals foi -

^{ff} Utilizou-se água destilada para evitar a formação de dupla camada elétrica.

0.6 ± 0.1 nN, para medidas realizadas em três regiões distintas. A curva mostrada na Fig. 5.27 foi realizada com velocidade de aproximação e retração de $10^4 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ e baixa constante elástica do cantilever ($k_c \leq 0.06 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$). Em tais situações, o fenômeno de adsorção de polímero na ponta do AFM não ocorre, como pode ser verificado no perfil da curva de força da Fig. 5.28.

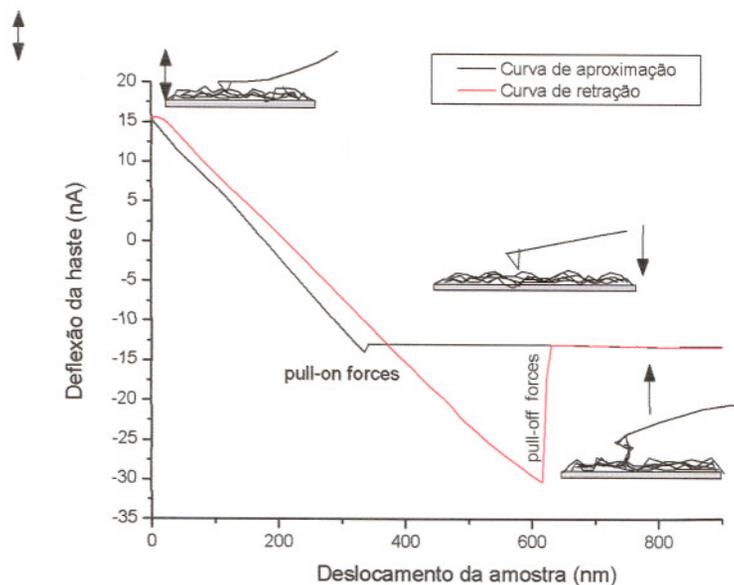


Figura 5.28. Curvas de força em água destilada ($\text{pH} \approx 7,0$) para superfície de filme fino de POEA.

Entretanto, quando as curvas de força são realizadas num regime de baixa velocidade de aproximação e retração ($\leq 1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) e altas constantes elásticas ($> 0.5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$) é possível observar a adsorção de cadeias ou feixe de cadeias na superfície da ponta do AFM. A adsorção de cadeias na ponta ocorre devido a interações não-específicas entre o polímero e a ponta, após uma série de medidas realizadas no mesmo ponto (Fig. 5.29). O desprendimento das cadeias é progressivo e depende do tamanho das cadeias e da constante elástica usada.

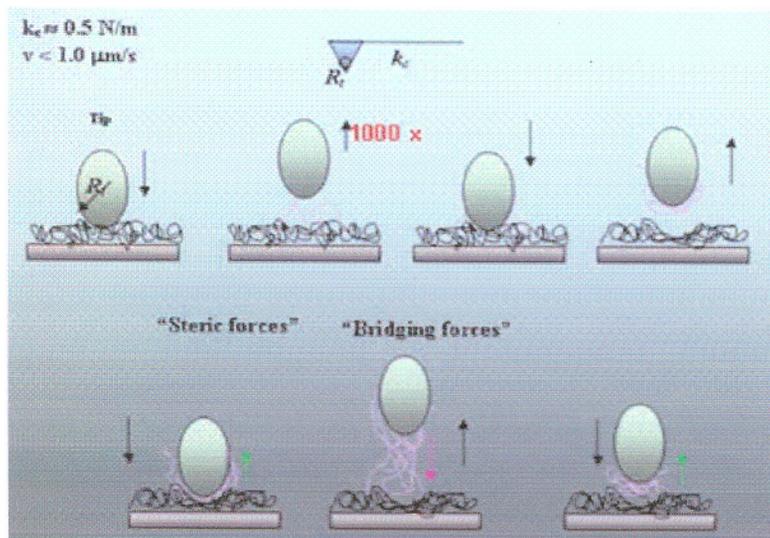
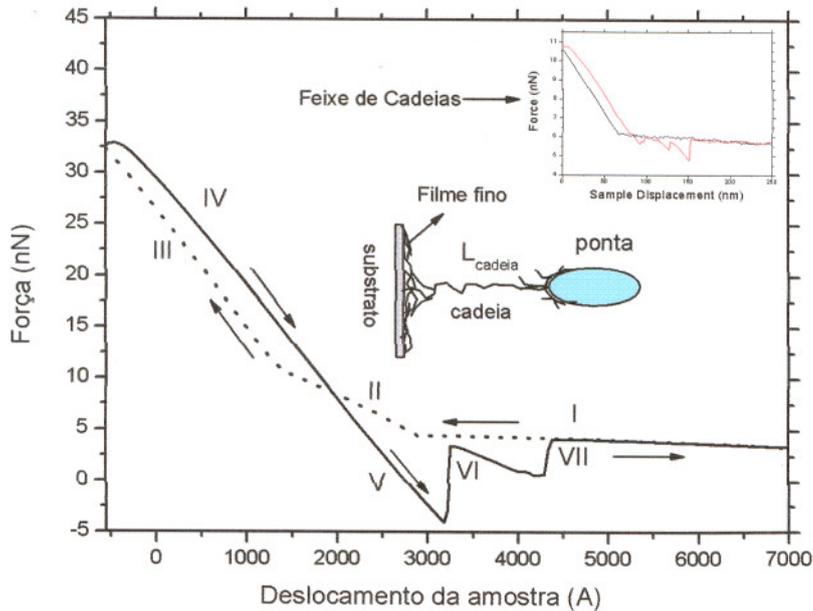


Figura 5.29. Etapas para medidas de curva de força sobre polímeros em solução.

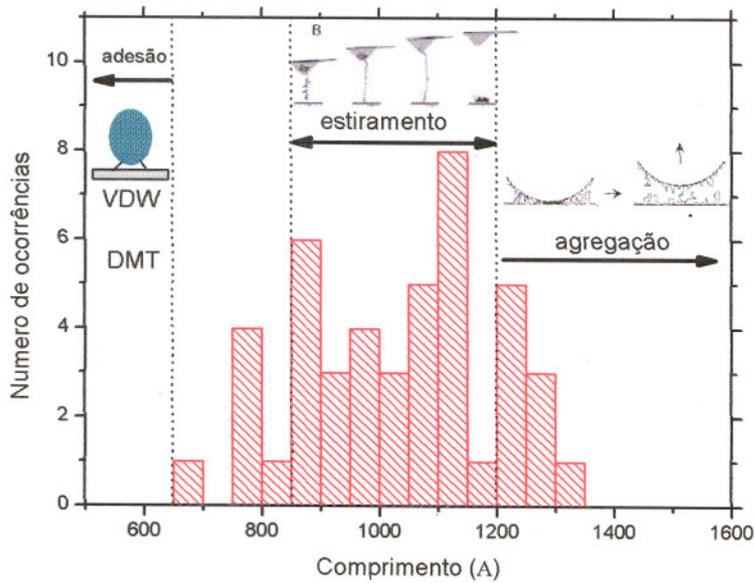
A interação não-específica entre a ponta e o polímero permite o surgimento de “*bridge forces*” [68] (Fig. 5.29) e, desta forma, a adsorção da POEA na ponta pode ser causada pela interação de van der Waals e ligação de hidrogênio. Durante a separação da ponta, algumas cadeias podem ser “esticadas” e assim pode-se determinar o tamanho das mesmas. A curva de força da Fig. 5.30a não mostra sinal de forças atrativas do tipo van der Waals – embora essa contribuição apareça na maioria das curvas obtidas em água destilada (pH ~7,0). A grande força repulsiva medida na região II é difícil de modelar teoricamente já que pode haver vários fenômenos ocorrendo simultaneamente. Esses fenômenos incluem: (1) repulsão eletrostática entre a ponta do AFM positivamente carregada [69] e ilhas levemente dopadas na superfície do filme, (2) confinamento de cadeias entre a ponta e o filme durante a compressão, *i.e.*, *steric forces* [70] (Fig. 5.29) e (3) indentação da ponta no filme (repulsão de contato).

Uma clara adsorção de cadeias de POEA na ponta do AFM acontece em 15% das curvas de força (Fig. 5.30b), denotada pela ruptura ponta-filme nas regiões VI e VII da Fig. 5.30a. O perfil das curvas de força é similar àquelas obtidas por Ortiz *et al.* [71] e Mizes *et al.* [72], característico de material adsorvido na ponta. O processo de *agregação* na ponta devido à adsorção de várias cadeias pode ocorrer em experimentos realizados com cantilever com alto valor de k_c , *e.g.*, $> 0,5 \text{ N.m}^{-1}$, onde a carga aplicada é maior e possibilita a criação de defeitos no filme, que facilita o desprendimento de mais cadeias – feixe de cadeias (ver *inset* da Fig. 5.30a). Entretanto, quando se utilizam baixos valores de k_c , *e.g.*, $\sim 0,06 \text{ N.m}^{-1}$, as

curvas de força repetem o perfil daquelas obtidas em superfícies de materiais inorgânicos [67], com nenhuma ruptura progressiva.



(a)



(b)

Figura 5.30. (a) Curva de força obtida sobre filme de POEA depositado em cromo, em água destilada ($k_c \leq 2.5 \text{ N m}^{-1}$): Região I – nenhuma interação ponta-filme; II – compressão do filme; III/IV – contato repulsivo com o substrato; V – *pull-off force* devido à adesão superficial; VI – cantilever destaca-se da superfície; VII – pico atrativo devido ao “estiramento” da cadeia de POEA. (b) histograma da distribuição de tamanhos de cadeias de POEA.

Para as medidas com desprendimento de cadeias (~15%), pode-se estimar o tamanho das cadeias estiradas usando a máxima extensão do cantilever [73,74]. Obviamente várias cadeias de POEA podem adsorver ao mesmo tempo ou a adsorção pode ocorrer no meio das cadeias, nestes casos, nenhuma estimativa de comprimento pode ser realizada. Obtivemos comprimentos entre 860 e 1118 Å (*backbone* com $\sim 45 \pm 7$ unidades tetraméricas), com um valor mais provável em torno de 1000 Å, que estão de acordo com aqueles obtidos por GPC (Fig. 5.31), que foi de 900 ± 60 Å ($M_n = 8.7 \times 10^3$ e $M_w = 20.9 \times 10^3$ g mol⁻¹, polidispersividade = $M_w/M_n = 2,4$).

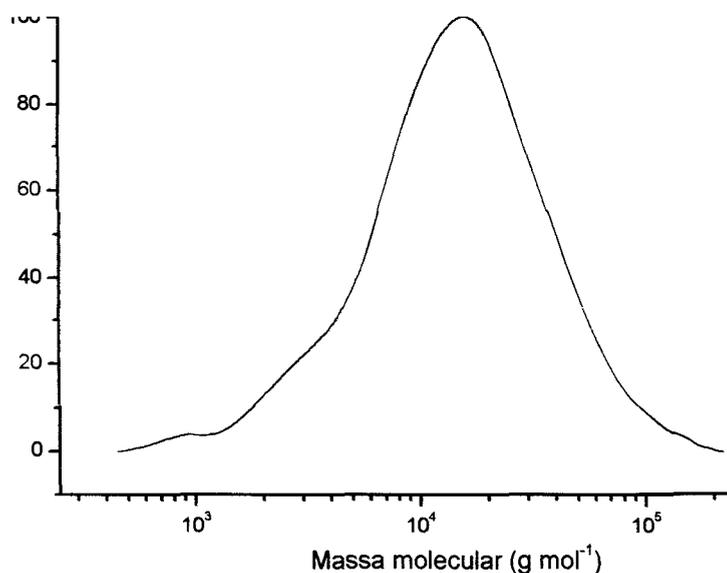


Figura 5.31. Distribuição da massa molar⁸⁸ da POEA-EB determinada por GPC ($C = 1$ g L⁻¹).

É sabido que a extensão de uma cadeia polimérica em solução depende de três interações: solvente-solvente, polímero-polímero, e a interação polímero-solvente. Se a interação solvente-polímero é equivalente à interação polímero-polímero, o raio de giração desta cadeia é dado por [75]:

$$R_g = \frac{l\sqrt{N_m}}{\sqrt{6}}, \quad (5.12)$$

onde N_m é o número de monômeros e l é o comprimento de um monômero, e em nosso caso um tetrâmero. Em solventes reais o tamanho efetivo das cadeias enoveladas é chamado raio de Flory [75]. Em um bom solvente existe repulsão entre os polímeros e o raio de Flory é $R_f \cong l n_m^{3/2}$. Em um solvente ruim os polímeros colapsam para uma forma globular.

⁸⁸ Massa molar é a massa, em gramas, de qualquer amostra, cuja quantidade de matéria seja igual a 1 mol.

A fim de comprovar os resultados de SAXS, faremos breve simulação do raio de giro (R_g) medido por GPC e AFS para POEA-EB – considerando $l=22,5 \text{ \AA}$ (*tamanho da unidade repetitiva – tetrâmero*) e $N_m \approx 45$ *tetrâmeros*, a Eq. 5.12 fornece um $R_g \approx 68 \text{ \AA}$, muito próximo do valor alcançado em SAXS que é igual a 46 \AA (agregados) e 32 \AA (sistema diluído) (Tabela 5.2).

Diante dos resultados apresentados, ficou clara a importância da espectroscopia de força na caracterização de interações e na possibilidade de se obter a polidispersividade e a massa molecular de polímeros com resolução nanométrica, como já determinado na literatura [76]. A reprodutibilidade dos resultados de curva de força poderá ajudar nos experimentos de sensoriamento ambiental, onde a técnica pode ser usada na detecção de sinais (traços) de contaminantes [77]. A medida de tamanho das cadeias é importante no estudo da síntese de polímeros e oligômeros e seu tamanho pode influenciar de forma significativa na estrutura de nano-filmes ou arquiteturas nanoestruturadas. Desta forma, a técnica de AFS pode se tornar ferramenta poderosa para obter informações sobre elasticidade, massa molecular e resistência de filmes com o estudo de adsorção de cadeias na ponta do AFM (funcionalização).

5.5. Referências

- 1 G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **210/211**, 831 (1992).
- 2 Y. Lvov, H. Haas, G. Decher and H. Möhwald, *J. Phys. Chem.* **97**, 12835 (1993).
- 3 Y. Lvov, G. Decher, H. Möhwald, *Langmuir* **9**, 481 (1993).
- 4 S. V. Canevaloro Jr, “Ciência dos Polímeros”, Artliber Editora Ltda (2002).
- 5 D. Andelman, J-F Joanny, Surfaces, Interfaces, Films/Surfaces, interfaces, films, C. R. Acad. Sci. Paris, t. 1, Série IV, p. 1153-1162, (2000).
- 6 P.-G. Gennes, P. Pincus, R. Velasco and F. Brochard, *J. Phys. (Paris)* **37** 1461 (1976).
- 7 R. R. Netz, D. Andelman, *Phys. Rep.* **380**, 1 (2003).
- 8 A. V. Semenyuk, D. I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* **24**, 537 (1991).
- 9 D. I. Svergun, M. V. Petoukhov, M. H. J. Koch. *Biophys. J.* **80**: 2946 (2001).
- 10 L. Jonson, K. Homberg, “Surfactants and Polymer in Aqueous Solution”, Wiley (1998).
- 11 F. L. Leite, L. G. Paterno, C. E. Borato, P. S. P. Herrmann, O. N. Oliveira, L. H. C. Mattoso, *Polymer* **46**, 12503 (2005).
- 12 N. Rosa-Fox, L. Esquivias, A. F. Craievich and J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids* **121**, 211 (1990).
- 13 A. Guinier, G. Fournet, “Small-angle Scattering of x-rays”, Wiley, New York, (1955).
- 14 S. U. A. Redondo, “Filmes de siliconas policíclicas. Obtenção, caracterização e avaliação da permeabilidade a gases”, Dissertação, Instituto de Química – UNICAMP, 1999, 67p, Campinas, SP.
- 15 D. Meyers, Surface, Interfaces and Colloids Principles and Applications, John Wiley & Sons (1999).
- 16 M. G. Han, S. K. Cho, S. G. Oh, S. S. Im, *Synth. Met.* **126**, 53 (2002).
- 17 G. R. Bushell, G. S. Watson, S. A. Holt, S. Myhra, *J. Microsc.* **180**, 174-181 (1995).
- 18 C. Bustamante, J. Vesenska, C. L. Tang, W. Rees, M. Guthold, R. Keller, *Biochemistry* **31**, 22 (1996).
- 19 T. Thundat, X. Y. Zheng, S. L. Sharp, D. P. Allison, R. J. Warmack, D. C. Joy, T. L. Ferrell, *Scanning Microsc.* **6**, 903-910 (1992).
- 20 M. Anthamatten, P. T. Hammond, *Macromolecules* **32**, 8066 (1999).
- 21 D. W. Shaefer, *Science* **243**, 1025 (1989).
- 22 H. Boukari, L. S. Lin, M. T. Harris, *Chem. Mat.* **9**, 2376 (1997).
- 23 S. Neves, C. Polo Fonseca, *Electrochem. Commun.* **3**, 36 (2003).
- 24 O. Glater, O. Kratty, “Small angle X-ray scattering”, Academic Press, London, (1982).
- 25 N. Nakanishi, Y. Sagawa, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids* **134**, 39 (1991).
- 26 J. J. Fitzgerald, S. E. Tunney, M. R. Landry, *Polymer* **34**, 1823 (1993).
- 27 M. Raposo, Processos de adsorção em filmes automontados de poli(o-metoxianilina): evidencia de ligações de hidrogênios além da interação iônica, Tese de Doutorado, USP, IFSC, São Carlos, 1999, 209p.
- 28 N. C. de Souza, “adsorção de poli(o-metoxianilina) em filmes automontados”, Tese de Doutorado, USP, IFSC, São Carlos, 2002, 140p.
- 29 L. G. Paterno, L. H. C. Mattoso, *Polymer* **42**, 5239 (2001).
- 30 Y. Lvov, G. Decher, *Cryst. Rep.* **39**, 628 (1994).
- 31 G. J. Fleer, M. A. Cohen Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove and B. Vincent, “Polymers at Interfaces”, (Chapman&Hall, 1993).
- 32 B. Wessling, *Adv. Mater.* **5**, 300 (1993).
- 33 Q. Wu, Z. Xue, Z. Qi, F. Wang, *Synth. Met.* **108**, 107 (2000).
- 34 S. P. Armes, M. Aldissi, M. Hawley, J. G. Beery, S. Gottesfeld, *Langmuir* **7**, 1441 (1991).
- 35 S. A. Sukhishvili and S. Granick, *J. Chem. Phys.* **109**, 6869 (1998).

-
- 36 J. M. Gómez-Rodríguez, A. M. Baró, L. Vázquez, R. C. Salvarezza, J. M. Vara, A. J. Arvia, *J. Phys. Chem.* **96**, 347 (1992).
 - 37 J. Feder, *Fractals*, Plenum Press, New York, (1988).
 - 38 T. Silk, Q. Hong, J. Tamm, R. G. Compton, *Synth. Met.* **93**, 59 (1998).
 - 39 M. Raposo, R. S. Pontes, L. H. C. Mattoso, O. N. Oliveira Jr, *Macromolecules* **30**, 6095 (1997).
 - 40 C. E. Borato, F. L. Leite, O. N. Oliveira, L. H. C. Mattoso, *Sens. Lett.* **4**, 1 (2006).
 - 41 M. Angelopoulos, R. Dipietro, W. G. Zheng, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **84**, 35 (1997).
 - 42 M. R. Böhmer, O. A. Evers, J. M. H. M. Scheutjens, *Macromolecules* **23**, 2288 (1990).
 - 43 M. Raposo, Processos de adsorção em filmes automontados de poli(o-metoxianilina): evidencia de ligações de hidrogênio além da interação iônica, Tese de Doutorado, USP, IFSC, São Carlos, 1999.
 - 44 W. Zheng, M. Angelopoulos, A. J. Epstein, A. G. Macdiarmid, *Macromolecules* **30**, 2953 (1997).
 - 45 R. Varoqui, A. Johner, A. Elaissari, *J. Chem. Phys.* **94**, 6873 (1991).
 - 46 J. F. Joanny, *Eur. Phys. J. B* **9**, 117 (2000).
 - 47 I. Borukhov, D. Andelman, H. Orland, *Macromolecules* **31**, 1665 (1998).
 - 48 I. Borukhov, D. Andelman, H. Orland, *J. Phys. Chem. B* **103**, 5042 (1999).
 - 49 A. V. Dobrynin, A. Deshkovski, M. Rubinstein, *Macromolecules* **34**, 3421 (2001).
 - 50 R. R. Netz and J. F. Joanny, *Macromolecules* **32**, 9013 (1999).
 - 51 H. G. M. van de Steeg, M. A. Cohen Stuart, A. de Keizer, B. H. Bijsterbosch, *Langmuir* **8**, 2538 (1992).
 - 52 A. Riul Jr, A. M. Gallardo Soto, S. V. Mello, S. Bone, D. M. Taylor, L. H. C. Mattoso, *Synth. Met.* **132**, 109-116 (2003).
 - 53 L. G. Paterno, L. H. C. Mattoso, *J. Appl. Polym. Sci.* **83**, 1309 (2002).
 - 54 M. Reghu, Y. Cao, D. Moses, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **55-57**, 5020 (1993).
 - 55 M. Angelopoulos, N. Patel, R. Saraf, *Synth. Met.* **55-57**, 1552 (1993).
 - 56 K. J. Neoh, E. T. Kang, K. L. Tan, *Polymer* **35**, 2899 (1994).
 - 57 W. Zheng, M. Angelopoulos, A. J. Epstein, A. G. Macdiarmid, *Macromolecules* **30**, 2953 (1997).
 - 58 L. W. Shacklette, *Synth. Met.* **65**, 123 (1994).
 - 59 L. Xie, L. J. Buckley, J. Y. Josefovicz, *J. Mater. Sci.* **29**, 4200 (1994).
 - 60 G. dian, N. Merlet, G. Barbey, F. Outurquin and C. Paulmier, *J. Electroanal. Chem.* **238**, 225 (1987).
 - 61 M. L. Marcus, I. Rodriguez, J. Gonzales-Veloso, *Electrochim. Acta* **32**, 1453 (1987).
 - 62 K. Hyoto and M. Omae, *Electrochim. Acta* **35**, 1245 (1990).
 - 63 J. S. Wainright and C. A. Zorman, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 379 (1995).
 - 64 G. D'Aprano, M. Leclerc, G. Zotti, *J. Electroanal. Chem.* **351**, 145 (1993).
 - 65 M. Ballauff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 253 (1989).
 - 66 G. J. C. Braithwait, A. Howe, P. F. Luckham, *Langmuir* **12**, 4224 (1996).
 - 67 F. L. Leite, A. Riul Jr, P. S. P. Herrmann, *J. Adhesion Sci. Technol.* **17**, 2141 (2003).
 - 68 S. Biggs, A. D. Proud, *Langmuir* **13**, 7202 (1997).
 - 69 L. Bergstrom, E. Bostedt, *Colloids Surf. A* **49**, 183 (1990).
 - 70 M. C. Guffond, D. R. M. William, E. M. R. Sevick, *Langmuir* **13**, 5691 (1997).
 - 71 C. Ortiz, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **32**, 780 (1999).
 - 72 H. A. Mizes, K. G. Loh, R. J. D. Miller, S. K. Ahuja, E. Grabowski, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2901 (1991).

-
- 73 P. Y. Meadows, J. E. Bemis, G. C. Walker, *Langmuir* **19**, 9566 (2003).
- 74 S. Minko, Y. Roiter, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **10**, 9 (2005).
- 75 P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Wiley, New York (1969).
- 76 D. Goodman, J. N. Kizhakkedathu, D. E. Brooks, *Langmuir* **20**, 3297 (2004).
- 77 F. L. Leite, C. E. Borato, W. T. L. da Silva, P. S. P. Herrmann, O. N. Oliveira Jr., L. H. C. Mattoso, aceito para publicação no *J. Microsc. Microanal.* (2006).

6. Conclusões

Análises de AFM mostraram que os filmes fabricados com soluções de POEA-EB em água (solvente) são mais rugosos que os filmes em DMAc (solvente), *i.e.*, apresentam mais irregularidades. Isto se deve à conformação das cadeias em solução: em água é mais empacotada (conformação tipo-oval) enquanto em DMAc apresentam conformação espiral. As análises de SAXS confirmaram a polidispersividade das polianilinas em diferentes pHs e forneceram a melhor condição para a fabricação de filmes finos: $\text{pH} \geq 5$. Os raios dos glóbulos medidos por AFM, nos instantes iniciais (1s a 3s), confirmam a hipótese de que, para tempos de imersão $> 5\text{s}$, a formação de pequenos agregados origina-se na superfície do substrato, já que para tempos $< 3\text{s}$, os tamanhos dos glóbulos são da mesma ordem que as entidades *dummy*. O filme menos rugoso e com menor irregularidade na superfície (menor rugosidade e dimensão fractal) é alcançado ao final de 180s de imersão, em que se pode confirmar a presença de filme nanoestruturado.

O crescimento de filme fino foi descrito qualitativamente em 3 processos, consistindo de adsorção molecular da solução, seguido pela organização em 2-D e 3-D de agregados. Resultados de espectroscopia eletrônica (UV-Vis) mostraram crescimento rápido da quantidade de material adsorvido com o tempo, até um patamar de estabilização em que a quantidade praticamente não aumenta mais (180s). Os resultados de AFM estão de acordo com um mecanismo de formação de filmes finos que consiste de nucleação (crescimento 1-D – entidades *Dummy*), crescimento 2-D e coalescência das ilhas (crescimento 3-D). Uma consequência importante destes resultados é que a adsorção de polianilinas parece ser governada por processos na escala mesoscópica, pois os glóbulos já em solução têm dimensões similares às dos domínios. Portanto, em modelagem teórica da adsorção desses polímeros condutores, não é necessário considerar moléculas individualmente, pois as interações já se dão com agregados.

No estudo de crescimento de camadas, observou-se que a quantidade de material cresce linearmente com o número de camadas, para todos pHs da solução. Como a POEA não era alternada com polieletrólito de carga contrária, este crescimento confirma a presença de interações secundárias, e não só eletrostáticas. Uma superfície totalmente recoberta por polímero (cobertura superficial máxima) pode ser alcançada para 5 camadas (Fig. 5.17b). A 1ª camada mostra uma nucleação em 2-D e 3-D (180s) de pequenas ilhas formadas. Na 2ª camada os vazios começam a ser preenchidos, *i.e.*, as áreas entre ilhas iniciais e a cobertura da

superfície aumenta, com 5 camadas apresenta uma superfície mais plana e com menos irregularidades. O estudo de adsorção de camadas sobre cromo (interdigitado) mostrou que a rugosidade diminui até 5 camadas, onde se tem maior cobertura da superfície. A análise da dimensão fractal também indicou superfície mais plana em 5 camadas. Para superfícies com rugosidade de longo-alcance, *e.g.*, cromo, a formação de glóbulos e ilhas é favorecida com a redução de energia de superfície, o que ocasiona o desaparecimento das grandes irregularidades. Portanto, a heterogeneidade no potencial de superfície do cromo e uma cobertura parcial de sítios oxidados também têm papel importante na adsorção.

O processo de dopagem induz mudanças significativas na superfície do filme, com morfologia globular ou fibrilar. Os raios médios dos glóbulos (AFM) estão consistentes com os raios de giro determinados por SAXS, onde a ordem de tamanho dos glóbulos é a seguinte: SAA>EB>TSA^{fibras}>HCl>CSA. A morfologia obtida é diferente para cada dopante utilizado. Para o caso do filme dopado com TSA, a presença de pequenos tubos (fibras) nas imagens de TEM garante a hipótese de formação tubular na interface durante o processo de adsorção. Essa formação pode ser devida a algum tipo de ordenação induzido pelo tamanho do contração durante a formação do filme e da conformação das cadeias em solução. Pode-se atribuir a morfologia à arquitetura molecular intrínseca das cadeias em solução (forte grupo hidrofóbico que facilita a agregação).

O estiramento de cadeias de POEA adsorvidas na ponta do AFM foi investigado com a técnica de espectroscopia de força e os dados foram correlacionados com os resultados de GPC. Quando as curvas de força são realizadas num regime de baixa velocidade de aproximação e retração ($v \leq 1 \mu\text{m s}^{-1}$) e altas constantes elásticas ($k_c > 0.5 \text{ N.m}^{-1}$) é possível observar a adsorção de cadeias, principalmente em solução (água). A interação não-específica entre a ponta e o polímero é devida, principalmente, a “*bridge forces*”. Pôde-se estimar o tamanho das cadeias estiradas usando a máxima extensão do cantilever. Obtivemos comprimentos entre 860 e 1118 Å (*backbone* com $\sim 45 \pm 7$ unidades tetraméricas), com um valor mais provável em 1000 Å, o que é consistente com os resultados de GPC, estimado em 900 ± 60 Å ($M_n = 8.7 \times 10^3$ e $M_w = 20.9 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$). O método descrito em nosso trabalho permite estimar a polidispersividade de polímeros e a massa molecular, essencialmente, quando a adsorção de cadeias na ponta do AFM é favorável. Note que a inferência do tamanho das cadeias por AFS é completamente empírica, e por isso é importante confrontar com resultados de GPC. Embora se tenha estudado somente o sistema POEA/ponta, a técnica pode ser aplicável a outros polímeros pela modificação química da ponta do AFM para obter a

interação ponta-polímero desejável. De qualquer forma, um grande número de medidas é necessário para obter uma distribuição estatística acurada dos valores médios de M_w e polidispersividade.

7. Considerações Finais e Perspectivas

Abaixo são apontados tópicos com propostas de trabalhos futuros ou complementares que poderão ajudar na resposta às diversas questões referentes aos processos de adsorção de filmes finos e interações não-específicas.

- Proposta 1: Dar continuidade nos estudos de adsorção de polímeros condutores, em especial, as polianilinas (PANI, POMA e POEA) usando **microscopia de força atômica (AFM)**. Em particular, aprofundar estudos da influência do dopante e do solvente na morfologia dos filmes, *e.g.*, sugere-se o estudo de dopantes orgânicos (DBSA) e inorgânicos (HNO_3 e H_2SO_4) e solventes orgânicos (DMAc, clorofórmio, NMP, etc.).
- Proposta 2: Caracterizar a superfície dos filmes finos com a **microscopia de força lateral e espectroscopia de força (AFS)** em solução, de preferência, usando metal pesado, para o qual o nosso grupo possui experiência. Estudar propriedades elétricas e magnéticas dos filmes usando técnicas de **microscopia de força elétrica e microscopia de força magnética**.
- Proposta 3: Dar continuidade aos estudos de adsorção usando a técnica de **espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS)**, em especial, usando os mesmos dopantes e solventes citados na proposta 1. Investigar por SAXS os diferentes envelopes de baixa resolução para os referidos sistemas.
- Proposta 4: Estudar, de forma mais aprofundada, a interação ponta-amostra (polímero) (**AFS**) no sentido de poder sugerir procedimentos adequados na determinação do tamanho das cadeias, massa molecular e propriedades mecânicas de tais cadeias (elasticidade e resistência). Interagir a ponta com outros sistemas, POMA e PANI, *e.g.*, a fim de estudar a polidispersividade destes materiais.
- Proposta 5: Investigar as conformações das cadeias em solução e na interface pela **modelagem molecular e da dinâmica molecular**, usando procedimentos *ab initio* e semi-empíricos. Para estudos em solução, usar água e DMAc e para os estudos em superfície, usar mica e vidro.
- Proposta 6: Diante dos resultados apresentados nesta tese, desenvolver e elaborar um modelo de adsorção adequado para sistemas irregulares e com alta fractabilidade.

Investigar, desta forma, usando diferentes técnicas de deposição (LB e SA) como o substrato influencia na cinética e no crescimento de camadas.

Proposta 7: Estudar a formação de nanotubos e nanofibras com a técnica de SAXS e TEM, usando polianilinas com diferentes dopantes (SAA, TSA, CSA, etc.) e diferentes solventes. O resultado apresentado em nosso trabalho sugere que tal conformação deve surgir em solução e, após adsorção, a mudança para sistemas esféricos é, energeticamente, favorável.

Parte II

Propriedades Eletrônicas de Polímeros Condutores:

Processos de Condução e Modelos

1. Introdução

Polímeros condutores como poliacetileno (PA), PANI e polipirrol (PPy) têm gerado muito interesse em pesquisa fundamental e aplicada, desde o primeiro artigo publicado de *t*-PA (*trans*) dopado em 1977 [1]. Um dos assuntos mais discutidos refere-se ao transporte de cargas e fenômeno de condutividade intrínseca desses materiais. As ligações covalentes ao longo das cadeias e a fraca ligação entre elas resultam em uma morfologia *quasi*-unidimensional, que tem papel importante na deslocalização de cargas [2]. Em quase todos os casos, a condutividade aumenta com a temperatura diferentemente dos metais convencionais. Um objetivo muito comum em estudos de transporte de cargas em polímeros condutores é determinar a natureza do estado metálico, onde condutividade, σ , com valores comparáveis a metais convencionais, tem sido observada ($10^4 - 10^5 \text{ S cm}^{-1}$) [3].

Entretanto, existe muita controvérsia com relação à condutividade e detalhes do mecanismo de transporte de cargas. Um tema discutido é se o estado metálico é predominantemente unidimensional (1D) [4] ou tridimensional (3D) [5]. Uma segunda controvérsia é se o fenômeno de localização está relacionado com cadeias 1D através de regiões desordenadas (baseado no modelo de desordem não-homogênea) [6] ou relacionado à desordem homogênea em 3D [7]. A terceira controvérsia é se o transporte de cargas é devido a “Saltos com Alcance Variável” ou *Variable Range Hopping* (VRH) [8,9], com ênfase em saltos inter-cadeias (entre cadeias) em regiões desordenadas, ou baseado no modelo de Tunelamento Limitado pelo Armazenamento de Energia ou *Charging Energy Limited Tunneling* (CELT) [10,11,12], *i.e.*, modelo metálico granular (GMM) [11]. O modelo VRH *quasi*-1D enfatiza o salto entre cadeias mais próximas em regiões desordenadas enquanto o GMM usa tunelamento entre ilhas metálicas. A suposição fundamental da teoria GMM é que as ilhas metálicas estão envolvidas em matriz isolante, com segregação de fase entre os dois estados.

Essas controvérsias originam da complexa morfologia dos polímeros condutores. Para a PANI, alguns pesquisadores têm usado o modelo VRH para explicar o processo de condução [13]. Porém, a origem metálica, na PANI e seus derivados, ainda é controversa, e a fonte de toda discussão está na dependência da condutividade com a temperatura, descrita por

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left[\frac{T_0}{T}\right]^{\frac{1}{2}}\right], \text{ onde } \sigma_0 \text{ e } T_0 \text{ são constantes do material. Esse comportamento é}$$

observado num intervalo de 30 a 280 K e para todos os níveis de dopagem [11].

Antes de apresentar os resultados experimentais e teóricos (capítulo 6), iniciaremos com o capítulo de fundamentos teóricos (capítulo 2), que descreve conhecimentos fundamentais de condutividade em materiais e breve histórico sobre polímeros condutores. No capítulo seguinte, faremos breve *discussão teórica* do processo de dopagem, quem são os possíveis responsáveis pela condutividade e como pode ocorrer a dinâmica de tais portadores de carga – discussão teórica do processo de condução eletrônica.

1.1. Referências

- 1 C. K. Chaing, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- 2 V. N. Prigodin, K. B. Efetov, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2932 (1993).
- 3 J. Joo, S. M. Long, J. P. Pouget, E. J. Oh, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **57**, 9567 (1998).
- 4 P. Philips, H.-L. Wu, *Science* **252**, 1805 (1991).
- 5 J. Joo, Z. Oblakowski, G. Du, J. P. Pouget, E. J. Oh, J. M. Wiesinger, Y. Min, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **49**, 2977 (1994).
- 6 A. J. Epstein, J. Joo, R. S. Kohlman, G. Du, A. G. MacDiarmid, E. J. Oh, Y. Min, J. Tsukamoto, H. Kaneko, J. P. Pouget, *Synth. Met.* **65**, 149 (1994).
- 7 M. Reghu, C. O. Yoon, D. Moses, A. J. Heeger, Y. Cao, *Phys. Rev. B* **48**, 17685 (1993).
- 8 R. S. Kohlman, J. Joo, Y. G. Min, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2766 (1996).
- 9 Z. H. Wang, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **45**, 4190 (1992).
- 10 P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973).
- 11 Q. Li, L. Cruz, P. Philips, *Phys. Rev. B* **47**, 1840 (1993).
- 12 F. Zuo, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **36**, 3475 (1987).
- 13 Z. H. Wang, C. Li, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1745 (1991).

2. Fundamentos Teóricos: Condutividade em Polímeros

2.1. Introdução

A condutividade elétrica é uma das propriedades físicas que mais variam, chegando a variar até 25 ordens de grandeza nos diversos materiais conhecidos pelo homem (excetuando-se os supercondutores) [1]. O valor específico da condutividade, num sólido condutor, é definido como [2]:

$$\sigma_{dc} = nq\mu \quad (2.1)$$

Onde:

σ = condutividade elétrica ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

n = número de portadores de carga, e , por unidade de volume (cm^3)

q = carga transportada pelo portador [q do elétron = $1,6 \times 10^{-19}$ C] ($q=e$)

μ = mobilidade dos portadores de carga ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Diferentemente de condutores, nos semicondutores os portadores responsáveis pelo transporte de carga, sujeitos a ação de um campo elétrico, são os elétrons (n) e os buracos (p). Em semicondutores inorgânicos, a concentração de portadores de carga (elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência) é ativada pela temperatura. Em semicondutor intrínseco esse valor é dado por [2]:

$$n(T) = A \exp(-E_g / 2k_B T) \quad (2.2)$$

onde E_g é o *band gap* (intervalo de energias proibida), A é uma constante e k_B é a constante de Boltzmann. Então a condutividade (Eq. 2.1) pode ser expressa como [2]:

$$\sigma(T) = e[\mu_n(T)n(T) + \mu_p(T)p(T)] = e[\mu_n(T) + \mu_p(T)]A \exp(-E_g / 2k_B T) \quad (2.3)$$

onde μ_n e μ_p são as mobilidades dos elétrons e buracos, respectivamente.

Quando E_g é muito maior que $k_B T$, a condutividade é termicamente ativada, da mesma forma que os portadores de carga. Entretanto, quando E_g é menor que $k_B T$, a dependência da condutividade com a temperatura é determinada pela dependência da mobilidade com a temperatura, ou seja [2]:

$$\mu \approx T^{-\alpha} \quad (2.4)$$

com α sendo dependente do processo de espalhamento, geralmente próximo de 3/2.

O modelo acima é baseado na teoria de bandas (*band transport mechanism*) [3,4] para materiais cristalinos e sua aplicabilidade em materiais desordenados (caráter amorfo), como

polímeros condutores, é *limitada* [3]. O modelo de bandas^a foi proposto para uma situação ideal de elétron livre em presença de um potencial periódico. Assim, materiais cristalinos apresentam valores de energia associados à banda de valência e condução bem definidos. Em sólidos amorfos, a desordem configuracional causa flutuações no potencial, levando à formação de estados localizados. A presença simultânea da fase amorfa e cristalina, mesmo em polímeros com alto grau de cristalinidade, e os movimentos associados a cada fase em função da temperatura, como movimento de cadeias laterais, movimento de segmentos de cadeia na temperatura de transição vítrea, mudança na estrutura cristalina, interações entre as fases cristalina e amorfa e interações intercristalitos, etc., tornam, o estudo das propriedades elétricas em sistemas poliméricos, no mínimo, peculiar. As descrições e equações abaixo correspondem a modelos que podem contribuir para explicar a condutividade *d.c.* (*direct current conductivity*) em sistemas heterogêneos em diferentes níveis de estrutura.

(a) *The Su-Schrieffer-Heeger Model* (SSH model). Condutividade metálica quasi-unidimensional, proposto por Su e Heeger [5,6], em cadeias de poliacetileno homogeneamente dopados e sem defeitos:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-h\nu_0/k_B T) \quad (2.5)$$

onde $h\nu_0$ é a energia de $2k_f$ fônons (*vide* Fig. 2.4) e σ_0 é uma constante.

(b) *Variable Range Hopping* (VRH), elaborado por Mott e Davis [7] para transporte de cargas entre estados localizados em baixas temperaturas, que pode descrever saltos intercadeias e intra-cadeia sobre defeitos que interrompem a cadeia conjugada. Para mais detalhes, *vide* tópico 2.3 (i).

(c) *Charging-Energy-Limited Tunneling* (CELT), modelo de condução elaborado por Sheng *et al.* [10] que descreve a condutividade em sistemas granulares. O tunelamento entre pequenos grãos metálicos é, em baixo campo elétrico, determinado pelo armazenamento de energia dos grãos, quando um portador de carga é transferido de um grão para outro. Para mais detalhes, *vide* tópico 2.3 (ii).

(d) *Random Barrier Network* (RBN) [8], modelo que trata das inhomogeneidades macroscópicas em termos da teoria média efetiva. Abaixo segue a dependência da condutividade variando com a temperatura para sistemas macroscópicos:

^a Para o modelo de bandas, do qual é um processo quântico ou coerente, os elétrons movem-se balisticamente e são ocasionalmente espalhados pelas impurezas e fônons. Após espalhamento, a direção de um elétron espalhado é aleatória e, como resultado, o movimento do elétron representa uma difusão, mais exatamente, um difusão quântica. Assim, os fônons são fontes de resistência, além das impurezas, e portanto, a condutividade diminui como aumento da temperatura, por causa do espalhamento mais intensivo dos fônons.

$$\sigma \approx \exp(-eV_o/k_B T) \quad (2.6)$$

onde V_o é a altura da barreira. A condutividade diminui com a diminuição da temperatura e aproxima de zero em baixos valores de temperatura.

No capítulo 5.3 serão enfatizados os processos de condução descritos resumidamente aqui, em especial, os modelos (b) e (c).

2.2. Portadores de Carga (*Quasi-Partículas*)

Os sistemas orgânicos conjugados caracterizam-se, na sua grande maioria, pela estrutura molecular planar. Os orbitais de valência dos átomos de carbono constituintes exibem uma hibridização de tipo sp^2 , que apresenta três orbitais híbridos, cujos lóbulos principais são coplanares e estão posicionados a aproximadamente 120° uns dos outros, e um orbital $2p_z$, com seu eixo de simetria perpendicular ao plano definido pelos demais [9]. Os níveis π correspondem às ligações formadas entre os orbitais p_z dos átomos vizinhos. Ao contrário das ligações σ , direcionais e mais “fortes”, as ligações π em sistemas conjugados são espacialmente deslocalizadas e se estendem sobre todos os sítios moleculares. A extensão efetiva do sistema π define o conceito de *comprimento de conjugação*, importante para os polímeros condutores, pois a condutividade pode cair drasticamente em função da diminuição do comprimento de conjugação induzida por defeitos estruturais nas amostras.

Nos polímeros conjugados (intrinsecamente condutores), os estados de energia envolvidos com o transporte eletrônico estão relacionados com defeitos estruturais causados por alterações na *geometria molecular* e na *distribuição de cargas*. Essas alterações são causadas pela ação dos dopantes, que oxidam ou reduzem os orbitais π (*vide* capítulo 2 – parte I) da cadeia polimérica. A geometria de equilíbrio da cadeia no estado ionizado é diferente da geometria no estado fundamental, indicando que houve interação dos elétrons com os fônons da rede. Quando esses sistemas são dopados, formam-se defeitos conformacionais que aprisionam a carga extra - os portadores de carga. Desta forma, os portadores de carga não são elétrons (nem buracos) livres, e sim *quasi-partículas*, que são chamadas de pólarons, sólitons e bipólarons [10], as quais são relativamente livres para movimentar-se através da cadeia polimérica. Associados a essas espécies existem estados eletrônicos localizados na região de energia proibida (*gap*), responsáveis pelas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas incomuns dos polímeros condutores. Esta particularidade influencia diretamente o mecanismo de transporte de cargas no interior da cadeia do polímero, *i.e.* a condução pode ocorrer por “saltos” dos portadores de carga de um estado localizado a outro, em lugar de propagação coerente dos elétrons e buracos na rede cristalina dos semicondutores inorgânicos.

A formação desses estados é induzida por pequenos, porém, importantes deslocamentos nas posições dos átomos nas cadeias. Tais deslocamentos, causados pela acomodação de cargas extras (na dopagem) ou pela absorção de fótons com certa energia, são responsáveis por mudanças na ordem das ligações. As *quasi-partículas* são, fisicamente, os

próprios defeitos caracterizados pela deslocalização eletrônica ao longo da seqüência de átomos que tiveram alterada a ordem de ligação. Com a dopagem, os estados associados a esses defeitos podem atingir concentração suficientemente elevada para formarem uma banda, reduzindo ou eliminando o intervalo de energias proibidas. Quando isso ocorre, o polímero adquire comportamento metálico.

Durante a dopagem do poliacetileno, assim como de outros polímeros conjugados, as cargas extras introduzidas pelos dopantes podem ser acomodadas não só como sólitons carregados, mas também como pólarons. O pólaron é um íon-radical, ou seja, um par de defeitos resultantes da atração de um sólito neutro e de um sólito carregado (Fig. 2.1). O pólaron introduz dois estados eletrônicos no *gap* de energias, um deles semi-ocupado. Ao contrário do sólito, o pólaron possui carga e spin. Como existe uma barreira de energia para a recombinação, é possível que os pólarons e os sólitons carregados coexistam em baixos níveis de dopagem. Em polímeros condutores como poli(*p*-fenileno), politiofeno (PT), PPy, PANI e seus derivados, também existem formas estruturais que se alternam pela mudança na ordem das ligações. Estes sistemas, contudo, não possuem um estado fundamental duplamente degenerado, como o sólito no *t*-PA, e suas propriedades eletrônicas e espectroscópicas são atribuídas à formação de pólarons e bipólarons.

Diferentemente do que acontece no poliacetileno, o estado polarônico se localiza no meio da lacuna proibida de energia, entre as bandas de valência e de condução do material. Com a remoção de um segundo elétron há formação de um par de cargas denominado bipólaron. Assim, unindo porções idênticas da cadeia, os pólarons podem existir em sistemas como *cis* e *t*-PA e demais polímeros condutores. Por modificar a distribuição dos átomos de carbono apenas nas vizinhanças mais imediatas do defeito, pólarons podem mover-se livremente ao longo da cadeia. Por requerer menor simetria nas cadeias poliméricas, o modelo de pólarons pode configurar como uma explicação genérica do mecanismo de condutividade em polímeros conjugados. Mesmo no caso do poliacetileno, no qual a presença de sólitons seria permitida, os resultados experimentais podem ser reinterpretados à luz do novo modelo. Além disso, a atribuição da condutividade no *t*-PA aos sólitons carregados é falha por não considerar como os portadores podem passar de uma cadeia a outra, já que se sabe que a transferência de uma cadeia a outra é fundamental para um transporte eficiente. Nesse caso, a energia associada à transferência de um pólaron de uma cadeia a outra é bem menor que a necessária para um processo similar envolvendo sólitons.

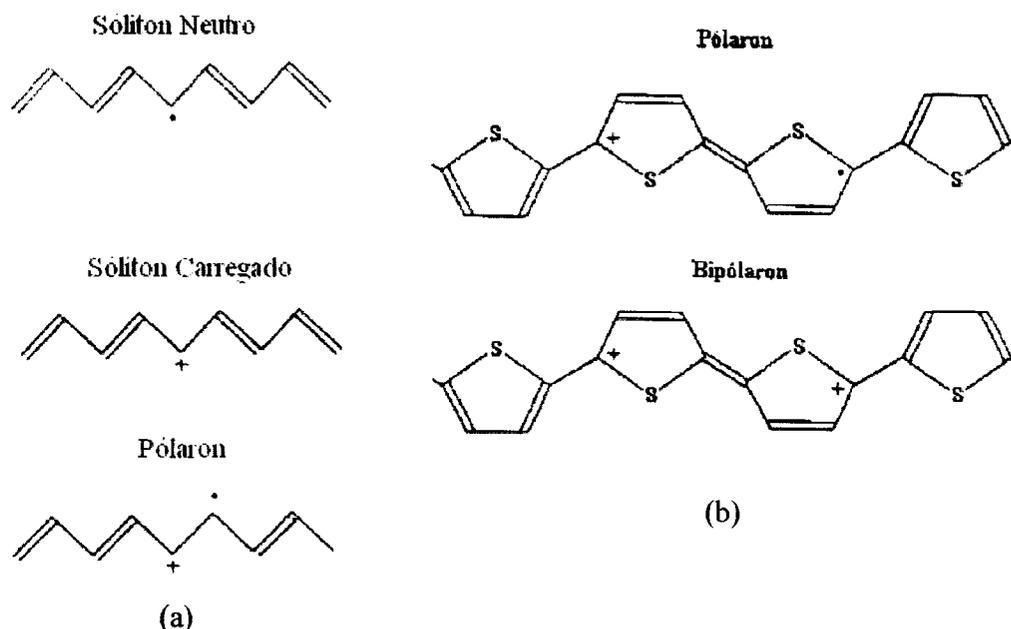


Figura 2.1. (a) Representação de um sóliton neutro (um elétron desemparelhado ($S=1/2$)), S^0 , de um sóliton positivamente carregado, S^+ , e de um pólaron (sóliton neutro+sóliton positivo) em uma cadeia de *t*-PA. A geometria é “equivalente” de ambos os lados do defeito de alternância de ligação onde o elétron está localizado (estado degenerado). (b) Distorções geométricas induzidas pela presença de carga adicional (pólaron e bipólaron) em um polímero de estado fundamental não degenerado (com relação à geometria), o *polityfeno*.

O pólaron é um defeito com baixa mobilidade, e só se movimenta auxiliado por fônons, à medida que mais dopante se difunde pelo material, as cadeias são ionizadas, gerando uma concentração crescente de pólarons. O pólaron introduz dois estados eletrônicos no gap de energias, simetricamente localizados acima e abaixo do nível de Fermi [11]. O transporte de cargas por longas distâncias pode ocorrer pelo salto intermolecular, ao qual se atribui a condutividade por portadores de carga sem spin. Esses defeitos carregados e os efeitos estéricos dos íons produzem grandes distorções geométricas que se superpõem espacialmente ao longo das cadeias, levando à eliminação do “gap” de energias entre os estados ocupados e não ocupados e produzindo um condutor metálico. A evolução da estrutura de bandas nos polímeros condutores está esquematizada na Fig. 2.2.

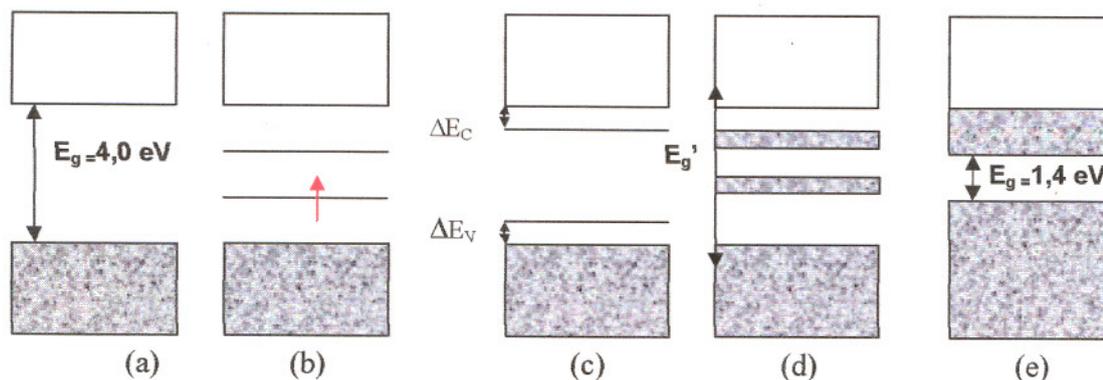


Figura 2.2. Evolução da estrutura de bandas no *polipirrol* durante a dopagem. (a) polímero não-dopado; (b) abaixo de 1% de dopagem, com aparecimento de estados de pólaron (+) no *gap* de energia (*surgimento de dois níveis (estados) de energia no gap, sendo um deles, semipreenchido*); (c) a um nível de dopagem entre 1 e 5%, com aparecimento de estados de bipolarons (2+) (*surgimento de dois níveis de energia no gap, ambos desocupados*); (d) a um nível de dopagem experimentalmente alcançável (a deslocalização dos estados aumenta); (e) níveis elevados de dopagem (adaptado da Ref. [12]).

O processo de dopagem, por oxidação química, do polipirrol procede da seguinte maneira: primeiramente, um elétron é removido criando um radical livre (elétron desemparelhado de spin $\frac{1}{2}$) e uma carga positiva sem spin (cátion). Radical e o cátion são acoplados *via* um rearranjo local da ligação, que neste caso, adquire a forma de uma seqüência de anéis quinóides (*vide* Fig. 2.3). Esta distorção tipo quinóide da cadeia é de energia maior que o restante da cadeia que ainda apresenta configuração de ligações tipo benzenóide. Desta forma, a criação de estruturas tipos quinóides tem um considerável custo energético, o que limita seu número ao longo da cadeia. Esta combinação de carga acoplada com um radical livre *via* uma distorção da cadeia, como já foi visto, é denominada pólaron. A formação do pólaron cria novos estados eletrônicos localizados no *gap*, com estados de menor energia sendo ocupados por elétrons desemparelhados (*vide* Fig.2.2). Continuando o processo de oxidação, um elétron pode ser removido do pólaron e um dicátion pode ser criado por intermédio de duas cargas positivas acopladas. Este novo defeito sem spin é denominado de bipólaron (*spinless*). Por outro lado, a remoção adicional de um elétron da porção neutra da cadeia cria dois pólarons. Para o polipirrol, a formação do bipólaron é mais estável que a formação de dois pólarons, já que isso produz um decréscimo da energia de ionização.

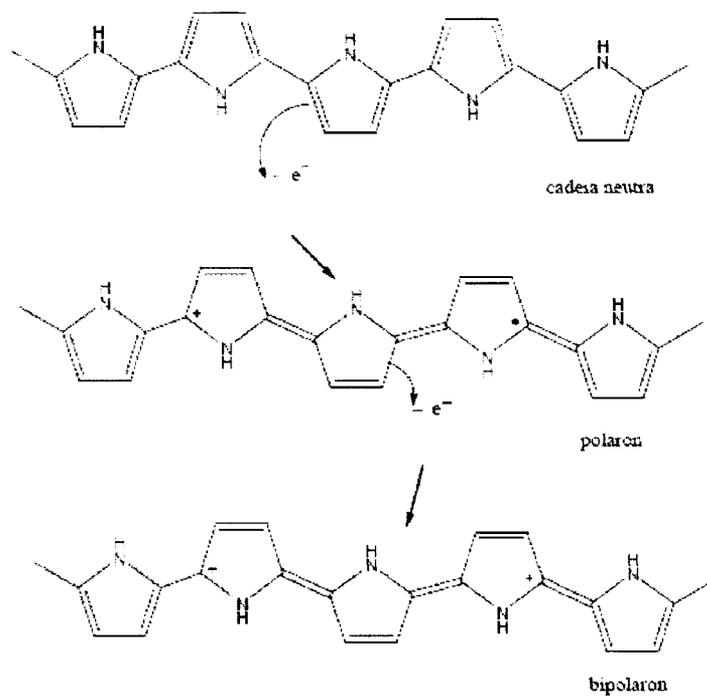


Figura 2.3. Processo de oxidação do polipirrol e a criação de estados localizados.

2.3. Dinâmica dos portadores de carga

A fim de facilitar a descrição e discussão do mecanismo de condutividade em sistemas heterogêneos, as equações mais importantes são descritas nesta seção. Informação mais detalhada sobre as equações e o mecanismo de condutividade pode ser encontrada em livros (*textbooks*) e *handbooks* [13,14,15] e na literatura citada no texto.

A condutividade dentro das cadeias conjugadas é chamada de *condutividade intrínseca*, para a qual há pouco acesso experimental. Os modelos [16] que discutem o transporte de carga de cadeia para cadeia e de fibra para fibra assumem que a condutividade intrínseca é infinita. Existe, também, a questão de dimensionalidade, já que, a princípio, a cadeia conjugada de carbonos é um condutor unidimensional e a transferência de cargas intercadeias pode fazer o transporte de cargas parecer tridimensional. Resultados experimentais têm mostrado que o transporte de cargas em polímeros condutores altamente dopados pode, geralmente, ser descrito por modelos em que o material é formado por pequenas *ilhas condutoras* separadas por barreira isolantes. O transporte de cargas ocorre então via saltos (*hopping*) (*tópico (i)*) ou tunelamento quântico (*tunneling*) (*tópico (ii)*) através dessas barreiras.

(i) Condutividade por saltos (*hopping*)

Um dos mecanismos mais utilizados para descrever a condutividade em materiais desordenados ou amorfos é o descrito no modelo de VRH [17,18]. O salto de um portador de carga é uma mudança de posição e de energia; mais precisamente, é a perturbação que estimula uma transição entre dois estados. Pela conservação da energia, quando um elétron interage com os movimentos térmicos dos átomos vizinhos, um fônon é emitido ou absorvido. Transições de saltos (*hopping*), assistidas por fônons de partículas entre estados localizados espacialmente distintos, são fenômenos encontrados em diversos sistemas do estado sólido. *Por exemplo*, em semicondutores fracamente dopados, a condutividade surge dos saltos de elétrons entre sítios de impureza.

O valor da condutividade à temperatura zero permite distinguir a condução de *tunneling* e *hopping*. Como *hopping* por fônons ocorre entre dois estados localizados, a condutividade *hopping* será nula se a temperatura for a zero Kelvin. Na condução por tunelamento, como indicado na Eq. (2.12), a condutividade não irá a zero porque o processo de tunelamento depende somente do formato e da altura das barreiras que separam as partículas.

Cada estado pode ter somente um elétron na direção de cada spin no processo de condução *hopping*. Se a localização é muito forte, um elétron saltará para o estado vizinho mais próximo, e essa condutividade *hopping* será proporcional ao fator de Boltzmann. Se a localização é menos forte, um elétron pode saltar para sítios em que a energia de ativação é menor, mas que pode se localizar mais distante, *i.e.*, a condução ocorre por saltos com alcance variável (VRH), descrito pela equação [17]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right] \quad (2.7)$$

Onde σ_0 e T_0 são constantes do material. T_0 é a energia de ativação^b e pode ser dado por:

$$T_0 = \frac{c}{(k_B N(E_F) \alpha^d)} \quad (2.8)$$

onde c é a constante de proporcionalidade, k_B a constante de Boltzmann, $N(E_F)$ densidade de estados por cela unitária e α é o comprimento de localização.

T_0 pode ser interpretado como uma barreira de energia efetiva entre os estados localizados, uma medida do grau de desordem em regiões desordenadas. Quando $\gamma = 1$, essa equação refere-se a um semicondutor cristalino. Se os valores $\gamma = 1/2$ ou $\gamma = 1/3$ são assumidos, essa dependência é válida para condutores uni e bidimensionais, respectivamente, no qual ocorre *hopping*. O valor de $\gamma = 1/4$ é assumido para condutores tridimensionais. O γ pode ser apresentado como uma função da dimensionalidade:

$$\gamma = \frac{1}{(d+1)} \quad (2.9)$$

onde d é a dimensionalidade.

Deve-se notar, entretanto, que as equações de Mott e Davis são boa aproximação somente se $(T_0/T)^{1/4} > 10$, *i.e.*, para temperaturas $T < T_0/10000$ [2], isso é uma consequência da pré-condição do modelo VRH, em que a distância média de *hopping*, R , dado por:

$$R = \frac{3}{8} \alpha^{-1} (T_0/T)^{1/4} \quad (2.10)$$

deve ser consideravelmente maior que o comprimento de localização α^{-1} . Quando T_0 é pequeno (fraca dependência, $\sigma(T)$), a lei $T^{-1/4}$ é aplicável somente em temperaturas muito baixas. Por exemplo, para compósitos PPy/poli(p-fenileno), em limites de baixas temperaturas (<125K) o comportamento da condutividade é explicado pelo modelo VRH. Porém, para

^b Medida do grau de desordem na região desordenada - barreira de energia efetiva entre os estados localizados.

regiões de altas temperaturas ($> 600\text{K}$) esses materiais exibem caráter Arrhenius ($\sigma_{dc} \propto \exp(-T_o/T)$), indicando não-validade do modelo representado pela Eq. (2.7) [19]. Em temperaturas mais elevadas, os transportadores de carga tendem a saltar para cadeias vizinhas, ainda que os estados estejam separados por uma barreira de energia, E_A , e o modelo de Miller-Abrahams de um fônon prediz [2]:

$$\sigma(T) = \sigma_o \exp(-2\alpha R) \exp(-E_A/k_B T) \quad (2.11)$$

A liberação de uma carga aprisionada em qualquer *estado* específico do polímero pode ocorrer por um processo puramente térmico, *i.e.*, pode depender apenas das vizinhanças desses estados e de movimentos moleculares específicos termicamente ativados. Um grande número de modelos tem sido proposto para descrever o transporte *hopping* em polímeros condutores ou semicondutores amorfos, mas não há ainda um acordo geral nos detalhes do mecanismo. O modelo de *hopping* intersóliton proposto por Kivelson [20], *por exemplo*, explica a dependência da condutividade alternada com a temperatura no *t*-PA levemente dopado, que tem características contraditórias à teoria VRH. A teoria considera que o transporte intercadeia ocorre por *hopping* entre estados solitônicos carregados e neutros em níveis isoenergéticos.

O modelo intersóliton foi modificado para a condução interpolarônica em polímeros condutores com estado fundamental não degenerado [21]. Nesses casos o *hopping* ocorre entre pólarons e bipólarons, ambos fixos pelo contra-íon. A condução intramolecular é devida aos elétrons deslocalizados produzidos pelos estados solitônicos, polarônicos ou bipolarônicos da cadeia de polímeros conjugados. O mecanismo de *hopping* pode explicar o processo de condução inter e intramolecular para *amostras não dopadas e fracamente dopadas*.

A idéia básica da teoria VRH pode ser entendida pelo esquema da Fig. 2.4, onde os portadores de carga possuem vetor de onda k_F ou $-k_F$ paralelo à direção das cadeias poliméricas. Para espalhar esses portadores e criar resistência, os portadores necessitam da ajuda dos fônons, já que a energia dos fônons é grande (Fig. 2.4a). Uma visualização alternativa para o mecanismo de condutividade em metais e semicondutores é mostrada na Fig. 2.4b. Em metais, os elétrons livres podem ser espalhados por uma vibração da rede (fônon), ao contrário, em semicondutores usa-se o mecanismo de *hopping* para explicar condutividade em polímeros condutores – nesse caso o elétron inicialmente é capturado por um defeito. Aumentando a temperatura o defeito de rede deforma-se e o elétron pode mover-se sob a influência de um campo [22].

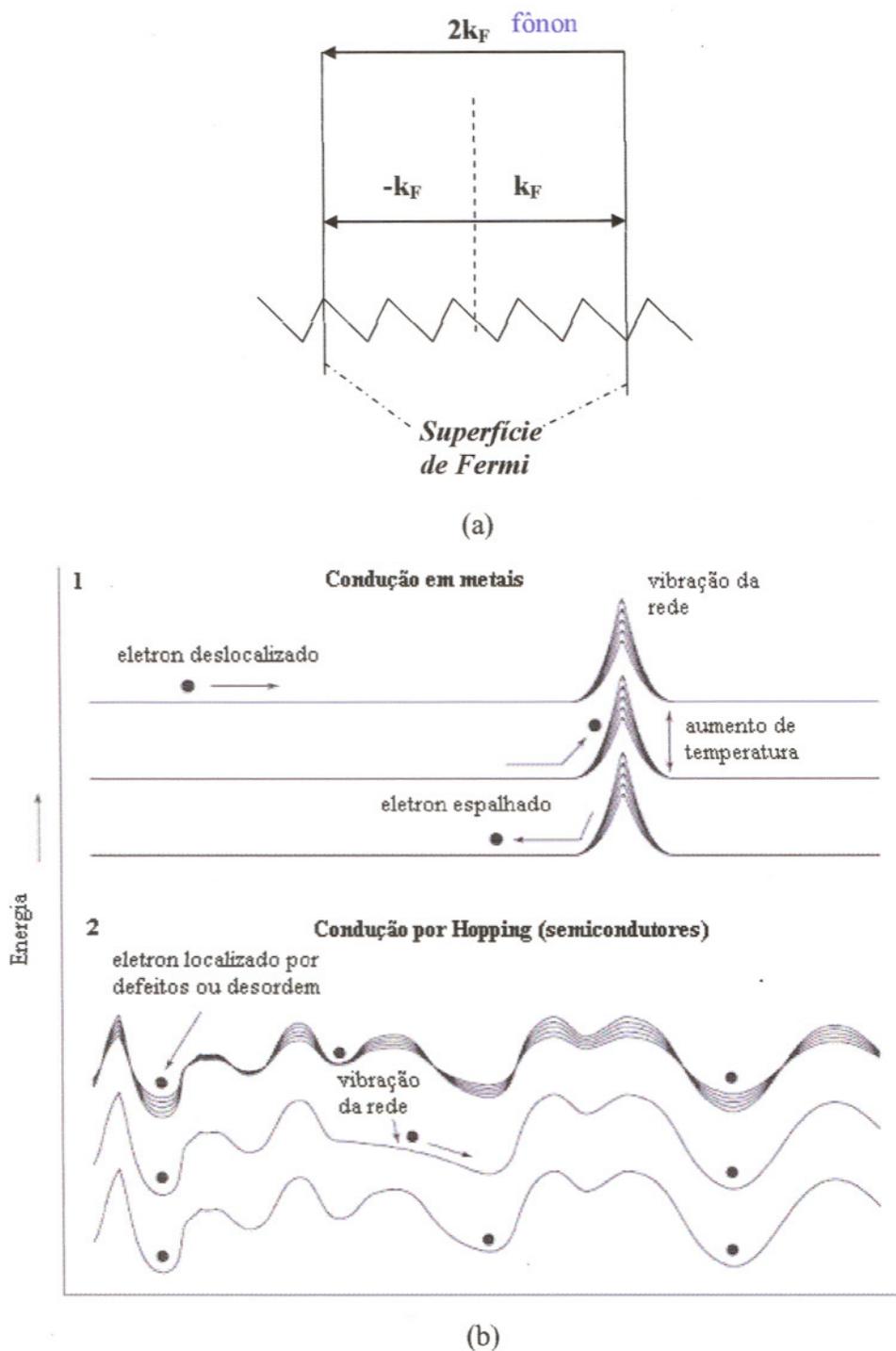


Figura 2.4. (a) Esquema mostrando o espalhamento de portadores ao longo da cadeia na direção dos fônons de vetor $2k_F$ em um metal polimérico anisotrópico (quase-1D), no qual a superfície de Fermi consiste de camadas perpendiculares a direção da cadeia (k_F é o vetor de onda de Fermi eletrônico). (b) Mecanismo de condutividade: (1) um elétron é espalhado por uma vibração da rede, que aumenta com a elevação da temperatura; em semicondutores, a condução por *hopping* é assistida pela vibração da rede e aumenta com a elevação da temperatura (adaptado da Ref. [23]).

(ii) Condutividade por tunelamento (tunneling)

Além de cálculos teóricos existem evidências experimentais [24] de que as propriedades eletrônicas de *polímeros conjugados altamente dopados* são semelhantes à de metais. O comportamento da condutividade dos polímeros condutores tem sido explicado usando barreiras de potencial entre regiões condutoras. Essas barreiras seriam *defeitos de conjugação*, segmentos não dopados ou fracamente dopados da cadeia polimérica, contatos interfibrilares, intercadeias ou inomogeneidades do polímero. Os portadores de carga terão que saltar sobre a barreira de potencial (*hopping*) ou atravessá-la (*tunneling*). A dependência da condutividade com a temperatura deve originar de outro processo que permita transferência de carga entre duas regiões condutoras. Os modelos de Sheng (CELT) [25,26] têm sido utilizados na descrição da condutividade de polímeros conjugados dopados. Estes levam em conta a energia de regiões condutoras ou movimento térmico aleatório dos portadores de carga entre ilhas condutoras adjacentes.

Quando o tamanho das ilhas condutoras é suficientemente pequeno ($\leq 20 \text{ \AA}$ – vide resultados de TEM e XRD), a energia requerida para remover um elétron de uma ilha eletricamente neutra é alta [27]. Se a tensão entre duas ilhas adjacentes é pequena (regime de baixos campos elétricos), comparada com $k_B T/e$, sendo e a carga elementar, os portadores de carga são gerados somente pela ativação térmica, mantendo a condutividade dependente da temperatura e limitada pelo armazenamento de energia nas ilhas. Desta forma, os portadores de carga percolarão ao longo do caminho de menor resistência e a condutividade variará com a temperatura conforme a equação (2.12), mas com $\gamma=1/2$, *i.e.*, a mesma forma que o processo de condução VRH (1D):

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right] \quad (2.12)$$

onde σ_0 e T_0 são constantes do material. T_0 é a densidade de estados no nível de Fermi e pode ser dado por [28]:

$$T_0 = \frac{1}{(N(E_F)N_{\parallel}N_{\perp})} \quad (2.13)$$

onde N_{\parallel} e N_{\perp} é o número de cadeias na direção paralela e perpendicular na cela unitária e $N(E_F)$ é a densidade de estados por cela unitária. T_0 pode ser interpretado como barreira de energia efetiva entre os estados localizados. O valor de γ pode ser $1/4$ para baixos valores de

temperatura e $1 > \gamma > \frac{1}{2}$ para altas temperaturas. A faixa em que $\gamma=1/2$ dependerá da distribuição do tamanho dos grãos.

Tais características devem ser apropriadas para um metal granular, no qual pequenos grãos metálicos são rodeados por uma camada não-condutora. *Por exemplo*, a condução em blendas poliméricas de politiofenos é explicada com o modelo CELT ($\gamma=1/2$), numa faixa de temperatura entre 25 e 400K [29]. Estudos com POMA-ES com vários ácidos dopantes (PTSA, SSA, TFA, HCl) [30], POEA-ES (HCl, PTSA, SSA) [31] e PANI-ES (CSA, TSA, HCl e NSA) [32,33,34] indicaram mecanismo de condutividade tipo-VRH (Eq. 2.7), por intermédio de gráficos $\log\sigma$ vs $T^{-1/2}$, numa faixa de temperatura entre 40 e 300 K. Por outro lado, Kaiser *et al*, afirmam que o mecanismo de condutividade em PANI (dopado com CSA) pode ser explicado pelo modelo FIT - Eq. (2.15), entre regiões metálicas estendidas [35], o que contraria a teoria de Epstein e MacDiarmid [32]. Esse modelo também se aplicaria ao sistema PANI-ES dopado com CSA, estudado por Holland *et al*. [36].

No regime de *altos campos elétricos*, o tunelamento induzido pelo campo torna-se importante, e a condução altamente não ôhmica. Para campos suficientemente altos, a geração dos portadores de carga pelo campo substitui a ativação térmica, como processo dominante, e a condutividade começa a ter comportamento exponencial como na Eq. 2.14. O segundo modelo de Sheng [37] para condutores não homogêneos é baseado no tunelamento induzido por flutuações de portadores de carga entre ilhas condutoras (Fluctuation-Induced Tunneling (FIT)). Esse modelo se aplica em grandes regiões condutoras (se o tamanho das ilhas condutoras for bem maior que 20 nm, a energia de carregamento (efeito de armazenamento) torna-se desprezível). A teoria considera que o movimento térmico aleatório dos portadores de carga, dentro das ilhas condutoras, induz uma voltagem alternada aleatória através do *gap* entre ilhas vizinhas. Quando a barreira de potencial formada pelo *gap* é considerada parabólica, uma simples expressão pode ser escrita para a condutividade por tunelamento dependente da temperatura:

$$\sigma = \sigma_o \exp\left[-\left(\frac{T_1}{T + T_o}\right)\right] \quad (2.14)$$

onde σ_o é uma constante e T_o é a temperatura abaixo, do qual o tunelamento é um processo elástico simples e independente da temperatura. T_1 é a temperatura acima, do qual a condutividade é termicamente ativada. Os parâmetros T_1 e T_o são dependentes da largura efetiva, W , área, a , e altura, V , da barreira. Portanto, reproduzindo os dados experimentais com a equação 2.14 é possível determinar as características da barreira [38].

(iii) Breve Discussão

Em um metal granular, elétrons executam uma dinâmica aleatória em 3D entre uma distribuição de ilhas metálicas. Por outro lado, o transporte por VRH é válido somente se a probabilidade para o salto na direção transversal for muito pequena e nesse caso o movimento do elétron é confinado a um “tubo” de largura molecular. No modelo granular não existe restrição com relação ao transporte transversal, *i.e.*, não é confinado a uma linha. Conseqüentemente, ambas as explicações não devem ser usadas simultaneamente.

Mizoguchi *et al.* [39] indicaram, com resultados EPR e NMR, que a PANI possui fases que segregam em domínios condutores e isolantes e que as ilhas metálicas correspondem somente a uma ou algumas cadeias do polímero, como já previsto por Glarum e Marshall [40]. Esses achados suportam o modelo granular. Entretanto, nem todos os experimentos suportam a visão metal-granular. Lundberg *et al.* [41] sugeriram que os estados eletrônicos são fortemente localizados na PANI e a condutividade na forma VRH pode ser considerada. Epstein *et al.* [42] sugerem que a PANI consiste de “pacotes” de fios altamente acoplados, onde os pacotes consistem de domínios metálicos com funções de onda eletrônicas completamente deslocalizadas. Epstein *et al.* [43] também sugerem que as funções de onda sejam deslocalizadas tridimensionalmente (3D). Para explicar a condutividade macroscópica, Epstein *et al.* sugeriram que o salto entre os “pacotes”, mediados por uma forte união intercadeia, está relacionado com a equação (2.7), com $\gamma = \frac{1}{4}$ (3D).

Em *metais granulares* (padrão), os grãos possuem contatos mecânicos e o acoplamento elétrico é dado por tunelamento direto entre os grãos. Entretanto, em polímeros os domínios cristalinos são espacialmente separados, e portanto o tunelamento direto deve ser essencialmente suprimido. Realmente, assumindo que os estados eletrônicos das cadeias amorfas são fortemente localizados e que as cadeias não estão interagindo na parte amorfa, o coeficiente de transmissão para o tunelamento direto entre os grãos é [44]:

$$g = \exp\left(\frac{-2\chi}{\alpha}\right) \quad (2.15)$$

onde χ é o comprimento da cadeia e α^{-1} o comprimento de localização (corresponde ao tamanho da região do qual os elétrons estão deslocalizados [45]). Para amostras de 50% de cristalinidade χ é aproximadamente da mesma ordem que o tamanho dos grãos (cristalitos), L . Para o sistema PANI-CSA o valor de χ e α é 50 e 12 Å, respectivamente, portanto, $g \sim 10^{-4}$, *i.e.*, o tunelamento direto é praticamente suprimido [46]. O valor do coeficiente de transmissão depende da forma da barreira, sua altura e sua largura. Quanto mais finos e baixos os

potenciais, mais alto será o coeficiente de transmissão. O comprimento de localização pode ser definido como uma extensão espacial das funções de onda metálicas nas regiões cristalinas (Fig. 2.5).

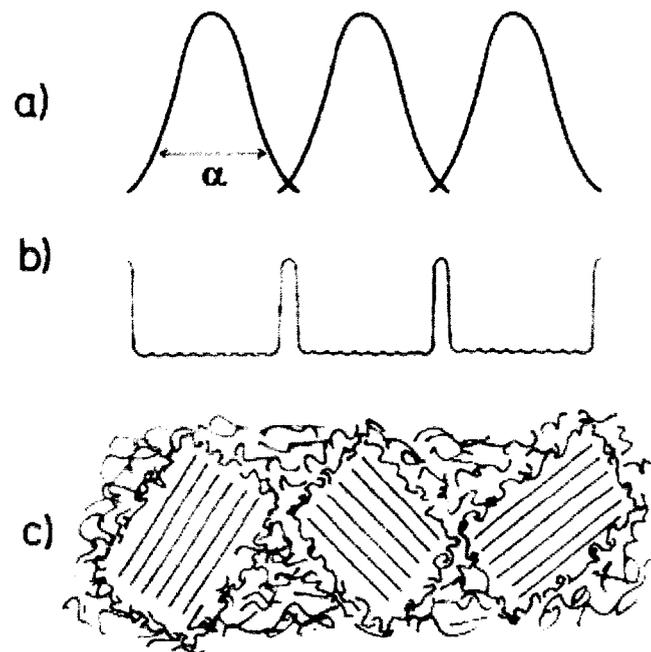


Figura 2.5. Visão esquemática da (a) função de onda eletrônica (α : comprimento de localização); (b) potencial e (c) morfologia das regiões cristalinas e barreiras amorfas [47].

Outra questão aberta refere-se à presença de bipólarons em alguns polímeros condutores e o papel desempenhado por estes defeitos nos mecanismos de condução. Os bipólarons são os defeitos mais estáveis em tetrâmeros de sal esmeraldina [48], entretanto, alguns autores sugeriram a dissociação do bipolaron em dois pólarons em cadeias maiores. Amostras de sal esmeraldina apresentam transições ópticas que estariam em acordo com previsões teóricas para uma rede de pólarons e em desacordo com uma rede de bipólarons [49]. Por outro lado, dados de EPR são favoráveis à estabilidade dos bipólarons [50,51]. Alguns estudos teóricos são favoráveis ao modelo da rede de pólarons [49], outros concluem pela formação de bipólarons [52].

Como pode ser visto, existem diferenças entre as interpretações dos resultados e sobre o tamanho das ilhas metálicas, sua separação e o caráter dimensional (1D ou 3D), que têm forte influência nos processos de condução e mobilidade dos portadores. O caráter unidimensional dos polímeros condutores favorece energeticamente a localização da carga na

cadeia polimérica pela dopagem e a relaxação do retículo ao seu redor. Diante da discussão apresentada, está claro que o mecanismo de condutividade não está totalmente esclarecido. Por isso, o objetivo central de nosso trabalho será estudar, por técnicas experimentais e teóricas, como XRD, AFM, espectroscopia eletrônica, EPR e Modelagem Molecular, esses mecanismos de condutividade, a fim de compreender os processos de condução em filmes finos de polianilina e seus derivados.

2.4. Referências

- 1 L. V. Shalimova, “Física de los semiconductores”, Moscú, Editorial Mir, 1975, p. 13-14.
- 2 J. Ulanski, M. Kryszewski, *Polish. J. Chem.* **69**, 651 (1995).
- 3 V. N. Prigodin, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **125**, 43 (2002).
- 4 N. W. Aschcroft, N. D. Mermin, “Solid State Physics”, Saunders, New York (1976).
- 5 S. Kivelson, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **22**, 371 (1988).
- 6 A. J. Heeger, W. P. Su, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698 (1979).
- 7 N. F. Mott, E. A. Davis, “Electron Process in Non-Crystalline Materials”, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1979.
- 8 J. Sinkkonen, *Phys. Stat. Solids B* **102**, 621 (1980).
- 9 L. Salem. “The molecular orbital theory of conjugated systems”. W. A. Benjamin Inc., Massachussets, 1966, Cap. 1.
- 10 M. J. Rice, *Phys. Lett. A* **71**, 152 (1979).
- 11 T. A. Skotheim, J. Orenstein, Photoexcitation of Conjugated Polymer. Handbook of Conducting Polymers, New York, Marcel Dekker, Inc., 1986.
- 12 K. Fresser, A. R. Bishop, D. K. Campbell, *Phys. Rev. B* **27**, 4804 (1983).
- 13 C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, John Wiley and Sons Inc., New York, 1966.
- 14 T. A. Skotheim (ed.), “Handbook of Conducting Polymers”, Marcel Dekker, New York, 1986.
- 15 C. C. Ku, R. Liepins, “Electrical Properties of Polymers”, Carl Hanser Verlag, Munich 1987.
- 16 D. Schäfer-Siebert, Ph.D Thesis (Karlsruhe, 1988).
- 17 N. F. Mott, E. A. Davis, “Electronic Process in Non-Crystalline Material”, 2nd ed, Clarendon Press, Oxford (1979).
- 18 J. F. Rouleau, J. Goyette, T. K. Bose, R. Singh, R. P. Tandon, *Phys. Rev. B* **52**, 4801 (1995).
- 19 L. P. Rector, D. C. De Groot, J. L. Schindler, T. J. Marks, S. Carr, *Synth. Met.* **41-43**, 935 (1991).
- 20 S. Kivelson, *Phys. Rev. B* **25**, 3798 (1982).
- 21 P. Kuivalainen, H. Stubb, H. Isotalo, P. Yli-Lahti, C. Holmström, *Phys. Rev. B* **31**, 7900 (1985).
- 22 A. J. Epstein, J. Miller. *J. S. Sci. Am.* **241**, 52 (1979).
- 23 A. J. Epstein, J. S. Miller, *Sci. Am.* **241**, 52 (1979).
- 24 V. N. Prigodin, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **125**, 43 (2002).
- 25 P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 44 (1973).
- 26 P. Sheng, *Phys. Rev. B* **21**, 2180-2195 (1980).
- 27 R. T. Zoppei, TESE, 1999, IFSC – USP.
- 28 B. L. Altshuler, B. D. Simons, in E. Akkermans, G. Montabaux, J.-L. Pichard, J. Zinn-Justin (Eds.). “Mesoscopic Quantum Physics”, North-Holland, Amsterdam, 1996.
- 29 E. Punkka, J. Laakso, H. Stubb, P. Kuivalainen, *Phys. Rev. B* **41**, 5914 (1990).
- 30 A. Raghunathan, P. K. Kahol, B. J. McCormick, *Solid State Commun.* **108**, 817 (1998).
- 31 A. Raghunathan, P. K. Kahol, B. J. McCormick, *Synth. Met.* **101**, 732 (1999).
- 32 J. Joo, Y. C. Chung, H. G. Song, J. S. Baeck, W. P. Lee, A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, S. K. Jeong, E. J. Oh, *Synth. Met.* **84**, 739 (1997).
- 33 T. Taka, *Synth. Met.* **55-57**, 5014 (1993).
- 34 V. I. Krinichnyi, *Phys. Rev. B* **55**, 16233 (1997).

-
- 35 A. B. Kaiser, C.-J. Liu, P. W. Gilberd, B. Chapman, N. T. Kemp, B. Wessling, A. C. Partridge, W. T. Smith, J. S. Shapiro., *Synth. Met.* **84**, 699 (1997).
- 36 E. R. Holland, S. J. Pomfret, P. N. Adams, A. P. Monkman, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2991 (1996).
- 37 P. Sheng, *Phys. Rev. B* **21**, 2180 (1980).
- 38 G. Paasch, S. Karg, Th. Schimmel, W. Riess, M. Schwoerer, *Synth. Met.* **55-57**, 4872 (1993).
- 39 K. Mizoguchi, M. Nechtschein, J.-P. Travers, *Synth. Met.* **41-43**, 113 (1991).
- 40 S. H. Glarum, J. H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 2160 (1987).
- 41 B. Lundberg, W. R. Salaneck, L. Lundstrom, *Synth. Met.* **21**, 143 (1987).
- 42 Z. H. Wang, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **45**, 4190 (1992).
- 43 F. Zuo, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein. *Phys. Rev. B* **36**, 3475 (1987).
- 44 J. Bolton, C. J. Lambert, V. J. Falko, V. N. Prigodin, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **60**, 10569 (1999).
- 45 Y. Z. Wang, *Macromolecules* **27**, 5871 (1994).
- 46 V. N. Prigodin, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **125**, 43 (2002).
- 47 R. Pelster, G. Nimitz, B. Wessling, *Phys. Rev. B* **49**, 12718 (1994).
- 48 L. W. Shacklette, J. F. Wolf, S. Gould, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **88**, 3955 (1988).
- 49 S. Stafstrom, J. L. Brédas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 309 (1987).
- 50 M. Kaya, A. Kitani, K. Sasaki, *Chem. Lett.* **147**, 1986 (1986).
- 51 M. Nechtschein, F. Genoud, C. Menardo, K. Mizogouchi, J. P. Travers, B. Villeret, *Synth. Met.* **29**, E211 (1989).
- 52 K. Tanaka, T. Schichiri, M. Kobashi, T. Yamabe, *Synth. Met.* **24**, 167 (1988).

3. Objetivos da Parte II

O objetivo desta parte da tese é estudar e discutir os diferentes processos de condução e entidades envolvidas em tais processos (*quasi*-partículas), em sistemas desordenados, como as polianilinas (PANI, POEA e POMA). Ênfase será dada às questões referentes ao estado metálico das polianilinas (unidimensional, bidimensional, ou tridimensional), ou seja, anisotropia de estados, ao mecanismo de transporte de cargas que predomina nesses sistemas (modelos de condutividade, *e.g.*, VRH ou CELT) e aos processos de condução (intra-cadeia, inter-cadeia, inter-fibras e/ou interpartículas). Procuramos, desta forma, entender como estes parâmetros controlam a deslocalização de cargas e determinam a ocorrência de diferentes comportamentos metálicos. Usaremos técnicas experimentais como XRD, AFM, espectroscopia eletrônica, EPR e XPS além de ferramentas computacionais para estudos de Modelagem Molecular.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

Os materiais utilizados na parte II estão descritos em detalhes no capítulo 4 da parte I da Tese.

4.2. Métodos e Técnicas

4.2.1. Refinamento - Método de Rietveld [1,2]

Rietveld [3] desenvolveu um método para refinamento de estruturas, que foi estendido para aplicação na análise quantitativa de fases e estudos de micro-deformação. O método de Rietveld serve para refinar parâmetros estruturais e não para resolver estruturas, requerendo um bom modelo inicial para poder ter êxito no refinamento. O método é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como:

- (i) Simetria do grupo espacial
- (ii) Posições atômicas
- (iii) Ocupação dos átomos
- (iv) Parâmetros de rede

Este padrão calculado é então comparado ao padrão observado, ponto por ponto e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração. O método de Rietveld baseia-se na minimização por mínimos quadrados do residual:

$$S = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (4.1)$$

Onde

$$w_i = 1/y_i$$

y_i = intensidade observada no i -ésimo passo,

y_{ci} = intensidade calculada no i -ésimo passo.

O método permite a definição das posições e intensidade das reflexões de Bragg, de modo que, mesmo havendo sobreposição dos picos, as intensidades das reflexões de cada fase

podem ser avaliadas com boa precisão. O programa para aplicação do método de Rietveld neste trabalho é o FullProf versão junho-2005 [4].

4.2.1.1. Avaliação do Refinamento

O refinamento pode ser avaliado pela verificação dos parâmetros estruturais e de perfil obtidos e comparação dos resultados com aqueles obtidos para monocristais. O objetivo dos algoritmos de refinamento aplicados ao ajuste do perfil é obter um conjunto de parâmetros que contenha um erro mínimo entre os perfis calculado e observado. As quantidades utilizadas para avaliar o progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e calculado são os resíduos obtidos a partir das diferenças das intensidades observadas e calculadas. O resíduo R_p (resíduo de Perfil) é estimado a partir da seguinte expressão [5,6]:

$$R^p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} y_i} \quad (4.2)$$

onde i é o i -ésimo passo. O índice R^p indica a discordância entre o perfil calculado e o perfil experimental.

O resíduo R_{wp} considera o erro associado a cada valor da intensidade em função do número de contagens, utilizando o fator de ponderação w :

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i (y_i - y_{c,i})^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

O resíduo esperado é dado pela equação (4.4):

$$R_{esp} = 100 \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

onde N é o número de pontos no perfil observado e P é o número de parâmetros refinados.

O efeito do fator de ponderação é reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos, portanto as regiões mais próximas da borda inferior dos picos devem ser observadas. Os valores para R_{wp} para bons resultados são de 2-10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam de 10-20%.

O cálculo do parâmetro *Gof* (*goodness of fit*) inclui o número de variáveis sob refinamento. Com este parâmetro pode se avaliar se uma mudança no número de parâmetros pode diminuir o erro residual. O *Gof* é dado por:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{esp}} \quad (4.5)$$

4.2.1.2. Aplicação (parâmetros experimentais)

O equipamento utilizado neste trabalho para a obtenção dos dados de intensidade é um difratômetro da marca Rigaku Rota Flex, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$, 50 kV, 100 mA e comprimento de onda, λ , de 1,542 Å. Os espectros varreram 2θ de 5 a 60°. O passo é 0,02° e tempo de contagem de 5s resultam em um número adequado de contagens para o material analisado.

O refinamento estrutural foi realizado com o método de Rietveld no programa Fullprof. A execução do Fullprof é feita a partir de um arquivo de dados que contém as intensidades obtidas no difratômetro (*.dat) e de um arquivo de entrada (*.pcr). Os valores das intensidades numéricas, y_i , são registrados por um detector acoplado ao difratômetro, uma a uma de acordo com o incremento (passos), i , escolhido para o padrão. Para avaliação do perfil dos picos usou-se a função Pseudo-Voigt [7], que é uma combinação linear de uma função gaussiana com uma lorentziana. Os parâmetros da cela unitária obtidos para a PANI por Evain *et al.* [8] foram usados como modelo inicial para o refinamento da cela da POEA usando o método Le Bail com Fullprof.

O tamanho dos domínios cristalinos (*Coherence Length*), L , foi estimado por intermédio do alargamento no perfil de difração, ao considerar cristais reais, usando a fórmula de *Scherrer* [9]:

$$L = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (4.6)$$

4.2.2. Modelagem Molecular

A otimização geométrica das moléculas foi realizada em dois passos: (1) As coordenadas iniciais das moléculas estudadas foram obtidas com o método de mecânica molecular com o campo de força CHARM, pois está parametrizado para moléculas orgânicas [10], com um gradiente de convergência de 0.01 kcal (Å mol)⁻¹, implementado no programa HyperChem 7.52TM [11,12]. (2) O segundo passo consiste de uma aplicação do método

Hartree-Fock restrito (RHF - *restricted Hartree-Fock*) (vide Apêndice B) em uma versão proposta pelo programa MOPAC 6.0 (*package*) [13] com a parametrização AM1 [14]. A justificativa de utilizar o programa HyperChem na otimização geométrica está baseada nos resultados apresentados na literatura [15,16,17,18]. O critério de convergência para os cálculos RHF e otimização de geometria usados no método semi-empírico foi o *default* do programa HyperChem. As otimizações de geometria dos polímeros iniciaram das estruturas mais estáveis e mais planares.

4.2.3. Espectroscopia Eletrônica

Os espectros de absorção foram obtidos em solução de Dimetilacetamida DMAc, preparadas nas formas dopada (ES) e não dopada (EB), numa concentração de $0,1 \text{ g L}^{-1}$. O ácido usado para a dopagem foi o HCl. Utilizou-se nesse experimento um espectrofotômetro de feixe duplo da marca Shimadzu, modelo UV 1601 PC. Os espectros foram obtidos na região de 300 a 1300 nm. Uma lâmina de vidro sem filme e uma solução de DMAc no porta-amostra foram usadas como referências, para medidas em filmes e solução, respectivamente.

4.2.4. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

O papel do XPS na caracterização de polímeros tornou-se tão importante nos últimos anos que sua utilização é quase obrigatória para descrição completa do material. É uma técnica não-destrutiva e a análise das energias de ligação dos níveis de caroço, bem como de suas intensidades, fornece valiosas informações sobre composição e estrutura química das superfícies de macromoléculas [19].

A caracterização dos filmes foi realizada empregando-se o espectromicroscópio de superfícies (Kratos XSAM HS) disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As medidas foram realizadas pelo Prof. Dr. Pedro Augusto P. Nascente. As análises por XPS foram feitas em ambiente de ultra-alto vácuo (pressão na faixa de 10^{-9} Torr). Foi empregada como fonte excitadora a radiação $K\alpha$ do alumínio, com energia de 1486,6 eV e potência de 140 W, dada pela voltagem de 14 kV e emissão de 10 mA. Foi usado um feixe de elétrons de baixa energia para evitar o carregamento eletrostático nas amostras. Como referência de energia de ligação foi usado 284,8 eV para a linha fotoelétrica C 1s associada a C-C e/ou C-H. O ajuste dos picos foi feito com o programa fornecido pelo fabricante do equipamento e pelo programa Winspec 2.08 (1999), com curvas gaussianas (para as linhas C 1s, O 1s e N 1s), subtração de *background* pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados. A precisão nas medidas

semiquantitativas é de $\pm 15\%$. A concentração dos elementos químicos na superfície (C, N, O, Cl) foi calculada a partir da integração das áreas dos respectivos picos obtidos de espectros de alta-resolução. As ligações químicas foram identificadas pela deconvolução dos picos de C_{1s} , N_{1s} , O_{1s} e Cl_{2p} .

4.2.5. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

O fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica (EPR; a técnica também é chamada de ressonância eletrônica de spin, ESR) somente pode ser observado quando a amostra investigada contiver átomos ou moléculas com pelo menos um elétron desemparelhado. Neste tipo de experimento a amostra é submetida a um campo magnético estático para que os elétrons dos átomos ou moléculas percam a degenerescência de spin e os níveis Zeeman eletrônicos sejam estabelecidos. A EPR pode ser usada para mapear a distribuição de um elétron desemparelhado em uma molécula e ajudar a decidir a extensão, na qual, os elétrons estão deslocalizados sobre os ligantes. A técnica também pode fornecer informações sobre os níveis de energia dos complexos [20]. A EPR é o fenômeno de absorção de energia de elétrons não emparelhados de um átomo., molécula ou íon quando estes se encontram sujeitos à aplicação de um campo magnético [21]. As principais características da EPR são as seguintes: a) permite analisar amostras sólidas, gasosas e líquidas; b) tem alta sensibilidade, detectando até 10^{11} spin g^{-1} ; c) identifica e determina a concentração do elemento paramagnético; d) informa sobre o estado de valência, simetria e, em algumas situações, determina os átomos ligantes do íon metálico; e) localiza e identifica os radicais livres.

O momento magnético μ de um elétron livre pode ser expresso em termos de seu spin (S), como:

$$\mu = -g\beta S \quad (4.7)$$

onde β é magnéton de Bohr e g é o fator giromagnético para o elétron. Na presença de um campo magnético B , a interação desse elétron com o campo magnético será dada pelo Hamiltoniano:

$$H = -\mu B = g\beta S B \quad (4.8)$$

Este Hamiltoniano descreve o efeito Zeeman, e sua solução fornece os possíveis níveis de energia para o sistema.

Para o caso de um campo magnético B_0 aplicado na direção Z, obtém-se $H = g\beta B_0 S_z$, e $E(M_s) = g\beta B_0 M_s$, onde M_s são as possíveis projeções do spin ao longo do eixo de quantização Z. No caso de um elétron, as projeções possíveis são $m_s = \pm \frac{1}{2}$, e as energias serão $E(1/2) = \frac{1}{2} g\beta B_0$ e $E(-1/2) = -\frac{1}{2} g\beta B_0$. A Transição entre os dois níveis se dará quando uma energia $\Delta E = g\beta B_0$ for fornecida ao sistema. Essa energia faz com que o momento magnético transicione de uma posição paralela ao campo magnético B_0 para uma posição antiparalela a este. A energia ΔE , normalmente, é fornecida ao sistema pela exposição a um campo de microondas de frequência fixa perpendicular ao campo B_0 , que é adiabaticamente variado até que ocorra a transição. Quando ocorre a transição, o sistema absorve energia do campo de microonda, e essa absorção pode ser detectada por um sistema eletrônico apropriado, que faz parte dos espectrômetros de EPR.

O valor de g dá informação sobre a natureza química do elemento paramagnético e de sua vizinhança. A quantificação do número de *spins* para um sinal típico de radical livre, pode ser obtida pela determinação da área do sinal dado pela aproximação $I\Delta B^2$ e comparada com um padrão secundário de número de *spins* conhecido, como um cristal de rubi contendo íons de Cr^{+3} . A largura de linha (ΔH), cujo valor pode ser medido diretamente do espectro e expresso em Gauss, pode servir como parâmetro para avaliar diferenças entre elementos paramagnéticos (como radicais livres) com vizinhança distinta, pois é relacionada com o tempo de relaxação dos *spins*, o qual depende da interação com o meio.

Os espectros de EPR foram adquiridos utilizando o espectrômetro marca Bruker modelo EMX, operando em banda X (~9 GHz) à temperatura ambiente. Para a obtenção dos espectros, alíquotas das amostras foram colocadas em microcapilares de 50 μL , sendo estes capilares colocados dentro de um tubo de quartzo com 2,5 cm de diâmetro interno para posterior análise. O volume de amostra colocado dentro do microcapilar foi de aproximadamente 25 μL , tomando-se o cuidado de que houvesse amostra em toda a extensão da cavidade ressonante, de maneira que pudesse comparar as intensidades dos espectros. Os parâmetros de análise foram: potência das microondas de 5 mW; frequência de modulação de 100 kHz; amplitude de modulação de 0,1 mT; constante de tempo de 2,56 ms e tempo de conversão de 10,24 ms. O ganho e número de scans foram alterados dependendo da amostra de forma a obter uma boa relação sinal/ruído, sendo esses parâmetros normalizados posteriormente para as análises quantitativas. Para obtenção das áreas dos sinais foi utilizada a

aproximação $I \times (\Delta H_{pp})^2$ [22], onde I é a intensidade do sinal e ΔH_{pp} é a largura de linha do sinal tomada pico a pico. Para determinação da concentração de spins utilizou-se o método do padrão secundário [23] com um cristal de rubi sintético 0,5% Cr^{3+} em uma estrutura cristalina de Al_2O_3 e comparou-se a área dos sinais das amostras com a de um padrão ("strong pitch", obtido da Bruker) com concentração de spins conhecida [24]. Para obtenção do valor do fator g utilizou-se um capilar contendo Cr^{3+} em uma estrutura cristalina de MgO com conhecido valor do fator g (1,9797). O capilar foi colocado dentro do tubo de quartzo que continha a amostra para a qual se desejava determinar o valor do fator g . Fez-se isto para garantir a aquisição dos sinais do Cr^{3+} e da amostra na mesma frequência de microondas [24].

4.3. Referências

- 1 E. Fancio, “Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios-x”, IPEN – USP, Dissertação de mestrado, 1999, 172 p.
- 2 A. M. Brinatti, “Uso de Espectroscopias e Difração de Raios-X aplicadas à caracterização mineralógica de solos”, TESE (2001), USP – IFSC.
- 3 H. M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.* **2**,65 (1969).
- 4 J. Rodrigues-Carvajal, Fullprof Program. Rietveld, Perfil Matching and Integrated Intensities Refinement of X-Ray and/or Neutron Data (powder and/or single crystal). Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), version june 2005.
- 5 L. D. Bish, E. J. Post. “Reviews in Mineralogy”, Vol.20 , Modern Powder Diffraction; The Mineralogical Society of America, Washington ,D.C.,1989.
- 6 R. A. Young. “The Rietveld Method”; I.U.C., Oxford University Press Inc., New York;1995.
- 7 P. Thompson, D. Cox, J. Hastings, *J. Appl. Cryst.* **20**, 79 (1987).
- 8 M. Evain, S. Quillard, B. Corraze, W. Wangb, A. G. MacDiarmid, *Acta Cryst.* **E58**, o343 (2002).
- 9 A. Guinier. “Theory et Technique de la Radio-Crystallographie; Dunod: Paris, 1950.
- 10 M. F. S. Pinto, “Estudo Químico-Quântico de Pigmentos Visuais de Vertebrados. Considerações sobre a Geração da Informação Visual”. Tese, IQSC –USP, 2003, 144p.
- 11 HyperChem 7,5TM – Molecular Visualization and Simulation Program, © HyperChem Inc.
- 12 Computer Software Reviews, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 9243 (1992).
- 13 J. J. P. Stewart, Program MOPAC, Version 6.0, QCPE no 455, 1990.
- 14 J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10**, 209 (1989).
- 15 A. Camilo Junior, “Estrutura Eletrônica de Polímeros Condutores”, TESE, IQSC-USP, São Carlos, 1998, 121p.
- 16 A. Ataç, S. Yurdakul, S. Ide, *J. Mol. Struct.* **783**, 79 (2006).
- 17 M. Czerwinski, J. Bieleninik, J. Napieralski, I. V. Kityk, J. Kasperczyk, R. I. Mervinskii, *Eur. Polym. J.* **33**, 1441 (1997).
- 18 P. Li, F. Rong, Y. Xie, V. Hu, C. Yuan, *J. Analytical Chem.* **59**, 939 (2004).
- 19 J. J. Pireaux; *Rev. Bras. Aplic. Vácuo* **13**, 2 (1994).
- 20 D. F. Shriver, P. W. Atkins, “Química Inorgânica”, 3ed, 2003, Artmed Editora S. A., São Paulo, Brasil.
- 21 L. A. Colnago, L. Martin-Neto, C. I. Biscegli, O. R. Nascimento, T. J. Bonagamba, H. Panepucci, E. M. Vieira, P. R. Seidel, G. Sposito, S. J. Opella, “Aplicações da ressonância magnética nuclear (RMN) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR)”. In: S. Crestana et al. (Eds) Instrumentação Agropecuária: Contribuições no limiar do novo século. Brasília: Embrapa-SPI, 1996, p. 15-50.
- 22 C. P. Poole Jr. “Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques”. New York, Wiley-Interscience, 1967. 921p.
- 23 L. S. Singer, “Synthetic ruby as a secondary standard for the measurement of intensities in electron paramagnetic resonance”. *J. Appl. Phys.*, 30:1463-1464, 1959
- 24 J. A. Weil, J. R. Bolton, J. E. Wertz, “Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications”. New York: Wiley, 1994. 568p

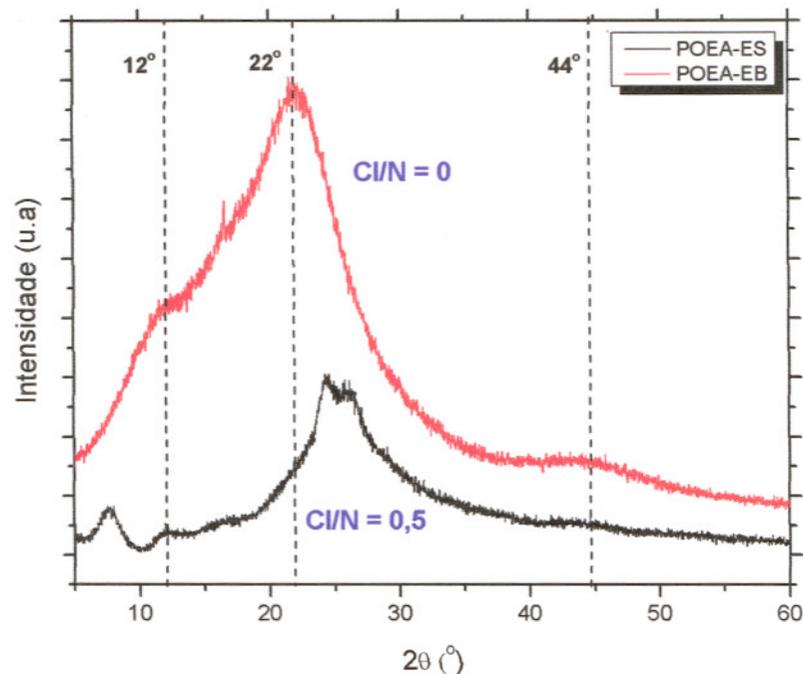
5. Resultados e Discussão

5.1. Difração de Raios X (XRD)

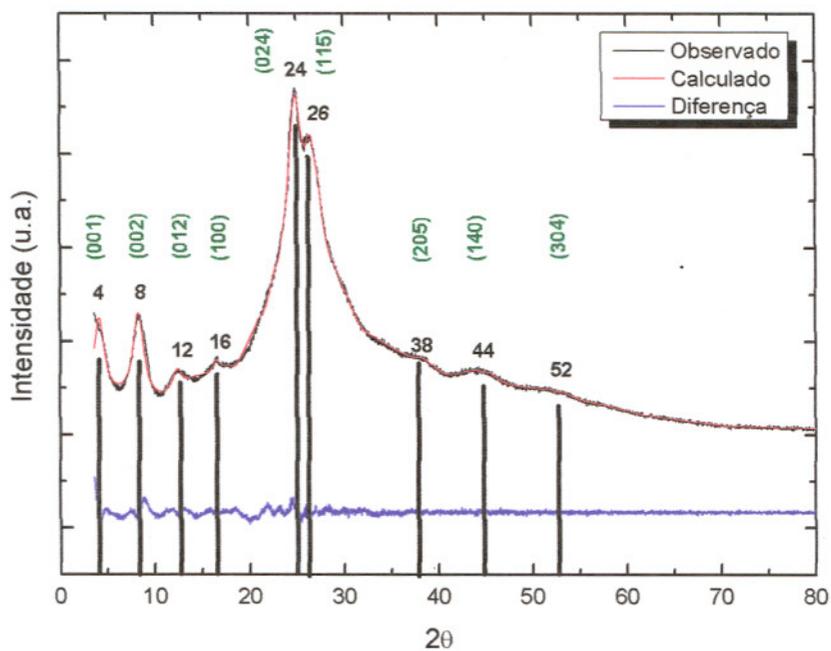
Quando a sobreposição das funções de onda dos elétrons π exibem uma anisotropia unidimensional (1D), os processos de condução de carga são governados pelo *comprimento de conjugação* intra-cadeia, empacotamento inter-cadeia e sua limitação em vários tipos de desordem [1]. Desta forma, com a finalidade de entender como esses parâmetros controlam a deslocalização de cargas, um *estudo estrutural* foi realizado. Encontrou-se que o comportamento metálico está correlacionado com as diferenças na ordem cristalina.

A estrutura cristalina das polianilinas depende do comprimento da molécula polimérica (formas alotrópicas) e do nível de protonação do material. Normalmente a polimerização oxidativa da anilina resulta em cadeias poliméricas de comprimento em torno de 100 nm [2]. Em nosso caso (POEA-EB), foram encontrados tamanhos maiores, algo em torno de 120 nm (ver parte I (GPC e AFS)). MacDiarmid *et al.* [3] observaram que o aumento da cristalinidade pode ser obtido pela orientação do filme, quando estirado por aquecimento localizado. Porém, para filmes de POEA, a formação de estruturas cristalinas é dificultada pelo grupo substituinte etoxi, redutor de simetria. O pó da POEA-EB é essencialmente amorfo, como pode ser evidenciado no espectro de difração de raios X (Fig. 5.1, Cl/N = 0). A dopagem resulta no surgimento de uma fase cristalina, de modo que POEA-ES é parcialmente cristalina (ver Figura 5.1, Cl/N = 0,5). Isso é explicado pela inserção do ânion Cl⁻ entre as cadeias do polímero, que adiciona ao sistema a força de Coulomb, deixando a estrutura mais rígida e favorecendo o estado cristalino.

O pico em torno de 12° observado nos dois espectros (POEA-ES e POEA-EB) indica um tipo de identidade no processo de formação do sal. O difratograma da POEA-EB consiste, principalmente, de um intenso pico largo em $2\theta \sim 22^\circ$ ($d \sim 4,0 \text{ \AA}$) e um “ombro” fraco em $2\theta \sim 44^\circ$ ($d \sim 2 \text{ \AA}$). Essas estruturas largas são características de difração de polímero amorfo. O pico mais interno em torno de $2\theta \sim 12^\circ$ ($d \sim 7 \text{ \AA}$), bastante intenso em EB, é provavelmente devido aos traços remanescentes de HCl (dopante) da síntese da POEA. Quando a POEA-EB é dopada (x é aumentado para 0.5), a região amorfa desaparece e dois picos em torno de 7,5° e 26° aparecem (Fig. 5.1a –Cl/N = 0,5).



(a)



(b)

Figura 5.1. (a) Difratoograma de raios x para a POEA-EB (curva vermelha) e POEA-ES (curva preta) e (b) Gráfico de Rietveld da POEA-ES com a descrição dos principais picos de difração.

Em amostras de PANI-EB a posição do pico mais intenso (amorfo) pode fornecer uma distância interplanar (*d-spacing*) próxima à distância de empacotamento entre cadeias

(interchain) [4]. O valor encontrado no pico mais intenso em PANI-EB II foi de 4,57 Å [5]. Este resultado confirma que a distância entre duas cadeias próximas uma da outra envolve distâncias inter-atômicas maiores que a soma dos raios de van der Waals. No caso da PANI essa distância crítica estaria em torno de 3,4 Å (duas vezes o diâmetro de van der Waals de um átomo de C (1,7 Å), d_c , ou a espessura de um anel, d_ϕ) [6]. Porém, por causa da torção dos anéis, existe grande distribuição de distâncias inter-cadeias o que dificulta estimar a distância real entre duas cadeias.

Para o caso da POEA-EB (Fig. 5.1a, Cl/N = 0), o valor da distância entre duas cadeias vizinhas é 4,1 Å ($2\theta = 21,4^\circ$), medido com o pico mais intenso. Este valor está próximo da distância de empacotamento dos anéis aromáticos, que é 4,5 Å [1]. O outro ombro em 12° , com distância interplanar de aproximadamente 7 Å, indica que provavelmente por causa da necessidade de acomodar um anel volumoso com grupo etoxi (-OCH₂CH₃), a distância de empacotamento inter-cadeias é anisotrópica [7]. Consistente com essa anisotropia, a média geométrica de 4 Å e 7 Å (5.3Å) é maior que a distância de empacotamento da PANI (4.57 Å), devido à diferença de densidade entre as duas celas unitárias: para PANI tem-se duas moléculas ($Z=2$, tetrâmero) [8], enquanto para a POEA é uma molécula por cela ($Z=1$, tetrâmero).

Os métodos de análise dos espectros produzidos por materiais policristalinos são eficientes na identificação qualitativa e quantitativa de fases cristalinas. Quando a qualidade dos espectros é suficientemente boa, rotinas de cálculo relativamente simples também permitem obter dados estruturais do material em estudo [9]. Entretanto quando os espectros apresentam grande número de reflexões e picos superpostos, precisamos recorrer a métodos computacionais mais complexos que permitem estudar a estrutura cristalina com os difratogramas de pó. Um método para o refinamento de parâmetros cristalinos a partir de difratogramas de pó foi desenvolvido por Rietveld [10]. Os picos das linhas de difração de raios X, frequentemente apresentam assimetrias para ângulos baixos. Porém, usando funções que descrevem razoavelmente bem os picos medidos, a análise do perfil da linha fornece resultados satisfatórios [11,12]. O refinamento estrutural se torna possível sempre que exista um modelo cristalográfico inicial para o composto estudado. Em nosso trabalho usamos como modelo, para o refinamento, os dados cristalográficos da PANI [8].

A Figura 5.1b mostra o resultado gráfico do refinamento, com o padrão observado versus padrão calculado. Observa-se boa aproximação entre os padrões de difração calculado e observado, com boa definição para as intensidades e posições dos picos. Nota-se também que a amostra tem quantidade apreciável de fase amorfa. Na Tabela 5.1 apresentamos valores

dos parâmetros estruturais reportados para a POEA-ES (resultados do refinamento), de onde se pode observar que os parâmetros de rede estão próximos daqueles já publicados para a PANI. O gráfico de Rietveld mostra que a separação das reflexões principais é grande, forte indício da distorção da cadeia sofrida pelos grupos laterais (etoxi) e pelo contra-íon (Cl⁻).

Tabela 5.1: Parâmetros estruturais para a PANI e POEA.

Parâmetros estruturais	PANI-ES I [5]	PANI-ES [8]	POEA-ES
<i>Sistema Cristalino</i>	Pseudo-Ortorrômbico	Triclínico $P\bar{1}$	Triclínico P1
<i>Unidade Repetitiva</i>	Trímero	Tetrâmero (terminação fenil)	Tetrâmero (terminação fenil)
<i>A</i> (Å)	4,3	5,73	5,41
<i>B</i> (Å)	5,9	8,88	8,84
<i>C</i> (Å)	9,6	22,68	21,61
<i>V_{cela}</i> (Å ³)	245	1141,3	1023,0
<i>Z</i>	2	2	1
<i>A</i>	?	82,74	84,15
<i>B</i>	?	84,52	84,59
<i>Γ</i>	?	88,47	88,38
<i>P</i> (g/cm ³) ^a	?	1,287	1,191
<i>S</i>		1,54	2,47

A intensidade dos picos foi ajustada adequadamente, apresentando diferença maior na região de ângulos mais baixos onde se situam os picos mais intensos. O aumento da diferença nesta região pode estar relacionado às características do padrão, que apresenta picos estreitos e de alta intensidade ($2\theta \sim 24$ e 26°). Além disso, a POEA é um material de baixa densidade o que pode influenciar a coleta de dados. Estas características dificultam o ajuste padrão. O índice de qualidade do refinamento (*S*) é maior que 2, para o nosso caso, porém, próximo do valor alcançado para a PANI. O refinamento, em geral, é adequado, apesar do desvio do resultado para o resíduo *S*. Os resíduos finais são:

$$R^p = 8,71\%$$

$$R_{WP} = 10,2\%$$

$$S = 2,5$$

A diferença substancial entre PANI-ES e POEA-ES está na periodicidade (valor de *c*), que é 22.68 Å [8] e 21,61 Å, respectivamente. A periodicidade intra-cadeia (*intrachain*) para POEA é 13,9 Å, como veremos por modelagem molecular, o que equivale aproximadamente a um trímero. O trímero é a periodicidade do sistema. Este valor é maior que o obtido pelo

^a $\rho = \frac{(\text{átomos/cela}) \times (\text{volume de cada átomo})}{V_{\text{cela}} N_A}$; $V_{\text{cela}}^{\text{tricli}} = abc \sqrt{1 - \cos^2(\alpha) - \cos^2(\beta) - \cos^2(\gamma) + 2 \cos(\alpha) \cos(\beta) \cos(\gamma)}$

grupo de MacDiarmid *et al.* [8] para POEA, que era 10.9 Å, e 10.4 Å para a PANI [5]. A inserção do grupo etoxi nos anéis da PANI, formando a POEA, aumenta a separação inter-cadeias, embora a cristalinidade dos dois sistemas seja similar. Dentro das regiões cristalinas existe desordem maior na separação inter-cadeia, provavelmente associada com a localização aleatória do grupo etoxi (-OCH₂CH₃) nas posições *a* ou *b* dos anéis (parâmetro rotacional do anel). A Fig. 5.2 representa uma conformação hipotética das cadeias e da cela unitária.

Com base nos dados de difração de raios X (Fig. 5.1b) e em modelagem molecular [13], um esquema da cela unitária para a POEA foi proposto (Fig. 5.2). Devido à baixa qualidade dos cristais, a resolução da estrutura obtida por XRD é baixa, portanto, estudaremos a conformação por modelagem molecular. O valor dado de *c* corresponde a uma unidade repetitiva de 5 anéis aromáticos, *i.e.*, um tetrâmero. A Fig. 5.2a mostra a otimização geométrica para a molécula de POEA-ES (HCl) sem a inserção do contra-íon, favorecendo, desta forma, um empacotamento menos denso. Na Fig. 5.2b é mostrado o efeito do contra-íon na conformação final da cadeia dentro da cela unitária. Os cálculos de otimização geométrica para moléculas com contra-íon foram realizados de acordo com a ref. [14], onde o contra-íon foi considerado em várias posições, a fim de obter a posição energeticamente mais favorável. Após o processo de otimização o contra-íon (Cl⁻) está localizado entre 1.5 e 2.8 Å acima do anel benzenóide.

Percebe-se que os ângulos de torção dos anéis são distintos da primeira simulação. Tais ângulos, como será mostrado adiante, terão papel fundamental no caráter metálico e na mobilidade dos portadores de carga. A unidade repetitiva, que em nosso caso é um trímero (circulo vermelho), se repete em todas as celas, computando um total de átomos equivalente a um tetrâmero. Evidências apontam que os parâmetros de rede de polímeros condutores são menores que os tamanhos das moléculas: as cadeias dobram-se (*vide* Fig. 5.2).

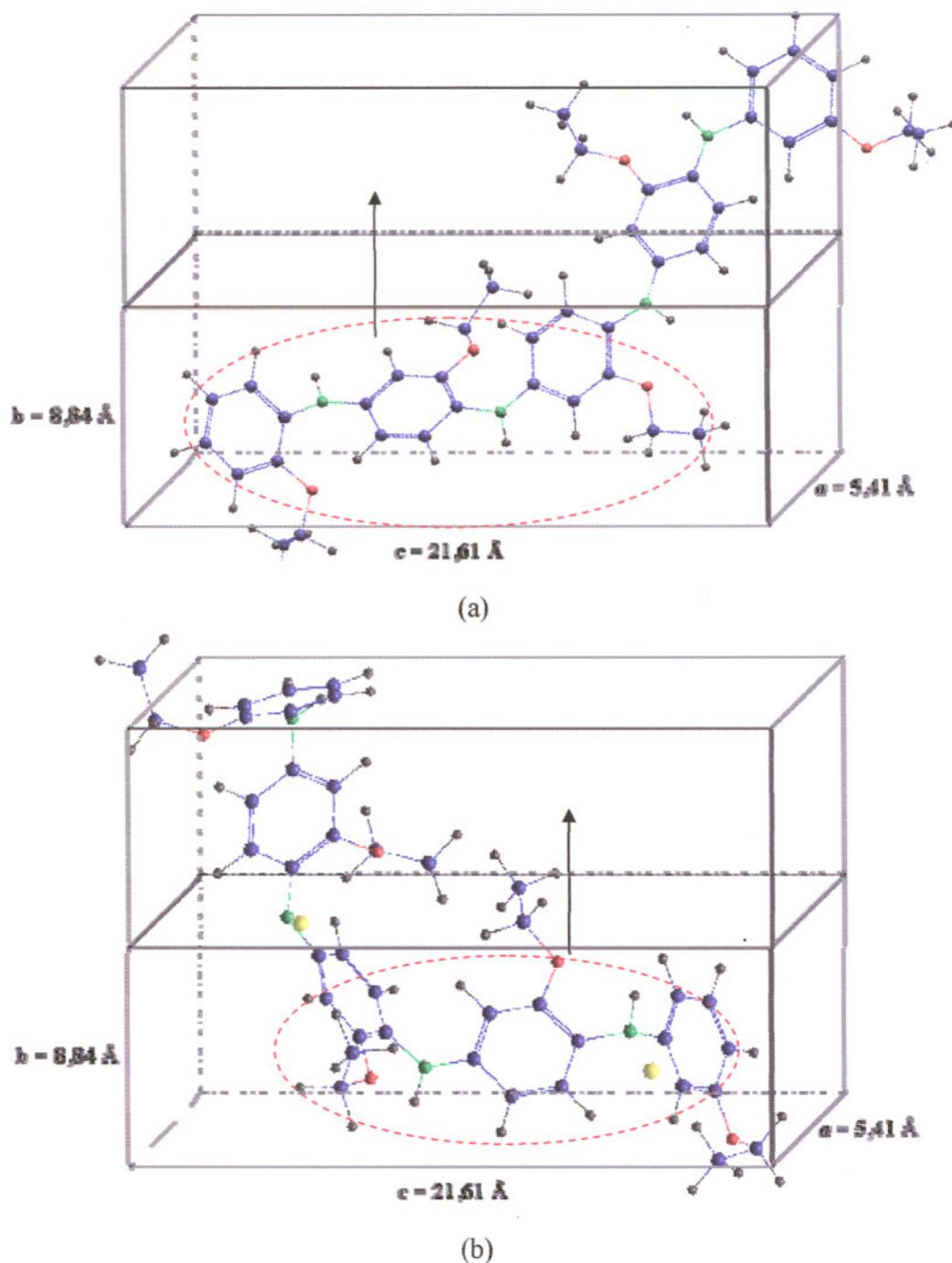


Figura 5.2. (a) Esquema da cela unitária da POEA-ES para um sistema triclinico e otimização geométrica do tetrâmero (terminação fenil) no vácuo, sem o contra-íon. O tamanho do *backbone* da POEA é $L_{\text{bac}} \approx 25 \text{ \AA}$ e o tamanho do grupo lateral (grupo etoxi) é $4,6 \text{ \AA}$.^b (b) Esquema da cela unitária da POEA-ES com contra-íon.

^b $1 \text{ cm} = 2 \text{ \AA}$. O valor da densidade cristalográfica e teórica (ACD Labs Program) para a POEA (tetrâmero) sem e com contra-íon esta em torno $1,076 \text{ g/cm}^3$ e $1,191 \text{ g/cm}^3$ e de $1,191 \text{ g/cm}^3$ (2 Cl) e $1,255 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

Em nosso caso, o comprimento da cadeia é 25 Å, enquanto c é 21,6 Å. O tamanho das moléculas, o caráter covalente das ligações, as fracas ligações intermoleculares ligando moléculas diferentes e o dobramento das mesmas dificultam o empacotamento e a cristalização. Sugerimos que uma rede fortemente acoplada bi e tridimensional é estabilizada pelas ligações de hidrogênio inter-cadeias, em tais estruturas uma rede polarônica pode ser formada eficientemente e estabilizada. Desta forma, a barreira intermolecular (importante para as propriedades de transporte de cargas) é diminuída, devido a essas ligações fracas entre as cadeias.

O valor de a é quase duas vezes a espessura de van der Waals do anel, 3,35 Å [6]. Porém, na direção b não é possível acomodar um tetrâmero, já que o empacotamento é denso na diagonal da cela unitária o que faz acomodar perfeitamente um trímero. A estrutura final apresentada é estabilizada pelas forças de van der Waals e pela repulsão entre os orbitais π dos anéis. Selvan *et al.* [15] sugeriram que a cela unitária da PANI é ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 7,65$, $b = 5,75$, $c = 10,22$ Å e $V_{\text{cela}} = 450$ Å³, consistente com resultados de MacDiarmid *et al.* [16]. Para o polietileno [17], também se observaram celas cristalinas ortorrômbicas com $a = 4,56$; $b = 5,94$; $c = 10,75$ Å e $V_{\text{cela}} = 291$ Å³. Djurado *et al.* [18] encontraram estrutura cristalina monoclinica para filmes de PANI dopados com CSA (ácido camforsulfônico) e propuseram também cela unitária triclinica [19].

A conformação apresentada pelas cadeias de POEA é contrária àquelas apresentadas na literatura para PANI [20], em que há arranjo em forma de zig-zag. Os ângulos entre o plano do anel e o plano definido pelas posições dos átomos de nitrogênio, δ , variam, consideravelmente, alternando entre valores de 2 a 10° e entre 5 e 60°, para a PANI e POEA, respectivamente, ao longo da cadeia, para minimização da repulsão estérica entre anéis vizinhos (Fig. 5.3). Os anéis formam um ângulo de torção, φ , em torno de 30° e 60°, para a PANI e POEA, respectivamente, com respeito ao plano definido pelos átomos de nitrogênio. Portanto, a localização eletrônica é maior para a POEA do que para a PANI, já que a taxa de difusão inter-cadeias diminuiu com o aumento da separação entre as cadeias mais próximas. O ângulo de torção dos anéis, φ , é importante na mobilidade dos pólarons, pois pequenos valores de φ aumentam a sobreposição das funções de onda dos anéis adjacentes causando aumento da deslocalização dos portadores de carga na cadeia polimérica [21]. O aumento no ângulo de torção também pode resultar na diminuição da largura da banda de valência e aumento na energia de transição π - π^* .

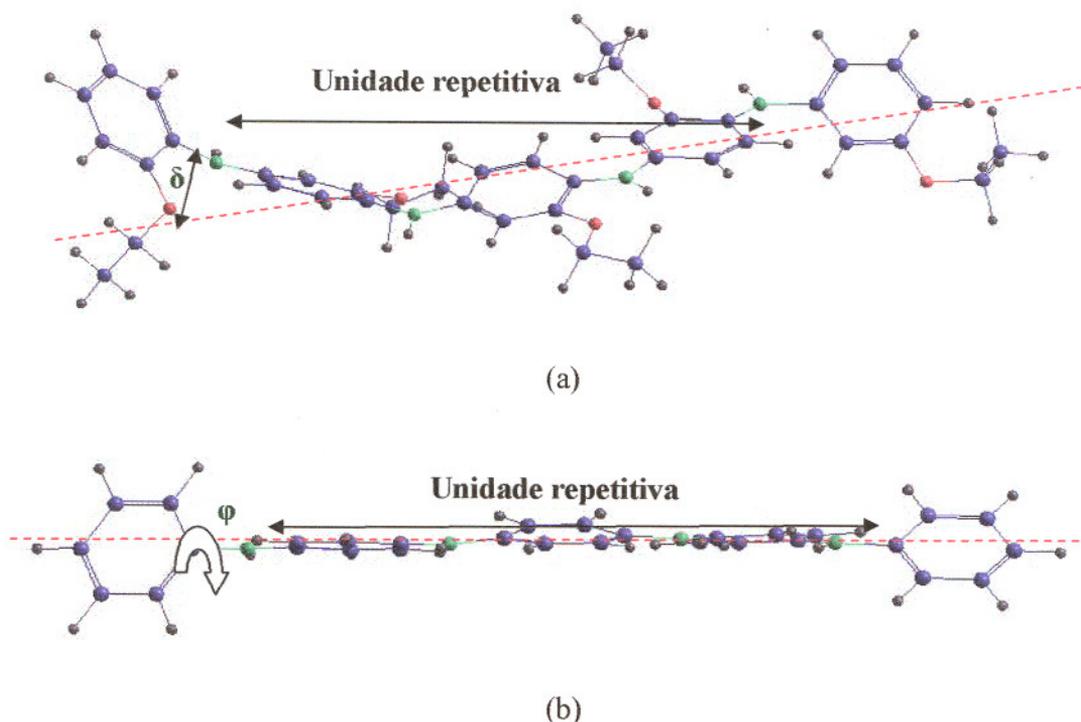


Figura 5.3. Otimização geométrica da unidade tetramérica de POEA-ES (a) e PANI-ES (b) com o modelo semi-empírico-AM1 e Mecânica Molecular (MM+). Um estudo mais detalhado está apresentado no capítulo 6.4.

Diante de tais argumentos devemos perguntar: a PANI tem caráter mais metálico que a POEA?

Em comparação com as cadeias de PANI, a torção ou rotação dos anéis para as cadeias de POEA é substancialmente limitada pelo empacotamento mais denso das cadeias na cela unitária, o que não favorece a formação de bipólarons. Comparando as simulações representadas na Fig. 5.3, pode-se verificar que os anéis adjacentes da cadeia da PANI têm pouca repulsão estérica, *i.e.*, os anéis são quase coplanares, enquanto os anéis da POEA possuem desvio significativo da coplanaridade. A presença contínua de coplanaridade resulta na planaridade da molécula de PANI, o que facilita a difusão dos elétrons nas regiões desordenadas. Na POEA, os grandes ângulos de torção dos anéis adjacentes fornecem grande desordem entre as regiões amorfas e cristalinas, o que dificulta o movimento dos elétrons inter-cadeias. A alta anisotropia ao longo das cadeias (*'quasi-1D'*) favorece o mecanismo de condução evitando o espalhamento dos portadores de carga pelas vibrações de rede termicamente excitadas [22]. Dentro deste modelo, pode-se dizer que o grupo substituinte (-

OCH₂CH₃) tem papel de aumentar a largura da barreira isolante entre as ilhas condutoras e dificultar o processo de transporte 3D.

O empacotamento das cadeias também contribui para a PANI ser mais metálica que a POEA e POMA, pois quanto maior o empacotamento das cadeias maior a possibilidade de condutividade intercadeias. Por isso, ramificações na cadeia principal diminuem a condutividade elétrica, devido à diminuição da cristalinidade e aos defeitos na conjugação. Em filmes de PANI e seus derivados as cadeias são arranjadas no espaço de forma bastante aleatória, com alto grau de desordem (fractabilidade). Os estudos de XRD de PANI mostraram domínios cristalinos, com cadeias regularmente e densamente empacotadas. Fora dessas regiões a desordem prevalece. As ilhas metálicas estão acopladas em uma rede com cadeias do polímero retorcidas e enlaçadas. Porém, devido o seu alto peso molecular (~ 20 KDa), uma única cadeia pode atravessar algumas regiões cristalinas. É importante lembrar que tanto a PANI quanto a POEA possuem, em suas estruturas, em torno de 50% de região amorfa, mesmo no estado totalmente dopado, e essas regiões amorfas formam uma barreira menos condutiva (matriz isolante) entre as regiões condutoras (cristalinas).

Nas partes cristalinas, as cadeias poliméricas são levemente empacotadas nos planos (*a*, *c*) separados ao longo do eixo *b* pelo contra-íon Cl⁻, e nesse arranjo de camadas, esquematizado na Fig. 5.4, as cadeias são afastadas uma das outras, a fim de evitar a repulsão entre os anéis aromáticos adjacentes. Este grau estrutural de liberdade pode controlar a transferência de carga inter-cadeias, especialmente ao longo da direção transversal, onde os anéis aromáticos têm distância de contato em torno de 4Å.

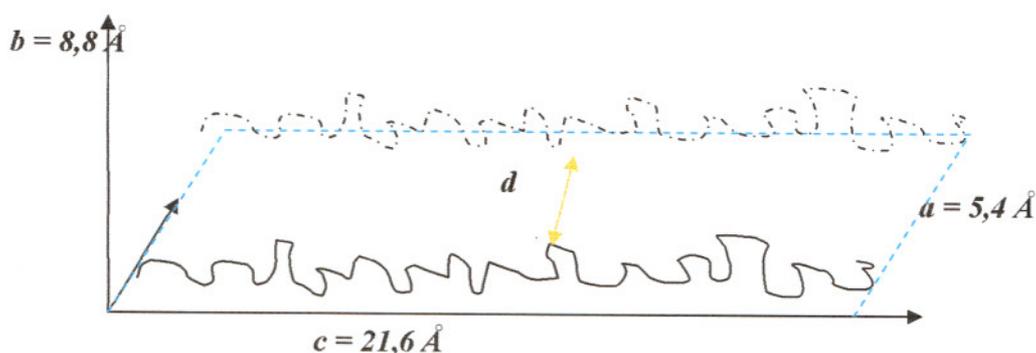


Figura 5.4. Representação esquemática das camadas de POEA – o valor de *d* está em torno de 5,4 Å ($2\theta \sim 16^\circ$).

A forma média dos cristalitos, obtidos no refinamento, é mostrada na Fig. 5.5. O tamanho isotrópico médio (*coherence length*) é de 63 Å, com um tamanho menor (~43 Å) e

anisotropia igual a 10 \AA na direção (001). Esses cristallitos poderão auxiliar na comprovação da existência de ilhas condutoras nas amostras de POEA e o mecanismo de condutividade pelo estudo com microscopia eletrônica de transmissão e microscopia de força atômica.

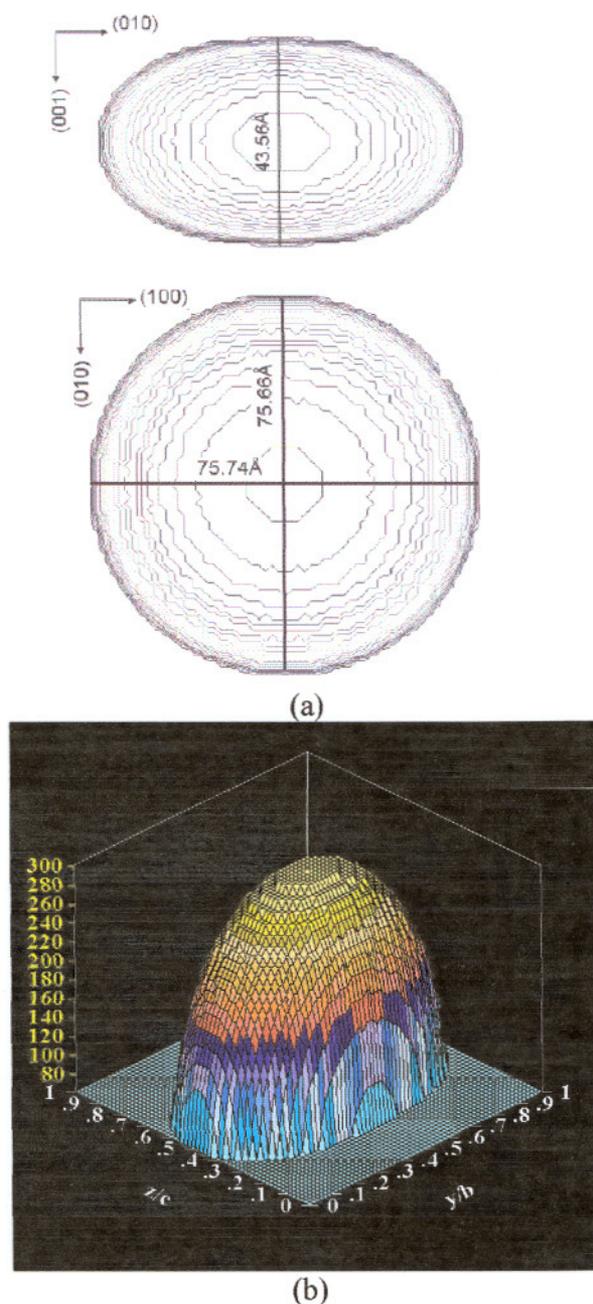


Figura 5.5. Visualização da forma dos cristallitos obtidos no refinamento em 2D - nas direções (100), (010) e (001) (a) e em 3D (b), o eixo-y está relacionado com a densidade de estados. A visualização da forma dos cristallitos é obtida com o programa Fullprof.

Os cristallitos serão considerados elipsóides descritos pela equação:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \tag{5.1}$$

Os parâmetros a , b e c são os semi-eixos das três elipses obtidas no corte do elipsóide pelos planos coordenados $z=0$, $y=0$ e $x=0$, respectivamente. As três elipses aparecem nas cores vermelho (a), azul (b) e verde (c) na Fig. 5.6a. O elipsóide tem uma versão com uma simetria ainda maior, que sempre é uma superfície de revolução: o esferóide, quando pelo menos dois dos três semi-eixos são iguais. Distinguímos três tipos de esferóides (ver Fig. 5.6b):

- (i) O alongado (ou prolato), do tipo “bola de futebol americano”, com $a=b < c$;
- (ii) O achatado (ou oblato), do tipo “disco voador”, com $a=b > c$;
- (iii) A esfera, com $a=b=c$.

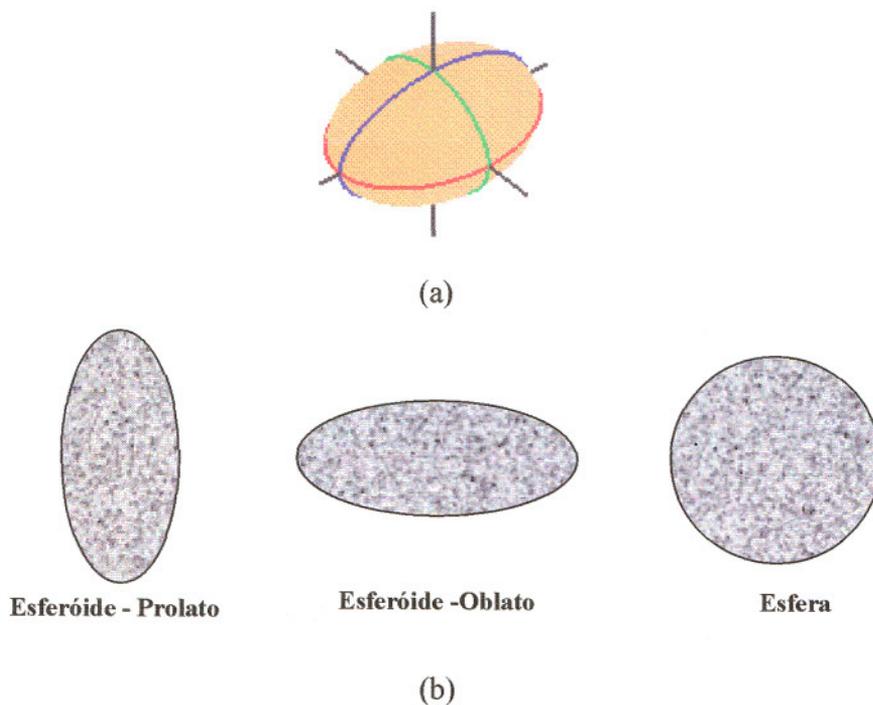


Figura 5.6. Possíveis geometrias dos cristalitos. (a) Três elipses desenhadas no elipsóide e (b) as versões do elipsóide (cristalito).

O Volume de um elipsóide é:

$$V_{elip} = \frac{4}{3} \pi abc \tag{5.2}$$

O Volume de um esferóide é:

(i) Prolato

$$V_{prol} = \frac{4}{3}\pi cb^2 \quad (5.3)$$

(ii) Oblato

$$V_{obla} = \frac{4}{3}\pi c^2b \quad (5.4)$$

(iii) Esfera

$$V_{esfera} = \frac{4}{3}\pi a^3 \quad (5.5)$$

Onde

- c é o comprimento do semi-eixo maior
- b é o comprimento do semi-eixo menor

O volume médio dos cristalitos, calculado segundo a equação (5.3), é de $V_{crist.} = 6 \times 10^5 \text{ \AA}^3$. O valor encontrado para a PANI está entre 1,5 a $2,6 \times 10^5 \text{ \AA}^3$ [23], *i.e.*, o valor do volume encontrado para POEA está muito próximo daqueles medidos para a PANI. Este resultado pode ser comparado com as imagens de TEM (capítulo 5.2) para mostrar que as supostas ilhas condutoras têm ligação direta com os cristalitos encontrados por XRD, tanto no tamanho quanto no formato.

5.2. Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens de TEM apontam um re-arranjo de macromoléculas durante o processo de dopagem e o aparecimento de pequenos pontos escuros que chamaremos de “ilhas condutoras”. Essas estruturas observadas para a POEA são idênticas às aquelas apresentadas na literatura [24], porém com tamanhos diferentes. A Fig. 5.7a mostra a formação de um filme como estrutura de “espuma”, e, com aumentos maiores que 160.000, pequenos grãos podem ser vistos. Na Fig. 5.7b tem-se a visualização de pequenas “ilhas condutoras” com diâmetro, D , variando entre 40 e 200 Å rodeadas por uma matriz menos densa (tipo-espuma) - distância inter-partícula, d_i , ficou entre 19 e 620 Å. Valores muito próximos foram encontrados para a PANI: $D \sim 100$ Å e $d_i \sim 100 - 500$ Å [25] ou $D \geq 63$ Å [26]. A distância de *hopping*, encontrada na literatura, para PANI, ficou entre 100 e 130 Å, em 25 K, [27] (*quasi-1D VRH model*), desta forma, as distâncias inter-partículas encontradas por TEM favorecem o transporte de cargas por *hopping*.

Entretanto, em metais granulares (GMM), os grãos possuem contatos mecânicos, e a acoplagem elétrica é dada pelo tunelamento direto entre os grãos. Segundo a Eq. (2.15), o coeficiente de transmissão, g , é inversamente proporcional ao tamanho dos grãos, quanto maior os grãos (cristalitos), menor a probabilidade de tunelamento direto das *quasi-partículas*^o. Para o nosso caso, o valor de χ é 63 Å (valor médio dos cristalitos medidos por XRD) e o comprimento de localização (*localization length*), para a polianilina dopada com HCl e CSA, é 12 Å [28]. Desta forma, $g_{POEA}^d \sim 10^{-5}$, e como o valor de acoplamento crítico (*critical chain-link coupling*), g_c , é $g_c \sim 10^{-2}$, para PANI (HCl) e PANI (CSA) [24], pode-se fazer a seguinte análise: se $g < g_c$ o sistema é um dielétrico, entretanto, se $g > g_c$, os elétrons estão deslocalizados, e a rede representa um metal com condutividade macroscópica finita [29]. Conclui-se, então, que esse sistema, considerando tamanhos médios de partículas (~ 63 Å), é um dielétrico, e a condutividade é assistida somente por *hopping* inter-cadeias. Para ilhas em torno de 20 Å, o valor de g ficaria em 10^{-2} e para as partículas em torno de 10 Å, o valor de $g \sim 10^{-1}$, *i.e.*, $g > g_c$, o que validaria o modelo GMM. Portanto, para ilhas condutoras menores que 20 Å, o tunelamento seria possível.

^o O modelo de metal granular (GMM) de transporte em polímeros prevê que o grão polimérico tem, essencialmente, um tamanho quântico, e, portanto, o nível de energia dentro do grão é quantizado. A escala desta quantização está em torno de meV. O acoplamento entre os pontos metálicos (*metallic dots*) é fornecido por uma única cadeia.

^d g é o coeficiente de transmissão entre grãos através de uma única cadeia polimérica.

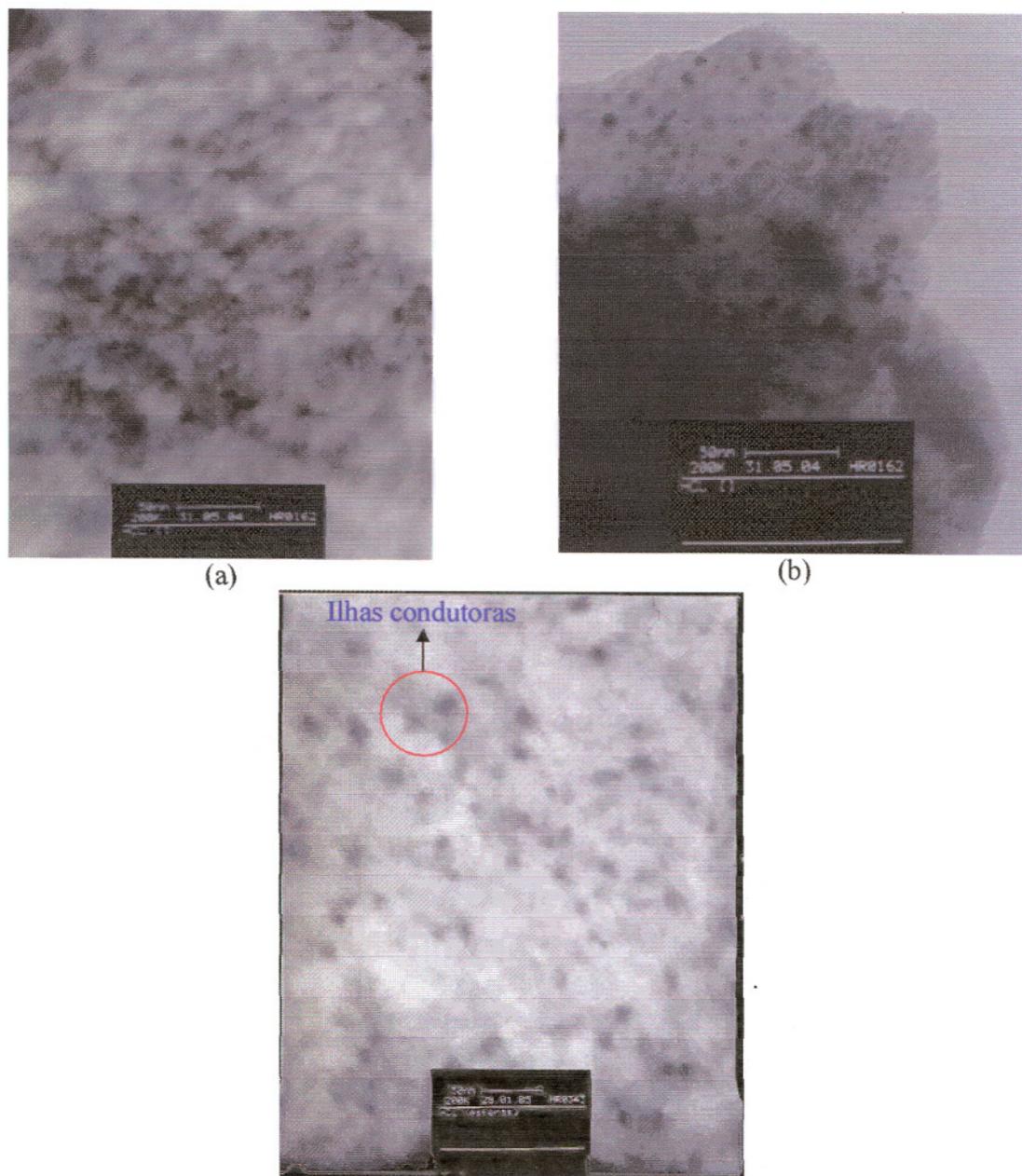


Figura 5.7. (a) Micrografias de TEM para a POEA-EB (pH ~10); (b) POEA-ES (pH ~3) e (c) altamente dopada (pH \leq 2,0) (x 200.000).

A fim de validar essa hipótese, análises de TEM em amostras altamente dopadas (pH $<$ 2,0) foram realizadas (Fig. 5.7c). Os resultados “indicaram” a presença de numerosas ilhas condutoras de tamanhos menores que 30 Å e regiões segregadas em minúsculas partículas. Este resultado confirma a presença do mecanismo de condutividade por tunelamento (modelo CELT) em sistemas altamente dopados (pH $<$ 2,0), já que a condutividade deve aumentar para estes valores de pH (resultados de UV-Vis e EPR); neste nível de dopagem tem-se, então, a aplicação dos dois modelos de condutividade (VRH e CELT). Estudos de condutividade da

forma esmeraldina da PANI, para amostras intermediárias e altamente dopadas ($N^+/N \geq 0,6$), revelam a aplicabilidade do modelo CELT, enquanto que para amostras pouco protonadas o modelo VRH prevalece [30], mesmo que numa faixa pequena de temperatura.

O volume das ilhas condutoras pode ser calculado aproximando a forma das ilhas observadas na Fig. 5.7b para uma esfera, usando a equação (5.5). O volume estimado foi $2 \times 10^5 \text{ \AA}^3$, onde se obtém um valor muito próximo daquele medido por XRD, que está em torno de $6 \times 10^5 \text{ \AA}^3$. Como o raio das ilhas condutoras variou entre 39 e 100 Å , temos: $2 \times 10^5 < V_{\text{ilha}} < 3,2 \times 10^6 \text{ \AA}^3$. Os valores sugeridos na literatura para a PANI foram de 5 a 150 Å de raio encontrados por Lux *et al.* [31], o que equivaleria segundo nossa aproximação a $4 \times 10^3 < V_{\text{ilha}} < 1 \times 10^8 \text{ \AA}^3$. MacDiarmid *et al.* [32] encontraram $6,5 \times 10^4 \text{ \AA}^3$, com tamanhos médios em torno de 50 Å ($r = 25 \text{ \AA}$), *i.e.*, valores abaixo daqueles observados na Fig. 19b. Porém, estes números dependem muito do processo de síntese do polímero, o que dificulta a comparação.

Os domínios metálicos, observados na Fig. 5.7b, onde as funções de onda dos elétrons são tridimensionalmente estendidas (elétrons de condução são tridimensionalmente deslocalizados), podem estar associados às regiões cristalinas, já que existe um forte acoplamento inter-cadeias e ordem intra-cadeia. Por outro lado as fases com funções de onda localizadas certamente correspondem às regiões amorfas com forte desordem inter-cadeia e intra-cadeia^e. A variação da cristalinidade, tamanho dos domínios cristalinos, grau de orientação das cadeias, ordem intra-cadeia e a separação inter-cadeias devem ter papel importante na competição entre localização de cargas eletrônicas, em uma única cadeia, e deslocalização de cargas dentro de regiões cristalinas tridimensionais. Os resultados de TEM e XRD mostram que existe uma fronteira entre as regiões cristalinas e amorfas e ela é muito heterogênea (Fig. 5.8a), e nesse caso, uma melhor deslocalização de cargas será alcançada nas regiões cristalinas, onde as cadeias poliméricas estão mais orientadas (alinhadas) [33].

^e Desordem intra-cadeia significa que a seqüência de grupos quinóides e benzenóides é aleatória (randômica), sujeito a restrição de que um anel quinóide não pode ser o primeiro vizinho de outro anel quinóide.

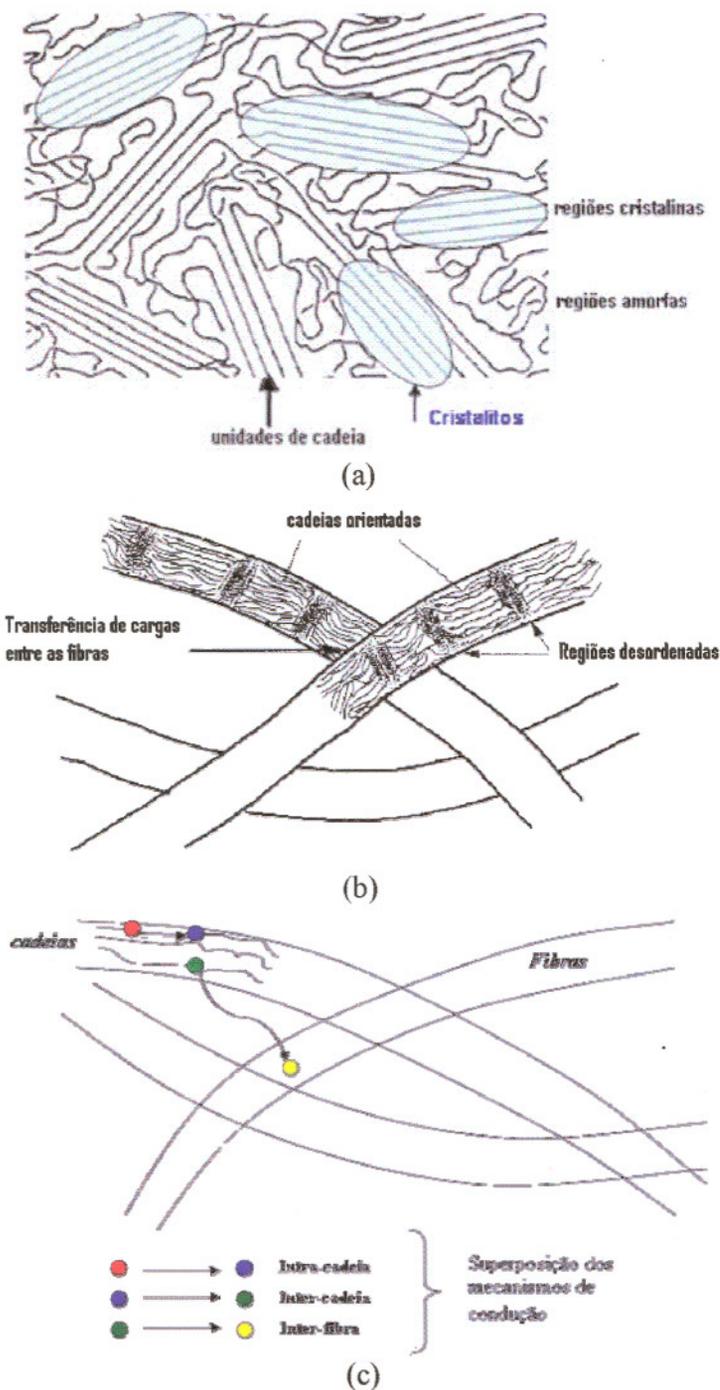


Figura 5.8. Representação esquemática, em 2D, das regiões cristalinas e amorfas em filmes de polianilinas (a); representação na meso-escala das fibras de POEA e o processo de condução inter-fibras (b) e superposição dos mecanismos de condução (c).

A hipótese levantada prediz que as cadeias poliméricas não estão alinhadas sobre a fibra, mas existem pequenas regiões, como cristalitos (ver Fig. 5.8a), no formato de esferóide (prolato), formando a fase orientada (Fig. 5.8b) – essas regiões chegam a ter dimensões entre 40 Å e 100 Å, para POEA. Os cristalitos são interconectados por regiões amorfas. Portanto,

diante do que foi sugerido, o transporte de cargas em polímeros condutores pode ter a superposição de 4 mecanismos de transporte local (Fig. 5.8c): (1) dentro das cadeias conjugadas (intra-cadeia) (σ_{-}), (2) de cadeia para cadeia (inter-cadeia) (σ_{\perp}), (3) o de fibra para fibra (σ_{\parallel}) e o (4) salto dos portadores entre duas partículas (cristalitos) do polímero condutor (σ_{∞}) (Fig. 5.8a), o qual não está representado na ilustração da Fig. 5.8c. Os dois primeiros procuram explicar a condutividade em nível microscópico, o terceiro em nível mesoscópico e o quarto, em nível macroscópico (Eq. 5.6).

$$\sigma = \sigma_{-} + \sigma_{\perp} + \sigma_{\parallel} + \sigma_{\infty} \quad (5.6)$$

Na literatura, somente os três primeiros mecanismos são citados exaustivamente, o processo de condução interpartículas ainda é um tema de muita discussão devido às grandes distâncias entre partículas (cristalitos), o que dificultaria o transporte de cargas. Porém, em nosso trabalho essas distâncias não são muito significativas e as *quasi*-partículas poderiam realizar o transporte entre as cadeias por intermédio do tunelamento (*tunneling*) e do salto de tais entidades entre os cristais (*hopping*) para níveis altos de dopagem. Os resultados de XRD e TEM sugerem que os pólarons movem-se rapidamente dentro das regiões cristalinas e lentamente dentro das regiões amorfas, *i.e.*, a condutividade é limitada pelo movimento dos pólarons nas regiões amorfas. Em ambas as regiões, os pólarons saltam rapidamente ao longo das cadeias poliméricas e vagorosamente entre cadeias adjacentes (Fig. 5.8c). Portanto, pode-se esperar um aumento da condutividade quando o grau de cristalinidade^f aumenta.

A hipótese de que o filme contém domínios que relacionam fases amorfas e cristalinas com regiões de alta e baixa condutividade, *i.e.*, como se o sistema fosse heterogêneo, contendo ilhas metálicas e matriz isolante, pode ser demonstrada na Fig. 5.9. Com referência aos estudos de cristalografia, pode-se dizer que temos um ou mais cristalitos rodeados por regiões amorfas (Fig. 5.9a). Na fronteira entre as regiões cristalinas e amorfas existem estados interfaciais e no interior das regiões amorfas os estados localizados não possuem distribuição nem profundidade uniformes. Pelo fato de num estado localizado a mobilidade se reduzir drasticamente, esses estados atuam como armadilhas para os portadores. Nesse aspecto, a desordem estrutural nas polianilinas é responsável pela modificação nas propriedades de

^f A cristalinidade de uma dada massa polimérica é influenciada principalmente por três tipos de fatores: (1) *estruturais* (estrutura química molecular, *i.e.*, quais átomos, quantos e como estão ligados no mero) – neste caso, cadeias lineares facilitam o empacotamento favorecendo a cristalinidade (Ramificações tendem a gerar volumes livres nas pontas das cadeias e dificuldade de empacotamento na região próxima da ligação da ramificação com a cadeia principal. A presença de grupos laterais à cadeia principal dificulta um empacotamento regular das cadeias, reduzindo a capacidade de cristalização); (2) presença de uma segunda molécula (ou fase) e (3) das condições de processamento.

condução, podendo ser, em parte, relacionada com a diminuição da condutividade elétrica e mobilidade dos portadores de carga da POEA com relação à PANI.

A Fig. 5.9a mostra o polímero condutor no estado isolante, com baixíssima quantidade de dopagem. A uma concentração baixa da fase condutora (Fig. 5.9b) as regiões condutoras encontram-se isoladas numa matriz isolante. Só haveria passagem significativa de corrente se fosse estabelecido um caminho de material condutor ao longo do volume da amostra. Entretanto, à medida que se aumenta a concentração da fase condutora, a probabilidade de se formar tal caminho aumenta. A uma concentração crítica dessa fase tem-se o aumento brusco de domínios cristalinos e, conseqüentemente, da condutividade (Fig. 5.9c). Dessa forma, os polímeros condutores são materiais desordenados, de morfologia bastante complexa, cujo transporte de carga pode usualmente ser considerado como processo de percolação, onde caminhos de condução são formados através da amostra no sentido de manter um fluxo de corrente.

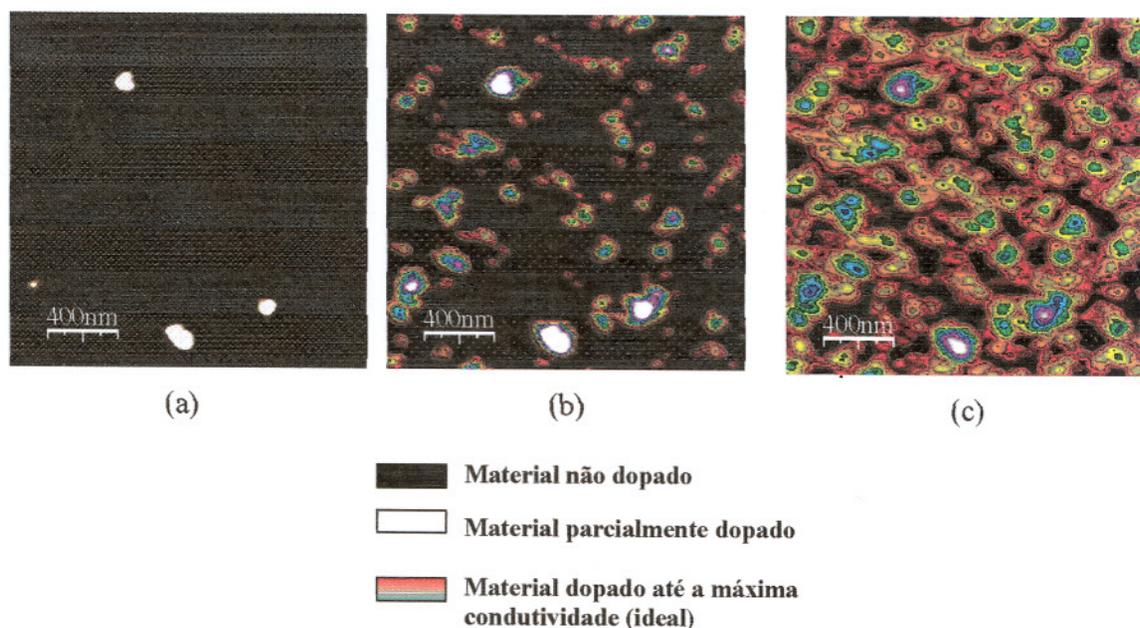


Figura 5.9. (a), (b) e (c) Simulação, em imagens de AFM, do processo de dopagem e aparecimento de ilhas metálicas numa região cristalina da amostra ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$). As imagens foram obtidas em modo contato de varredura sobre filmes de POEA dopado com HCl.

Resultados de espectroscopia de força (AFS) obtidas em amostras de POEA dentro de uma célula líquida podem fornecer dados comprobatórios da existência das ilhas metálicas e ainda indicar sítios ativos (sem contra-íon) existentes no filme após a dopagem. As curvas de força em solução são também afetadas pelo nível de dopagem da superfície do filme condutor

(Fig. 5.10a). As Figs. 5.10b e 5.10c mostram curvas de força obtida em filmes finos⁸ de POEA, em uma célula líquida, para diferentes valores de pH (as escalas foram retiradas a fim de mostrar somente o efeito do pH nas interações e pela dificuldade de se medir os valores de força para pH's menores que 5). Para $\text{pH} \geq 6,0$, a força atrativa ficou entre 0,6 e 1,0 nN e a POEA está desprotonada (desdopada), e portanto, não existe nenhuma força repulsiva entre a ponta e o filme. A força atrativa é inteiramente devido a força de van der Waals. Para pH entre 4,0 e 6,0, o filme torna-se dopado e a força repulsiva da dupla camada elétrica contrabalança as forças de van der Waals. Para $\text{pH} = 3,0$, onde a POEA é quase completamente carregada, a força de dupla camada elétrica domina e fornece uma força repulsiva ao sistema.

A dupla camada elétrica aparece por causa das cargas presentes na ponta de Si_3N_4 oriundas de pequenas quantidades de óxido [34]. A dupla camada repele a ponta de AFM pelo seguinte motivo: é energeticamente favorável para uma superfície carregada estar rodeada por um meio com grande permissividade dielétrica, tal como a água; se a ponta aproxima-se da região da dupla camada, ela (ponta) substitui a água e assim a ponta que tem uma permissividade dielétrica menor que a água torna-se a configuração energeticamente desfavorável. Conseqüentemente, a ponta é repelida pelas cargas da dupla camada. A ponta de Si_3N_4 (nitreto de silício) é quase eletricamente neutra entre valores de pH entre 6 e 8.5 [35]. Para ponta de Si_3N_4 sobre mica muscovita a força total entre a ponta e a amostra muda de atrativa ($\text{pH} \leq 6,0$) para repulsiva ($\text{pH} \sim 8,0$), que é devido às cargas negativas na superfície da mica em qualquer valor de pH e devido o ponto isoelétrico da ponta de Si_3N_4 que é em torno de $\text{pH} = 6,3$ [36], *i.e.*, para $\text{pH} \leq 6,3$ a ponta é positivamente carregada (pH da água, nesse experimento, está em torno de 6,0).

Medidas utilizando a PANI mostraram resultados similares, porém a dupla camada elétrica se manifesta para $\text{pH} = 5$. Quando utilizou-se POEA, em $\text{pH} = 5$ só havia interação atrativa, a interação repulsiva era insignificante, isto pode ser explicado se levarmos em conta que a POEA possui um grupo lateral (etoxi) e a PANI não; esse grupo adicional que a POEA possui ajuda na blindagem de cargas quando diminuimos o pH. Isto explica porque a PANI é levemente mais dopada do que a POEA em $\text{pH} = 6,0$, confirmado por resultados de espectroscopia eletrônica e EPR (capítulos 5.3 e 5.6, respectivamente).

⁸ Os filmes foram adsorvidos sobre superfície de vidro e cromo.

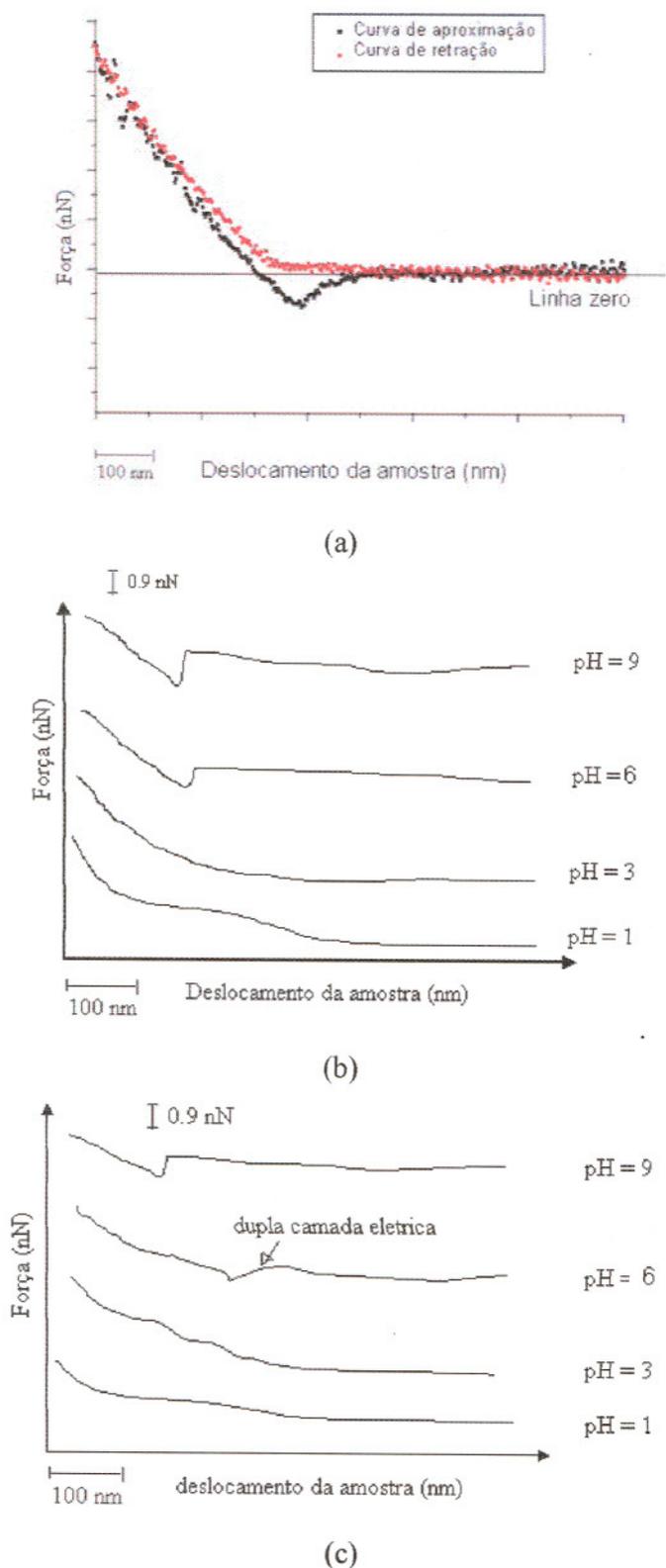
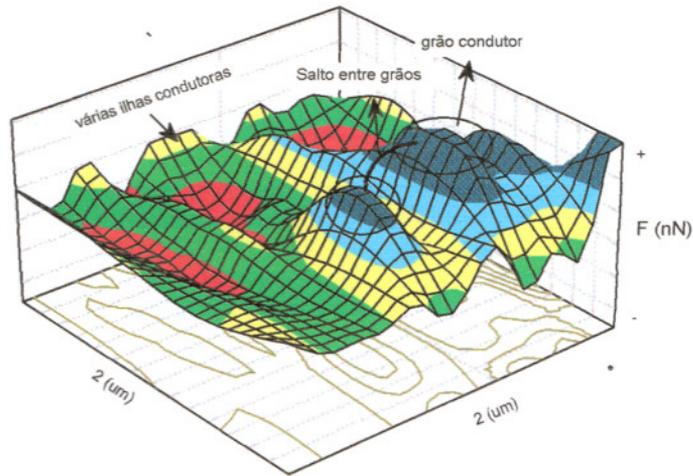


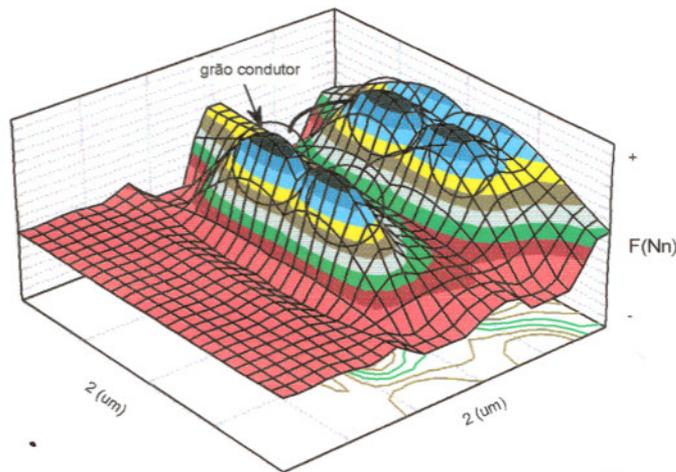
Figura 5.10. Curva de força típica para a PANI em água (pH = 6,0) (a); esquema de várias curvas de força em água para diferentes pHs para a POEA (b) e PANI (c). O eixo z representa o valor da força (nN) e o eixo x o deslocamento do piezo (amostra) em nm ($k_c = 0,06 \text{ N m}^{-1}$).

A existência de ilhas condutoras em sistemas fractais ou desordenadas é comprovada nos mapas de adesão da Fig. 5.11^h, em que aparecem grandes regiões cristalinas (protonadas) ao redor de regiões amorfas (desprotonadas). O mapa de adesão mostra ilhas repulsivas com diâmetros na escala $> 2000 \text{ \AA}$, muito maior que os cristalitos encontrados por XRD ou pelas medidas de TEM, porém, isso é devido ao raio da ponta do AFM ($\approx 50 \text{ nm}$) – efeito de convolução e a protonação inomogênea da superfície do polímero. As imagens de AFM das amostras de PANI e POEA, mostradas na Fig. 5.11c, servem para comprovar que as variações apresentadas na interação ponta-amostra não são devidas à topografia, já que obtivemos um filme nanoestruturado, com rugosidade na ordem de angströms. As pequenas irregularidades apresentadas nas imagens não são suficientes para fornecer as diferenças apresentadas pelas curvas de força, o que comprova a hipótese de que a ponta realmente está “sentindo” o conjunto de cargas numa região da amostra. A distância, D_g , entre os grãos (cristalitos), medida por AFS, ficou entre 100 e 2500 \AA ($100 \text{ \AA} < D_g < 2500 \text{ \AA}$).

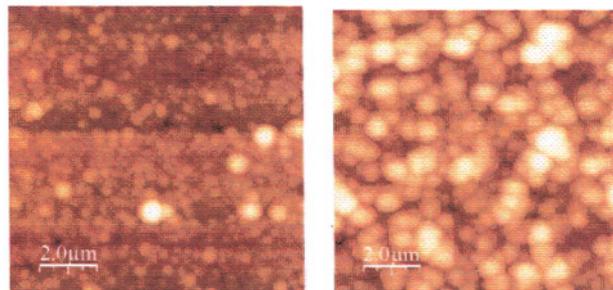
^h A visualização das ilhas condutoras em gráficos tridimensionais pode ser apresentada também através da espectroscopia de força, utilizando a técnica de mapeamento em camadas ou mapas de adesão (Fig. 23).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.11. Mapa de adesão para o filme de POEA (pH =3) (a), para o filme de PANI (pH =3) (b) e imagens de AFM das superfícies da PANI (esquerda) e da POEA (direita) (c).

5.3. Espectroscopia Eletrônica

Essa técnica foi utilizada para investigar os efeitos da dopagem nas soluções e nos filmes de PANI, POMA e POEA. Sabe-se que a dopagem influencia diretamente os espectros de absorção eletrônica, deslocando os picos de absorção máxima [37]. Para poder explicar as mudanças no formato e nas posições das bandas de absorção, deve-se primeiro introduzir alguns conceitos, que serão descritos a seguir. Um processo de absorção de energia por polímeros condutores pode ocorrer pela formação de radicais pela retirada ou doação de elétrons à cadeia polimérica por intermédio de uma técnica chamada dopagem. Esta dopagem pode gerar entidades portadoras de cargas que dependendo da simetria do polímero vão criar um ou dois níveis de energia dentro do *gap*. Se for criado apenas um nível é chamada de sóliton (normalmente encontrado no poliacetileno devido a sua alta simetria) e se forem dois níveis pode ser um pólaron (quando envolver apenas um elétron) ou bipólaron (quando envolver dois elétrons). Uma outra possibilidade é a formação de pólaron - éxciton que tem um elétron em cada um dos níveis dentro do *gap*.

A Fig. 5.12 descreve todos esses processos de transição possíveis, já descrito com detalhes no capítulo 4 (parte I), para os polímeros estudados em nosso trabalho. Três tipos de transições podem ser atribuídos: (A) a de maior energia, que ocorre entre os elétrons π - π^* dos estados deslocalizados; (B) a transição entre os elétrons dos estados $\pi_{loc} - \pi^*$ (pólaron- π^*) e π - π^*_{loc} (π -pólaron) e (C) a transição de menor energia dos elétrons nos estados $\pi_{loc} - \pi^*_{loc}$ (pólaron-pólaron). O orbital molecular ocupado mais alto (HOMO)ⁱ constitui a banda de valência (BV) e o orbital molecular vazio mais baixo (LUMO)^j, a banda de condução (BC). A largura entre as bandas (*band gap*, E_g) determina as propriedades eletrônicas intrínsecas do material. Em polímeros condutores, é, energeticamente favorável localizar a carga que aparece sobre a cadeia e ter, em torno dela, uma distorção local (relaxação) da rede [38]. Esse processo leva a estados eletrônicos localizados na *band gap* devido a um deslocamento para cima, $\Delta\epsilon$, do HOMO e um deslocamento para baixo do LUMO (Fig. 5.12 – veja os dois estados localizados no *band gap* na formação de pólarons e bipólarons). A capacidade de uma carga, significativamente, deformar a rede em torno dela é devido à manifestação de um forte acoplamento elétron-fônon.

ⁱ HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital.

^j LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital

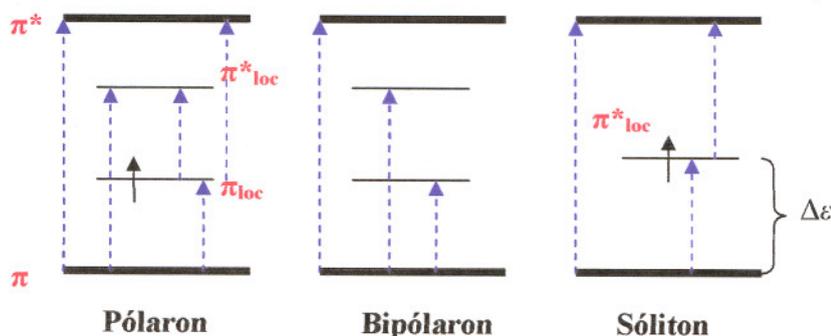


Figura 5.12. Representação esquemática das entidades pólaron (spin=1/2; Q=+e), bipólaron (spin = 0; Q = +2e) e sóliton neutro (spin = 1/2; Q = 0). As linhas azuis representam as possíveis transições de absorção de energia [adaptado da Ref. [39,40].

A Fig. 5.13 mostra as bandas de absorção da solução de POEA dopada e não dopada entre valores de pH de 2,0 a 11,0 (EB). A base esmeraldina, forma metade-oxidada da POEA exibe duas transições eletrônicas na região UV-Vis [41]. A primeira banda ($\lambda \sim 316$ nm ou $3,90$ eV^k) é atribuída à transição $\pi - \pi^*$ situada nos anéis benzenóides da cadeia polimérica [42,43]. A proporção relativa dos anéis benzenóides ($\lambda \sim 316$ nm) para quinóides ($\lambda \sim 327$ nm) na base esmeraldina pura (1-y = 0,5) é de 3:1, como consequência, a absorção de mais alta energia relacionada com a transição $\pi - \pi^*$ localizada nos anéis quinóides não é tão intensa (ou bem definida), levando a uma superposição larga das duas transições $\pi - \pi^*$ na base esmeraldina. A transição de mais baixa energia centrada em $\lambda \sim 616$ nm (2,02 eV), é característica de uma banda de transferência de carga entre três anéis localizados (de três benzenóides para um quinóide), sendo chamada de éxciton molecular [44,45]. Este complexo é criado sob a ação da luz por uma transferência de carga parcial de dois anéis benzenóides (adjacentes a um quinóide) para dentro do anel quinóide, deficiente em elétron. O modelo de éxciton molecular é mais aceito atualmente, embora já tenha sido relatado na literatura [46] que essa transição de mais baixa energia na base esmeraldina é devido a uma transição n- π^* de um elétron desemparelhado do nitrogênio para a banda de condução π^* . Contudo, tal interpretação está em conflito com a descrição de orbitais da base esmeraldina [47]. Kim et al. [48] tem proposto que a absorção em 616 nm na base esmeraldina é devido a transição n- π^* do nitrogênio não-ligante (*lone pair*) para a banda de condução (π^*)

^k $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s} \frac{3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{\lambda(\text{nm}) \times 10^{-9} \text{ m}} = \frac{1,989 \times 10^{-25} \text{ J}}{\lambda(\text{nm})}$, onde $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

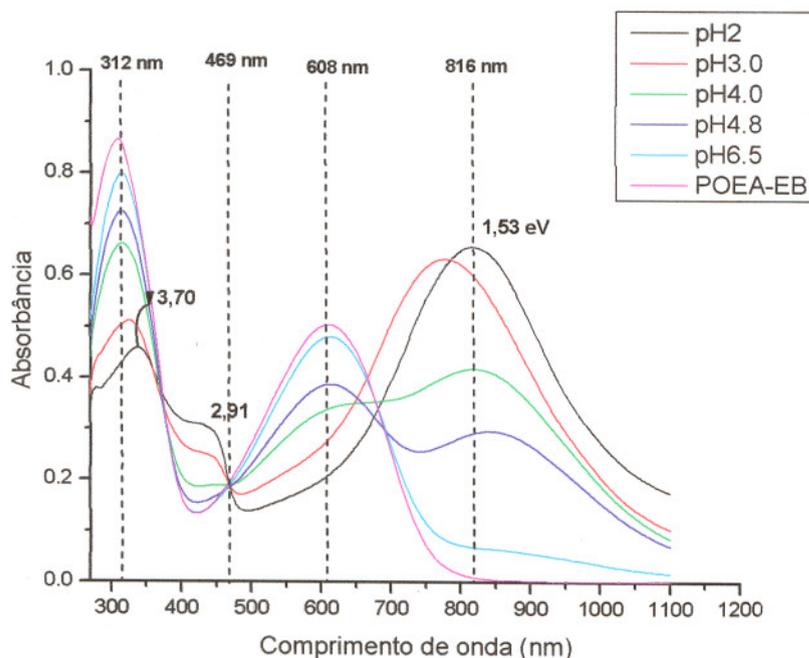


Figura 5.13. Espectros de absorção óptica de soluções de POEA em DMAC, onde foram adicionados quantidades significantes de HCl.

Para a POEA dopada em solução HCl 1M¹ (Fig. 5.13), observou-se três bandas de absorção. A primeira em torno de 335 nm (3,70 eV) é a transição $\pi-\pi^*$ correspondente aos anéis benzênicos [49]. A segunda em torno de 422 nm (2,91 eV) é referente à presença do cátion radical e corresponde a uma transição pólaron- π^* ($\pi_{loc}-\pi^*$)^m [50,51,52]. A terceira, iniciando-se em torno de 816 nm (1,53 eV) e estendendo-se até a região do infravermelho (IR) (banda larga), corresponde à formação de pólarons na cadeia polimérica e é referente à transição entre o topo da banda de valência e uma banda polarônica formada no *band gap* do material, *i.e.*, corresponde a uma transição π -pólaron ($\pi-\pi^*_{loc}$) [50,51]. Estas duas bandas estão relacionadas ao aumento da condutividade devido ao processo de dopagem [53]. Quando elevamos o grau de dopagem, a banda em 616 nm é deslocada para valores de menor energia (maior λ), indicando a ocorrência do processo de dopagem e conseqüentemente o aumento da condutividade, confirmado pela cor ver da solução. As posições dos picos

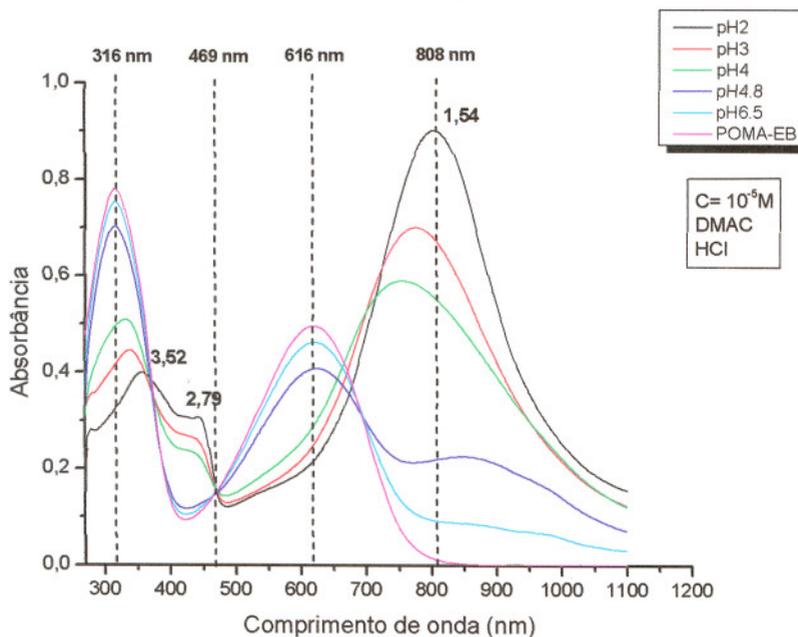
¹ Quando os átomos de N do grupo imina são protonados, os N e os anéis quinóides de sua vizinhança se transformam em radicais-cátion semiquinona, provocando diminuição na intensidade do pico de absorção a 616 nm e a geração de picos de absorção em aproximadamente 435 e 880 nm, devido o surgimento de pólarons.

^m A banda em 2,5 eV na ES é devido a transferência de carga intra-cadeia ente os cátions-radicaís NH⁺ (grupos imina protonados) e anéis benzenóides.

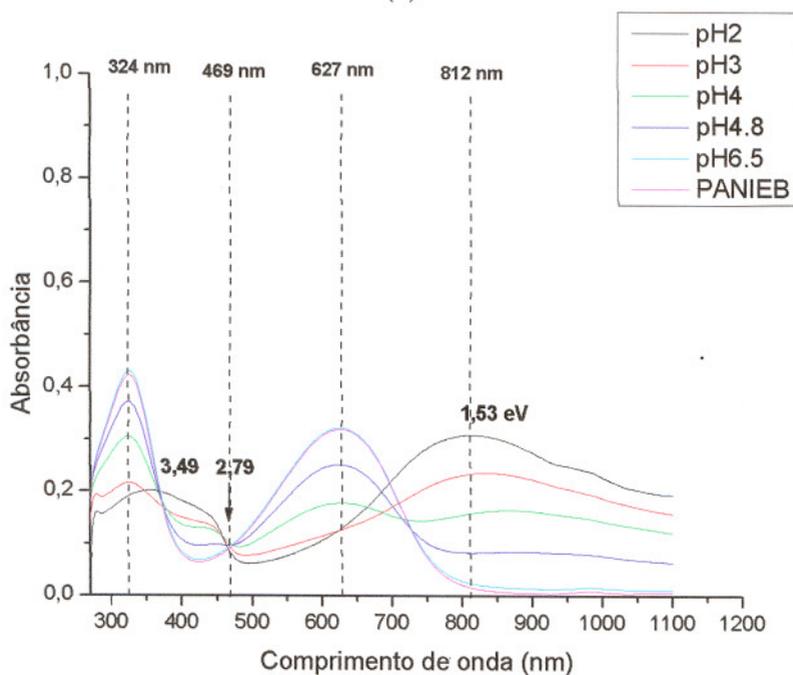
dependem do tipo de dopante e se a PANI está no estado líquido, sólido ou na forma de dispersão coloidal [54].

Os espectros para POMA e PANI dopada e não dopada, estão na Fig. 5.14. Os espectros são similares ao da POEA, mudando ligeiramente as posições e as intensidades das bandas, o que está de acordo com a literatura [55,56]. No caso da PANI observa-se um ombro na região do infravermelho, pois bem, quanto mais dopado, maior é a absorção no infravermelho próximo, representando maior condutividade do polímero. Esta absorção no infravermelho próximo representa transições intra-banda polarônica. Nota-se que com a dopagem do polímero há um desaparecimento da banda correspondente ao éxciton molecular, uma diminuição da intensidade da banda correspondente à transição $\pi - \pi^*$, e o surgimento de um ombro (435 nm) à direita desta banda, o que corresponde à formação de pólarons na cadeia polimérica.

A posição e a intensidade dos picos de absorção na região do visível são sensíveis a mudanças conformacionais e defeitos estruturais do *backbone* da POEA, e.g., a absorção no infravermelho próximo (*near-IR*) mostrou-se ser altamente sensível a mudanças conformacionais devido à adição de ácido na solução. A absorção no IR representa a conformação tipo-espiral estendida (*extended-coil*) e a absorção em torno de 800 nm refere-se a uma conformação tipo-espiral compacta (*compact-coil*) [57,58]. Os picos de absorção na região do IR (> 800 nm) é devido à transição intra-banda (*free carriers*) na POEA-ES. [59]. Estudos conformacionais em soluções foram investigados com detalhes na Parte I da Tese onde se estudou processos de adsorção e formação de filmes finos condutores. Para o caso da PANI este deslocamento é mais acentuado o que indica uma maior mobilidade dos portadores de carga e uma conformação mais estendida que seus derivados. A ausência de qualquer banda em valores acima de 1000 nm significa que não existe deslocalização completa dos elétrons e, conseqüentemente, pode-se concluir que as cadeias possuem conformação tipo-espiral [60]. Estes resultados podem ser confirmados por medidas de SAXS, apresentados na Parte I da TESE.



(a)



(b)

Figura 5.14. Espectros de absorção óptica de soluções da POMA (a) e PANI (b) em DMAC, onde foram adicionadas quantidades significativas de HCl.

A Fig. 5.15 mostra diagramas esquemáticos de níveis de energia do sal esmeraldina da POEA, POMA e PANI em pH 2.0, as transições foram encontradas segundo as Refs. [61,62,63], o qual utilizou-se o comprimento de onda de maior intensidade de cada transição e multiplicou pela constante de Plank (h) ($E = h\nu$). Observa-se que o *gap* de energia aumenta

na seguinte ordem: POEA>POMA>PANI, o que demonstra o caráter mais metálico da PANI frente os seus derivados. A representação da teoria de banda deixa claro que tanto o comprimento de conjugação quanto a condutividade são afetados pela natureza e pela posição do substituinte no anel. A presença de substituintes no anel pode induzir uma conformação não-planar que diminui o comprimento de conjugação; isso mostra claramente que a formação de polímeros conjugados está diretamente relacionada à natureza do átomo do substituinte, já que, o efeito estérico do grupo etoxi ou metoxi na posição *orto* aumenta o ângulo de torção ao longo do *backbone*. A presença dos grupos laterais podem também aumentar a proporção de material isolante no polímero o que elevaria a resistência do contato inter-cadeia dificultando o processo de *hopping*. Argumentos similares também são descritos para poli(3-alquiltiofenos) [64].

A alta condutividade em polímeros condutores está diretamente relacionada à planaridade das cadeias e, conseqüentemente, à deslocalização de elétrons. A planaridade é alcançada quando o polímero está mais esticado ou orientado (*straightened*)ⁿ. Desta forma, nossos resultados permitem clara conclusão: a presença de uma banda larga em torno de 800 nm prova que temos uma conformação tipo-espiral das cadeias em solução, enquanto a extensão da mesma, para a região do *near-IR*, uma conformação estendida [65]. A conformação estendida indica a coplanaridade da cadeia, o qual ajuda na deslocalização dos elétrons ao longo da cadeia. Portanto, a POEA e a POMA são menos condutiva que a PANI. Esses resultados estão de acordo com aqueles apresentados no Capítulo 5.4 (modelagem molecular). O aumento da localização eletrônica em poli(*o*-alcoxianilinas) é devido o aumento da separação inter-cadeias (efeito estérico), onde os grupos *alcoxi* impedem que as cadeias principais se aproximem.

ⁿ As cadeias de PANI modificam-se consideravelmente após a protonação. Esse processo é acompanhado pela criação de cargas positivas sobre os átomos de nitrogênio, o qual é responsável pelo estiramento das cadeias o que é benéfico para a deslocalização dos elétrons ao longo da cadeia e a criação de estruturas tipo polarônica favorável.

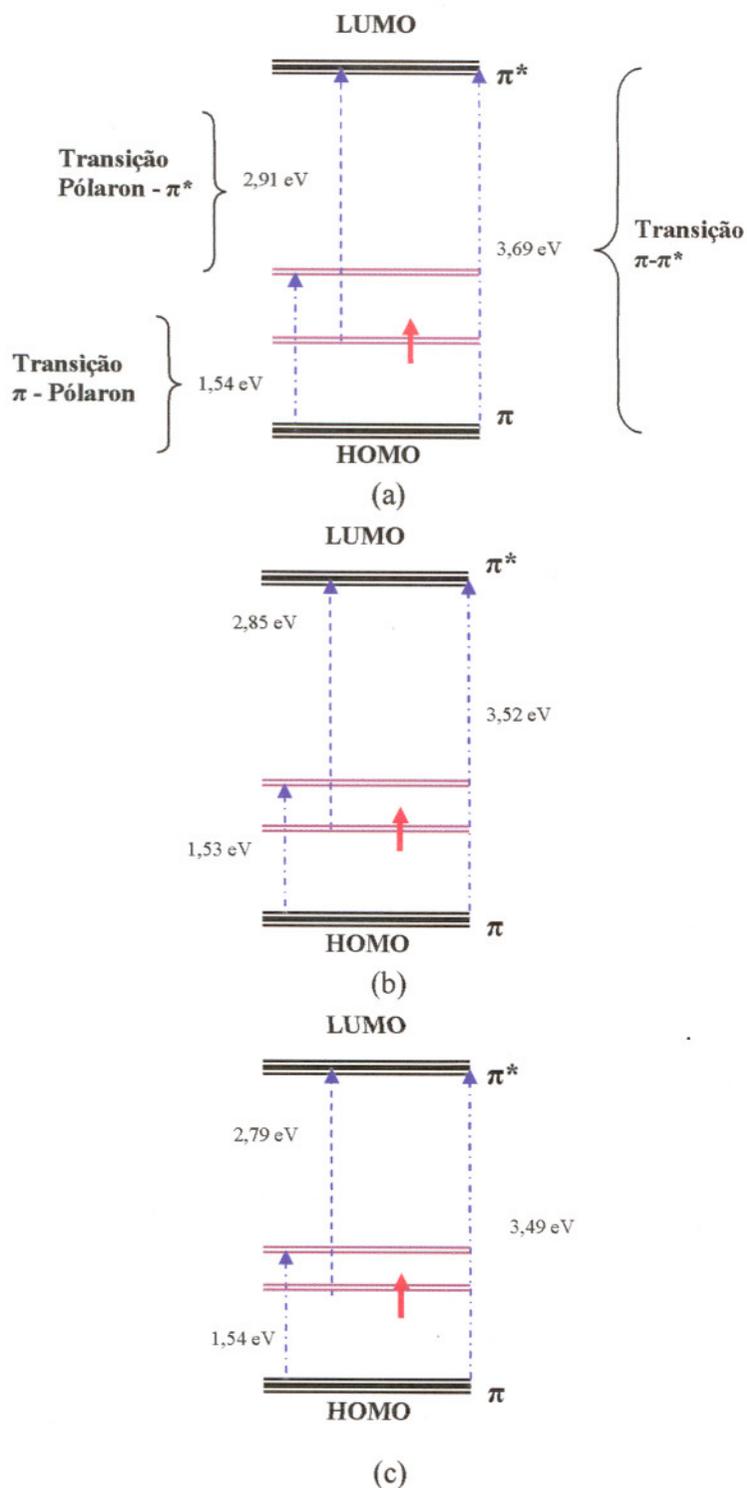


Figura 5.15. Representação esquemática das entidades envolvidas no processo de condução para a POEA (a), POMA (b) e PANI (c) em pH 2. Ilustração baseada e construída de acordo com o método utilizado nas Refs. [38,39]^o.

^o Resultados da Literatura para π - π^* band gap: PA=1,5 eV, PPy=3,6 eV, PANI - ES (CSA)=3,8 eV.

Quando a dopagem é realizada na solução de PANI e seus derivados, antes de fabricar o filme por automontagem (representado na Fig. 5.16a – método (i)), o mecanismo de dopagem e de formação de filmes finos é devido à penetração dos cátions (prótons) nas cadeias, preferencialmente sítio imina, durante a dopagem e subsequente perda de H^+ durante a desdopagem. Quando o processo de dopagem é realizado de outra forma, *i.e.*, imergindo o filme (placa de vidro com filme fino adsorvido) de PANI e seus derivados em uma solução de HCl (pH = 3) (Fig. 5.16b – método (ii)), os resultados são distintos daqueles anteriormente descritos, como pode ser observado na Fig. 5.16.

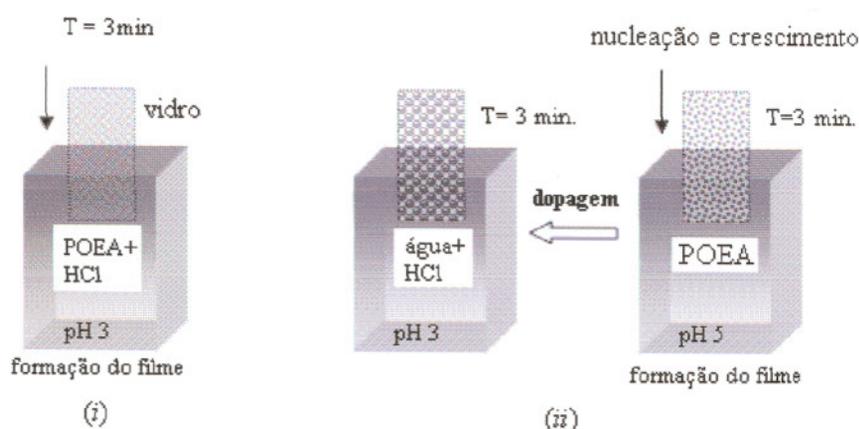


Figura 5.16. Representação esquemática dos dois processos (métodos) de dopagem e fabricação dos filmes: (i) fabricação do filme com a solução de POEA/DMAC na forma ES (HCl; pH = 3), imersão por 3 min; (ii) o filme é fabricado em solução de POEA/DMAC na forma EB (pH = 11.0) e depois dopado em água com pH = 3 (HCl) por 3 min.

Resultados referentes a medidas de absorção em filmes finos puderam ajudar a compreender a importância do método de dopagem e da difusão do contra-íon no filme para a condutividade e deslocalização de elétrons. A Fig. 5.17 mostra os espectros de absorção para a POEA em diferentes níveis de dopagem e secagem. A presença da absorção na região *near-IR* mostra que os pólarons estão mais localizados em solução do que em filme. E as curvas nº 2 e 3 mostram que o processo de secagem é importante para compreender a difusão do contra-íon no filme, observa-se que para 0,5h (2) de secagem ainda existe a formação de pólarons na cadeia (transição π -polaron), enquanto que para 12h de secagem (3) praticamente não existe mais presença dessas entidades. Esse fenômeno é devido ao empacotamento denso das moléculas quando na situação de filme fino, *i.e.*, agora a estrutura do polímero é compacta e os contra-íons não podem penetrar dentro do polímero, e assim cargas positivas se concentram na superfície do filme permitindo a evaporação do íon cloreto (Cl^-) que é volátil.

É importante ressaltar que existem irregularidades no filme onde o contra-íon pode penetrar e a dopagem é favorecida por mais tempo. Esses pontos atuam como pontos de nucleação para a dopagem do polímero.

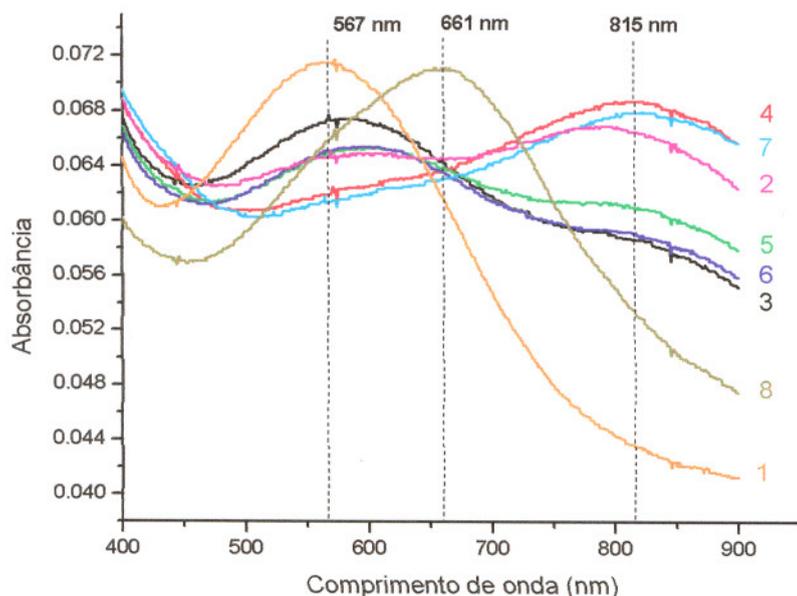


Figura 5.17. Espectros de absorção óptica de filmes finos de POEA. Os números indicam a seqüência das medidas: (1) filme de POEA-EB; (2) imersão do filme em HCl, (pH = 3) por 1h e secagem do mesmo por 30 min. (0,5 h); (3) secagem do mesmo por 12h; (4) imersão do filme em HCl por 5h e secagem do mesmo por 30 min. (0,5 h); (5) secagem do mesmo por 48h.; (6) secagem do mesmo por 72h; (7) imersão do filme em HCl por 15h e secagem do mesmo por 1h; (8) filme construído com solução de POEA-ES (pH 3) e seco por 30 min. (0,5h).

Esses filmes, como pode ser visto na Parte I da TESE, apresentam uma topografia globular e o filme inteiro é segregado em pequenos grãos com diâmetros médios em torno de 2500 Å para POEA dopada pelo método (i). Os sítios iniciais de nucleação (irregularidades) determinam o tamanho do grão. Os grandes aglomerados (clusters) são protonados inhomogeneamente, com a parte externa do grão composta de locais amorfos e centros composta de ordenação permitindo uma região altamente condutiva. Portanto, o mecanismo não-homogêneo do processo de protonação fornece indícios da *estrutura de ilhas condutoras*. Estes indícios podem sugerir uma dependência da condutividade microscópica com o tamanho dos grãos. A Fig. 5.18 mostra que o filme pode ser formado por regiões metálicas ordenadas, separadas por regiões amorfas.

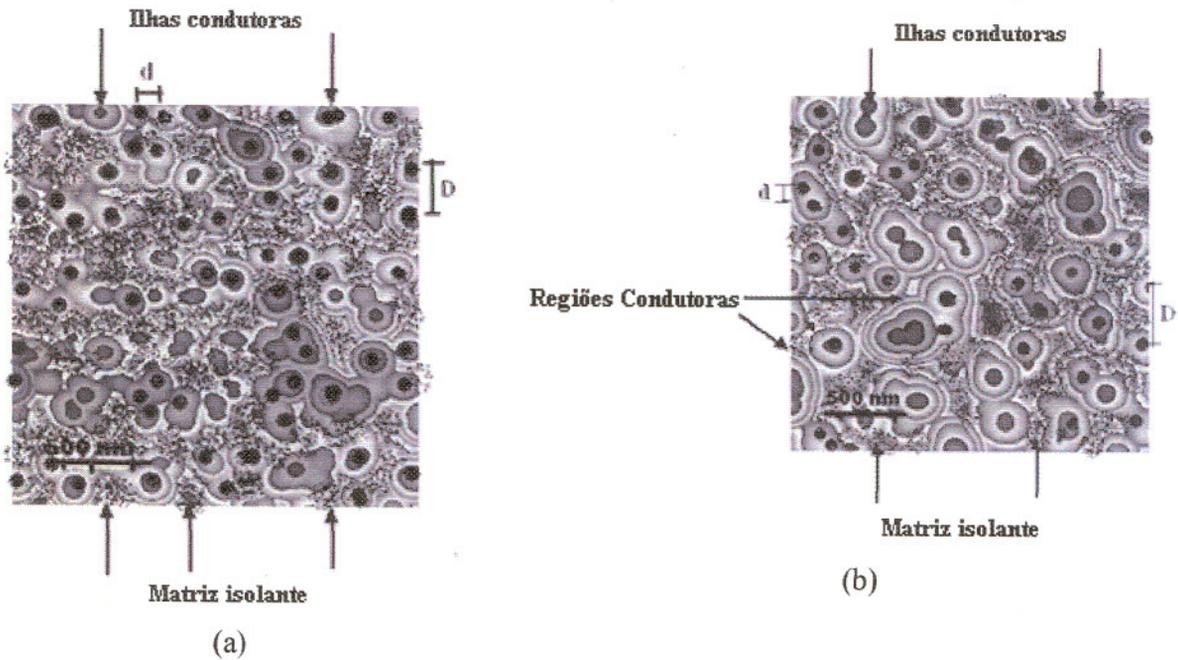


Figura 5.18. (a) Simulação das ilhas condutoras em filmes globulares de POEA onde a distância média entre as ilhas condutoras (D_i) é considerada constante (método (i)); (b) simulação das ilhas condutoras em filmes globulares de POEA dopados pelo método (ii).

O método (ii) (Fig. 5.18b) fornece ilhas metálicas maiores que o método (i), tal fenômeno deve-se aos movimentos simultâneos conformacionais das cadeias poliméricas que promovem um aumento das distâncias inter-cadeias, permitindo a geração de vazios (vacâncias) o qual é, imediatamente, ocupado pelos contra-íons solvatados que penetram entre os vazios [66]. Como consequência disto, o volume do grão aumenta durante a dopagem. A Fig. 5.19 mostra esquematicamente este comportamento. Nesse modelo, tem-se N cadeias acopladas em uma rede com fibras (POEA dopada com TSA, *e.g.*) ou grãos (POEA dopada com HCl, *e.g.*) dependendo do dopante usado. Dentro desses grãos, podem ser encontrados sítios cristalinos com cadeias bem ordenadas, além de regiões amorfas. Desta forma, o intumescimento do grão é limitado pelo grau de dopagem e o tipo de ácido usado na dopagem.

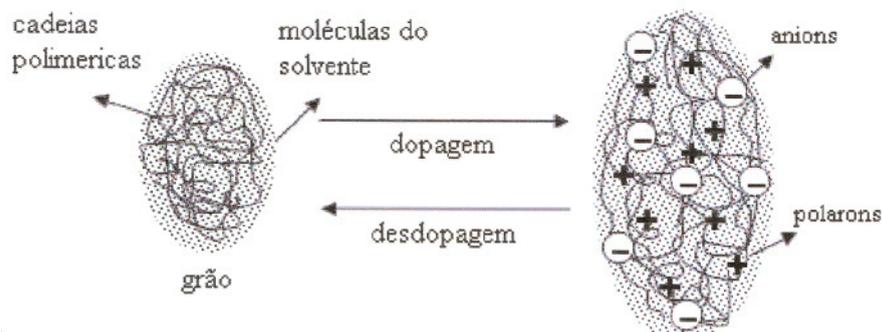


Figura 5.19. Representação esquemática da mudança de volume, em solução, associada ao processo de dopagem.

Algumas hipóteses podem ser levantadas: a cinética de dopagem no método (ii) é muito mais lento, *e.g.*, para tempos de interação filme/HCl menores que 10 min., a dopagem é ineficiente fornecendo baixo grau de dopagem. Entretanto, para tempos de interação maiores, *e.g.*, maiores que 5h, a dopagem é eficiente permitindo um alto grau de protonação das cadeias. Esse processo é naturalmente reversível, *i.e.*, após 6h de secagem, a protonação desaparece e esse “tempo de desprotonação” aumenta quanto elevamos o tempo de interação do filme com o ácido dopante^P.

A presença de domínios cristalinos e, conseqüentemente, de ilhas condutoras na Fig. 5.18 mostra que o processo de adsorção de filmes poliméricos tem grande influência na alocação de ilhas condutoras e a respectiva condutividade intrínseca resultante, o qual pode ser comparado na Fig. 5.17, pelas curvas 2 e 8 e verificado por intermédio de resultados de medidas de curva de força (AFS) apresentados anteriormente.

^P Os experimentos realizados com vários tempos de interação entre o filme e o ácido dopante (5 a 720 min.) mostraram que a dopagem é dependente do tempo de interação. O processo de secagem também muda o grau de protonação das cadeias, para tempos longos (> 300 min.) e tempos de interação pequenos (<1h), o nível de protonação é quase zero. Entretanto, para tempos de interação mais longos (>12h); a protonação torna-se estável e reversível somente para tempos de secagem acima de 24h. Para filmes menos espessos, *e.g.*, uma camada somente, a difusão do íon no filme é mais rápida e, portanto, o “tempo de protonação” é mais curto.

5.4. Modelagem Molecular

O estudo teórico da estrutura eletrônica de polímeros condutores tem por base, na maioria dos casos, a investigação de cadeias isoladas considerando-se pequenos oligômeros representativos dos sistemas ou polímeros infinitos (na aproximação de Bloch). A utilização de cadeias isoladas como modelo para o tratamento destes sistemas é justificada a partir de observações experimentais que indicam uma forte anisotropia na condutividade elétrica dos polímeros condutores⁹ [67]. Os métodos teóricos mais utilizados são os de orbital molecular auto-consistentes baseados na aproximação de Hartree-Fock, como os métodos *ab initio* ou ainda os métodos semi-empíricos como INDO, MNDO, AM1 e PM3 [68]. Como nas áreas de metais e semicondutores, a utilização de métodos teóricos para investigação da estrutura eletrônica se constitui numa importante ferramenta para a compreensão dos aspectos físicos e químicos fundamentais em cálculos auto-consistentes de orbitais moleculares para pequenos oligômeros [69] ou ainda em cálculos de bandas para polímeros infinitos (no limite de Bloch) [70] vêm sendo utilizadas no estudo da estrutura eletrônica das PANIs. A aplicação destas técnicas implica, entretanto, no estudo de cadeias estruturalmente ordenadas; o modelo mais utilizado para a descrição da transição isolante-metal assume, *e.g.*, que a protonação está associada a um processo de formação em etapas de uma rede ordenada de defeitos do tipo pólaron, dando origem à chamada rede polarônica [71].

5.4.1. Otimização Molecular

O tamanho de oligômeros longos impede o uso de métodos *ab initio* [72], mas não é proibitivo para métodos semi-empíricos como MNDO, PM3 e AM1 para otimizações geométricas. Escolhemos, para o nosso estudo, o Hamiltoniano AM1, já que, o método PM3 assume que o nitrogênio é um átomo de baixa eletronegatividade [73] e os resultados teóricos apresentados na literatura, visto pelo AM1, estão em excelente concordância com os resultados experimentais [74]. Todos os resultados preliminares, apresentados em nosso estudo, foram obtidos com o pacote HyperChem 7.52TM.

Uma vez que as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas para sistemas planares conjugados são dominados pelos elétrons π , tratamos a PANI, POEA e POMA como sistemas com orbitais π e representamos o Hamiltoniano eletrônico para os orbitais $2p_z$ dos átomos de carbono. Para determinar a conformação de menor energia da PANI, POEA e POMA em sua

⁹ A anisotropia demonstra que a interação eletrônica entre cadeias nas direções perpendiculares ao eixo de polimerização é fraca.

forma neutra e carregada, utilizamos o método semi-empírico AM1 no pacote HyperChem. Investigar a conformação das cadeias é importante já que 10% das mudanças no *gap* entre as bandas de valência e condução são devido às variações do ângulo de torção dos anéis e o aumento deste ângulo resulta na diminuição da largura da banda de valência e aumento na energia de transição $\pi - \pi^*$ [75].

A Fig. 5.20 ilustra as mudanças conformacionais para a POEA, POMA e para PANI demonstrando que o efeito estérico causado pelos grupos laterais (etoxi) na molécula de POEA favorece mudanças significativas nos ângulos de torção, comprimento de ligações e ângulos diedrais. A otimização geométrica indica que o efeito estérico entre átomos de hidrogênio dos anéis aromáticos mais próximos favorece um ângulo diedral entre os anéis fenil adjacentes grande, acima de 90° [76]. Por outro lado, a estabilização energética, *i.e.*, a grande sobreposição dos orbitais, requer um ângulo de torção menor. Resultados teóricos mostram que os ângulos diedrais entre os anéis fenil e o plano formado pelos átomos de N são da ordem de 30° [77]. Assim, os anéis benzenóides podem formar um ângulo de torção em torno de 30° com respeito ao plano definido pelo nitrogênio, dois anéis adjacentes desviam em direção opostas, enquanto o anel quinóide desvia menos do plano. Flutuações em torno da melhor conformação causam mudanças no comprimento das ligações, ângulos de torção dos anéis e diedrais.

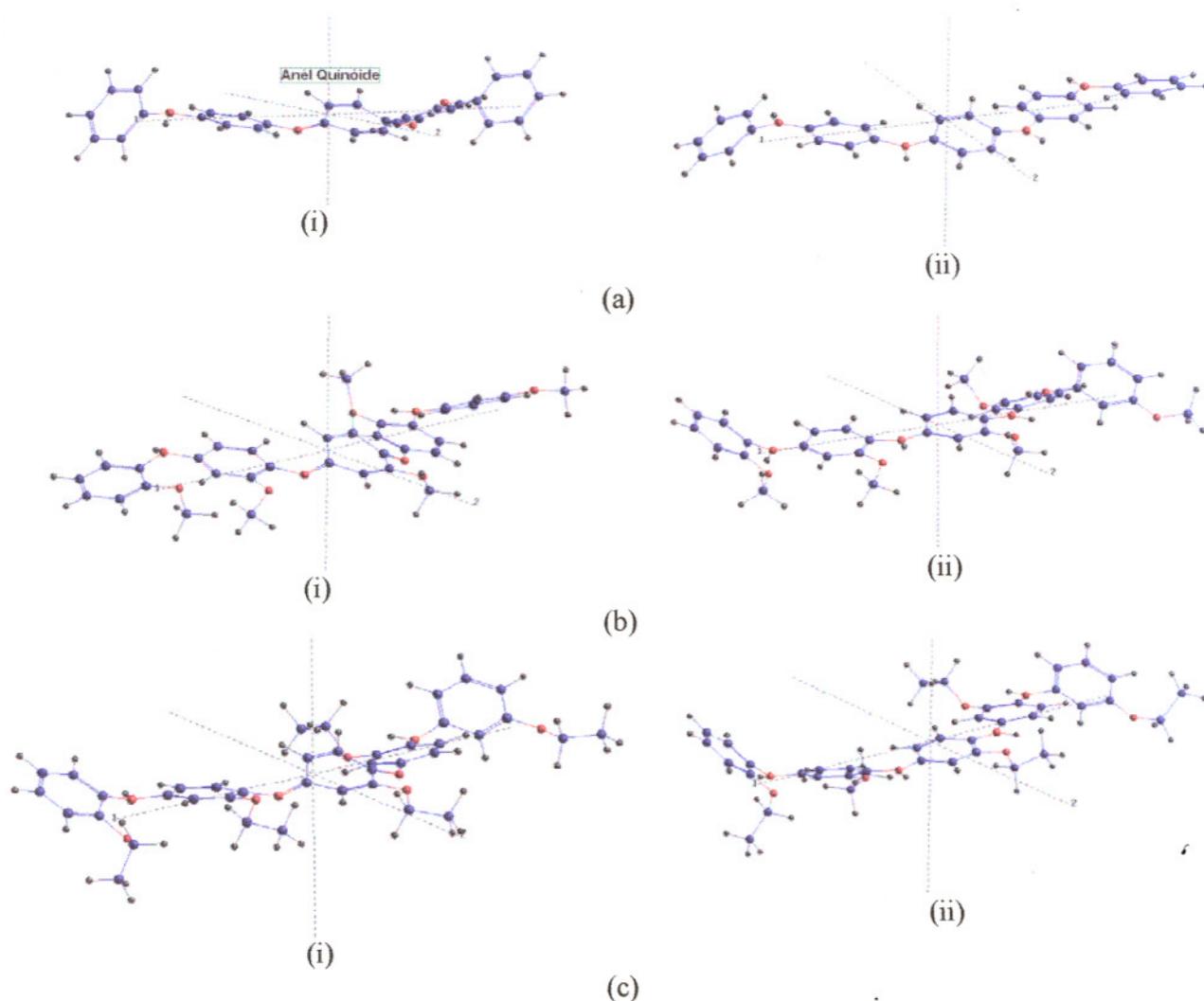


Figura 5.20. (a) Otimização geométrica das unidades primitivas EB (i) e ES (ii) da POEA (a), POMA (b) e PANI (c) otimizada com modelagem molecular (AM1) (modelo Austin semi-empírico de Hartree-Fock) [76].

A Tabela 5.2 apresenta as propriedades físico-químicas e espectroscópicas calculadas com o método semi-empírico AM1 das moléculas de PANI, POEA e POMA desdopada e dopada. Pode-se concluir com os dados de calor de formação, ΔH_f , e energia total, que a molécula de POEA é a mais estável. As propriedades espectroscópicas serão usadas para comparação com resultados de espectroscopia eletrônica. Modelagem realizada com contra-íon indicou que o ΔH_f diminuiu, em sistemas carregados, que pode estar associado com capacidade de estabilização do contra-íon. É possível também que a estabilização seja alcançada principalmente devido à transferência de cargas para cadeia [14].

Uma vez obtida a conformação de menor energia para o tetrâmero, e para saber se há tendência dessa geometria se manter à medida que aumentamos a quantidade de anéis,

realizou-se a otimização geométrica para moléculas de PANI, POEA e POMA contendo 6 e 8 anéis, novamente utilizando o método semi-empírico AM1 (*resultados não apresentados*). Observou-se tendência para os anéis da extremidade da molécula apresentar uma pequena torção entre os pontos de mínimo globais, mantendo-se esta característica mesmo adicionando mais anéis na molécula, o que está de acordo com a ref. [78]. Assim, pode-se concluir que existe uma tendência, ao adicionar mais anéis, das moléculas manterem suas conformações de menor energia obtida com o tetrâmero.

Tabela 5.2. Algumas propriedades Físico-Químicas teóricas das moléculas de PANI, POEA e POMA, calculadas com o método AM1 (tetrâmeros) (RHF - *restricted Hartree-Fock*)[†].

Propriedades	PANI-ES	POMA-ES	POEA-ES
ΔH_f (Kcal/mol)	546.47	343.58	337.05
HOMO (eV) +	-12.64	-12,32	-12.22
LUMO (eV) +	-8.79	-8.36	-8.33
Gap (eV) +	3.85	3.96	3.89
HOMO (eV) Cl ⁻	-5,12	-5.44	-5,76
LUMO (eV) Cl ⁻	-2,25	-1.01	-1,36
Gap (eV) Cl⁻	2,87	4.43	4,45

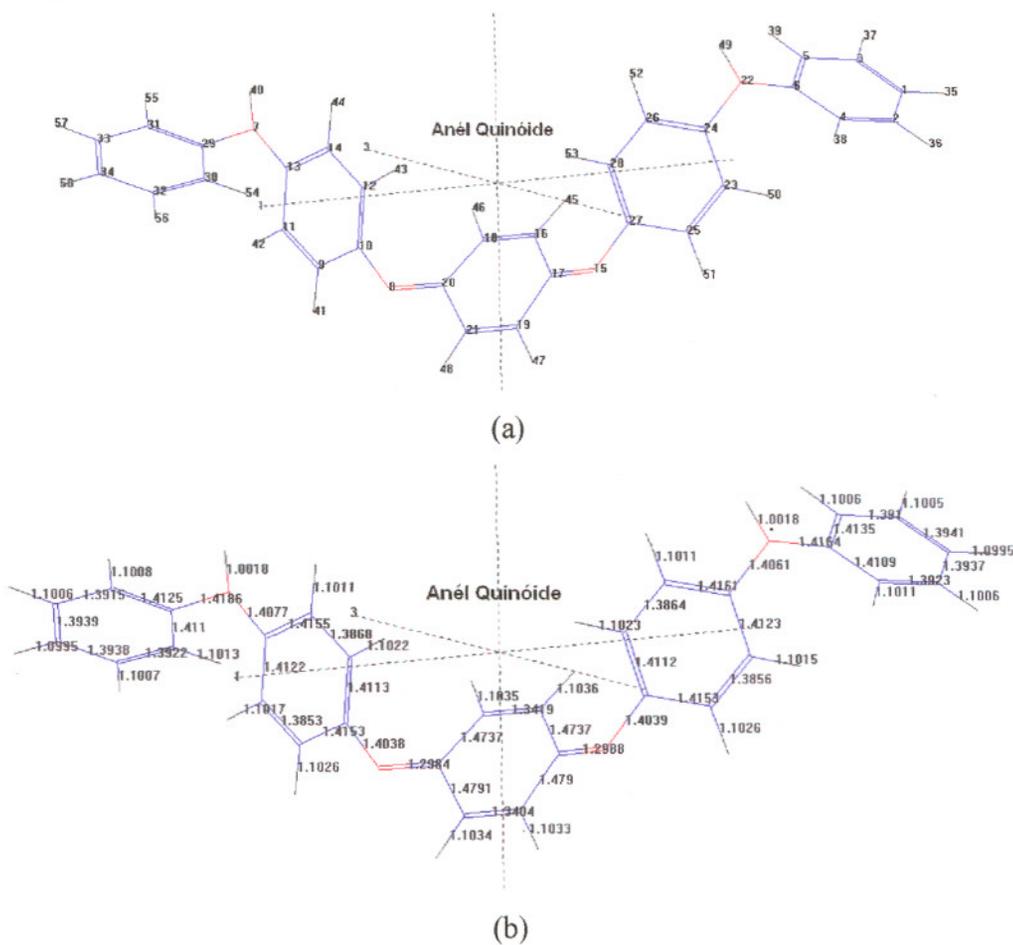
5.4.2. Determinação da Geometria dos Defeitos Conformacionais nas Polianilinas.

Sabe-se que após a dopagem ou fotoexcitação, as cargas que aparecem na cadeia polimérica, são armazenadas em defeitos localizados via um re-arranjo local das ligações químicas na vizinhança da carga. Dependendo do tipo do polímero ou da concentração de dopantes esses defeitos conformacionais podem ser sólitons, pólarons, bipólarons, conforme descrito anteriormente. A criação desses defeitos modifica, de forma significativa, as propriedades eletrônicas do polímero. Estes defeitos estão também ativamente envolvidos nas propriedades de transporte. Entretanto, o mecanismo de transporte neste caso ainda não está completamente entendido. Eles parecem agir como portadores de cargas e/ou como a origem de estados eletrônicos o qual elétrons podem conduzir por intermédio do mecanismo de *hopping* ou *tunneling*. Em nosso trabalho, usaremos moléculas de PANI, POEA e POMA na forma sal esmeraldina (ES), onde as unidades oxidadas podem estar distribuídas ordenada ou desordenadamente pela cadeia. Sabe-se que experimentalmente que a proporção de anéis de

[†] Em todos os cálculos trabalhou-se a partir de uma cadeia esmeraldina onde as unidades oxidadas podem estar distribuídas ordenada ou desordenadamente pela cadeia. A partir desta etapa simula-se a protonação supondo que esta ocorre simultaneamente nos dois átomos da N imina da unidade oxidada (bipolarons).

estrutura quinóide é de 25%, porem não se pode afirmar com certeza qual a forma com que eles estão distribuídos [79]. Portanto, simulamos a protonação, supondo que esta ocorre simultaneamente nos dois átomos de N imina da unidade oxidada. O nível de protonação, y , é definido como a razão entre o número de N protonados e o número total de N na cadeia, para a forma esmeraldina das polianilinas, em geral, $0 \leq y \leq 0,5^s$.

Na Fig. 5.21 encontram-se os comprimentos de ligação para a PANI EB e ES, indicando que a retirada de um elétron da cadeia de PANI causa diminuição do comprimento de ligação entre os átomos de N e C dos anéis mais ao centro da molécula. Esses passam de caráter benzenóide para quinóide (como pode ser visto nos resultados de ordem de ligação – Fig. 5.22d).



^s Veja os resultados de XPS.

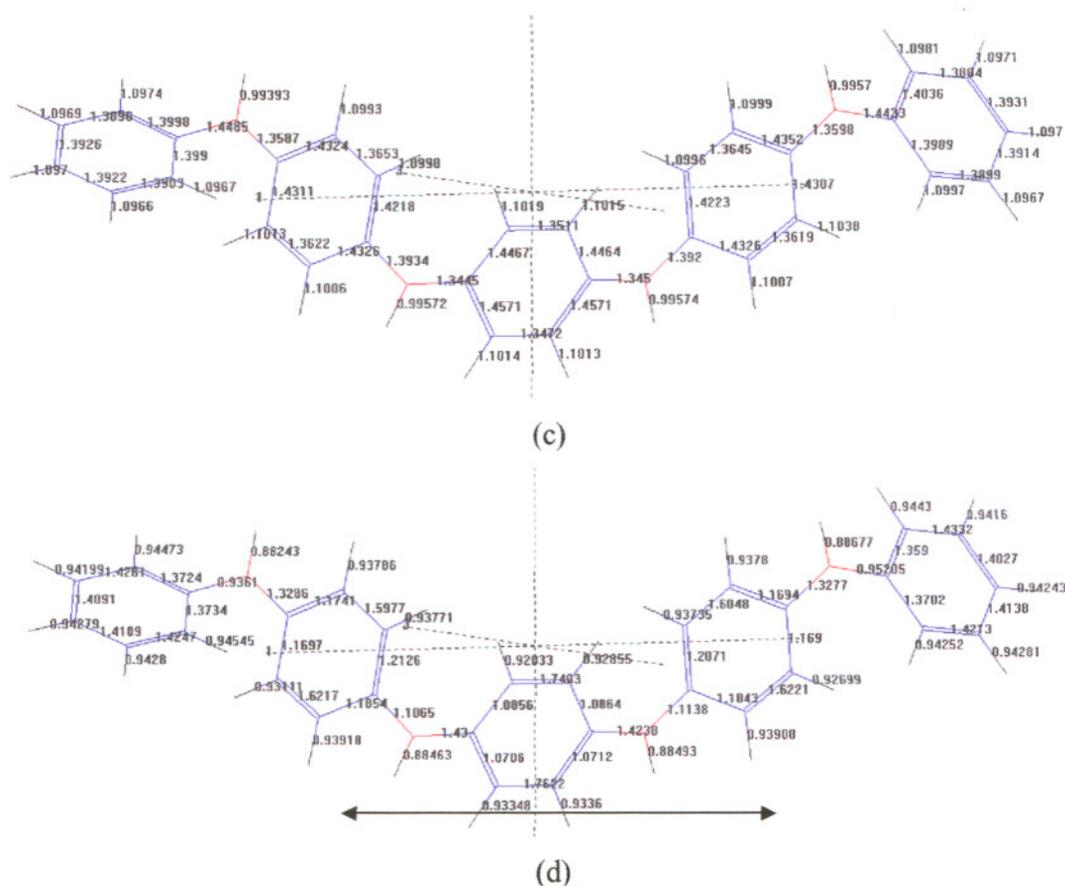


Figura 5.21. Otimização Geométrica das moléculas de PANI. (a) Número dos átomos da molécula de PANI; comprimento de ligação para a PANI EB (b) e PANI-ES (c) e ordem de ligação (d).

A maior variação no comprimento de ligação entre N-C foi de 3,5% (N^7-C^{13} ; N^8-C^{20} ; $N^{15}-C^{17}$) e a menor foi de 0,9% entre o $N^{15}-C^{27}$ (vide Fig. 5.21d)^t. O que nos indica que o defeito conformacional para o bipólaron (dicátion) pode estar espalhado numa extensão de 3 anéis, i.e., comprimento de deslocalização, $\xi \sim 14,0 \text{ \AA}$. Esta afirmação pode ser confirmada pela ordem de ligação apresentada na Fig. 5.21d, onde se observa alteração do caráter benzenóide para quinóide nos três anéis centrais (ordem de ligação em torno de 1,6 e 1,8 – ligação dupla). Este defeito conformacional está diretamente relacionado com a planaridade da cadeia, como pode ser visto na Fig. 5.22a, com extensão de 3 anéis.

^t Tamanho de ligações encontradas no estado fundamental: C-C $\sim 1,54 \text{ \AA}$; C=C $\sim 1,34 \text{ \AA}$; C-O $\sim 1,43 \text{ \AA}$; C-N $\sim 1,47 \text{ \AA}$; C=N $\sim 1,28 \text{ \AA}$.

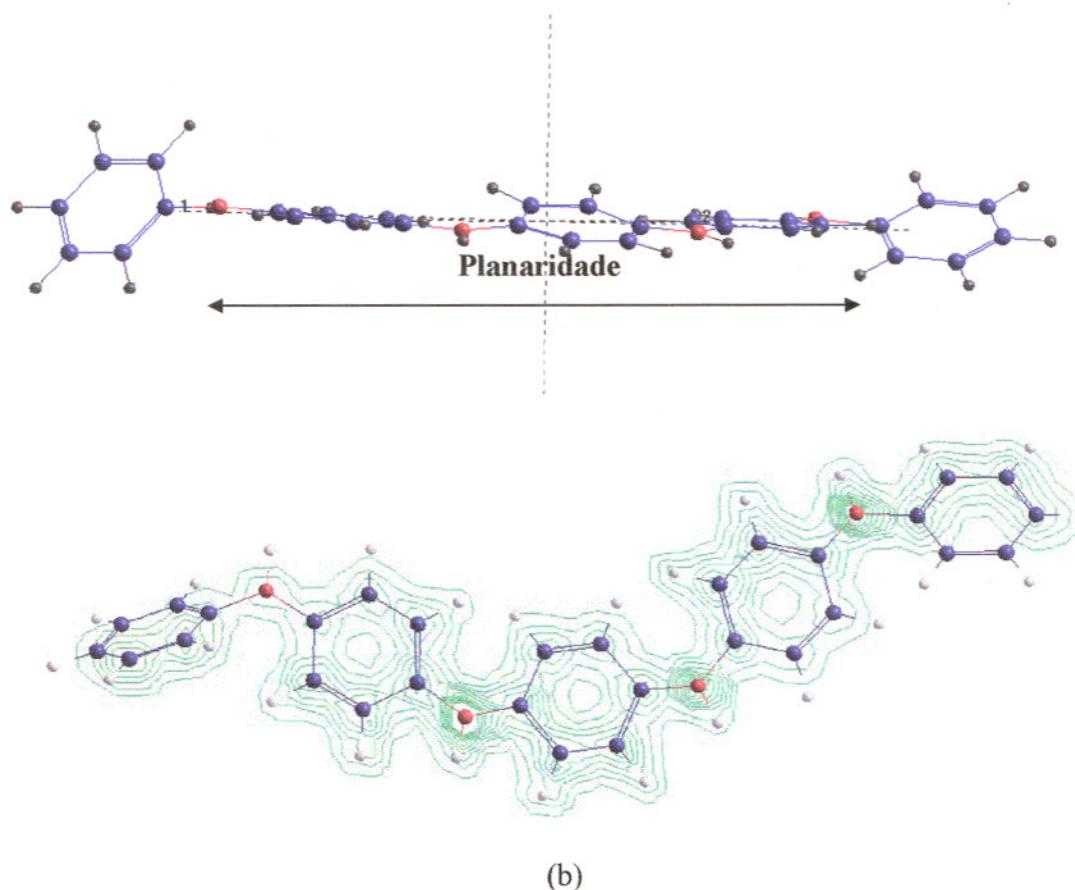


Figura 5.22. (a) Geometria da molécula de PANI otimizada com o método semi-empírico AM1 mostrando a planaridade da cadeia; (b) Mapa de densidade de carga.

A localização de carga pode ser estudada com mapas de densidade total de carga (Fig. 5.22b). O excesso de carga se concentra essencialmente nos sítios de N (sítios nº22, 15 e 8). Na Fig. 5.23a tem-se uma representação esquemática e uma visualização 2D da geometria do defeito conformacional tipo bipólaron (dicátion). Na região onde o bipólaron se localiza na cadeia, os anéis estão praticamente no plano, com ângulo de torção de aproximadamente 15° , e o dois anéis laterais da molécula saem do plano com ângulos de torção de aproximadamente 60° . As características da redução do comprimento de ligação entre N-C e da localização da carga sobre sítios de N concordam com resultados experimentais de Epstein *et al.*[80]. Veja os defeitos topológicos na Fig. 5.23.

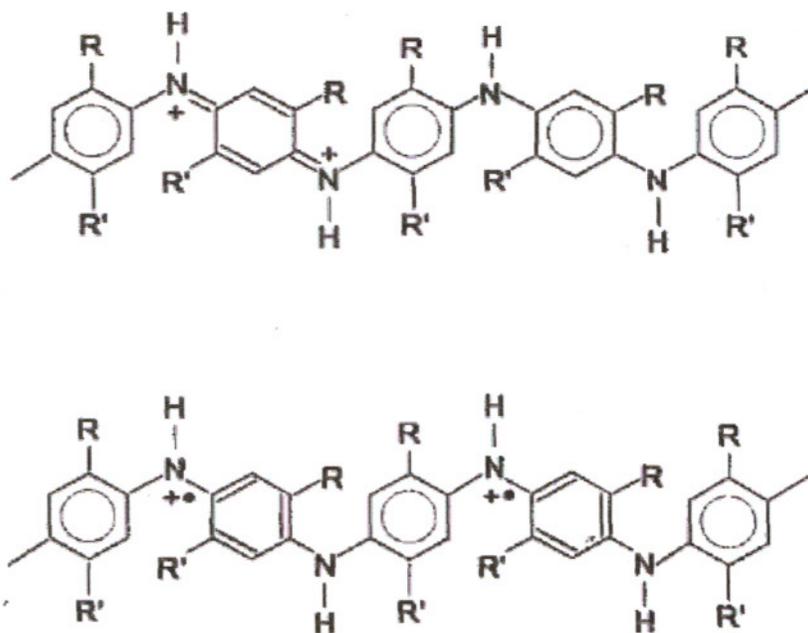


Figura 5.23. Defeitos topológicos: estrutura de (a) um bipólaron e de (b) dois pólarons (onde R pode ser $-\text{OCH}_3$; $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$).

Os bipólarons são defeitos mais estáveis em tetrâmeros de esmeraldina dopada [80], embora alguns autores sugeriram a dissociação do bipólaron em dois pólarons em cadeias maiores. Amostras de PANI-ES apresentam transições ópticas que estariam de acordo com previsões teóricas para uma rede de pólarons e em desacordo com uma rede de bipólarons^u [81]. Por outro lado, resultados experimentais são favoráveis à estabilidade dos bipólarons^v [82,83]. Assim, existe uma possibilidade plausível de bipólarons fragmentar espontaneamente em pares de pólarons e formar uma rede polarônica ordenada. Cálculos semi-empíricos (MNDO) mostraram a possibilidade de ressonância envolvendo anéis quinóides e benzenóides mais próximos [84] e que este tipo de defeito é o mais estável [85]. Nossos resultados indicam uma rede bipolarônica para PANI e com possibilidades de existirem pólarons em cadeias mais extensas e com nível de dopagem maior.

Para a POEA, o caráter quinóide é praticamente ausente e o caráter benzenóide, com características planares, estende-se somente por 2 anéis – anéis 3 e 4 (ligação em torno de 1,4 e 1,5). Ou seja, o defeito conformacional planar estende-se no máximo por dois anéis (vide Fig. 5.24a), apontando para um comprimento de deslocalização, $\zeta \sim 10.5 \text{ \AA}$ (distância entre os átomos 18 (N) e 32 (N)). A carga pode se espalhar por toda a molécula havendo maior

^u Veja o tópico referente a resultados de absorção óptica.

^v Veja o tópico referente a resultados de EPR.

concentração nos sítios internos, que correspondem aos átomos de carbono do anel benzenóide com ligação com os átomos N (Fig. 5.24b), *i.e.*, defeito conformacional do tipo pólaron. Esta concentração adicional de carga nestes sítios reflete o efeito desta região da molécula ter sofrido a maior alteração nos comprimentos de ligação, conforme descrevemos anteriormente. Para a POEA, o pólaron é bastante localizado alterando significativamente os comprimentos de ligação entre os átomos de N e C. A mudança de caráter quinóide para benzenóide na região do defeito conformacional é bastante visível, passando as ligações ressonantes do anel quinóide para o benzeno.

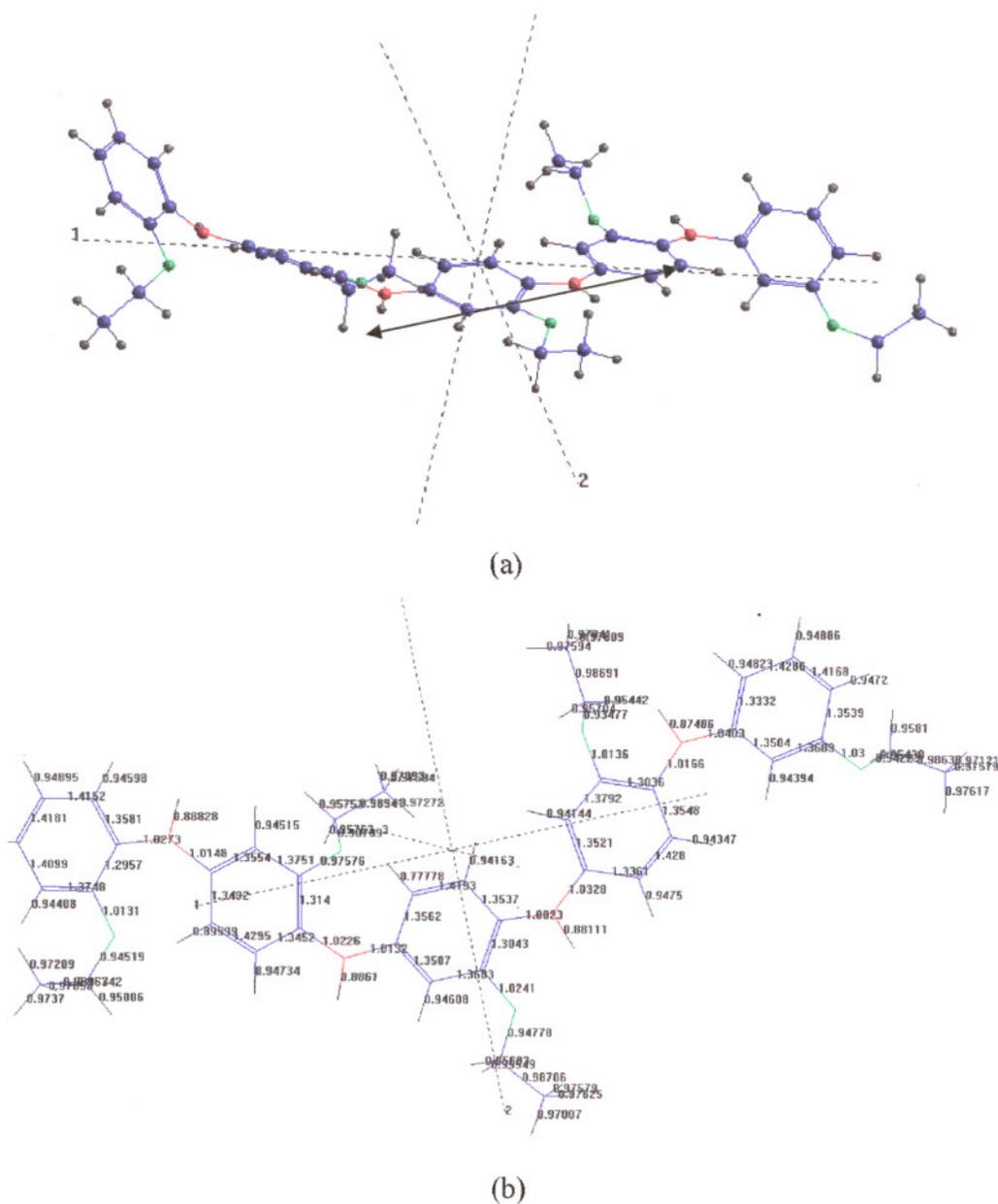


Figura 5.24. (a) Otimização geométrica para a POEA-ES e (b) Ordem das ligações para a molécula de POEA-ES otimizada.

Supondo-se existir transferência de carga entre as cadeias e os dopantes, acredita-se que as principais modificações responsáveis pelas características metálicas ocorram em nível de cadeias. Os defeitos conformacionais carregados, gerados pela transferência de carga, seriam as alterações fundamentais. Para a POEA, por razões de simetria o bipólaron é instável. Por isso, encontra-se ordem de ligação com caráter benzenóide (80%), mas com pequena probabilidade de caráter quinóide, ou seja, a presença de bipolarons em níveis baixos de dopagem (veja os resultados de XPS). Ao contrário do que se vê na literatura, nossos resultados indicam uma presença de rede bipolarônica para sistemas com grupos substituintes (etoxi), *i.e.*, POEA.

Concluindo, a POEA e a POMA exibem transição isolante-metal sob efeito da protonação, com a condição de que o sistema possua uma distribuição desordenada de defeitos. Os resultados de XPS (capítulo 5.5) mostram que, embora certamente sempre existente, o efeito da formação de agregados de bipolarons se faz mais forte em baixas concentrações ($y < 20\%$) para amostras de POEA, o qual está de acordo com a ref. [86]. A distribuição de cargas, nas moléculas de PANI, POMA e POEA foi obtida com cálculos semi-empíricos sem inclusão do contra-íon. Por isso, as cargas adicionais nas moléculas tendem a se deslocar mais quando comparado com os sistemas carregados e com contra-íons.

5.5. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)^w

A PANI tem sido estudada com uma variedade de técnicas espectroscópicas a fim de investigar sua estrutura eletrônica. Entretanto existem poucos estudos a respeito de seus derivados (POMA, POEA, *etc.*). Desta forma, neste trabalho, estudamos a configuração das cadeias, a determinação dos grupos químicos e o mecanismo de dopagem em POEA por XPS.

A Tabela 5.3 apresenta a composição atômica relativa, avaliada por XPS, da superfície dos filmes de POEA desdopada (EB) e dopada (ES). Observa-se que os elementos químicos e suas respectivas concentrações, em diferentes pHs, são consistentes com resultados da literatura para a PANI e com a composição química teórica da molécula de POEA. Todas as amostras contêm oxigênio, em torno de 20%, boa parte desta percentagem devida à oxidação do filme após exposição ao ar (C=O), e outra parte devida às ligações C-O dos grupos laterais. A quantidade de contra-íon na amostra aumenta com a dopagem, consistente com o método de dopagem por protonação. A razão Cl/N na Tabela 5.3 aumenta com a dopagem (diminuição do pH), chegando a 1,5 para pH 3, estado ES de maior protonação. Um balanço eficiente entre quantidade real de ânion cloreto e nitrogênios carregados positivamente (N^+/N) sugere estado metálico para os filmes de POEA em pH 5 e 3 (ver Tabela 5.3 e 5.4). Em pH 3, a razão N^+/N é 0,6, i.e. mais da metade dos nitrogênios está protonada. Observa-se também a ausência de N e íon cloreto (Cl^-) para medidas obtidas a 65° para o filme POEA-EB, o que comprova a hipótese de que esses elementos difundem para a atmosfera quando expostos por muito tempo (*vide* resultados de UV-Vis).

Tabela 5.3. Composição atômica (em percentagem) da superfície dos filmes de POEA, considerando apenas C, O, N e Cl ($\theta=90^\circ$).

Filme	C	O	N	Cl	Cl/N	N^+/N	C/N
POEA-EB	77,56	19,88	2,08	0,49	0,23	0,08	37
POEA-ES (pH =5)	73,08	18,31	7,38	1,22	0,17	0,11	9,9
POEA-ES (pH =3)	60,91	18,11	6,62	9,76	1,5	0,61	9,2
POEA-EB ($\theta=65^\circ$)	82,40	17,1	-	-	-	-	

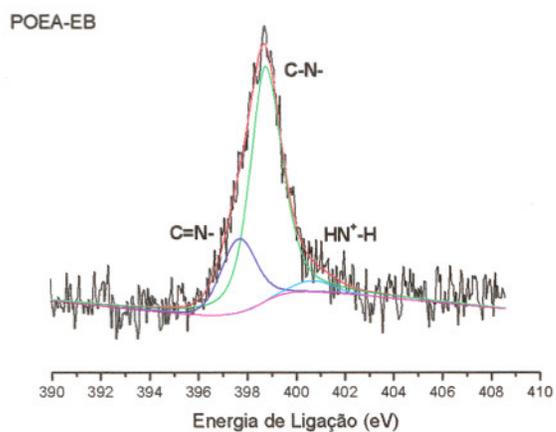
A identificação dos grupos funcionais presentes nos três filmes de POEA foi feita a partir de espectros de XPS de alta-resolução de Cl1s, N1s, O1s e Cl2p, no qual, os espectros de C e O estão apresentados no [Apêndice C](#). A atribuição das energias de ligação a cada tipo

^w C= 1 g L⁻¹, substrato: ouro, solvente: DMAc – tempo de imersão: 3 min. (5 camadas poliméricas).

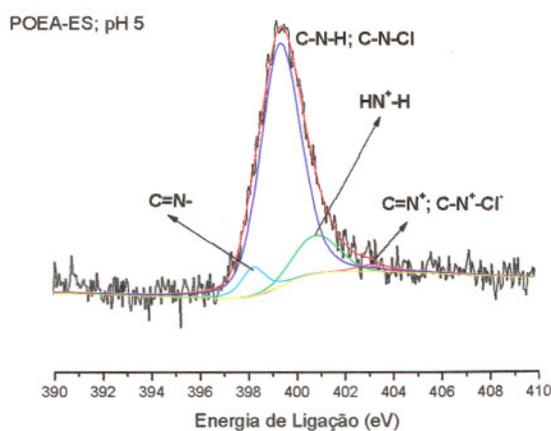
de ligação química foi realizada de acordo com valores já publicados na literatura para filmes de PANI.

Os espectros de XPS (N 1s) da Fig. 5.25 mostram que a POEA-EB realmente possui uma proporção de 3:1 (~2,7) entre anéis benzenóides e quinóides ou nitrogênios amina e imina, observados com os picos 399.8 eV (-N-) e 398.6 (-N=), respectivamente. O restante 0,3 é atribuído à presença de N^+ , que se origina da oxidação parcial do filme ou de átomos de oxigênio fracamente complexado [87]. Após a dopagem até pH 3, quase a metade dos nitrogênios são protonados, praticamente todos os nitrogênios imina formando N^+-C e ainda a presença de contra-íon ligado ionicamente ao nitrogênio.

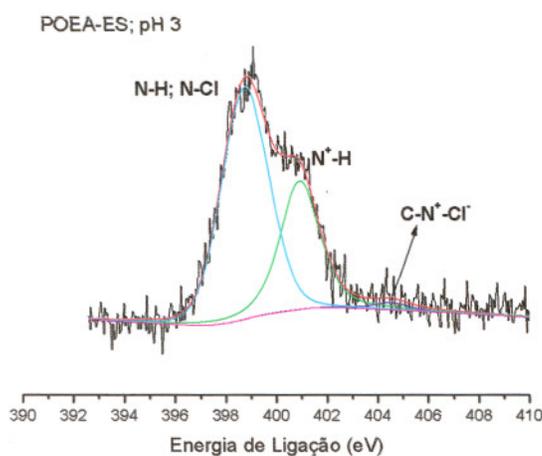
Pode-se notar que em pH 5 ainda restam nitrogênios tipo imina e ligações tipo $H-N^+=C$, que pode ser correlacionado com a presença de bipólarons, a presença de pólarons, neste pH, ainda é muito pequena (~ 7%) (*vide* Tabela 5.4). Em pH 3, tem-se a presença clara e dominante de pólarons (uma carga positiva deslocalizada $-H-N^+-C$) nas cadeias (400,9 eV), e a ausência de bipólarons. Esse resultado sugere que a protonação parcial por HCl ocorre preferencialmente nas unidades imina.



(a)



(b)



(c)

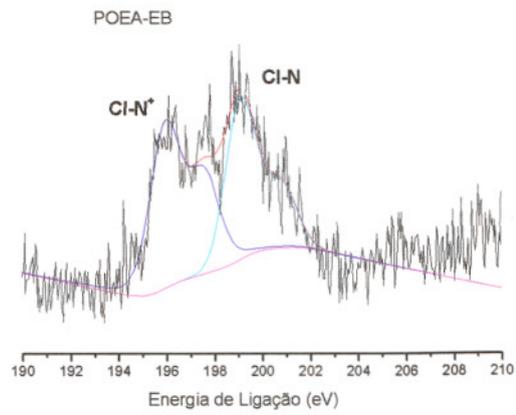
Figura 5.25. Espectros de XPS (N 1s) de filmes de POEA no estado desdopado (EB) (a) estado dopado (ES) pH 5 (b) e pH 3 (c).

A protonação dos nitrogênios amina na forma poli-semiquinona da PANI pode converter alguns grupos -NH- em grupos $\text{-N}^+\text{-H}_2\text{-}$, como pode ser visto em pH 5 e POEA-EB, isso provavelmente desestabiliza o polímero reduzindo a extensão da conjugação- π [88]. A presença da estrutura amina protonada pode interferir com a formação de pólarons e bipólarons e resultar na interrupção da rede polarônica [89]. Tudo isso resulta na diminuição da condutividade do polímero.

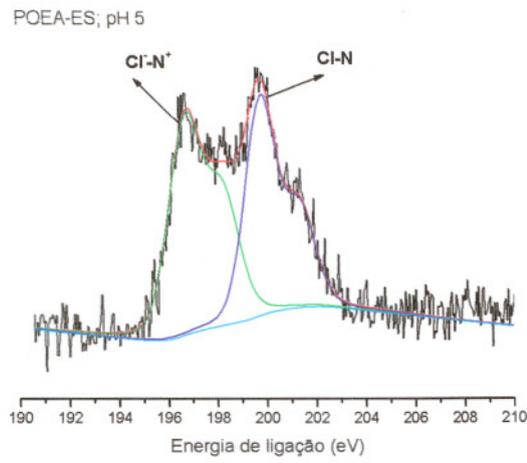
Tabela 5.4. Energias de ligação e concentração para o N_{1s} em amostras de POEA com diferentes pHs. A porcentagem refere-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.

pH	BE (eV)	Grupos atribuídos	C (%)	BE Teórico [90]	BE Exp. Lit.
EB	398.6	H-N=C (imina)	26	398.8 (-N=C)	398.2 [90] 398.1 [91,92,93]
	399.8	H-N-C (amina)	67	399.3 (N-H)	399.1 [92] 399.3 [91,93] 400.0 [94] 399.9 [95]
	401.8	HN⁺-H	7	401.5 (HN+-H)	
5.0	398.2	H-N=C	20	398.8 (-N=C)	
	399.5	N-Cl N-H	70	399.3 (N-H) 399.4 (N-Cl)	
	401.3	HN⁺-H C-N+-H (pólaron)	7		400.8 (N+-H) [91]
	403,0	H-N+=C (bipólaron) N⁺-Cl⁻	3	402.5 (H-N+=C) 403.8 (N+-Cl-)	402.6 (H-N+=C) [94,92] 403,2 (H-N+=C) [96]
3.0	398.9	N-H N-Cl Lig. Covalente	62	399.3 (N-H) 399.4 (N-Cl)	
	400.9	N+-H (pólaron)	35		400.9 (N+-H) [92] 401.2 (N+-H) [94] 401.0 (N+-H) [93]
	404.5	N⁺-Cl⁻ Lig. Iônica	3	403.8 (N+-Cl-)	

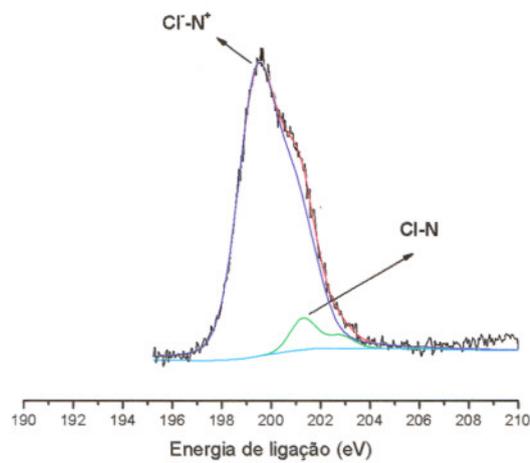
Medidas de XPS também foram realizadas a fim de detectar quantidades de contra-íon na amostra, no qual o espectro Cl_{2p} deveria ser rico para amostras protonadas. Pode-se notar que existe íon cloreto covalente e iônico (Fig. 5.26 e Tabela 5.5). Em pHs entre 3 e 5 existe uma componente de cloreto ligado covalentemente. Conforme se aumenta o grau de dopagem a quantidade relativa da ligação iônica entre Cl^- e N^+ aumenta de forma contundente, chegando a 92%, quando comparado com a ligação covalente entre Cl e N.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.26. Espectros de XPS (Cl 2p) de filmes de POEA no estado desdopado (EB) (a) estado dopado (ES) pH 5 (b) e pH 3 (c).

Tabela 5.5. Energias de ligação e concentração para o Cl_{2p} em amostras de POEA com diferentes pHs. A porcentagem refere-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.

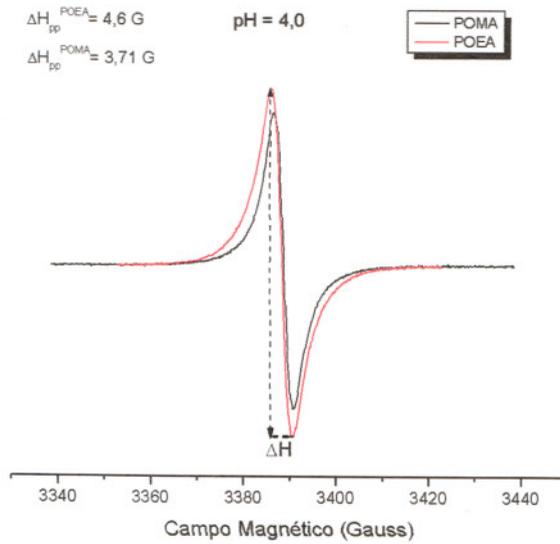
pH	BE (eV)	Grupos atribuídos	C (%)	BE Teórico	BE Exp. Lit.
EB	197,1	ClN^+ (iônica)	47		197,1 [90]
	200,2	$Cl-N$ (covalente)	53		200,2 [90]
5	196,8	ClN^+ (iônica)	51		
	199,8	$Cl-N$ (covalente)	49		
3	197,8	ClN^+ (iônica)	92		
	199,5	$Cl-N$ (covalente)	8		

5.6. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

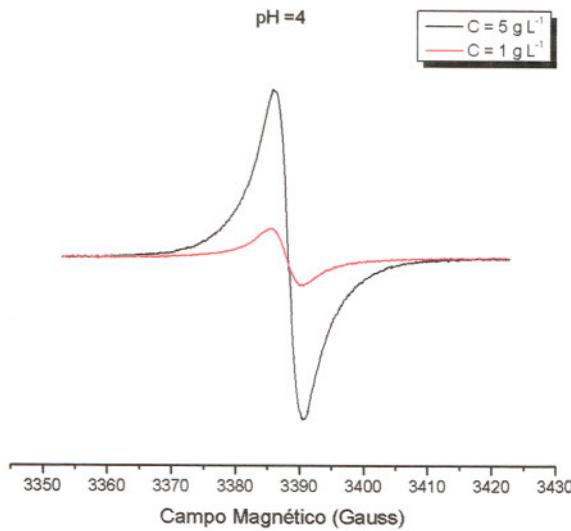
A espectroscopia de EPR permite verificar a existência de elétrons desemparelhados na amostra. A forma básica da PANI (EB) contém anéis benzenóides e quinóides na razão de 3:1, *i.e.*, diamagnético e isolante [97]. O centro paramagnético e condutividade aparecem somente depois da dopagem^x. Dessa forma, já que a PANI-ES é um material paramagnético, contendo cátions-radicaís poli(semiquinona) em sua estrutura, é possível observar os efeitos de dopagem. A intensidade do sinal de EPR é devido à concentração de elétrons desemparelhados [98]; para POMA a concentração de elétrons desemparelhados é menor quando comparado com a POEA (Fig. 5.27a). Sabe-se que quanto maior a quantidade de espécies polarônicas maior a intensidade do sinal de radical livre [99]. Usaremos a concentração de 5 g L⁻¹ para os estudos de EPR, já que oferece uma quantidade adequada de elétrons desemparelhados e, por isso, permite sinais com boa relação sinal/ruído, quando comparado com amostras em concentrações menores, *e.g.*, 1 g L⁻¹ (Fig. 5.27b). O aumento na intensidade do sinal nas amostras em 5g L⁻¹ é devido ao aumento da concentração de spins por grama do material.

Sabe-se que a largura do sinal de EPR está diretamente relacionada à mobilidade dos spins e às interações destes com o ambiente [100]. Dessa forma, com o valor da largura de linha pico-a-pico (peak-to-peak linewidth) (ΔH_{pp}) mostrado na Fig. 5.27a, foi possível obter uma estimativa do grau de deslocalização do cátion radical, já que o confinamento de carga aumenta esse valor [101]. Encontramos que ΔH_{pp} é maior para a POEA, indicando uma diminuição do comprimento de conjugação e uma menor mobilidade dos polarons, associada com os defeitos conformacionais [102] quando comparado com a POMA e a PANI, provavelmente, associado com alguma torção das cadeias. A maior mobilidade polarônica para a POMA indica uma estrutura mais ordenada ou um comprimento de conjugação maior o qual está de acordo com os resultados de UV-Vis e modelagem molecular. Entretanto a intensidade do sinal em POEA é relativamente maior do que em POMA, o que sugere uma concentração maior de pólarons em POEA.

^x A protonação resulta na presença pólarons paramagnéticos carregados positivamente e bipolarons diamagnéticos [97].



(a)



(b)

Figura 5.27. Espectro de EPR para POMA e POEA em pH 4 ($C = 5 \text{ g. L}^{-1}$) (a) e para POEA em diferentes concentrações: 1 g L^{-1} e 5 g L^{-1} , em pH 4 (b).

A Fig. 5.28a ilustra a influência do grau de dopagem na quantidade de pólarons e na sua mobilidade. Verifica-se que para valores mais baixos de pH ($< 5,0$), a mobilidade dos pólarons aumenta, já que se observa a diminuição de ΔH_{pp} e, quantidade do mesmo diminui, fornecendo um caráter mais metálico ao sistema. Em $\text{pH}=7$, a mobilidade e a quantidade de portadores de carga diminuem drasticamente, indicando um caráter isolante. Em $\text{pH}=5$ observa-se o maior número de portadores de carga, como pode ser constatado pela Fig. 5.28b.

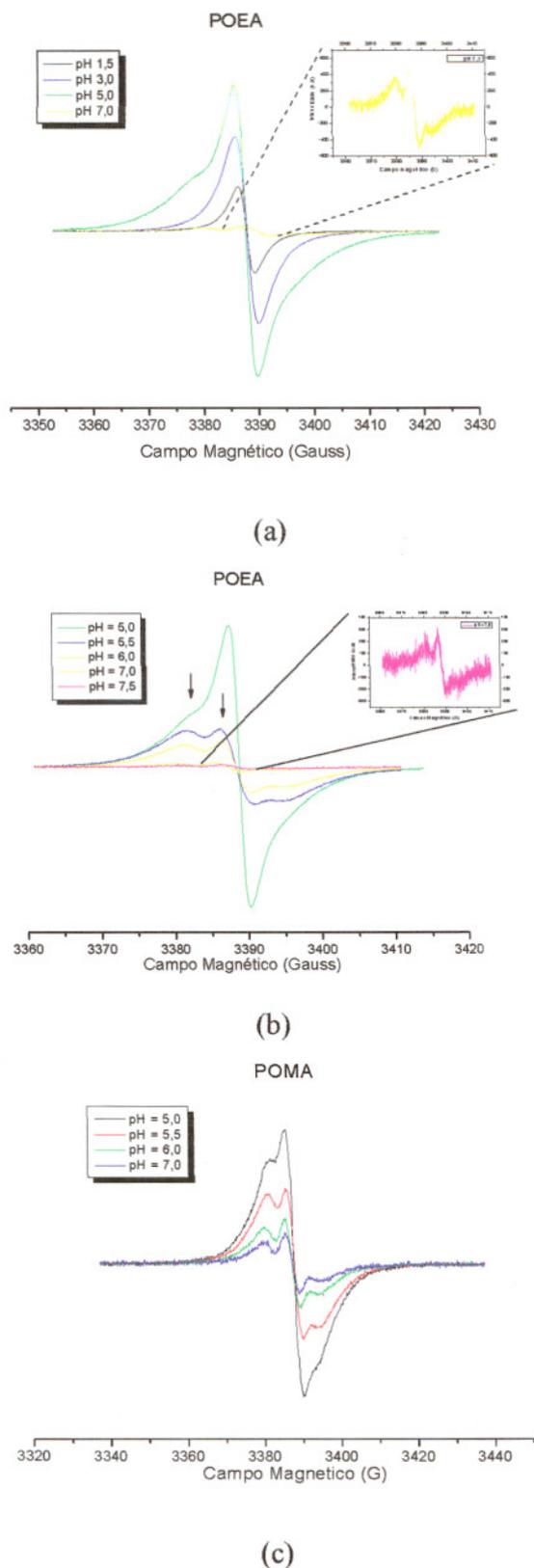


Figura 5.28. Espectros de EPR, para a POEA, em diferentes valores de pH ($1,5 < \text{pH} < 7,0$) (a) e em valores intermediários ($5,0 < \text{pH} < 7,5$) (b); Espectros de EPR, para POMA, em diferentes valores intermediários de pH ($5,0 < \text{pH} < 7,5$) (c).

Em dopagens intermediárias, o sinal de EPR satura e então diminui, consistente com a recombinação de pólarons para formar entidades diamagnéticas (*spinless*), chamado de bipolaron, *i.e.*, em baixos níveis de dopagem (*e.g.*, pH \approx 5,0) é observado um sinal ativo consistente com pólarons, enquanto que em altos níveis de dopagem (*e.g.*, pH \approx 3,0), o sinal de EPR diminui drasticamente consistente com um estado de spin paralelo (diamagnético). Observa-se também, na Fig. 5.28, a presença de um pico, indicando a aparição de somente um tipo de portador de carga nas cadeias. Em valores altos de pH (pH > 5,0), observa-se a presença de um “ombro” (indicado por setas) e até mesmo outro pico (curva laranja), o que indica a aparição de dois tipos de portadores de carga (pólarons) nas cadeias. Na Fig. 5.28b, esse fenômeno é melhor detectado, onde para amostras de POMA, esse tipo de conformação aparece de forma mais clara e evidente (ver Fig. 5.28c). Esse resultado sugere que existem dois tipos de portadores de carga no sistema (POMA e POEA), espécies deslocalizadas e localizadas em regiões ordenadas e desordenadas, respectivamente (Fig. 5.28). As regiões mais ordenadas têm melhor interação entre os elétrons π das cadeias que as regiões menos ordenadas. Esse tipo de interação π - π intermolecular entre vários segmentos da cadeia de PANI pode dar o surgimento de uma estrutura eletrônica *quasi*-2D, onde os portadores de carga são razoavelmente deslocalizados^y [103].

O fator g^z e o valor da largura de linha, ΔH_{pp} , obtidos nos espectros de EPR, de todas as amostras estão listados na Tabela 5.6. A concentração de spins, de todas as amostras, ficou em torno de 10^{15} spins g^{-1} , no caso da PANI-ES, a concentração de spins está em torno de 10^{20} spins g^{-1} [104]. O fator g também indicou resultados coerentes já que o valor de $g = 2.0028$ é característico da PANI-ES [104]. Os resultados referentes a largura de linha mostraram que a PANI é mais metálica que a POMA e a POEA, concordando com os resultados de UV-Vis e modelagem molecular. A mobilidade dos elétrons é maior na PANI e a quantidade dos mesmos permanece constante, independentemente da amostra, indicando que o comprimento de conjugação é diminuído após a inserção de grupos laterais (etoxi e metoxi) na cadeia principal da PANI. Os resultados de EPR realizados em nosso trabalho estão próximos daqueles da literatura e fornecem clara evidência do caráter metálico da PANI e seus derivados.

^y Nota-se que essa estrutura *quasi*-2D é similar àquela apresentada pelo plano basal da grafite, embora a sobreposição dos elétrons π na PANI seja mais fraca que na grafite, devido a natureza flexível e desordenada da cadeia do polímero e a presença de dopantes. Em uma solução, a deslocalização ocorre ao longo da cadeia polimérica solitária e em pó e filmes a deslocalização também envolve as cadeias adjacentes.

^z Indica o ambiente químico no qual o elétron desemparelhado se encontra.

Em materiais altamente condutores, *e.g.*, PANI-ES, o fator g torna-se menor e próximo do valor dos elétrons livres ($g_e=2.0023$ [105,106], devido ao fraco acoplamento spin-órbita), e a interação dos elétrons diminui, bem como fornece valores ΔH_{pp} menores. O valor de $g > 2.0032$ é típico de amostras com baixa condutividade. Para as amostras de PANI, tem-se um sistema com alta condutividade e com elétrons interagindo fortemente e movendo-se ao longo das cadeias fracamente acopladas.

Tabela 5.6. Fator g , largura de linha e quantidade de spin por grama estimado pelos espectros de EPR (pH =3).

Amostra	Fator g (G)	ΔH_{pp} (G)	Spins g^{-1} ($\times 10^{15}$)
POEA	2,0030	4,6	4,3
POMA	2,0029	3,7	1,2
PANI	2,0028	1,6	2,3

5.7. Referências

- 1 J. P. Pouget, Z. Oblakowski, Y. Nogami, P. A. Albony, M. Laridiani, E. J. Oh, Y. Min, A. G. MacDiarmid, J. Tsukamoto, T. Ishiguro, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **65**, 131 (1994)
- 2 Handbook of polyelectrolytes and their applications. Edited by S. K. Tripathy, J. Kumar, H. S. Nalwa, Vol. 2: Polyelectrolytes, their characterization, polyelectrolyte solutions.
- 3 J. P. Pouget, S. L. Zhao, Z. H. Wang, Z. Oblakowski, A. J. Epstein, S. K. Manobar, J. M. Wiesinger, A. G. MacDiarmid, C. H. Hsu, *Synth. Met.* **55**, 341 (1993).
- 4 M. Laridjani, J. P. Pouget, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, M. E. Jozefowicz, A. J. Epstein. *Macromolecules* **25**, 4106 (1992).
- 5 J. P. Pouget, , M. E. Józefowicz, A. J. Epstein, X. Tang, A. G. MacDiarmid. *Macromolecules* **24**, 779 (1991).
- 6 L. Pauling. "The nature of the chemical bond", 3rd ed.; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1973
- 7 J. P. Pouget, S. L. Zhao, Z. H. Wang, Z. Oblakowski, A. J. Epstein, S. K. Manohar, J. M. Wiesinger, A. G. MacDiarmid, C. H. Hsu. *Synth. Met.* **55-57**, 341 (1993).
- 8 M. Evain, S. Quillard, B. Corraze, W. Wang, A. G. MacDiarmid. *Acta Cryst.* **E58**, o343 (2002).
- 9 O. A. G. Pérez. "Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita". Tese apresentada ao IF Gleb Wataghin da UNICAMP (2000), 181 p.
- 10 H. M. Rietveld. *Acta Cryst.* **22**, 151 (1967).
- 11 H. M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- 12 R. A. Young, P. E. Mackie, R. B. von Dreele. *J. Appl. Cryst.* **10**, 262 (1977).
- 13 M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- 14 M. E. Vaschetto, B. A. Retamal, M. L. Contreras, J. H. Zagal, *Struc. Chem.* **8**, 121 (1997).
- 15 S. T. Selvan, A. Mani, K. Athinarayanasamy, K. L. N. Phani, S. Pitchumani., *Mater. Res. Bull.* **30**, 699 (1995).
- 16 M. Laridjani, J. P. Pouget, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, M. E. Jozefowicz, A. J. Epstein. *Macromolecules* **25**, 4106, 1992.
- 17 M. S. Araújo. "Estudo da ação do ácido benzóico na morfologia das fibras de PET e da influência da sua concentração na difusão de corantes dispersos. Dissertação de Mestrado, São Carlos, São Paulo, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 1994. 127p.
- 18 D. Djurado, Y. F. Nicolau, P. Rannou, W. Luzny, E. J. Samuelsen, P. Terech, M. Bée, J. L. Sauvajol. *Synth. Met.* **101**, 764 (1999).
- 19 W. Luzny, E. J. Samuelsen, D. Djurado, Y. F. Nicolau, *Synth. Met.* **90**, 19 (1997).
- 20 S. Folch, A. Gruger, A. Regis, R. Baddour-Hadjean, Ph. Colomban, *Synth. Met.* **101**, 795 (1999).
- 21 J. M. Ginder, A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid. *Solid State Commun.* **72**, 967 (1990).
- 22 A. B. Kaiser, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 1 (2001).
- 23 J. Joo, S. M. Long, J. P. Pouget, E. J. Oh, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **57**, 9567 (1998).
- 24 F. Lux, G. Hinrichsen, *Synth. Met.* **55-57**, 347 (1993).
- 25 F. Lux, G. Hinrichsen, M. M. Pohl, *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 1957 (1994).
- 26 R. Pelster, G. Nimtz, *Phys. Rev. B* **49**, 12718 (1994).
- 27 Z. H. Wang, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **45**, 4190 (1992).
- 28 V. N. Prigodin, A. J. Epstein, *Physica B* **338**, 310 (2003).
- 29 V. N. Prigodin, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **125**, 43 (2002).

-
- 30 H. H. S. Javadi, F. Zuo, K. R. Cromack, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **29**, E409 (1989).
- 31 F. Lux, G. Hirichsen, V. I. Krinichnyi, I. B. Nazarova, S. D. Cheremisow, M.-M. Pohl, *Synth. Met.* **55-57**, 347 (1993).
- 32 A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, J. P. Pouget, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 664 (1990).
- 33 G. Zotti, M. C. Gallazzi, G. Zerbi, S. V. Meille, *Synth. Met.* **73**, 217 (1995).
- 34 H.-J. Butt, *Biophys. J.* **60**, 777 (1991).
- 35 C. J. Drummond, T. J. Senden, *Colloids Surf. A* **87**, 217 (1994).
- 36 O. Teschke, E. F. de Souza, G. Ceotto, *Langmuir* **15**, 4935 (1999).
- 37 M. Nechtschein, F. Genoud, C. Menardo, K. Mizoguchi, J. P. Travers, B. Villeret, *Synth. Met.* **29**, E211 (1989).
- 38 J. L. Bredas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309 (1985).
- 39 M. R. Fernandes, “síntese e caracterização espectroscópica de materiais orgânicos para eletrônica molecular”, TESE, IQSC-USP, 2002, 115p.
- 40 K. Fesser, A. R. Bishop, D. K. Campbell, *Phys. Rev. B* **27**, 4804 (1983).
- 41 S. Stafstrom, J. L. Brédas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1464 (1987).
- 42 J. G. Masters, J. M. Ginder, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Chem. Phys.* **96**, 4768 (1992).
- 43 W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Polymer* **34**, 1833 (1993).
- 44 F. Zuo, R. P. Maccall, J. M. Ginder, M. G. Roe, J. M. Leng, A. J. Epstein, G. E. Asturias, S. P. Ermer, A. Ray, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **29**, E445 (1989).
- 45 C. B. Duke, E. M. Conwell, A. Paton, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 82 (1986).
- 46 Y. H. Kim, C. Foster, J. Chiang, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **26**, 49 (1988).
- 47 S. Stafstrom, B. Sjogren, J. L. Brédas, *Synth. Met.* **29**, E219 (1989).
- 48 M. Wan, I. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **55**, 399 (1995).
- 49 C. B. Duke, E. M. Conwell, A. Paton, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 82 (1986).
- 50 A. A. Nekrasov, V. F. Ivanov, A. V. Vannikov, *Electroanal. Chem.* **482**, 11 (2000).
- 51 Y. H. Kim, C. Foster, J. Chiang, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **26**, 49 (1988).
- 52 K.-S. Ho, *Synth. Met.* **126**, 151 (2002).
- 53 W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Polymer* **34**, 1833 (1993).
- 54 J. Stejskal, P. Hratochvíl, N. Radhakrishnan, *Synth. Met.* **61**, 225 (1993).
- 55 J. S. Nogueira, “Síntese, Caracterização e Condução Elétrica em Polianilina e Poli(o-metoxianilina)”, TESE, 1995, IQSC-USP, 95p.
- 56 S. V. Mello, “Síntese e Caracterização da Poli(o-etoxianilina) e seu Processamento pela Técnica Langmuir-Blodgett”, TESE, 1994, IQSC-USP, 93p.
- 57 T. Imae, S. Ikeda, *Biopolymers* **15**, 1655 (1976).
- 58 Y. Zhao, J. Cohen, V. Khytorsky, N. Strashinkova, E. Pines, Z. Priel, *J. Photochem. Photobiol. A* **133**, 197 (2000).
- 59 S. Folch, A. Gruger, A. Regis, Ph. Colombari, *Synth. Met.* **81**, 225 (1996).
- 60 J. Laska, *J. Mol. Struct.* **701**, 13 (2004).
- 61 E. G. de Castro, “Híbridos Orgânicos/Inorgânicos Formados entre Polímeros Condutores e Géis de Polifosfato de Alumínio”, Dissertação, Universidade Federal do Paraná (DQ), 2004, 116p.
- 62 K. Lee, A. J. Heeger, Y. Cao, *Synth. Met.* **72**, 25 (1995).
- 63 J. L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309 (1985).
- 64 J. Roncali, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Garnier, M. Lemaire, *J. Phys. Chem.* **91**, 6706 (1987).

-
- 65 J. Laska, *J. Mol. Struct.* 701, 13 (2004).
- 66 Y. Qiu, J. R. Reynolds, *Pol. Eng. Sci.* 31, 417 (1991).
- 67 A. J. Heeger, *Comm. Solid State Phys.* 10, 53 (1981).
- 68 M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899 (1977).
- 69 B. Sjögren, S. Stafström, *J. Chem. Phys.* 88, 3840 (1988).
- 70 S. Stafström, J. L. Brédas, *Synth. Met.* 14, 297 (1986).
- 71 S. Stafström, J. L. Brédas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 59, 1464 (1987).
- 72 A. Camilo Junior. “Estrutura Eletrônica de Polímeros Condutores”, Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, TESE – 1998, 121p.
- 73 J. W. D. Storer, D. J. Giesen, C. J. Cremer, D. G. Truhlar. *J. Comput. Mol. Des.* 9, 87 (1995).
- 74 M. F. S. Pinto, “Estudo Químico-Quântico de Pigmentos Visuais de Vertebrados: Considerações sobre a Geração da Informação Visual”. Dissertação, IQSC-USP, 2003, 144p.
- 75 J. M. Ginder, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* 41, 10674 (1990).
- 76 P. Barta, Th. Kugler, W. R. Salaneck, A. P. Monkman, J. Libert, R. Lazzaroni, J. L. Brédas, *Synth. Met.* 93, 83 (1998).
- 77 D. S. Boudreaux, R. R. Chance, J. F. Wolf, L. W. Shacklette, J. L. Brédas, B. Thémans, J. M. André, R. Silbey. *J. Chem. Phys.* 85, 4584 (1986).
- 78 R. Giro, “Estudo da Estrutura Eletrônica de Copolímeros de Polianilina”, TESE, UNICAMP, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, 2000. 128p.
- 79 A. F. Richter, A. Ray, K. V. Ramanathan, K. Manohar, G. T. Furst, S. J. Opella, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.* 29, E243 (1989).
- 80 L. W. Shackletter, J. F. Wolf, S. Gould, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* 88, 3955 (1988).
- 81 S. Stafstrom, J. L. Brédas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.* 59, 309 (1987).
- 82 M. Kaya, A. Kitani, K. Sasaki, *Chem. Lett.* 1986, 147 (1986).
- 83 M. Nechtschein, F. Genoud, C. Menardo, K. Mizoguchi, J. P. Travers, B. Villeret, *Synth. Met.* 29, E211 (1989).
- 84 S. Stafstrom, *Chem. Phys. Lett.* 131, 414 (1986).
- 85 B. Sjogren, S. Stafstrom, *J. Chem. Phys.* 88, 3840 (1988).
- 86 N. J. Pinto, P. D. Shah, P. K. Kahol, B. J. McCormick, *Phys. Rev. B* 53, 10690 (1996).
- 87 E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, *Synth. Met.* 68, 141 (1995).
- 88 J. Yue, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 2800 (1990).
- 89 K. Tanaka, S. L. Wang, T. Yamabe, *Synth. Met.* 36, 129 (1991).
- 90 A. P. Monkman, G. C. Stevens, D. Bloor, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 24, 738 (1991).
- 91 G. M. do Nascimento, V. R. L. Constantino, R. Landers, M. L. A. Temperini. *Macromolecules* 37, 9373 (2004).
- 92 X.-L. Wei, M. Fahlman, A. J. Epstein. *Macromolecules* 32, 3114 (1999).
- 93 C. K. Jeong, J. H. Jung, B. H. Kim, S. Y. Lee, D. E. Lee, S. H. Jang, K. S. Ryu, J. Joo. *Synth. Met.* 117, 99 (2001).
- 94 N. Kohut-Svelko, S. Reynaud, R. Dedryvère, H. Martinez, D. Gonbeau, J. François. *Langmuir* 21, 1575 (2005).
- 95 G. Beamson, D. Briggs. High resolution XPS of organic polymer, the scienta ESCA300 database; J. Wiley and Sons: New York, 1992.
- 96 X. Demaret, G. Cristallo, P. Snauwaert, J. Riga, J. J. Verbist, *Synth. Met.* 55-57, 1051 (1993).

-
- 97 A. V. Kulikov, V. R. Bogatyrenko, O. V. Belanogoya, L. S. Fokeeva, A. V. Lebedev, T. A. Echmaeva, I. G. Shumina, *Russian Chem. Bull. Inter.* **51**, 2216 (2002).
- 98 K. S. Ryum B. W. Moon, J. Joo, S. H. Chang, *Polymer* **42**, 9355 (2001).
- 99 P. Ebeling, D. Ehart, F. Manfred, *Optical Materials* **20**, 101 (2002).
- 100 H. Ebendorff-Heidepriem, D. Eht, *Optical Materials* **18**, 419 (2002).
- 101 K. R. Brennemann, J. Feng, Y. Zhou, A. G. MacDiarmid, P. K. Kahol, A. J. Epstein, *Synth. Met.* **101**, 785 (1999).
- 102 M. G. Han, S. K. Cho, S. G. Oh, S. S. Im, *Synth. Met.* **126**, 53 (2002).
- 103 M. Wohlgennant, X. M. Jiang, Z. V. Vardney, *Phys. Rev. B* **69**, 241204 (2004).
- 104 P. S. Rao, J. Anand, S. Palaniappan, D. N. Sathyanarayana. *Eur. Polym. J.* **36**, 915 (2000).
- 105 A. A. Pud, M. Tabellout, A. Kassiba, A. A. Korzhenko, S. P. Rogalsky, G. S. Shapoval, F. Houzé, O. Schneegans, J. R. Emery. *J. Mater. Sci.* **36**, 3355 (2001).
- 106 J. J. Langer, R. Krzyminiewski, Z. Kruczynski, T. Gibinski, I. Czajkowski, G. Framski, *Synth. Met.* **122**, 359 (2001).

6. Conclusões

Os estudos de XRD indicaram que a distância intercadeias para POEA é cerca de 4,1 Å ($2\theta = 21.4^\circ$) e anisotrópica, já que o grupo lateral volumoso dificulta a acomodação das cadeias na cela unitária. O refinamento de Rietveld mostrou que a periodicidade intracadeia é 13,9 Å, o que equivale a um trímero, resultado que se mostrou adequado às polianilinas. Baseado no refinamento e em resultados de modelagem molecular concluiu-se que a estrutura cristalina é triclinica com parâmetros de rede $a=5,41$, $b=8,84$ e $c=21,61$ Å. Sugeriu-se que a rede fortemente acoplada bi e tridimensionalmente é estabilizada pelas ligações de hidrogênio intercadeias e, desta forma, a barreira intermolecular é diminuída favorecendo a formação de uma rede bipolarônica. Assim, a localização eletrônica é maior para a POEA que na PANI, já que a taxa de difusão intercadeias diminui com a separação entre as cadeias.

Resultados de modelagem molecular indicaram que o ângulo de torção dos anéis é importante na mobilidade dos pólarons, já que valores menores deste ângulo aumentam a sobreposição de onda dos anéis adjacentes, causando aumento da deslocalização dos portadores de carga. O aumento no ângulo de torção também pode resultar na diminuição da largura da banda de valência e um aumento na energia de transição $\pi-\pi^*$. No caso da POEA a torção ou rotação dos anéis é limitada pelo empacotamento mais denso das cadeias na cela unitária, o que fornece um material menos metálico que a PANI. Desta forma, conclui-se que a planaridade da molécula facilita a difusão de elétrons nas regiões desordenadas. O empacotamento das cadeias também contribui para a PANI ser mais metálica que a POEA e POMA, pois quanto maior o empacotamento das cadeias maior a possibilidade de condutividade intercadeias. Por isso, ramificações na cadeia principal diminuem a condutividade elétrica, devido à diminuição da cristalinidade e aos defeitos na conjugação. O volume médio dos cristalitos encontrados por XRD foi 6×10^5 Å³, próximo daqueles encontrados por TEM. Isso evidencia a existência de domínios cristalinos nos filmes de POEA e, conseqüentemente, das *ilhas condutoras*.

Nas micrografias de TEM pôde-se visualizar pequenas “ilhas condutoras” com diâmetro, D , variando entre 40 e 200 Å rodeadas por uma matriz menos densa (tipo-espuma). A distância inter-partícula, d_i , ficou entre 19 e 620 Å, faixa que inclui a distância de *hopping* relatada para a PANI na literatura (100 Å), o que sugere o modelo VRH como mais apropriado para explicar o mecanismo de transporte em polianilinas. Já para os resultados em amostras altamente dopadas ($\text{pH} < 2,0$), observou-se que o modelo GMM é adequado para

explicar o mecanismo de transporte de cargas. Os resultados indicaram a presença de numerosas ilhas condutoras de tamanhos menores que 30 Å e regiões segregadas em minúsculas partículas. Os domínios metálicos parecem associados às regiões cristalinas com forte acoplamento intercadeias e ordem intracadeia, enquanto as fases amorfas teriam forte desordem intercadeias e intracadeia.

O transporte de cargas em polímeros condutores tem a superposição de quatro mecanismos de transporte local: (1) dentro das cadeias conjugadas (intra-cadeia), (2) de cadeia para cadeia (inter-cadeia), (3) o de fibra para fibra e o (4) salto dos portadores entre duas partículas (cristalitos) do polímero condutor. Os resultados de XRD e TEM sugerem que os pólarons movem-se rapidamente dentro das regiões cristalinas e lentamente dentro das regiões amorfas, *i.e.*, a condutividade é limitada pelo movimento dos pólarons nas regiões amorfas. Em ambas as regiões, os pólarons saltam rapidamente ao longo das cadeias poliméricas e vagarosamente entre cadeias adjacentes. Portanto, pode-se esperar condutividade maior com aumento da cristalinidade. Resultados de AFS confirmaram a existência das ilhas condutoras. As curvas de força em 3D mostraram regiões cristalinas (protonadas) ao redor de regiões amorfas (desprotonadas). O mapa de adesão mostrou ilhas repulsivas com diâmetros > 2000 Å. A distância, D_g , entre os grãos (cristalitos), medida por AFS, ficou entre 100 e 2500 Å ($100 \text{ Å} < D_g < 2500 \text{ Å}$).

Resultados de espectroscopia eletrônica indicam que o *gap* de energia aumenta na seguinte ordem: POEA>POMA>PANI, o que demonstra o caráter mais metálico da PANI. A presença de substituintes no anel pode induzir uma conformação não-planar, que diminui o comprimento de conjugação. Os grupos laterais podem também aumentar a proporção de material isolante no polímero, elevando a resistência do contato inter-cadeia e dificultando o *hopping*. Desta forma, a alta condutividade em polímeros condutores está diretamente relacionada à planaridade das cadeias e, conseqüentemente, à deslocalização de elétrons. Essas observações são consistentes com os resultados da Seção 5.4 (modelagem molecular), em que o aumento da localização eletrônica em poli(*o*-alcoxianilinas) foi atribuído à maior separação inter-cadeias (efeito estérico). A presença da absorção na região *near-IR* mostra que os pólarons estão mais localizados em solução do que em filme. Esse fenômeno é devido ao empacotamento denso das moléculas no filme fino, dificultando a penetração dos contra-íons.

Resultados de modelagem molecular mostraram que as mudanças conformacionais para a POEA, POMA e PANI são dominadas pelo efeito estérico causado pelos grupos laterais da cadeia principal, que aumenta o ângulo de torção. Para a PANI, os resultados

indicaram bipólarons espalhados numa extensão de 3 anéis (comprimento de deslocalização de 14 Å). Isso foi confirmado pela ordem de ligação e alteração do caráter benzenóide para quinóide nos três anéis centrais. Com relação à POMA e POEA, o caráter quinóide é praticamente ausente e o caráter benzenóide, com características planares, estende-se somente por 2 anéis, o que significa que o comprimento de deslocalização é 10.5 Å. A carga pode se espalhar por toda a molécula havendo maior concentração nos sítios internos que correspondem aos átomos de carbono do anel tipo benzenóide, que faz ligação com os átomos de N, *i.e.*, defeito conformacional do tipo pólaron. Para a POEA e POMA, por simetria o bipólaron é instável. Por isso, encontra-se ordem de ligação com caráter benzenóide (80%), mas com pequena probabilidade de encontrar quinóides. Em outras palavras, há pequena probabilidade de bipólarons em níveis baixos de dopagem, como determinado por medidas de XPS.

Os resultados de XPS mostraram maior formação de agregados de bipólarons em baixas concentrações ($\gamma < 20\%$) para POEA. Os espectros de XPS (N 1s) mostram que a POEA-EB realmente possui uma proporção de 3:1 ($\sim 2,7$) entre anéis benzenóides e quinóides. O restante 0,3 é atribuído à presença de N^+ , que se origina da oxidação parcial do filme ou de átomos de oxigênio fracamente complexado. Observou-se em pH 5 que ainda havia nitrogênios imina e ligações $H-N^+=C$, atribuídos à presença de bipólarons, pois há poucos pólarons ($\sim 7\%$) neste pH. Em pH 3, os pólarons (carga positiva deslocalizada $-H-N^+-C$) nas cadeias (400,9 eV) dominam, e não aparecem bipólarons. Esse resultado sugere que a protonação parcial por HCl ocorre preferencialmente nas unidades imina.

Resultados de EPR mostraram que o grau de dopagem influencia a quantidade de pólarons e sua mobilidade. Verificou-se para pH < 5,0 um aumento na mobilidade dos pólarons, denotado por diminuição de ΔH_{pp} . Em pH 7, a mobilidade e a quantidade de portadores de carga diminuem drasticamente, indicando caráter isolante. Em pH > 5,0, aparecem dois tipos de portadores de carga nas cadeias, espécies deslocalizadas e localizadas em regiões ordenadas e desordenadas, respectivamente. As regiões mais ordenadas têm melhor interação entre os elétrons π das cadeias que as regiões menos ordenadas. Esse tipo de interação π - π intermolecular entre vários segmentos da cadeia de PANI pode gerar estrutura eletrônica *quasi*-2D, com portadores razoavelmente deslocalizados. Os resultados de largura de linha mostraram que a PANI é mais metálica que a POMA e a POEA, concordando com aqueles de espectroscopia eletrônica e modelagem molecular. A mobilidade dos elétrons é maior na PANI, indicando que o comprimento de conjugação é diminuído após a inserção de

grupos laterais (etoxi e metoxi). Entretanto, a quantidade de elétrons para PANI, POEA e POMA, permanece constante.

7. Considerações Finais e Perspectivas

Devido ao grande número de técnicas utilizadas e questões ainda não respondidas relacionadas a diversos temas discutidos nesta Tese, é necessário que alguns estudos sejam realizados de forma mais focalizada. Abaixo segue uma lista de propostas.

- Proposta 1. Realizar medidas de XRD em amostras de POEA, POMA e PANI, realizar o refinamento dos dados e resolver a estrutura. Calcular o tamanho dos cristalitos e os parâmetros cristalográficos.
- Proposta 2. Realizar a síntese da tetra(*o*-etoxianilina), tetra(*o*-metoxianilina) e da tetra-anilina, a fim de obter a estrutura dos oligômeros por XRD.
- Proposta 3. Ampliar o estudo dos processos de condução por modelagem molecular (*ab initio* e semi-empírico) de oligômeros de anilina. Usar derivados da polianilina para estudos preliminares de otimização geométrica. Usar a dinâmica molecular para realizar simulações em meio líquido e comparar com os resultados de SAXS.
- Proposta 4. Finalizar os estudos de XPS e EPR em amostras de oligômeros (proposta 2).
- Proposta 5. Realizar medidas de AFS em POMA e PANI em solução e determinar o tamanho das ilhas condutoras. Estudar os diferentes graus de dopagem e sua influência na morfologia e na interação ponta-amostra. Finalizar os estudos de TEM usando amostras de POMA e PANI, comparando os resultados com as medidas de curva de força.
- Proposta 6. Realizar medidas de microscopia de força elétrica nas amostras estudadas neste trabalho com o intuito de determinar os domínios elétricos na superfície dos mesmos.
- Proposta 7. Realizar medidas de condutividade, em POMA e POEA, usando o método de corrente constante (*dc*) em diversas temperaturas e comparar os resultados com aqueles apresentados para PANI na literatura.

Apêndice A

Resultados adicionais de curva de força (solução)

Para duas superfícies imersas em meio líquido, a interação entre eles é governada por vários fatores, tais como, densidade de carga da superfície e a conformação das cadeias poliméricas na interface. A força entre essas superfícies é de grande importância para uma variedade de aplicações, entre elas, compreender as interações envolvidas no momento em que a “língua eletrônica” é imersa na solução e descobrir o efeito dessas soluções na conformação dos polímeros adsorvidos nos interdigitados. Outro fator importante é o comportamento macroscópico de partículas, *e.g.*, aglomeração, que é devido a interações microscópicas entre as partículas. Isso significa que qualquer modificação na superfície das partículas, ou mudança nas características do líquido (por exemplo, o número de íons por unidade de volume), afetará as interações entre as partículas, e portanto o comportamento macroscópico das partículas no líquido. As primeiras investigações foram realizadas com polímeros em água, a razão para isto, é que a água é o principal líquido em muitas interações entre todos os tipos de superfícies, de modo que este estudo é de interesse científico e comercial. Além, destes interesses, pesquisadores usam água com base para comparação de seus resultados quando íons são adicionados, isto tanto para estudos de AFM, quanto para estudos de sensores.

1. Formação de Dupla Camada Elétrica na Ponta do AFM

1.1 Introdução

Colóides são misturas heterogêneas de pelo menos duas fases diferentes, com a matéria de uma das fases na forma finamente dividida (sólido, líquido ou gás), denominada *fase dispersa*, misturada com a fase contínua (sólido, líquido ou gás), denominada *meio de dispersão* [1]. A ciência dos colóides está relacionada com o estudo dos sistemas, nos quais, pelo menos um dos componentes da mistura apresenta uma dimensão no intervalo de 1 a 1000 nm. Soluções de macromoléculas são misturas homogêneas e também são consideradas colóides porque a dimensão das macromoléculas está no intervalo de tamanho coloidal [1]. Os princípios relacionados com os diferentes sistemas coloidais da Tabela 1 baseiam-se em propriedades comuns a todos os colóides: tamanho e elevada relação área/volume de partículas [2].

Tabela 1. Classificação dos colóides de acordo com as fases dispersa e de dispersão.

Colóide ^a	Fase Dispersa ^b	Fase de Dispersão ^c	Exemplo
Aerossol líquido ^d	Líquido	Gás	Neblina, desodorante
Aerossol sólido	Sólido	Gás	Fumaça, poeira
Espuma	Gás	Líquido	Espuma de sabão e de combate a incêndio
Espuma sólida	Gás	Sólido	Isopor [®] , poliuretana
Emulsão	Líquido	Líquido	Leite, maionese, manteiga.
Emulsão sólida	Líquido	Sólido	Margarina, opala, pérola.
Sol	Sólido	Líquido	Tinta, pasta de dente.
Sol Sólido	Sólido	Sólido	Vidro e plástico pigmentado

As diferentes interações entre as fases dispersa (partículas) e a de dispersão (continua) constituem um dos pontos críticos do comportamento e da estabilidade dos colóides. As propriedades física e química de ambas as fases controlam essas interações. Tais interações da superfície incluem: *coulombianas de repulsão eletrostática*, *interação de van der Waals (atrativa)*, *repulsão estérica e forças de solvatação*. Portanto, esses sistemas de partículas coloidais precisam de um modelo sistematizado para explicar a influencia das interações na estabilidade cinética e termodinâmica do colóide.

Nas dispersões coloidais aquosas pode haver as seguintes interações: (1) interação repulsiva de duplas camadas de cargas, (2) interação atrativa de van der Waals, (3) interação estérica repulsiva de cadeias de polímeros adsorvidos nas partículas, (4) interação atrativa de polímeros, (5) interação de moléculas de solvente (solvatação) e (6) interação hidrofóbica. As partículas coloidais adquirem cargas elétricas na superfície, quando expostas ao contato com solvente polar, por diferentes mecanismos, tais como: dissociação de grupos da superfície e

^a Em soluções verdadeiras de macromoléculas ou em dispersões coloidais de partículas finas, o solvente pode ser retido pela configuração da cadeia macromolecular ou das partículas. Quando todo o solvente é imobilizado nesse processo o colóide enrijece e é chamado de *gel*.

^b Partículas

^c Continua

^d **Sol** é um colóide constituído de partículas sólidas finamente divididas dispersas em um meio de dispersão líquido. Outras denominações – hidrossol, organossol ou aerossol – são atribuídas segundo o meio de dispersão utilizado: água, solvente orgânico ou ar, respectivamente.

adsorção ou dissolução de íons da superfície. A carga da superfície da partícula influencia a distribuição de íons da solução na vizinhança, atraindo e repelindo contra-íons e co-íons, respectivamente. Essa distribuição de íons desde a superfície da partícula até o interior da solução (meio de dispersão) gera diferentes potenciais e está representada esquematicamente na Fig. 1.

O potencial da interfase entre a superfície da partícula e o interior da solução do meio de dispersão diminui mais rapidamente à medida que aumenta a força iônica, porque a dupla camada de cargas que se forma ao redor da partícula é comprimida em direção à superfície pela concentração de íons da solução. Portanto, as propriedades elétricas dos colóides são governadas pelas interações repulsivas coulombianas. No entanto, essa energia de repulsão entre as partículas não garante a estabilidade das partículas dispersas. Por isso, na prática, dispersões coloidais podem agregar-se e os agregados sedimentam-se rapidamente, *e.g.*, dispersão de argila em água. As interações atrativas de curto alcance de van der Waals induzem à agregação do sistema à medida que as superfícies das partículas se aproximam uma das outras. Portanto, a energia total de interação é a soma resultante das energias de repulsão e de atração.

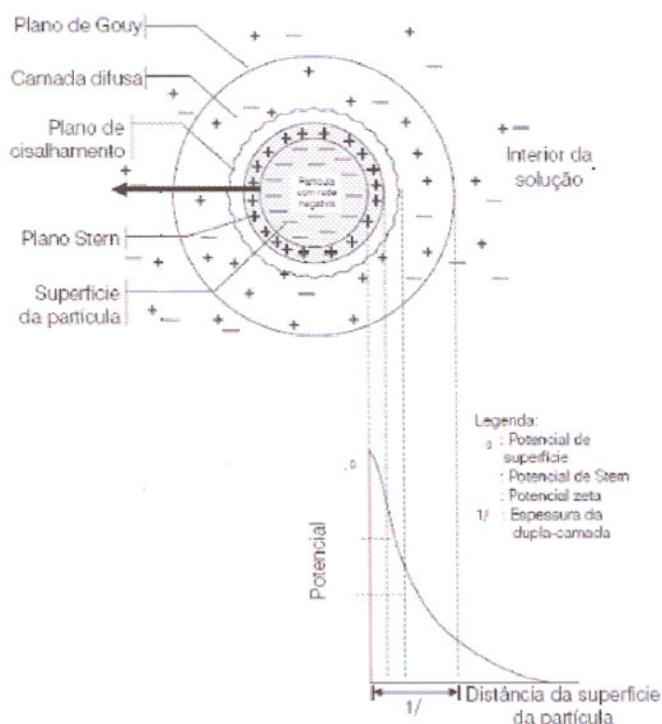
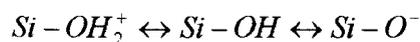


Figura 1. Esquema da distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido [1].

1.2 Resultados e Discussão

Quando um colóide é imerso em água uma carga pode ser desenvolvida em sua superfície devido à afinidade preferencial dos íons a superfície. Para o caso de óxidos metálicos tais como SiO_2 , grupos superficiais hidroxilados podem se formar ao estar em contato com a água, e esses grupos podem ionizar dependendo do pH^e:



O pH o qual o potencial Zeta é zero é conhecido como o *ponto isoelétrico*. Em diferentes valores de pH a carga líquida na superfície modifica-se, em baixos valores de pH, a carga líquida é positiva e em altos valores de pH a carga na superfície é negativa, refletindo a troca de prótons com os grupos hidroxilas da superfície. Quando uma carga positiva ou negativa está presente, contra-íons na água de carga oposta ira acumular na superfície. Por causa do movimento térmico das moléculas de água^f, essa camada de contra-íons é difusa, com a concentração de contra-íons caindo exponencialmente ao se afastar da superfície (Fig. 1 – *on set*).

O balanço total de cargas dentro da solução deve ser mantido constante, a carga líquida sobre a superfície é balanceada pela carga líquida na camada difusa. O arranjo de cargas na superfície do colóide, e contra-íons na camada difusa é conhecido como dupla camada elétrica. Para o caso simples de uma superfície plana na água, descrições matemáticas relacionando concentração de íons e o potencial é fornecido pela equação de Boltzmann e o parâmetro de Debye-Hückel, o qual caracteriza a espessura efetiva da camada difusa e forma a base para o modelo de dupla camada de Gouy-Chapman descrito em artigos e livros. Introduzindo modelo de Stern-Grahame, importantes refinamentos podem ser realizados. Para relacionar com o volume finito dos contra-íons, uma camada de Stern é introduzida, o qual pode estar subdividida pelos planos internos (IHP) e externos de Helmholtz (OHP) (Fig. 2)^g. A camada difusa é portanto, separada da superfície por essas camadas estacionárias de íons hidratados e desidratados^h. A estabilização eletrostática é consequência da presença de uma

^e Geralmente, todas as superfícies de alta constante dielétrica quando imersas em água ou outros líquidos são carregados. O carregamento pode ocorrer via dissociação de grupos da superfície (e.g., $\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^- + \text{H}^+$) ou adsorção de íons da solução.

^f A água tem uma constante dielétrica alta, assim, a dissociação superficial ou adsorção de uma espécie carregada em água é muito comum. A carga superficial é balanceada pelos contra-íons dissolvidos, o qual, são atraídos na superfície para aumentar a entropia.

^g A camada mais próxima da superfície do eletrodo, o plano interno, contém moléculas do solvente e, às vezes, outras espécies (moléculas ou íons) que são dito estarem especificamente adsorvidos. Esta camada também é conhecida como camada compacta, camada de Helmholtz ou camada de Stern.

^h O local onde os centros elétricos dos íons adsorvidos especificamente é chamado de plano interno de Helmholtz e está a uma distância x_1 (IHP) da superfície do eletrodo. Íons solvatados só podem se aproximar da

dupla camada de íons adsorvidos em partículas carregadas eletricamente, dispersas em um líquido polar (água ou solvente orgânico). Essa dupla camada consiste de uma camada fixa de íons de carga contrária à da superfície da partícula (camada de Stern) e de uma camada móvel de íons (camada difusa) [2].

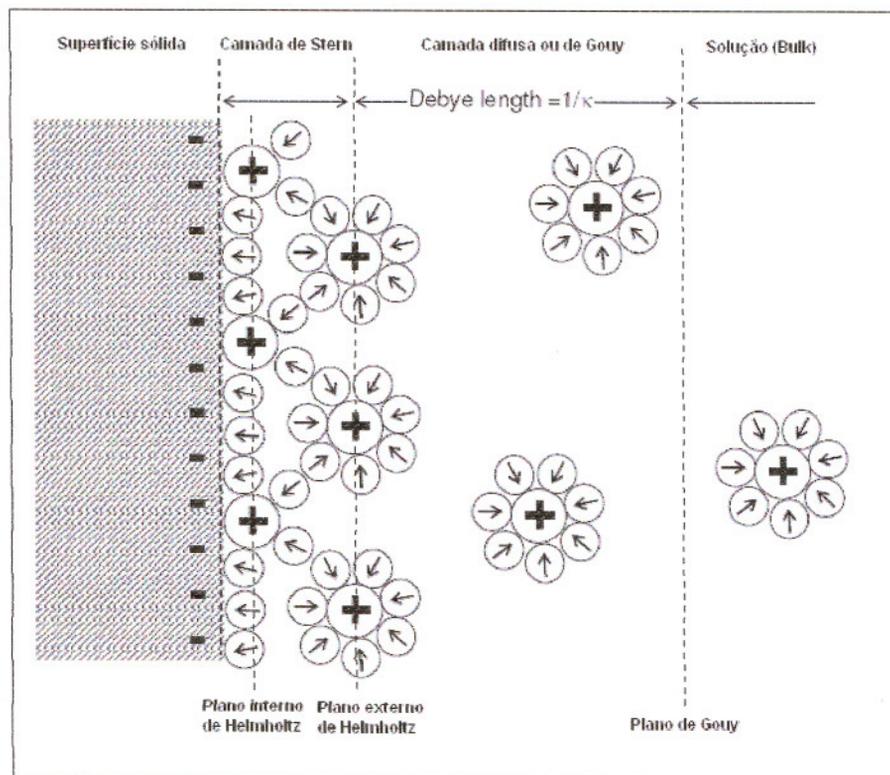


Figura 2. Representação esquemática do modelo de dupla camada elétrica (camada de Stern e Difusa) de Gouy-Chapman-Stern-Graham (GCSG model) [3].

A diferença de potencial entre a camada difusa e a dispersão eletricamente neutra (potencial Zeta, ζ) pode ser determinada experimentalmente. O potencial Zeta é um parâmetro importante para a avaliação da estabilidade coloidal [4]: se dois sistemas de diferentes valores de ζ forem comparados, permanecendo todos os outros fatores iguais, espera-se que o sistema que apresenta maior valor de ζ seja mais estável em relação à coagulação. Uma suspensão é estável termodinamicamente quando o valor da energia potencial de interação entre as partículas, $V(H)$ é a resultante da soma da energia de atração, V_A , devida às forças de van der

superfície a uma distância x_2 (OHP). O local do centro destes íons solvatados mais próximos é chamado de plano externo de Helmholtz. Devido à agitação térmica da solução, os íons adsorvidos não especificamente estão distribuídos numa região tridimensionalmente chamada de camada difusa, que se estende desde o plano externo até o seio da solução.

Waals, e da energia de repulsão, V_R , originada na dupla camada elétrica ao redor da partícula (Eq. 1).

$$V(H) = V_R(H) + V_A(H)^i \quad (1)$$

onde H é a separação entre as superfícies e V_R e V_A são as componentes repulsivas (força eletrostática) e atrativa (van der Waals), respectivamente.

Curvas de energia potencial como função da separação entre as partículas, H , têm sido quantificadas para a repulsão eletrostática pela teoria proposta por Derjaguin e Landau [5], Verwey e Overbeek [6], e assim chamada teoria DLVO. A Fig. 3 mostra a interação de duas partículas de acordo com a teoria DLVO para o mecanismo de estabilização eletrostática [7]. À medida que as partículas se aproximam, é atingido um ponto de metaestabilidade, correspondente a um mínimo secundário. Nesse estado, as partículas se mantêm separadas por um filme líquido a uma distância relativamente grande, ou seja, não há floculação. As partículas podem, entretanto, vencer uma barreira de energia, V_{max} , atingir um estado termodinamicamente mais estável, correspondente a um *mínimo primário*^j. Nesse ponto, a distância entre as partículas é a menor possível, o que significa, na prática, o fenômeno da floculação. A barreira de energia deve, portanto, ser suficientemente alta a fim de manter a suspensão num estado de relativa estabilidade eletrostática, no ponto de *mínimo secundário*^k. Fatores controláveis que influenciam esse processo de estabilização são: valor do potencial Zeta, concentração de íons na solução e o tamanho de partícula [8].

ⁱ Salienta-se que a segunda energia da Equação 1 depende da geometria do sistema e da constante de Hamaker, um parâmetro característico de todo material. A constante de Hamaker possui unidade de energia e valores entre 10^{-20} e 10^{-19} J. No vácuo, essa constante é normalmente designada por A_{11} e, quanto maior seu valor, maior será a atração entre dois corpos de mesma natureza por forças de London - van der Waals. O primeiro termo da Equação 1 depende do potencial zeta (ζ) e da espessura da parte difusa da dupla camada elétrica (k^{-1}) das partículas.

^j O sistema é dito instável, assim que as partículas se aproximam suficientemente, elas se agregam. Normalmente, a agregação é irreversível. A profundidade do mínimo primário é determinada pela intensidade e alcance da repulsão de Born (ou "*hard core repulsion*") que as partículas experimentam quando suas nuvens eletrônicas virtualmente se tocam. Na prática, essa distância é difícil de ser definida, sendo comum negligenciar essa repulsão nos cálculos da energia de interação entre partículas.

^k Há uma agregação (atração) mais fraca entre as partículas, facilmente desfeita por uma agitação moderada, causando a re-dispersão do sistema. O mínimo secundário ocorre geralmente em soluções eletrolíticas concentradas e/ou com partículas relativamente maiores.

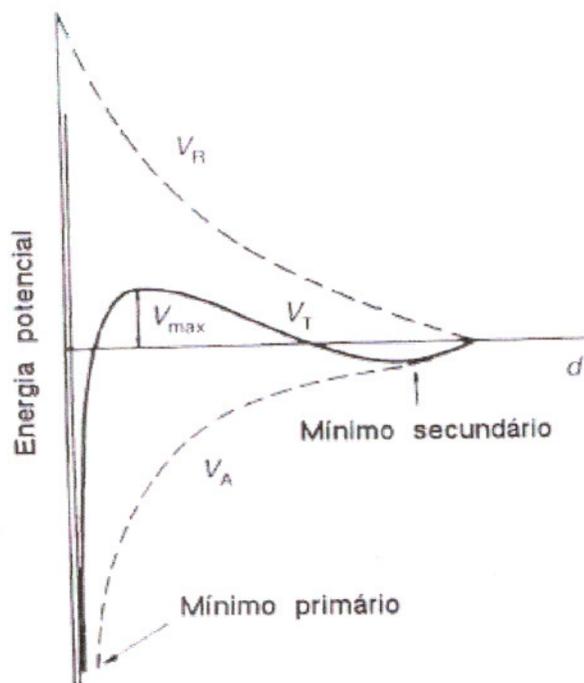


Figura 3. Energia potencial de interação entre duas partículas (repulsão eletrostática).

Quando duas superfícies carregadas se aproximam em solução, as camadas difusas de contra-íons, projetadas em cada superfície, sobrepõem-se (*overlap*). Quando as cargas sobre as partículas são do mesmo sinal, a sobreposição ocasiona um aumento na concentração de contra-íons no interplano interveniente e resulta em uma pressão osmótica entre as superfícies. Devido a essa força repulsiva, energia deve ser gasta para manter (ou trazer) as superfícies juntas.

O cálculo de V_R envolve integração da força sobre toda a distância, e corresponde a energia necessária para trazer duas partículas carregadas do infinito a uma separação H . A força é dependente do potencial na camada difusa, e para partículas esféricas, requer a solução da equação de Poisson-Boltzmann¹, o qual em baixos potenciais, usando uma aproximação linear é:

$$\psi = \psi_d \exp(-x/\xi) \quad (2)$$

¹ A interação eletrostática pode ser descrita para simples geometrias (e.g., planar) exatamente solucionando a equação de Poisson-Boltzmann. Frequentemente, entretanto, uma linearização dessa equação vem sendo usada, o qual é chamado de Teoria Debye-Hückel. A linearização assume que os potenciais de superfície são pequenos.

onde ψ_d é o potencial na camada de Stern, ξ é o parâmetro de Debye-Hückel (ξ) e ψ é o potencial a uma distância x da camada de Stern. O parâmetro Debye-Huckel é um parâmetro importante definido na Eq. 3, já que ξ é o inverso do comprimento de Debye, $1/\xi = \kappa$ (*Debye length*), e descreve a espessura efetiva da camada difusa.

$$\xi = \sqrt{\frac{2e^2 n_o z^2}{\epsilon_o \epsilon k_B T}} \quad (3)$$

onde e é a carga de um elétron, n_o e a concentração de íons no bulk (mol/L), z e a valência dos íons, ϵ a permissividade do meio, k_B a constante de Boltzmann e T e a temperatura em Kelvin. O comprimento de Debye (κ) depende somente das propriedades da solução e não das propriedades da superfície. Em 25°C o comprimento de Debye de soluções aquosas é [9]:

$$\frac{1}{\xi} = \kappa = \begin{cases} 0,304/\sqrt{[x]} \text{ nm para eletrólito 1:1} \\ 0,176/\sqrt{[x]} \text{ nm para eletrólito 1:2} \\ 0,152/\sqrt{[x]} \text{ nm para eletrólito 2:2} \end{cases} \quad (4)$$

no qual $[x]$ é concentração de eletrólitos em mol/L. Para o caso da água (25°), $\kappa = 0,304/\sqrt{[x]}$. Se íons de altos valores de valência estão presentes $2n_o$ é substituído por $\sum n_i z_i$.

Usando procedimentos matemáticos relacionados, um número de expressões para V_R vem sendo derivado para interações esfera-esfera. Cada versão é específica para diferentes situações, dependendo do raio da partícula, a , da separação entre superfícies, H , da magnitude de κa e as condições de contorno. Escolhendo um modelo apropriado para um dado sistema significa que certas limitações físicas devem ser consideradas. As formas matemáticas são dadas nas equações 5 (condição de contorno de carga constante – supor que ao aproximar as superfícies, as cargas permanecem constantes), 6 (aproximação de superposição linear) e 7 (condição de contorno de potencial constante) e referem-se a interações entre esferas idênticas.

$$V_R(H) = -\frac{64\pi a n k_B T}{\kappa^2} \gamma^2 \ln(1 - \exp\{-\kappa H\}) \quad (5)$$

$$V_R(H) = \frac{64\pi a n k_B T}{\kappa^2} \gamma^2 \exp(-\kappa H) \quad (6)$$

$$V_R(H) = \frac{64\pi\alpha n k_B T}{\kappa^2} \gamma^2 \ln(1 + \exp\{-\kappa H\}) \quad (7)$$

$$\text{Onde } \gamma = \tanh \frac{ze\psi_o}{4k_B T} = \frac{ze\psi_o}{4k_B T} \text{ (quando } \psi_o \rightarrow 0\text{)}.$$

Recentes estudos de AFM com sondas coloidais, usando esferas de sílicas, têm mostrado que o modelo de carga constante fornece o melhor *fit* dos dados experimentais e, portanto, o modelo da Eq. 5 pode ser usado para calcular V_R para esferas de sílicas.

Com relação à parte atrativa da Eq. 1, uma formula aproximada para energia de interação entre duas esferas idênticas, onde a separação entre as superfícies é muito menor que o raio da partícula (ponta) ($H \ll a$), é dado pela Eq. 8:

$$V_A(H) = -\frac{A_{121}a}{12H} \quad (8)$$

onde a constante de Hamaker, A_{121} , quantifica a intensidade da força atrativa entre as duas substancias idênticas (denotado por 1) entre o meio que separa as superfícies (denotado por 2), a é o raio da partícula (ponta) e H e separação entre as superfícies.

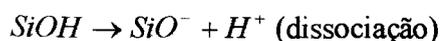
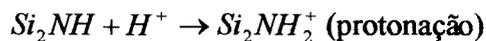
A força atrativa é dada por:

$$F_{vdW} = -\frac{AR}{6H^2} \quad (9)$$

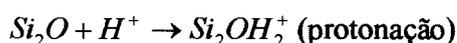
Quando o conjunto agulha-amostra é imerso em um líquido polar tal como água, cargas superficiais na ponta e na amostra podem ser induzidas pelo fluido. Isto pode ocorrer pela ionização ou dissociação de espécies da superfície ou pela adsorção de íons da solução. Para manter a neutralidade elétrica, íons de cargas opostas aproximam-se da superfície da ponta e da amostra para formar uma dupla camada elétrica difusa (Fig. 4). Se a ponta e amostra são trazidas para o contato, uma forte força repulsiva é observada por causa da sobreposição das duplas camadas elétricas (quando as cargas superficiais possuem o mesmo sinal, a concentração de íons entre as superfícies sempre aumenta)^m.

Foi estabelecido na literatura [15] que o comportamento das cargas da superfície de nitreto de silício (Si_3N_4) em um ambiente líquido é dominado por reações proteolíticas envolvendo dois tipos maiores de grupos funcionais: principalmente, silanóis que são portadores de propriedades ácidas e grupos amina secundários (Si_2NH) portando propriedades básicas:

^m Esse efeito resulta em uma força repulsiva.



A instabilidade hidrolítica da superfície e sua capacidade de oxidação permitem um gradual desenvolvimento de uma camada de sílica (SiO_2) cobrindo a superfície da ponta de nitreto de silício. A espessura desta camada pode chegar a vários nanômetros [10]. A densidade de carga na ponta do AFM, σ_t , é determinado pelas densidades superficiais de sítios carregados, SiO^- e Si_2NH_2^+ ou SiOH_2^+ , respectivamente. Para a ponta de óxido de silício a carga superficial é determinada por uma reação secundária. A primeira reação não existe. Em valores de pH muito baixo o óxido de silício pode adquirir uma carga superficial positiva devido à reação:



A ponta de AFM (SiO_2) tem um ponto isoelétricoⁿ $\text{pH}_{\text{IEP}} < 3$ [11]. Portanto, ela é negativamente carregada em soluções aquosas com valores de pH maiores que 3. O pH_{IEP} da ponta de nitreto de silício (Si_3N_4) varia entre 2 e 9 [12], dependendo da quantidade relativa de grupos Si-OH em comparação a grupos sililamina (*silylamine*) na superfície. O ponto isoelétrico da ponta de Si_3N_4 é de $\text{pH} \approx 6,5$ (entre 6,5 e 8,0) [9] e para a ponta de óxido de silício (SiO_2) é $\text{pH} \approx 2,0$ (entre 2,0 e 3,0) [9].

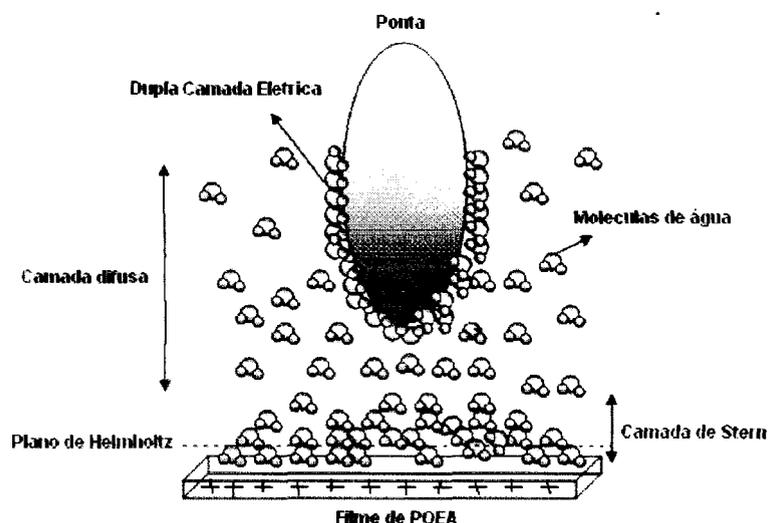


Figura 4. Ponta do AFM (forma esférica) imersa numa região de camada de polarização (água).

ⁿ Ponto isoelétrico é o pH o qual a densidade de carga negativas e positivas é igual e a superfície é eletricamente neutra.

Em nosso experimento, observou-se que ao aproximar a ponta da superfície do filme, primeiro detecta-se uma força repulsiva (grandes distancias) e em distancias menores as forças atrativas (eletrostática e van der Waals) governam a interação total (Fig. 5a). Portanto, o *jump-in* é observado quando a ponta a amostra estão muito próximo do contato. Durante a retração, o *jump-out* ocorre, no qual o *pull-off force* pode ser calculado usando a lei de Hooke. A Fig. 4b mostra a influência da concentração de CuSO₄ (sulfato de cobre) na interação ponta-amostra (C=10⁻⁵ a 1 M). O carregamento da superfície (adsorção em excesso) pelo ânion SO₄⁻ é detectado pela variação da morfologia da curva de força. Um aumento do potencial de superfície do polímero permite diminuir toda a interação atrativa que age no sistema, caso o potencial de superfície da ponta não seja alterado [3], *i.e.*, o *jump-in distance* é reduzido para potenciais de superfícies maiores. Se a concentração de sulfato (SO₄⁻) é aumentada o *jump-in distance* torna-se cada vez menor. Em uma concentração de 10⁻⁵ M a interação atrativa desaparece inteiramente. A teoria de DLVO prevê que o aumento da concentração iônica na solução pode levar a uma concentração maior de contra-íons na camada difusa, o qual subsequentemente, diminui a espessura da camada difusa (Eq. 4).

Butt [13] tem calculado a força de dupla camada elétrica entre uma superfície plana e uma ponta esférica com raio de curvatura R, dado por:

$$F_{el} = \frac{\pi}{\varepsilon\varepsilon_0\kappa^2} \left[(\sigma_t^2 + \sigma_s^2) (e^{-2\kappa H} + 2\kappa R - 1) e^{-2\kappa H} + 4\sigma_t\sigma_s (\kappa H + e^{-\kappa H} - 1) e^{-\kappa H} \right] \quad (10)$$

Onde σ_t e σ_s são as densidades de carga superficiais da ponta e da amostras, respectivamente, R é o raio da ponta (partícula), ε_0 é a permissividade do vácuo e ε é a constante dielétrica do meio. Se $\kappa H \gg 1$, a Eq. 10 torna-se:

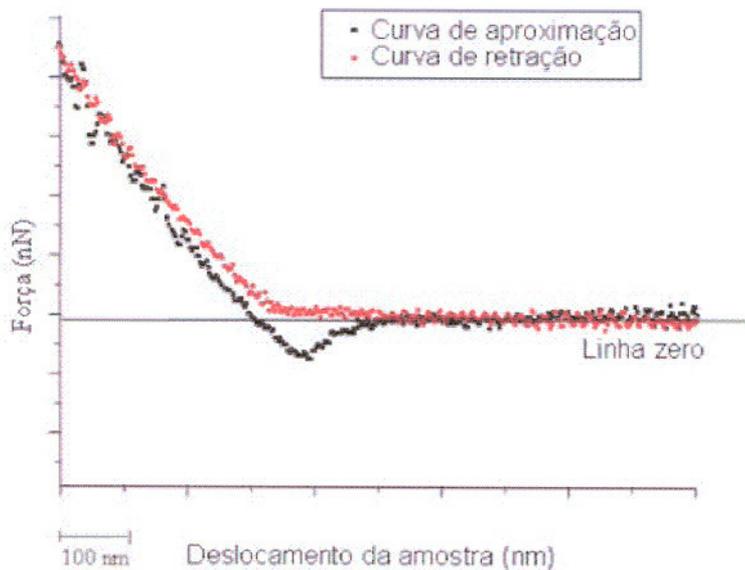
$$F_{el} = \frac{2\pi R}{\varepsilon\varepsilon_0\kappa} \left[(\sigma_t^2 + \sigma_s^2) e^{-2\kappa H} + 2\sigma_t\sigma_s e^{-\kappa H} \right] \quad (11)$$

Quando o potencial de superfície é baixo ($\approx 50\text{mV}$), o raio de curvatura da ponta é grande ($R \gg \kappa$) e a distância é muito maior que κ ($H \gg \kappa$), o potencial de interação entre a uma ponta esférica e uma superfície plana pode ser descrito na forma analítica [14]:

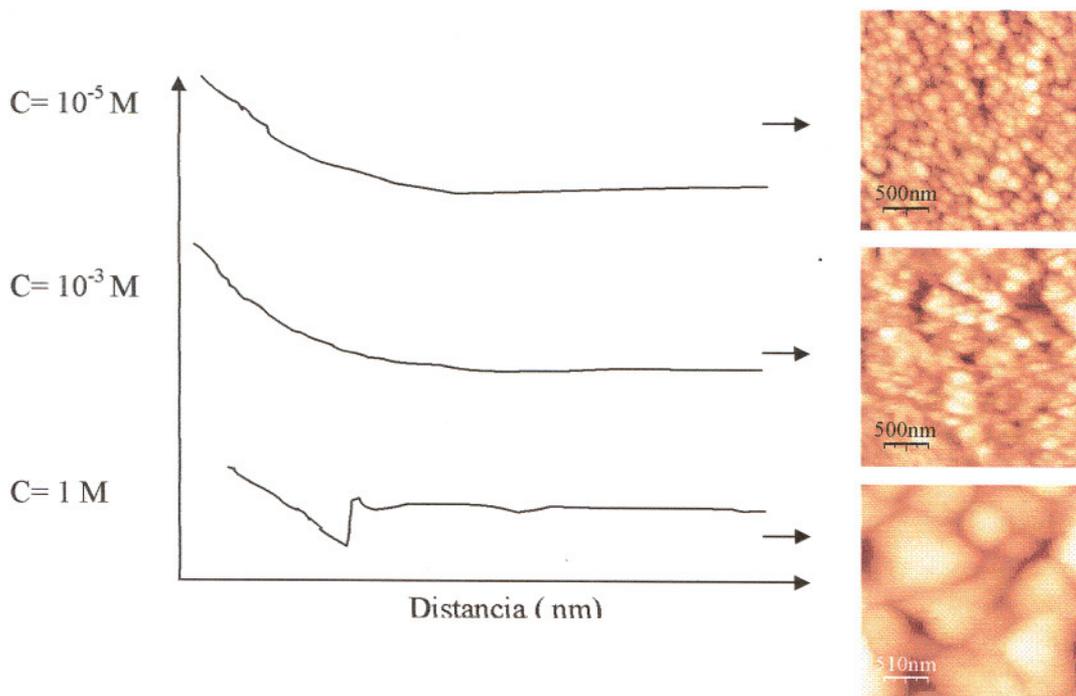
$$F_{el} = \frac{4\pi R\sigma_t\sigma_s}{\varepsilon\varepsilon_0\kappa} \exp(-\kappa H) \quad (12)$$

A força total de DLVO é:

$$F_{DLVO} = \frac{4\pi\sigma_t\sigma_s R}{\epsilon\epsilon_0\kappa} e^{-\kappa H} - \frac{AR}{6H^2} \tag{13}$$



(a)



(b)

Figura 5. Curva de força em água *ultra-pura* em POEA (pH≤6,0)^o (a) e esquema da interação ponta-amostra com diferentes concentrações de CuSO₄ (b).

^o Água ultra pura fabricada pelo sistema Millipore (Milli-Q, Millipore GmbH, 18 Ω m (resistividade)). A exposição da ponta à água *destilada* (pH≥7,0) a interação é puramente atrativa.

A análise da topografia mostra o que acontece com o filme de POEA quando em contato com uma solução de sulfato de cobre em diferentes concentrações. A análise de rugosidade e dimensão fractal mostraram que quando o filme de POEA está em contato com uma solução de 1 molar de sulfato de cobre, os glóbulos incham mais que 10 vezes o tamanho que tinha para POEA em contato com a água, como pode ser comparado para as medidas em concentrações menores, isto acontece porque o cobre se liga aos átomos de nitrogênio da cadeia polimérica para formarem uma conformação octaédrica ou tetragonal plana.

O comprimento de Debye (κ^{-1}) é determinado pela concentração de sal na solução. No experimento esquematizado na Fig. 5b, as medidas foram realizadas em diferentes concentrações de CuSO_4 em $\text{pH} \leq 6,0$ (água ultra-pura). A ponta e a amostra estão levemente carregadas negativamente e com o aumento da concentração de sal a força repulsiva entre a ponta e a amostra diminuiu drasticamente (conforme a Eq. 12). Em baixas concentrações de sal a repulsão devido à dupla camada elétrica é forte suficiente para manter as partículas coloidais separadas, com o aumento da concentração de sal a repulsão eletrostática é blindada. Em certa concentração a atração de van der Waals sobrepõem à barreira eletrostática repulsiva e a coagulação aparece [15]. Para concentração $\geq 2,5$ M uma forte força repulsiva reaparece, essa repulsão não é devido a dupla camada elétrica, já que o comprimento de Debye é somente 0,09 nm. Tal interação repulsiva pode ser devido às forças de hidratação. Tais interações podem ser explicadas pela teoria de DLVO estendida (X-DLVO) no capítulo 1.3 [16].

Experimentos com “envelhecimento da água”, com AFS, vêm sendo realizados [17] com objetivo principal de auxiliar nas medidas de sensoriamento com sensores de cromo. A Fig. 6 mostra curvas de aproximação (curva de força) e os respectivos perfis modificados devido à mudança de pH da água na célula líquida. Para qualquer solução com um pH acima de 5,7 em contato com o ar, o ingresso de CO_2 da atmosfera causará uma diminuição no pH. Uma pequena porção de CO_2 absorvido pela solução (água) hidrata para formar ácido carbônico:



O qual pode protonar em dois estágios:



Em altos valores de pH (acima de 9), o processo acima é limitado por uma taxa de ingresso de CO₂ da atmosfera, e conseqüentemente a diminuição em pH é relativamente pequena até um período de 10 min. Em baixos valores de pH (abaixo de 5,7), a reação 14 e 15 tornam-se desfavoráveis e o pH fica estável. Entretanto, em valores intermediários de pH, entre 5,7 e 9, o ingresso de CO₂ da atmosfera causa uma queda significativa no pH o qual pode levar horas para equilibrar.

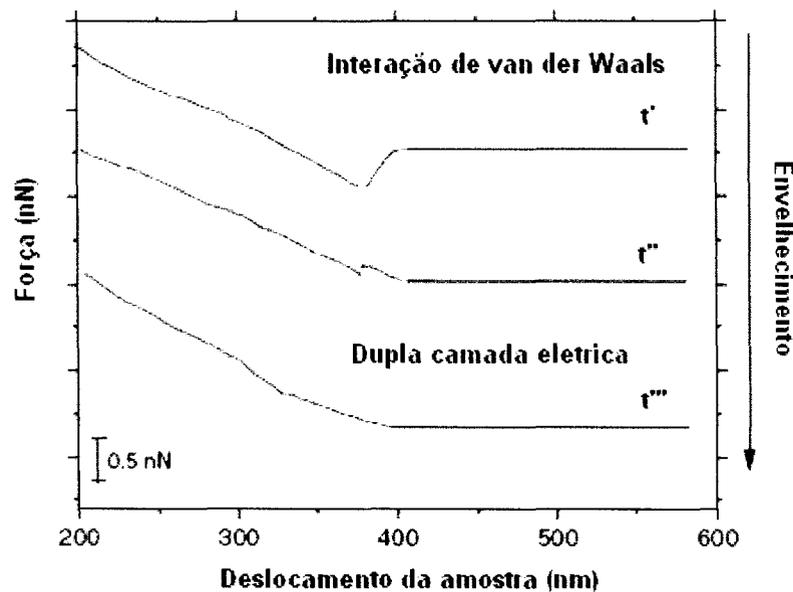


Figura 6. Esquema do perfil das curvas de aproximação em água. O envelhecimento da água pode ser acompanhado por vários períodos de tempo (aumentando na direção $t < t' < t''$). A diferença entre cada um dos dois tempos, $t-t'$ ou $t'-t''$ é de 2h [17].

1.3. Forças Estruturais (Teoria de X-DLVO)

A teoria DLVO clássica, com meio século de existência, avançou bastante com os resultados recentes de medição de forças superficiais em meio aquoso, *e.g.*, utilizando o AFM. Se por um lado os experimentos validaram a teoria em determinadas condições, por outro lado evidenciaram a possibilidade da existência de forças adicionais, de hidratação (repulsiva) e hidrofóbica (atrativa), não previstas pela teoria clássica [18,19]. A inclusão da energia devida a essas forças, freqüentemente referidas na literatura como *forças estruturais*^P (em alusão à estrutura, ordenamento das moléculas de água na superfície das partículas), resulta na teoria DLVO estendida ("*extended DLVO theory*") [20,21] ou teoria X-DLVO. É

^P As forças estruturais - também referidas na literatura como *forças de solvatação*, ou *forças de hidratação* são discutidas com mais detalhes no capítulo 4.

de interesse histórico o fato que um dos formuladores da teoria DLVO (o cientista russo Boris Derjaguin) defendeu tempos depois a inclusão das forças estruturais na teoria clássica [22].

Os conceitos da teoria X-DLVO são aplicáveis ao processo de flotação. Com efeito, a flotação pode ser vista como a interação entre duas “partículas”: um mineral e uma esfera. Também estão presentes em outros processos físico-químicos de tratamento de minerais. A abordagem do tratamento de minerais coloidais pela teoria X-DLVO, no sentido *lato*, pode envolver outros componentes na energia total de interação entre partículas, além do originário de forças estruturais (V_S):

$$V_T = [V_W + V_E] + V_S + V_{Ass} + V_M + V_{Est} +, \quad (17)$$

V_S é o componente estrutural, como mencionado anteriormente, e pode ser devido a forças repulsivas de hidratação (V_{S+} , positiva) ou a forças atrativas hidrofóbicas (V_{S-} , negativa). V_{S+} resulta de mudanças na estrutura da água, induzidas por superfícies hidrofílicas hidratadas ou por íons hidratados na vizinhança da superfície das partículas. V_{S-} decorre da repelência da água, que induz partículas hidrofóbicas a se agregarem, por causa de uma estruturação diferenciada da água na vizinhança das partículas. V_{Ass} designa a associação hidrofóbica das cadeias orgânicas dos coletores adsorvidos nas partículas.

Considerando-se, então, duas situações distintas: para partículas naturalmente hidrofóbicas há apenas a presença do componente V_{S-} ; para partículas hidrofobizadas por coletores, tem-se o efeito de V_{S-} antes do contato das cadeias orgânicas (a molécula de água não ‘discerne’ uma superfície naturalmente hidrofóbica de outra artificialmente hidrofobizada), e de V_{Ass} reforçando a atração a uma distância menor de mútua aproximação. Essa separação da interação hidrofóbica total em duas parcelas foi sugerida por Lu *et al.* [23]. (No entanto, o efeito de V_{Ass} é de curto alcance (~ 1 nm), em comparação com o efeito de V_{S-} , que pode se estender a ~ 100 nm).

Os outros componentes da Equação (17) podem estar, freqüentemente, presentes no tratamento de minérios. V_M expressa a interação originária de forças magnéticas entre partículas submetidas à ação de um campo magnético. V_{Est} resulta do efeito estérico de repulsão, decorrente da interação entre as partes externas de polímeros adsorvidos.

O aparecimento de forças de hidratação mostrada na Fig. 5 para altas concentrações surge entre duas superfícies hidrofílicas, em nosso sistema tanto a ponta quanto o filme de POEA acima da superfície do substrato possuem energia de superfície considerável para o surgimento de “forças de hidratação”. Essas forças também ocorrem quando íons hidratados

em solução ligam-se a uma superfície carregada em altas concentrações de sal. A força de hidratação é devido a energia necessária para desidratar os íons, isto é, romper a estrutura ordenada da água. A intensidade e alcance dessa força dependem do grau de hidratação do íon, como na ordem $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Li^+ \cong Na^+ > K^+ > Cs^+ \gg H_3O^+$. Para um sistema pontafilme polimérico em meio aquoso, a interação por forças estruturais entre essas duas superfícies hidrofílicas é repulsiva, e sua intensidade depende do grau de hidratação das superfícies ou dos grupos superficiais. A aproximação de duas partículas com superfícies hidratadas é geralmente impedida por uma interação repulsiva extra, distinta da repulsão eletrostática. Esta repulsão por hidratação surge essencialmente da necessidade das superfícies se desidratarem para que o contato entre elas ocorra (Fig. 7).

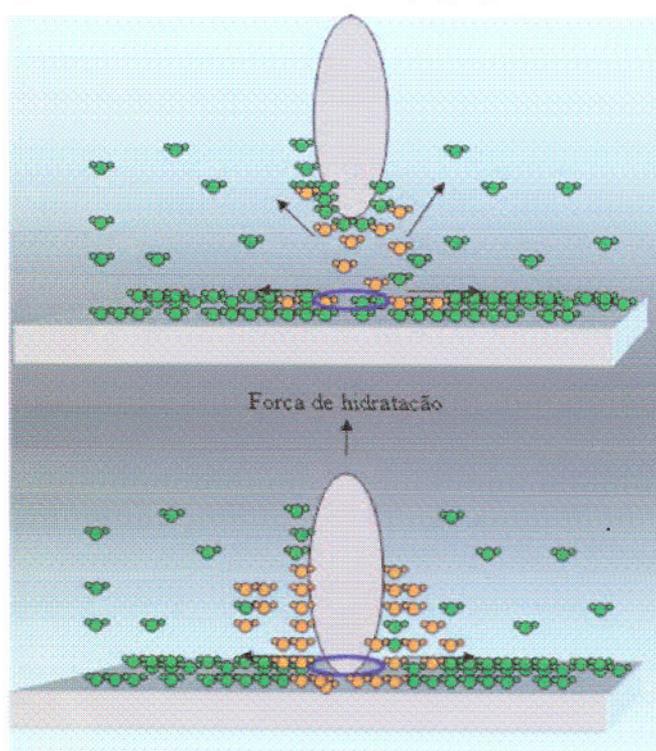


Figura 7 – Força de hidratação entre duas superfícies. As moléculas de água em laranja são as primeiras a sentir a repulsão e começam a ser afastar da ponta. A área azul abaixo da ponta é local onde a ponta vai entrar em contato com a amostra. As moléculas de água em verde são aquelas que não se deslocaram devido a aproximação da ponta à superfície do substrato.

A forma da curva apresentada pelas forças de hidratação não é muito diferente daquela mostrada para forças de dupla camada elétrica, porém a presença de forças de hidratação está baseada em considerações teóricas. Alguns autores argumentam que a força de hidratação é uma força de solvatação oscilatória onde as oscilações são “mascaradas” pela rugosidade da ponta e da amostra [24]. Um fato importante é que os resultados indicaram que algumas superfícies podem ter sua hidrofílicidade regulada, por exemplo, por troca de íons,

isto é, simplesmente adicionando mais sal ou mudando o pH. Outras superfícies são intrinsecamente hidrofílicas (*e.g.*, Mica) e não podem ser modificadas simplesmente mudando as condições iônicas.

O que pode ser constatado por meio dos resultados apresentados é que medidas de interações em água e em soluções de sais (eletrólitos) são bem mais complexas do que aquelas envolvendo líquidos não-polares. Foi observado que em grandes distâncias, além das forças atrativas de longo-alcance tem-se também forças de dupla camada eletrostáticas (já que as superfícies do vidro, mica e ouro são carregadas em água). Quando se utiliza um substrato hidrofílico (mica e vidro) tem-se a presença ainda de forças repulsivas chamadas de “forças de hidratação” ou “forças estruturais”. A origem e a natureza destas forças ainda não estão bem entendidas, especialmente na literatura voltada para a ciência de colóides.

Referências

- 1 M. Jafelicci Junior, L. C. Varanda, *Quim. Nova na Escola* **9**, 90-13 (1999).
- 2 D. J. Shaw. Introdução a Química de Colóides e de Superfícies. Trad. De J. H. Maar. São Paulo: Edgard Blucher/Edusp, 1975.
- 3 H.-J. Jacobasch, F. Simon, P. Weidenhammer, *Colloid Polym. Sci.* **276**, 434 (1998).
- 4 R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Chemistry*, New York, Academic Press, 1981.
- 5 B. V. Derjaguin, J. D. Landau, *Acta Physicochim* **14**, 633 (1941).
- 6 E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam, Elsevier, 1948.
- 7 R. Moreno, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **71**, 1521 (1992).
- 8 R. Hogg, *Flocculation Phenomena in Fine Particle Dispersions*. In: G. L. Messing, (Ed.) *Ceramic Powder Science, Advances in Ceramics* **21**. Westerville (OH), Am. Ceram. Soc. P. 467-81 (1987).
- 9 B. Cappella, G. Dietler, *Surf. Sci. Rep.* **34**, 1 (1999).
- 10 B. V. Zhmud, J. Sonnefeld, L. Bergström, *Colloids Surf. A* **158**, 327 (1999).
- 11 P. Weidenhammer, H. J. Jacobasch, *J. Colloid Interface Sci.* **180**, 232 (1996).
- 12 P. Greil, R. Nitzsche, H. Friedrich, W. Hermel, *J. European Ceramic Soc.* **7**, 353 (1991).
- 13 H.-J. Butt, *Biophys. J.* **60**, 777 (1991).
- 14 H.-J. Butt, M. Jaschke, W. Ducker, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **38**, 191 (1995).
- 15 H.-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, *Surf. Sci. Rep.* **59**, 1 (2005).
- 16 N. V. Churaev, B. V. Derjaguin, *J. Colloid Interface Sci.* **103**, 542 (1985).
- 17 C. E. Borato, F. L. Leite, L. H. C. Mattoso, O. N. Oliveira Jr, *Sensors Letters* **4**, 155 (2005).
- 18 J.N. Israelachvili, G.E. Adams, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **74**, 975 (1978).
- 19 J.N. Israelachvili, R.M. Pashley, *Nature*, **300**, 341 (1982).
- 20 H. Yotsumoto, R-H. Yoon, *J. Colloid Interface Sci.* **157**, 426 (1993).
- 21 H. E. Yotsumoto, R-H. Yoon, *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, 434 (1993).
- 22 N.V. Churaev, B.V. Derjaguin, *J. Colloid Interface Sci.* **103**, 542 (1985).
- 23 S. Lu, S. Song, Z. Dai, *In: International Mineral Processing Congress*, 16 (Forssberg, E., ed.). Elsevier, 999-1009 (1988).
- 24 D. T. Atkins, B. W. Ninham, *Colloids and Surfaces A* **23**, 129-130 (1997).

Apêndice B

1. Teoria Quântica e a Modelagem Molecular

Métodos de Química Quântica baseados na Teoria de Hartree-Fock (HF) têm sido muito utilizados nos últimos anos. Desde os métodos *ab initio*, nos quais a única aproximação além da aproximação HF é a utilização de uma base finita para a descrição dos orbitais atômicos, até métodos semi-empíricos especialmente parametrizados. Neste capítulo pretende-se apenas resumir as principais aproximações das teorias utilizadas para facilitar a leitura e a compreensão dos resultados além de apresentar a literatura principal que permite ao leitor aprofundar o tema.

Para fazer um modelo mecânico-quântico da estrutura eletrônica de uma molécula, deve-se resolver a Equação de Schrödinger^a:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

onde o operador Hamiltoniano, \hat{H} , depende das energias cinética e potencial do núcleo e dos elétrons nos átomos ou moléculas. A função de onda, Ψ , dará informação sobre a probabilidade de encontrar elétrons em diferentes lugares da molécula. A energia, E , está relacionada com as energias dos elétrons individuais, que pode ajudar na interpretação de espectros eletrônicos. O operador Hamiltoniano compreende todas as formas de energia, que podem ser divididas em três grupos [1]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{en} + \hat{H}_{ext} + \hat{H}_{int} \quad (2)$$

onde \hat{H}_{en} contém os operadores de energia cinética e das interações eletrostáticas de todos os núcleos e elétrons, \hat{H}_{ext} expressa todos os tipos de interação do sistema com campos elétricos e magnéticos externos e \hat{H}_{int} contém todos os tipos de interação não-eletrostática.

A solução da Equação de Schrödinger (1) é problema muito difícil e não pode ser feito sem aproximações. Dois tipos de aproximações são usados: **Born-Oppenheimer** e **Teoria dos Orbitais Moleculares^b** (*Independent Electron Approximation*). Antes de discutir as simplificações acima, começaremos pela aproximação de não considerar os dois últimos termos de (2). Isto pode ser feito praticamente em todos os métodos químico-quânticos [2]. Assim reduzimos (2) a:

^a Em princípio, a mecânica-quântica torna possível calcular as propriedades de qualquer molécula ou cristal a partir de sua equação básica – a equação de Schrödinger. No entanto, para sistemas típicos, lida-se com um problema de muitos corpos e uma solução exata destes problemas não é possível. A mecânica-quântica não dispõe de nenhum método capaz de tratar este problema de forma exata, por isso, usam-se diversos modelos para tratar problemas reais.

^b Aproximação do modelo do elétron independente (campo médio).

$$\hat{H} = \hat{H}_{en} \quad (3)$$

Onde \hat{H}_{en} é descrito como [3]:

$$\hat{H}_{en} = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{V}_e + \hat{V}_z + \hat{V}_{ez} \quad (4)$$

sendo \hat{T}_{en} o operador energia cinética dos elétrons, \hat{T}_z o operador energia cinética nuclear, \hat{V}_e o operador energia de interação entre pares de elétrons, \hat{V}_z o operador energia de interação entre os pares de núcleos e \hat{V}_{ez} o operador energia de interação entre núcleos e elétrons.

A equação (4) ainda é de cálculo muito difícil. Uma simplificação pode ser feita baseada na diferença de massa entre elétrons e os núcleos, a chamada aproximação de Born-Oppenheimer [4]. Nessa aproximação, consideram-se os núcleos como estando imóvel (núcleos infinitamente massivos), o que simplifica, a equação de Schrödinger. Uma vez que a energia cinética dos núcleos é considerada nula a energia de interação dos núcleos torna-se constante, o que pode ser descartada com uma escolha apropriada do zero de energia, assim tem-se [3]: $\hat{T}_z, \hat{V}_z = 0$.

Desta forma, tem-se um Hamiltoniano \hat{H}_{en} igual a:

$$\hat{H}_{en} = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{ez} \quad (5)$$

Com as aproximações acima, podemos escrever a equação de Schrödinger como:

$$\hat{H}_{en} \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (6)$$

Onde Ψ_e é a função de onda dos elétrons.

O Hamiltoniano molecular, desprezando efeitos relativísticos, agora pode ser escrito em unidades atômicas, como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{2r_{ij}} \quad (7)$$

onde α e β se referem aos núcleos e i e j aos elétrons. O primeiro termo é o operador energia cinética dos elétrons. O segundo termo é a energia de repulsão entre os núcleos, sendo $r_{\alpha\beta}$ é a distância entre os núcleos α e β , com números atômicos Z_{α} e Z_{β} . O terceiro termo é a energia potencial atrativa entre núcleos e elétrons, sendo $r_{i\alpha}$ a distância entre o elétron i e o núcleo α . O ultimo termo é a energia de repulsão entre elétrons, sendo r_{ij} a distância entre o elétron i e o elétron j .

Com o uso da aproximação de Born-Oppenheimer conseguimos reduzir a equação de Schrödinger à forma (7). Nota-se que a principal dificuldade para tratar a equação acima advém do termo envolvendo a interação entre pares de elétrons, V_{ij} . Se os elétrons não interagissem ($V_{ij}=0$) o problema seria grandemente simplificado pois o operador \hat{H}_{en} seria então uma soma de **termos monoelétrônicos**, o que permitiria decompor (7) num sistema de equações.

A interação entre elétrons está sempre presente, entretanto, se existisse um meio de aproximar o efeito da interação de um dado elétron com todos os outros por um potencial que fosse função apenas de suas coordenadas, a separação poderia ser feita. Tal aproximação é possível e é chamada do campo auto-consistente, **SCF** (Self Consistent Field Approximation), o qual se baseia no método de Hartree-Fock (HF)^o.

O método de aproximação mais comumente empregado nos cálculos com moléculas multi-eletrônicas é a Teoria dos Orbitais Moleculares (MO). Os orbitais moleculares são **funções monoelétrônicas**, φ , geralmente expressos como Combinação Linear dos Orbitais Atômicos (LCAO), incluídos no conjunto base. Partindo-se de funções testes (*trial functions*), é possível obter φ_i de “boa qualidade”, por meio do procedimento variacional iterativo **SCF**, proposto por Hartree-Fock [5,6]. As equações monoelétrônicas de HF são:

$$F(1)\varphi_j(1) = \varepsilon_j \varphi_j(1) \quad j, 1, \dots, m \quad (8)$$

onde F é o operador de Fock.

As equações (8) são resolvidas por um procedimento iterativo (SCF). No final do processo, os ε_j^d são os autovalores monoelétrônicos HF do sistema.

Para sistemas com muitos elétrons, a resolução das equações HF pode ser feita de maneira aproximada pelo método de **Hartree-Fock-Roothan** (HFR), com as funções monoelétrônicas, φ_j , sendo expandidas na forma de combinação linear de funções de base, em geral, orbitais atômicos tipo Slater ou Gaussiano, assim:

$$\varphi_i = \sum_{\mu}^K C_{\mu} X_{\mu} \quad (9)$$

^o Método variacional de mecânica quântica – as soluções são encontradas iterativamente utilizando o modelo de campo auto-consistente (SCF). O método HF baseia-se na inclusão de efeitos das repulsões inter-eletrônicas no modelo de orbital como um valor médio, *i.e.*, através da energia média de interação de repulsão.

^d Energia do orbital – interpretado como a energia de um elétron no orbital φ_j , resultante de sua energia cinética, sua energia de atração com o (s) núcleo (s) e sua energia de troca e repulsão em razão de todos os outros elétrons em suas nuvens de carga $|\varphi_i|^2$.

onde $C_{\mu i}$ são os coeficientes de expansão e X_{μ} são as funções de base. As equações HFR são dadas como:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, K \quad (10)$$

Onde ε_i é o autovalor associado ao orbital molecular Ψ_i e $S_{\mu\nu}$ é o delta de Kronecker.

Na **seção 2** veremos os métodos computacionais usados frequentemente em química quântica para a resolução da equação de Schrödinger, onde os orbitais moleculares Ψ_i são representados por uma combinação linear de orbitais atômicos, ϕ_{ν} :

$$\Psi_i = \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_{\nu} \quad (11)$$

onde os coeficientes $C_{\nu i}$ são determinados a partir das equações de HFR, que, na aproximação NDDO^o (*Neglect of Differential Diatomic Overlap*), são descritas como (10). Uma solução trivial, mas não desejada para a equação (10), seria considerar que todos os coeficientes de combinação linear fossem iguais à zero. Isto satisfaria a equação, mas não proporcionaria nenhum resultado fisicamente interessante. Uma solução não trivial pode ser obtida pelo uso de determinantes.

A Eq. 10 pode também ser escrita de uma maneira computacionalmente mais conveniente, como:

$$FC_i = \varepsilon_i SC_i \quad (12)$$

ou, se todos as equações referentes a todos os orbitais moleculares forem agrupados em uma única equação, tem-se:

$$FC = \varepsilon SC \quad (13)$$

Esta equação apresenta características que permitem a aplicação de técnicas numéricas eficientes para determinar os coeficientes de combinação linear e as energias dos orbitais moleculares. Popularmente esta representação matricial é também denominada de **equação secular**. Por intermédio da solução da Eq. 13, obtêm-se m diferentes orbitais moleculares. Pela especificação dos orbitais ocupados pode-se determinar a energia eletrônica total do sistema e determinar o valor de qualquer outra propriedade de interesse.

A utilização do método HF implica no cálculo de integrais de energia cinética, atração núcleo-elétron e repulsão elétron-elétron. O número das integrais a ser calculado esta diretamente relacionada com o número de funções de base a ser utilizado. Enquanto as integrais de energia cinética e atração núcleo-elétron crescem na ordem de n^2 , onde n representa o número de funções de base em um cálculo, o número de integrais de repulsão

^o Negligência do Recobrimento Diferencial Diatômico.

elétron-elétron cresce na ordem de n^4 . Em geral, para atingir-se o limite HF utiliza-se um número elevado de funções de base, o que sugere que o número de integrais de repulsão elétron-elétron cresce de forma astronômica. Supondo-se que tenha-se um computador suficientemente rápido para efetuar o cálculo de todas as integrais, deve-se perguntar como serão armazenadas estas integrais no computador? ou será que não é necessário armazená-las? A solução computacional para esses problemas criou um amplo espectro de métodos relacionados à solução das equações provenientes do método de Hartree-Fock-Roothaan. Termos de uso comum, tais como: método empírico, semi-empírico, *ab initio*, HF direto, etc., são designações para soluções sugeridas para contornar os problemas relacionados basicamente ao número de integrais de repulsão elétron-elétron.

Verifica-se que o método HF pode proporcionar soluções aceitáveis para determinadas propriedades moleculares, tais como, a geometria molecular, energia de ionização de sistemas neutros, etc. Entretanto, enquanto a energia HF corresponde a maior porcentagem do que seria a energia exata do sistema, verifica-se que esta aproximação não garante uma descrição adequada de outras propriedades mais sensíveis a qualidade da função de onda, tais como propriedades que envolvam diferenças de energia. Isto se deve ao fato do método HF empregar a idéia de que em um sistema multieletrônico, um elétron sente as interações médias provenientes de todos os outros elétrons. Desta forma, observa-se uma perda de energia proveniente da interação que seria causada pela posição dos elétrons no espaço. Este efeito é conhecido como efeito de correlação eletrônica e é extremamente importante no cálculo de propriedades como: polarizabilidade, momento dipolar, etc. Computacionalmente a correção do efeito de correlação eletrônica exige um esforço computacional muito mais significativo do que o método HF. O número de integrais a ser calculada cresce na ordem de n^5 e uma série de diferentes técnicas tem sido desenvolvida para a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica.

2. Métodos Computacionais

O estudo teórico da estrutura eletrônica de polímeros condutores tem por base, na maioria dos casos, a investigação de cadeias isoladas considerando-se pequenos oligômeros representativos dos sistemas ou polímeros infinitos (na aproximação de Bloch). A utilização de cadeias isoladas como modelo para o tratamento destes sistemas é justificada a partir de observações experimentais que indicam uma forte anisotropia na condutividade elétrica e em outras propriedades eletro-ópticas dos polímeros condutores [7], demonstrando que a interação eletrônica entre cadeias nas direções perpendiculares ao eixo de polimerização é

fraca. Os métodos teóricos mais utilizados são os de **orbital molecular auto-consistentes baseados na aproximação de Hartree-Fock** [8], como os métodos *ab-initio* ou ainda os métodos semi-empíricos (INDO - *Intermediate Neglect of Differential Overlap* [9], MNDO – *Modified Neglect of Diatomic Overlap* e seus derivados [10]). Além destes, também devem ser citados dentre os métodos mais utilizados na determinação da estrutura eletrônica de polímeros condutores o modelo desenvolvido por Su, Schrieffer e Heeger, conhecido como SSH [11], que incorpora um termo de acoplamento elétron-fônon em um Hamiltoniano do tipo *tight-binding*, e o VEH (*Valence Effective Hamiltonian*) [12], um método não auto-consistente do tipo pseudo-potencial.

O cálculo *ab-initio* faz o uso do Hamiltoniano molecular com o mínimo de aproximações possível, *i.e.*, calculam as autofunções e os autovalores sem incluir parâmetros empíricos – usa somente constantes universais. Sua principal desvantagem é o elevado tempo de computação gasto para a otimização de moléculas médias e grandes. O número de integrais a serem resolvidas torna-se muito grande e o cálculo computacional inviável. Os métodos semi-empíricos têm sido cada vez mais utilizados, principalmente, porque quando comparado com os métodos *ab-initio* ou do *funcional da densidade*, os cálculos semi-empíricos são muito mais rápidos. Além disso, apresentam resultados bastante satisfatórios e reprodutíveis, apesar de não serem tão precisos quanto os métodos *ab-initio*. Os métodos semi-empíricos utilizam um Hamiltoniano mais simples e parâmetros cujos valores são ajustados com base em dados experimentais. Fornecem bons resultados quantitativos, com custo computacional aceitável para o estudo de oligômeros longos. Em muitos problemas físicos e químicos um conhecimento qualitativo ou semi-quantitativo da forma dos orbitais moleculares é suficiente para extrair as informações necessárias, nesta seção, descreveremos os cálculos semi-empíricos utilizados em trabalhos de modelagem molecular. A teoria orbital molecular aplicado a todos os elétrons de valência de uma molecular tridimensional é a base dos cálculos semi-empíricos.

O método MNDO^f [13] é um método semi-empírico, sofisticado, auto-consistente e adequado ao estudo de geometrias moleculares e caminhos de reação. Os orbitais moleculares Ψ_i são representados por uma combinação linear de orbitais atômicos dado pela equação (11)

A energia total é escrita como a soma da energia eletrônica e as repulsões dos “caroços” dos átomos A e B:

^f O método MNDO é baseado na aproximação NDDO, o qual ignora as integrais de recobrimento diferencial diatômico quando os orbitais atômicos estão centrados em átomos diferentes. O método MNDO superestima as repulsões inter-atômicas entre átomos situados à distância de van der Waals.

$$E_{tot}^{mol} = E_{ele} + \sum_A \sum_B E_{AB}^{car} \quad (14)$$

O MNDO retém todos os termos de 2 centros envolvendo recobrimento diferencial monoatômico, incluindo interações de multipolo de ordem superior, mas falha na descrição das ligações de hidrogênio e superestima as repulsões entre átomos não ligados.

Desta forma, foi necessário corrigir a forma da repulsão caroço-caroço (CRF), levando a formulação do método **AM1 (Austin Model 1)** [14]. O formalismo usado no AM1 é, essencialmente, o mesmo do MNDO, com exceção da função core de repulsão - CRF (“Core Repulsion Function”) [13]. O AM1 se mostrou melhor que o MNDO por fornecer geometrias de equilíbrio em maior concordância com os resultados experimentais.

O método **PM3 (Parametric Method 3)** [15] difere do AM1 apenas nos valores de parâmetros que foram derivados pela comparação de um numero muito maior de propriedades moleculares computadas com resultados de medidas experimentais. Embora exista um consenso que o AM1 e o PM3 são melhores que o MNDO para otimização da geometria, a questão se o PM3 é melhor que o AM1 ainda continua em debate [16].

O método de **MM (Molecular Mechanic)** - Mecânica Molecular, que também é conhecido como método do campo de força empírico (EFF), em vez de utilizar um Hamiltoniano, funções de onda ou conceitos de spin eletrônico, considera que uma molécula é composta de vários átomos unidos por meio de ligações. Este método inclui ainda interações de átomos não ligados. O método MM é utilizado para estados eletrônicos fundamentais de moléculas orgânicas e organometálicas. Os valores de energias, geometrias, distâncias interatômicas, etc., são exemplos de parâmetros que são ajustados por este método. E o conveniente da MM é o fato de que otimiza as geometrias das moléculas de modo bastante rápido e pode ser utilizada para compostos com até mil átomos.

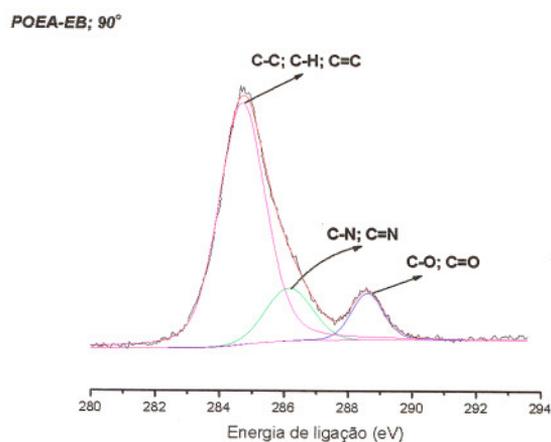
Referências

- 1 R. Zahradník, R. Pólak, *Elements of Quantum Chemistry*, Plenum Press, New York, 1980.
- 2 D. S. Galvão, “Estrutura Eletronica de Polimeros Conjugados”, TESE, IF-Gleb Wataghin, UNICAMP, 1985, 174p.
- 3 P. Kiréev, *La Physique des Semiconducteurs*, Édition Mir, Moscou, 1975.
- 4 W. A. Harrison, *Solid State Theory*, McGraw-Hill, Inc. New York, 1970.
- 5 D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 246 (1928).
- 6 V. Fock, *Physik* **61**, 126 (1930).
- 7 A. J. Heeger, *Comm. Solid State Phys.* **10**, 53 (1981).
- 8 C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- 9 J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* **47**, 2026 (1967).
- 10 M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- 11 W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698 (1979).
- 12 G. Nicolas, Ph. Durand, *J. Chem. Phys.* **70**, 2020 (1979).
- 13 M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4849 (1977).
- 14 L. Oleari, L. DiSipio, G. DeMichelis, *Mol. Phis.* **10**, 97 (1966).
- 15 J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10**, 209 (1989).
- 16 P. Bucci, M. Longeri, C. A. Veracini, L. Lunazzi. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1305 (1994).

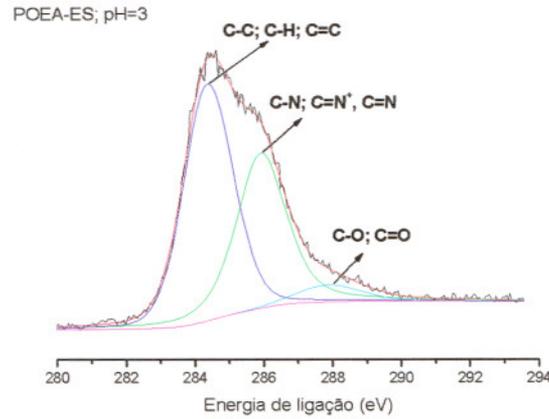
Apêndice C

Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

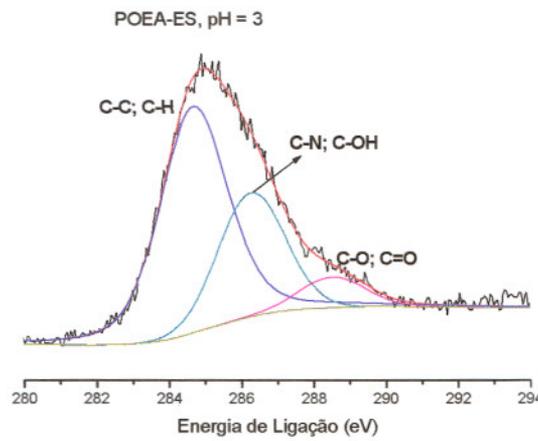
O espectro de C1s do filme de POEA-EB (pH 5) e ES (pH 3) estão apresentados na Fig. 4a, 4b e 4c, respectivamente. Na Fig. 4a, o primeiro pico, em aproximadamente 284,6 eV está relacionado as ligações C-C, C-H e C=C e o segundo pico, em 286 eV, está relacionado às ligações C-N e C=N e outro pico de menor área é atribuído à presença de ligações tipo C=O e C-O (288 eV) referentes à oxidação da superfície e as ligações dos grupos laterais (etoxi), respectivamente. Após uma pequena dopagem (pH = 5), apresentado na Fig. 4b, percebe-se um aumento considerável do pico em 286 eV devido o surgimento do componente $C=N^+$, possivelmente devido a existência de bipólarons na cadeia. O grau de oxidação também diminui e a percentagem de ligações C-C permaneceu quase constante (ver Tabela 1). Em altos graus de dopagem (pH 3) tem-se o desaparecimento das ligações C=N e $C=N^+$ e o aumento das ligações C-N (pólaron) e aparecimento da ligação C-OH referente à hidratação do polímero.



(a)



(b)



(c)

Figura 4. Espectros de XPS (C 1s) de filmes de POEA no estado desdopado (EB) (a) estado dopado (ES) pH 5 (b) e pH 3 (c).

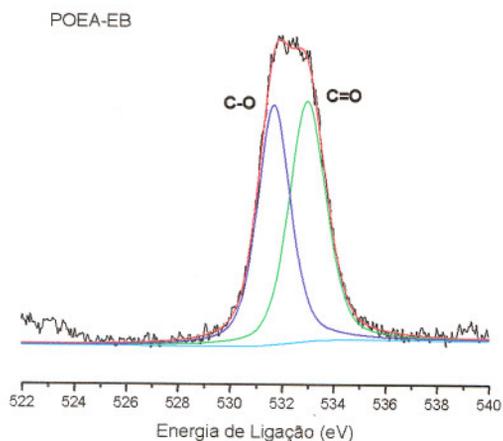
Tabela 1. Energias de ligação (BE) e concentração para o C_{1s} em amostras de POEA com diferentes pHs ($\theta=90^\circ$).

pH	BE (eV)	Grupos atribuídos	(%) ^a	BE Teórico [1] (eV)	BE Exp. Lit.(eV)
EB	284.7	C-C C-H C=C	63		284.7 (C-C e C-H) [2]
	286,3	C-N C=N	19	284.5 (C-N) 285.1 (C=N)	285.9 (C-N) [3]
	288.6	C=O C-O	18	287.5 (C=O)	288.7 (C=O) [4] 287,3 (C-O) [4]
5.0	284.8	C-C C-H C=C	55		

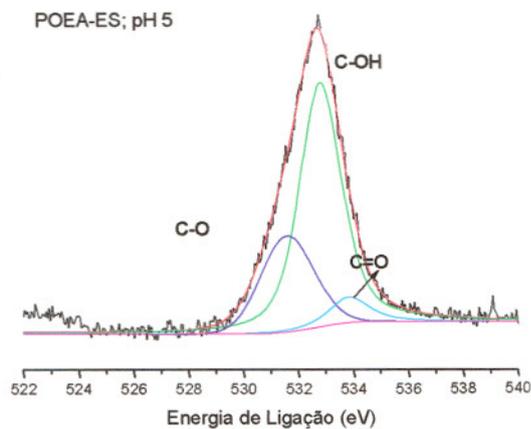
^a Quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.

	286,7	C-N C=N⁺ C=N	37	285,3 (C=N ⁺)	
	288,9	C=O C-O	8		
3	285,0	C-C C-H C-Cl	53	285,2 (C-Cl)	
	286,4	C-N C-OH	34		286,3 (C-OH) [5]
	288,6	C-O C=O	13		

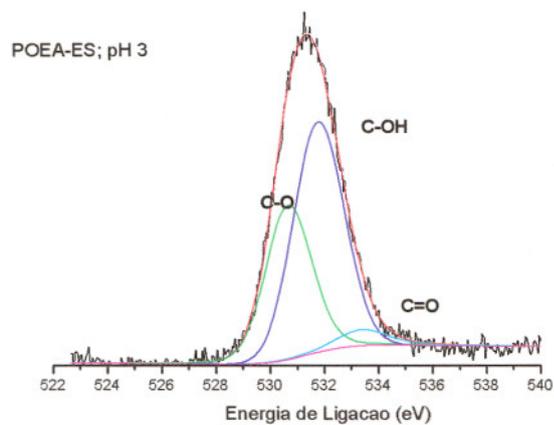
Os espectros da Fig. 5 e a Tabela 2 mostram que o nível O_{1s} possui dois tipos de oxigênios: O C=O que resulta da hidrólise das unidades de quinóides e a ligação C-OH que representa a água ligada ao hidrogênio. Em teoria, acredita-se que mecanismos de hidrólise durante e após a síntese do polímero levem a cisão das cadeias, incorporando átomos de oxigênio na forma de quinonas e fenóis. Além disso, as próprias ligações duplas podem reagir com o oxigênio da atmosfera. O pico em torno de 532 eV refere-se as ligações C-O dos grupos laterais. A presença de espécies oxidadas na superfície do filme de POEA esta consistente com a natureza reativa dos polímeros conjugados [6].



(a)



(b)



(c)

Figura 5. Espectros de XPS (O 1s) de filmes de POEA no estado desdopado (EB) (a) estado dopado (ES) pH 5 (b) e pH 3 (c).

Tabela 2. Energias de ligação e concentração para o O_{1s} em amostras de POEA com diferentes pHs

pH	BE (eV)	Grupos atribuídos	C (%)	BE Teórico [1]	BE Exp. Lit.
EB	531.7	O-C	51		
	533.0	O=C	49		533.7 (O=C) [1]
5.0	531,6	O-C	27		
	532.8	C-OH	60		532.5 (C-OH) [1]
3.0	533.7	O=C	13		
	530,8	O-C	55		
	531.9	C-OH	42		
	535.5	O=C	3		

Referências

- 1 A. P. Monkman, G. C. Stevens, D. Bloor, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 738 (1991).
- 2 N. Kohut-Svelko, S. Reynaud, R. Dedryvère, H. Martinez, D. Gonbeau, J. François. *Langmuir* **21**, 1575 (2005).
- 3 N. Kohut-Svelko, S. Reynaud, R. Dedryvère, H. Martinez, D. Gonbeau, J. François. *Langmuir* **21**, 1575 (2005).
- 4 L. G. Paterno, “Síntese por plasma frio de filmes finos similares de polianilina”, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa/UFSCar, (2001), 87 p.
- 5 J. J. Pireaux, J. Riga, R. Leudeno, J. J. Verbist, J. Delhale, S. Delhale, J. M. André, Y. Godillon, *Phys. Scrip.* **16**, 329 (1977).
- 6 H. Munstedt, *Polymer* **29**, 296 (1988).

Anexo A

Resultados de AFM/AFS: artigos publicados e submetidos (2003-2006)

Artigos publicados

1. **F. L. Leite**, P. S. P. Herrmann, A. L. Da Róz, F. C. Ferreira, A. A. S. Curvelo, L. H. C. Mattoso, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 2354-2361 (2006).
2. F. S. Vicente, **F. L. Leite**, M. I. B. Bernardi, P. S. P. Herrmann and A. C. Hernandes. *Rev. Bras. Aplic. Vácuo* **25**, 24-30 (2006).
3. C. E. Borato, **F. L. Leite**, O. N. Oliveira Jr, L. H. C. Mattoso, *Sensor Lett.* **4**, 155-159 (2006).
4. C. E. Borato, R. Goy, **F. L. Leite**, C. L. de Vasconcelos, C. G. da Trindade Neto, S. P. Campana Filho, M. R. Pereira, J. L. C. Fonseca, O. N. Oliveira Jr, L. H. C. Mattoso. *IEEE Trans. Insulation* **13**, 1101-1109 (2006).
5. M. A. Mosiewicki, W. F. Schroeder, **F. L. Leite**, P. S. P. Herrmann, A. A. S. Curvelo, M. I. Aranguren, J. Borrajo, *J. Mater. Sci.* **41**, 4377-4381 (2006).
6. D. S. dos Santos, **F. L. Leite**, M. R. Cardoso, R. F. Aroca, L. H. C. Mattoso, O. N. Oliveira Jr, C. R. Mendonça, *Langmuir* **22**, 6177-6180 (2006).
7. **F. L. Leite**, E. C. Ziemath, O. N. Oliveira Jr, P. S. P. Herrmann, *J. Microsc. Microanal.* **11**, 130-133 (2005).
8. **F. L. Leite**, L. G. Paterno, C. E. Borato, P. S. P. Herrmann, O. N. Oliveira Jr, L. H. C. Mattoso, *Polymer* **46**, 12503-12510 (2005).
9. **F. L. Leite**, P. S. P. Herrmann, *J. Adhesion Sci. Technol.* **19**, 365-406 (2005).
10. F. L. Leite, P. S. P. Herrmann, *Comum. Tec.* **70**, 1-7 (2005).
11. **F. L. Leite**, A. Riul Jr, P. S. P. Herrmann, *J. Adhesion Sci. Technol.* **17**, 2141-2156 (2003).
12. A. Firmino, C. E. Borato, **F. L. Leite**, A. Riul Jr, R. Bernardes Filho, L. H. C. Mattoso, *Acta Microsc.* **12**, 134-135 (2003).
13. **F. L. Leite**, P. S. P. Herrmann, *Acta Microsc.* **12**, 130-131 (2003).
14. T. B. Matura, **F. L. Leite**, R. Bernardes Filho, *Acta Microsc.* **12**, 100-102 (2003).

Artigos submetidos e aceitos

1. **F. L. Leite**, C. E. Borato, W. T. L. da Silva, P. S. P. Herrmann, O. N. Oliveira, L. H. C. Mattoso. *J. Microsc. Microanal.*: aceito para publicação (2006).
2. N. Consolin Filho, **F. L. Leite**, E. R. Carvalho, E. C. Venâncio, C. M. P. Vaz, L. H. C. Mattoso. *Braz. J. Chem. Soc.*: aceito para publicação (2006).
3. E. D. Brugnollo, L. G. Paterno, **F. L. Leite**, F. J. Fonseca, C. J. L. Constantino, P. A. Antunes, L. H. C. Mattoso. *Synth. Met.*: submetido (2006).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)