

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“CARACTERIZAÇÃO DOS PROCESSOS ELETROQUÍMICOS  
EM FILMES AUTOMONTADOS DE POLI(O-METOXIANILINA)  
E POLI(ÁCIDO-3-TIOFENO ACÉTICO)”

Francisco Trivinho Strixino

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de  
Mestre em Química, área de concentração:  
Físico-Química

Orientador: Ernesto Chaves Pereira

**São Carlos – SP**  
**2003**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S918cp

Strixino, Francisco Trivinho.

Caracterização dos processos eletroquímicos em filmes automontados de poli(*o*-metoxianilina) e poli(ácido-3-tiofeno acético) / Francisco Trivinho Strixino. -- São Carlos : UFSCar, 2004.

104 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Físico – química. 2. Filmes automontados. 3. Polímeros condutores. 4. Layer-by-layer (LBL). 5. Microbalança de cristal de quartzo. I. Título.

CDD: 541.3 (20<sup>a</sup>)

**Aos meus pais, Giovanni e Susana,  
ao meu irmão Beto  
à Amanda**

“Se houvesse tão-somente a possibilidade de enviar um único conceito a outro universo, para representar as realizações intelectuais de nossa cultura, o método científico seria um embaixador digno.”

(Fred Adams e Greg Laughlin, *Uma biografia do Universo*)

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Ernesto C. Pereira por me orientar desde a graduação, ilustrando todos os passos da vida acadêmica.

Ao Prof. Dr. Luís Otávio Bulhões pelas sugestões e críticas que auxiliaram no andamento do trabalho.

À Profa. Ione Iga pela gentil participação no exame de qualificação.

À Profa. Hebe Mercedes Villullas pelas discussões que trouxeram novas idéias e pelo auxílio prestado à solução de alguns problemas.

Ao Departamento de Química da UFSCar e ao LIEC pela infra-estrutura concedida, bem como a seus funcionários Ademir, Edilson, Joãozinho, Cristina, Ariane e Luciane.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Giovanni e Susana, pela dedicação amorosa e pelos ensinamentos proporcionados por tantos anos de experiência no trabalho acadêmico. Não posso deixar de agradecer ao Piccolo, meu irmão caçula.

Aos amigos Flora, Kênia, Valéria, Ronaldo, Robson, Luís, Inha, Pikachu, Jorge, Ailton, Sarita e a todos aqueles que passaram ou continuam no LIEC e que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço também aos amigos Matioli, Bigato e TG pelas madrugadas de entretenimento.

Especialmente à Amanda pela presença constante e carinhosa.

## Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	vii
<b>Lista de Tabelas</b>	xi
<b>Lista de Abreviaturas</b>	xii
<b>Lista de Símbolos</b>	xiii
<b>Resumo</b>	xv
<b>Abstract</b>	xvi
<b>Capítulo 1</b>	1
1.1 Caracterização dos Processos Redox em Polímeros Condutores e efeito de Autodopagem	1
1.1.1 Introdução	1
1.1.2 Caracterização dos Processos Redox em Polímeros Condutores	2
1.1.2.1 Os Processos Irreversíveis Intrínsecos	5
1.1.2.2 Fenômeno de Histerese, Relaxação Lenta e Efeito do Primeiro Ciclo: possíveis interpretações	8
1.1.3 Efeito de Autodopagem	12
1.1.3.1 Métodos de obtenção de NSPA e algumas aplicações com polímeros autodopados	15
1.1.4 Procedimentos Experimentais para Interpretação do Mecanismo de Compensação de Carga em Polímeros Condutores através da MCQE	17
1.2 Técnica de Automontagem	22
1.2.1 Maneiras Alternativas de se Obter Filmes Automontados	28
1.3 Objetivos	30
<b>Capítulo 2</b>	31
2.1 Materiais e Métodos	31
2.1.1 Funcionamento da Microbalança de Cristal de Quartzo	31
2.1.1.1 O Aparato Experimental e a Montagem da MCQE	33
2.1.1.2 Utilização e Aplicações da MCQE	34
2.1.1.3 Impedância Eletroacústica do Cristal de Quartzo	38
2.1.2 Desenvolvimento do Sistema Automotizado para a Fabricação de Filmes Automontados	40
2.1.2.1 Princípio de Funcionamento	41
2.1.2.2 Diagrama e Funcionamento do Software	43
2.1.2.3 Refinamento do Programa	46
2.1.3 Procedimentos Experimentais	47
2.1.3.1 Reagentes	47
2.1.3.2 Síntese Química do PTAA	48

2.1.3.3 Síntese Química da POMA	49
2.1.3.4 Preparo das Soluções Poliméricas	50
2.1.3.5 Construção dos Filmes Automontados	51
2.1.3.6 Medidas Eletroquímicas	52
2.1.3.7 Instrumentação	54
<b>Capítulo 3</b>	<b>55</b>
3.1 Resultados e Discussão	55
3.1.1 Caracterização Eletroquímica da Poli(o-metoxianilina)(POMA) e do poli(ácido-3-tiofeno acético)(PTAA)	55
3.1.1.1 Propriedades Eletromecânicas dos Filmes de POMA	59
3.1.1.2 Efeito do Primeiro Ciclo no Filme de POMA	62
3.1.2 Caracterização Eletroquímica e Eletromecânica de Filmes Automontados de POMA-PTAA	64
3.1.2.1 Propriedades Eletromecânicas	64
3.1.2.2 Caracterização Eletroquímica	68
3.1.2.3 Efeito do Primeiro Ciclo no Filme Automontado de POMA-PTAA	70
3.1.3 Medidas com a MCQE comparando Filmes de POMA e Filmes LBL contendo 40 bicamadas	78
3.1.3.1 Medidas em meio não aquoso contendo $\text{LiClO}_4$ como eletrólito suporte	78
3.1.3.2 Medidas em meio não aquoso contendo $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ como eletrólito suporte	84
3.1.4 Discussão Geral sobre o Efeito de Autodopagem	90
<b>Capítulo 4</b>	<b>94</b>
4.1 Conclusões	94
<b>Capítulo 5</b>	<b>96</b>
5.1 Referências Bibliográficas	96

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Esquema da técnica de automontagem. Solução à esquerda é o polycation e a solução à direita é o poliânion.	25
<b>Figura 2:</b> Ilustração esquemática da obtenção de filmes de multicamadas através da interação eletrostática entre as camadas com elevado controle molecular.	26
<b>Figura 3:</b> Representação esquemática do modo de vibração em um cristal de quartzo.	31
<b>Figura 4:</b> Vista do topo de um cristal de quartzo com corte do tipo AT.	32
<b>Figura 5:</b> Esquema de montagem do compartimento utilizando o-rings para evitar vazamentos e fixar o cristal de quartzo.	33
<b>Figura 6:</b> Circuito BVD modificado. Retirado de Varela et al. <sup>2</sup> (2000).	36
<b>Figura 7:</b> Representação do modo vibracional do cristal de quartzo (a) recoberto com filme elástico, (b) em contato com líquido, e (c) recoberto com filme viscoelástico em meio líquido.	37
<b>Figura 8:</b> Condutância (G) e susceptância (B) de um cristal de quartzo de 9MHz em meio de Acetonitrila, recoberto por filme automontado de POMA-PTAA com 60 bicamadas.	39
<b>Figura 9:</b> Foto do registrador utilizado como servo mecânico para o desenvolvimento do dispositivo automatizado.	41
<b>Figura 10:</b> Foto da controladora AD-DA. Em destaque as duas saídas DA.	42
<b>Figura 11:</b> Driver da controladora AD/DA.	43
<b>Figura 12:</b> Esquema da conexão do computador, da controladora AD-DA e do registrador	43
<b>Figura 13:</b> Foto da válvula solenóide usada para acionar o jato de nitrogênio.	43
<b>Figura 14:</b> Foto do servo mecânico após o término da fabricação de uma bicamada. O braço se desloca para a direita em direção à solução verde escura de POMA.	45
<b>Figura 15:</b> Foto do servo mecânico na etapa de secagem.	45
<b>Figura 16:</b> Fluxograma do programa	46

- Figura 17:** Cristal de quartzo recoberto com disco de platina sobre substrato de titânio com área de  $0,2\text{cm}^2$ , corte do tipo AT e frequência de ressonância de 9 Mhz. A escala ao lado corresponde a 1 cm. 52
- Figura 18:** Esquema da configuração experimental utilizada para as medidas com a microbalança de cristal de quartzo eletroquímica. 53
- Figura 19:** Célula eletroquímica utilizada para as medidas com a MCQE. Eletrodo de Referência: quase eletrodo de referência de fio de Ag. Eletrodo Auxiliar: lâmina de platina com área superficial de  $0,3\text{ cm}^2$ . Eletrodo de trabalho: cristal de quartzo recoberto com disco de platina sobre substrato de titânio com área de  $0,2\text{ cm}^2$ , corte do tipo AT e frequência de ressonância de 9 Mhz. 54
- Figura 20:** Voltamograma do filme de POMA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $v= 20\text{ mV/s}$  e  $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$ . 55
- Figura 21:** Figura 21: (A) Voltamograma do filme de PTAA e (B) superoxidação do filme, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $v= 100\text{ mV/s}$  e  $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$ . 57
- Figura 22:** Variação de frequência em função do potencial para o filme de PTAA (Figura 22B), ilustrando variação brusca de frequência na primeira varredura. 58
- Figura 23:** Voltamograma do filme de POMA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $v= 20\text{ mV/s}$  e  $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$ . 59
- Figura 24:** Curva da variação de carga total em função da variação de frequência durante a oxidação em filmes de POMA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $v= 20\text{ mV/s}$  e  $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$ . 60
- Figura 25:** Curva de variação da massa em função do potencial para filmes de POMA, solução de Acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$ ,  $v= 20\text{mV/s}$  e  $T= 25^\circ\text{C}$ . Dependência do volume depositado sobre o eletrodo com o transporte de massa durante o processo redox. 61
- Figura 26:** Curva de variação de massa em função do volume depositado de POMA, solução de Acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$ ,  $v= 20\text{mV/s}$  e  $T= 25^\circ\text{C}$ . 61

- Figura 27:** (A) Voltametria cíclica do primeiro e do segundo ciclo e (B) perfil 62  
potenciogravimétrico de filme de POMA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$   
em ACN,  $v= 50$  mV/s e  $T= 25^\circ\text{C}$ .
- Figura 28:** Curva da variação de carga total em função da variação de 64  
frequência durante a oxidação em filmes LBL de POMA-PTAA, eletrólito  
suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $v= 20$  mV/s e  $T= 25^\circ\text{C}$ .
- Figura 29:** Espectros de Impedância Eletroacústica de (A) 10, (B) 20, (C) 66  
30, (D) 40 e (E) 60 bicamadas de POMA-PTAA em filmes LBL, para (F)  
 $-0,300$  V e (M)  $0,300$  V.
- Figura 30:** Voltametria cíclica de filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito 68  
suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $v= 20\text{mV/s}$  e  $T=25^\circ\text{C}$ .
- Figura 31:** Esquema da estimativa da determinação do potencial de pico de 69  
oxidação em filmes automontados, cujo potencial de oxidação não estava  
bem definido. O voltamograma abaixo ilustra a área em destaque.
- Figura 32:** Curva potenciogravimétrica do filme LBL de POMA-PTAA, 70  
eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $v= 20\text{mV/s}$  e  $T=25^\circ\text{C}$ .
- Figura 33:** (A) Voltametria cíclica do primeiro e do segundo ciclo e (B) perfil 71  
potenciogravimétrico de filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   
 $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $v= 20$  mV/s e  $T= 25^\circ\text{C}$ .
- Figura 34:** Curva de variação de massa em função da variação de carga 74  
para (A) filme de POMA e (B) filme LBL de POMA-PTAA, medidos a 50 e  
20 mV/s, respectivamente. Eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $T=$   
 $25^\circ\text{C}$ . Mudança da inclinação da curva entre o primeiro e o segundo ciclo,  
ilustrando o efeito do primeiro ciclo.
- Figura 35:** Voltamogramas, perfil potenciogravimétrico e fluxo de  $\text{Li}^+$  (.....) 76  
e  $\text{ClO}_4^-$  (——) com a participação do solvente para (A, B, C e D,  $v=$   
 $50\text{mV/s}$ ) filme de POMA e para (E, F, G e H,  $v =20\text{mV/s}$ ) filme LBL de  
POMA-PTAA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $T= 25^\circ\text{C}$ .  
Comparação dos processos de transferência de massa durante o primeiro e  
o segundo ciclo (efeito do primeiro ciclo).
- Figura 36:** Voltamogramas e curvas de variação de massa em função do 80  
potencial para (A e B) filme de POMA e (C e D) filme LBL de POMA-PTAA,  
eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN e  $T= 25^\circ\text{C}$ .

- Figura 37:** Curvas de variação de massa em função da variação de carga para (A) filme de POMA e (B) filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$  em ACN,  $T= 25^\circ\text{C}$ . 82
- Figura 38:** Curvas de fluxo de espécies em função do potencial para (A e B) filme de POMA e (C e D) filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$  em ACN,  $T= 25^\circ\text{C}$ . 83
- Figura 39:** Fluxo de espécies e voltamogramas para (A e B) filme de POMA e (C e D) filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  em ACN,  $T= 25^\circ\text{C}$ . 86
- Figura 40:** Curvas de variação de massa em função da variação de carga para (A) filme de POMA e (B) filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$  em ACN,  $T= 25^\circ\text{C}$ . 87
- Figura 41:** (A) Voltamograma e (B) perfil potenciogravimétrico para filme de POMA com diferente volumes depositados e filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$  em ACN,  $v= 20 \text{ mV/s}$  e  $T= 25^\circ\text{C}$ . 91
- Figura 42:** Estrutura hipotética de uma bicamada do filme LBL de POMA-PTAA ilustrando o mecanismo da pseudo-autodopagem. 93

## Lista de Tabelas

- Tabela I** - Valores de  $G_{m\acute{a}x}$  e  $f_2-f_1$  entre os estados oxidado e reduzido ( $X_o$  e  $X_r$ ). 67
- Tabela II** - Valores de  $\Delta m/\Delta q$  calculados a partir da regressão linear das regiões lineares da Figura 32 (em g/C) com os coeficientes de correlação (R). 73
- Tabela III** - Valores de  $\Delta m/\Delta q$  calculados a partir da regressão linear das regiões lineares da Figura 37 (em g/C). 82
- Tabela IV** - Valores de  $\Delta m/\Delta q$  calculados a partir da regressão linear das regiões lineares da Figura 40 (em g/C). 88
- Tabela V** - Valores de  $\Delta m_{total}/\Delta Q_{total}$  calculados a partir do máximo de massa e carga dos filmes apresentados na Figura 36C, 36D, 39, 40 e 41 (em g/C).  $v= 20\text{mV/s}$ . 92

## Lista de Abreviaturas

ABS	Ácido aminobenzenosulfônico
AD-DA	Analógico-Digital e Digital-Analógico
BVD	Circuito de Butterworth-van Dyke
DSMP	(4-(4-dimetilamino)stiril—1-metilpiridina)
NSPA	Polianilina sulfonada
EMI	Interferência Eletromagnética (Electromagnetic Interference)
ESCR	Relaxação Conformacional Estimulada Eletroquimicamente
FET	Transistores de efeito de campo
FT-IR	Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier
<i>HP-VEE</i> <sup>®</sup>	Programa de Interfaciamento da HP
I/O	Comando de Entrada e Saída de Microcomputadores
LB	Técnica de Langmuir-Blodgett
LBL	Layer-by-layer (outra denominação utilizada para “Self-Assembly”)
LEDs	Dispositivos de Emissão de Luz
MCQE	Microbalança de Cristal de Quartzo Eletroquímica
MOSFET	Transistores de efeito de campo de metal-óxido-semicondutor
NSPA	Polianilina Sulfonada
PAH	Poli(alilamina)Poli(dihexilpropargil brometo de amônio)
PDHDPAB	Poli(dihexilpropargil brometo de amônio)
PMePyV	Poli(N-metil-2,5-piridinium vinileno)
POMA	Poli(o-metoxianilina)
PPy	Polipirrol (polipyrrole)
PTAA	Poli(ácido-3-tiofeno acético)
SA	Técnica de obtenção de filmes poliméricos finos “Self-Assembly”
SHG	Segunda Harmônica Gerada
UPD	Deposição á Sub-potencial
UV-Vis	Espectro de Ultra violeta e na região do visível

## Lista de Símbolos

$L_f$	Indutância referente à massa e à viscoelasticidade do filme
$E_{IA}$	Energia de Dopagem dos contra-íons
$E_{SA}$	Energia de Sovatação dos ânios
$E_{IM}$	Energia de intercalação de cátions sovatados
$\Delta m_{total}$	Varição de Massa Molar Total
$\Delta m_A$	Varição de Massa Molar de Ânion
$\Delta m_{sol}$	Varição de Massa Molar de Solvente
$\Delta m_{CA}$	Varição de Massa Molar do Sal
$\Delta m_C$	Varição de Massa Molar de Cátion
$\xi$	Núcleo de Moles
$q$	Carga (em Coulombs)
$F$	Constante de Faraday (96487C/mol de elétrons)
$z_c F$	Carga do Cátion
$z_a F$	Carga do Ânion
$i$	Densidade de Corrente
$t_{ap}^c$	Número de transporte aparente de cátions
$\Delta f$	Varição de frequência
$f_o$	Frequência Fundamental do Cristal
$A$	Área piezoelétrica ativa
$\mu_i$	Módulo de Ressonância do cristal de corte AT
$\rho_i$	Densidade do Quartzo
$K$	Constante
$C_0$	Capacitância estática
$C_1$	Capacitância referente à energia armazenada durante a oscilação
$L_1$	Indutância referente à massa inercial
$R_1$	Resistência devido à dissipação de energia interna
$C_p$	Capacitância Parasítica
$R_f$	Resistência devido à viscoelasticidade do filme
$R_L$	Viscosidade Resistiva do Líquido
$L_L$	Indutância referente à massa do líquido
$Z$	Impedância Real
$\theta$	Ângulo de fase
$Y$	Admitância

G	Condutância
B	Susceptância
$f_{Gmáx}$	Freqüência de máxima condutância
$f_2-f_1$	Alargamento da Banda de Condutância no mínimo e no máximo de susceptância
Q	Fator de qualidade
v	Velocidade de Varredura
ip	Corrente de Pico
sqrt(v)	Raíz quadrada da velocidade de varredura

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo a caracterização dos processos eletroquímicos em filmes automontados contendo dois polímeros condutores, a poli(*o*-metoxianilina)(POMA) e o poli(ácido-3-tiofeno acético)(PTAA). A técnica que permite a obtenção destes filme é conhecida como “layer by layer” (LBL) e consiste na adsorção espontânea de espécies carregadas com cargas espaciais opostas. A caracterização eletroquímica foi realizada utilizando a técnica de voltametria cíclica acoplada à microbalança de cristal de quartzo eletroquímica (MCQE). Através dela foi possível analisar os processos de transferência de massa e carga que ocorrem nos filmes LBL durante o processo redox. Além disso, medidas de impedância eletroacústica revelaram que os filmes LBL com diferente número de multicamadas não apresentam variações consideráveis em suas propriedades viscoelásticas e mecânicas, justificando o uso da Equação de Sauerbrey. As espécies que participam do mecanismo de compensação de carga puderam ser determinadas com o auxílio das curvas de fluxo de espécies (íons+moléculas do solvente), permitindo a comparação com filmes de poli(*o*-metoxianilina) obtidos por evaporação do solvente. O filme LBL de POMA-PTAA apresentou um mecanismo de compensação de carga diferente do observado em filme de POMA obtido por evaporação do solvente. Neste caso, o mecanismo de compensação de carga no filme LBL apresentou uma participação simultânea de espécies catiônicas e aniônicas durante o processo redox. Este comportamento sugere a presença de uma pseudo-autodopagem relacionada com as interações dos grupos carboxílicos laterais através da estrutura das multicamadas alternadas de POMA-PTAA. A carga presente nos grupos carboxilatos auxiliam na compensação de cargas geradas nos grupos imina da POMA, proporcionando uma diminuição da massa transportada da solução para manter a condição de eletroneutralidade. Os resultados obtidos demonstraram que a técnica de automontagem pode ser um método alternativo na fabricação de filmes de polímeros condutores com modificações em suas propriedades eletroquímicas.

## Abstract

In this work, the electrochemical characterization of a self-assembled film containing two conductive polymers, poly(*o*-methoxyanilina)(POMA) and poly(3-thiophene acetic acid)(PTAA), is presented. The technique that allows to obtain these films is known as layer-by-layer (LBL) deposition. It consists in a spontaneous adsorption of species with opposite charges. The technique used for the electrochemical characterization was cyclic voltammetry coupled with mass variation using an electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM), which allows the characterization of the LBL film mass/charge transport during the redox process. Electroacoustic impedance experiments of the LBL films with different number of bilayers show that the viscoelastic and mechanic tension properties do not change significantly in the potential range studied. Therefore, allowing the use of the Sauerbrey equation for converting the frequency values in mass values. The charge compensation mechanism was determined using the species flux (ions+solvent molecules) compared with POMA those casting films. The POMA-PTAA LBL film presents a charge compensation mechanism due to simultaneous intercalation of cations and anions. This behavior suggests the existence of a pseudo-self-doping mechanism related to carboxylic lateral groups interactions through the alternating layers structure of POMA-PTAA. The charge in the deprotonated carboxylic groups neutralize the charge generation of the imina groups present in the POMA backbone, which gives a decrease of the total mass change of the film. In this sense, the LBL technique could be an alternative method to prepare conducting polymer films modifying their electrochemistry properties.

# Capítulo 1

## 1.1 - Caracterização dos processos redox em polímeros condutores e efeito de autodopagem

### 1.1.1 - Introdução

Os polímeros (termoplásticos, termofixos e elastômeros) vêm sendo muito estudados por pertencerem a uma classe de materiais de grande importância tecnológica e científica, sendo nisso favorecidos pelas suas propriedades isolantes e dielétricas. Tais propriedades são decorrentes do tipo de ligação existente em suas estruturas, normalmente ligações covalentes fortes, localizadas e direcionadas, dificultando assim o transporte de portadores de carga.

Em 1862, Letheby<sup>a</sup> (Letheby et al., apud Heinze<sup>1</sup>, 1991) reportou pela primeira vez a oxidação anódica da anilina em solução de ácido sulfúrico diluído resultando em um material azul escuro em forma de pó depositado sobre o eletrodo de platina que era insolúvel em água. Goppelsroeder<sup>b</sup> (Goppelsroeder, F., apud Heinze<sup>1</sup>, 1991), por sua vez, em 1876 apresentou a primeira revisão sobre a polianilina e sua caracterização eletroquímica. Mas, foi no final da década de 70 do século passado, que os materiais poliméricos começaram a ser analisados quanto à possibilidade de adquirirem propriedades condutoras. O grande impulso para este desenvolvimento foi a partir de 1977, quando McDiarmid, Heeger e Shirakawa<sup>c</sup> (Shirakawa, H., apud Heinze<sup>1</sup>, 1991) demonstraram que o poliacetileno, um polímero intrinsecamente isolante, adquiria grande condutividade elétrica ( $\sim 1,2 \times 10^3$  S/cm) após tratamento com agentes p-dopantes<sup>2</sup> (Vapor de I<sub>2</sub>, AsF<sub>5</sub>, HClO<sub>4</sub> liq. ou gasoso) ou agentes n-dopantes<sup>2</sup> (naftaletos de Li ou Na).

---

a Letheby, H., **Journal of Chemical Society**, v.15, p. 161. 1862.

b F. Goppelsroeder, Etudes Electrochimiques des Dérivés du Benzol, **Bull. De la Société Industrielle**, Mulhouse 1876; Compt. Rend., 82 (1876) 331, 1392.

c H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 1977, 578.

Estes novos materiais, também conhecidos como “polímeros inteligentes”, possuem a vantagem de poderem se ajustar a diversas aplicações tecnológicas, dependendo da condição experimental de preparo. Pequenas alterações no processo de síntese irão provocar modificações morfológicas e estruturais que poderão levar à otimização de uma determinada propriedade de interesse. Dessa maneira, esses polímeros podem ser alocados dentro de diversas classes de interesse comercial. Dentre as inúmeras aplicações já existentes podemos citar algumas: proteção à corrosão, sensores químicos e bioquímicos, dispositivos eletromecânicos, dispositivos eletrônicos, revestimentos anti-estáticos e anti-radar (EMI), baterias secundárias, dispositivos ópticos não lineares, diodos emissores de luz, células eletrocrômicas, dispositivos de liberação controlada de drogas e dispositivos fotocatalizadores<sup>3</sup>.

### **1.1.2 - Caracterização dos Processos Redox em Polímeros Condutores**

Sumariamente, podemos enumerar algumas das principais informações necessárias para a compreensão dos processos eletroquímicos em polímeros condutores existentes na interface polímero/solução<sup>4</sup>:

- i) Conhecimento da estrutura polimérica: natureza das ligações entre polímero/eletrodo (se existirem), interações intercadeias e natureza da ligação monômero-monômero quando o filme é polimerizado *in-situ*;
- ii) Espessura do filme e grau de uniformidade;
- iii) As propriedades químicas do monômero, como a introdução de grupos funcionais estratégicos, influenciam na estrutura final do polímero;
- iv) Conhecimento físico-químico do eletrólito, por exemplo, como a energia de solvatação dos íons irá influenciar a incorporação de cátions, ânions e moléculas do solvente;

- v) A presença de interações eletrostáticas entre os centros redox e o resto da cadeia polimérica e eventuais não homogeneidades estruturais resultantes desta interação;
- vi) A velocidade de transporte de elétrons e íons através do filme, isto é, a condutividade e o mecanismo de transporte de carga.

A técnica de voltametria cíclica vem sendo muito empregada no estudo de algumas destas propriedades, em particular o mecanismo de transporte de carga. Esta técnica consiste em aplicar uma rampa triangular de potencial onde se registra uma curva da corrente ( $i$ ) em função do potencial ( $E$ ) aplicado. Um dos maiores problemas na interpretação dos estados de oxidação e redução em polímeros condutores está na variedade de formas possíveis das curvas de voltametria cíclica. De acordo com Heinze<sup>1</sup>, uma característica destes sistemas, no caso de uma oxidação, é o aparecimento de um pico de corrente anódico no início da transferência de carga, seguido de um patamar em potenciais mais positivos. Na varredura reversa, um pico de corrente catódico é observado em potenciais mais negativos após um patamar do tipo capacitivo e, nesse caso, normalmente este pico é menor que o pico de corrente anódico. Além disso, o comportamento dos potenciais de pico em polímeros condutores não é idêntico à propriedade redox de filmes metálicos normais. A teoria relacionada ao comportamento redox ideal neste caso, prediz uma curva voltamétrica com uma imagem especular invertida entre os picos de corrente catódica e anódica<sup>5</sup>, havendo uma diferença de potencial entre os picos. Entretanto, os filmes de polímeros condutores geralmente apresentam uma separação entre os picos de corrente e, muitas vezes, a corrente total do pico de oxidação não coincide completamente com a corrente total de redução. Resumidamente, isto quer dizer que os processos eletroquímicos de oxidação e redução em filmes de polímeros condutores são intrinsecamente irreversíveis. Por exemplo, Kilmartin e Wright<sup>6,7</sup>, relataram o caso de um filme polimérico condutor que após ser oxidado e reduzido, o pico de corrente anódica excedia o pico de corrente catódica, o que indica a irreversibilidade eletroquímica destes filmes. Por outro lado, este comportamento pode estar relacionado com a história dos estados de oxidação do polímero. Esta característica pode ser observada em filmes do poli(3-metil-tiofeno), que apresentam uma variação no formato das curvas voltamétricas entre a primeira e as medidas subseqüentes. Esta variação desaparece se o experimentador fixar, por

um breve período, o potencial inicial e, em seguida, realizar a varredura. Esta propriedade pode estar relacionada a diferentes taxas de transferência de massa e carga entre os estados oxidado e reduzido.

Outra característica que pode ser observada nestes materiais são os processos faradáicos e capacitivos decorrentes da carga ou descarga do filme. Normalmente, os processos faradáicos em polímeros condutores são caracterizados pelo mecanismo de dopagem e dedopagem no qual íons e/ou moléculas de solvente são intercalados e desintercalados durante o processo redox. Por outro lado, o processo capacitivo é caracterizado pelo surgimento de uma corrente não faradáica, isto é, uma corrente que não é responsável pelo transporte de carga através da interface polímero/solução. Em filmes metálicos, a corrente capacitiva está relacionada com a formação e estrutura da dupla camada elétrica existente em interfaces idealmente polarizáveis. No caso de polímeros condutores, esta corrente existe e está relacionada com a formação da dupla camada, podendo também, estar relacionada a mudanças conformacionais na estrutura da cadeia polimérica na fase volume.

Orata e Buttry<sup>8</sup>, observaram um comportamento faradáico através de medidas de voltametria cíclica acoplada à microbalança de cristal de quartzo durante os processos de oxidação e redução da polianilina. De acordo estes autores, um aumento de massa é observado na varredura anódica, o que acontece porque durante a oxidação da forma reduzida e isolante da polianilina (leucoesmeraldina) ocorre a formação de cargas positivas no interior da cadeia polimérica. Logo em seguida, ocorre a desprotonação dos grupos imina em pequena escala. Então, para manter a condição de eletroneutralidade, ânions são intercalados no interior da cadeia polimérica, dando origem a forma oxidada condutora (esmeraldina) da polianilina. Durante a varredura catódica, os autores verificaram uma diminuição da massa incorporada no filme, resultado da saída de ânions reestabelecendo o estado de oxidação inicial (leucoesmeraldina) da polianilina.

O processo de injeção de carga, juntamente com a desintercalação de prótons, foi também investigado por Inzelt<sup>9</sup> com uma microgravimetria mais sensível através de medidas com microbalança de cristal de quartzo (MCQ) utilizando cristais

de quartzo de 20MHz. Uma outra alternativa para se caracterizar os processos faradáicos em filmes de polianilina é através de medidas com a microbalança de cristal de quartzo acopladas à técnica de “Probe Beam Deflection” proposta por Barbero et al.<sup>10</sup>.

### 1.1.2.1 - Os processos irreversíveis intrínsecos

A varredura de potenciais em filmes de polímeros condutores ocasiona o que costuma ser chamado de fenômeno de “histerese”, “efeito da primeira varredura” ou “efeito de memória”. Vários autores acreditam que estes efeitos estejam fortemente relacionados com a propriedade intrínseca irreversível em polímeros condutores<sup>1,9,11-18</sup>. Obviamente, os processos que podem estar envolvidos e que ocasionam o surgimento destes fenômenos nem sempre são tão simples, existindo diversas interpretações para cada um deles.

A dificuldade na compreensão destas propriedades tem chamado a atenção de vários estudiosos por exigirem interpretações mais complexas, sendo necessária, algumas vezes, a criação de modelos teóricos. Entretanto, alguns destes modelos estão longe do esclarecimento total destas propriedades. Mesmo assim, eles podem facilitar seu estudo, pois possibilitam a obtenção de vários parâmetros cinéticos e termodinâmicos indiretos que auxiliam na investigação científica destes materiais. Como exemplo, podemos citar o trabalho de Odin et al.<sup>11</sup>, no qual os autores relataram suas preocupações na compreensão destes processos bem como diversos outros pesquisadores se empenharam na busca da compreensão destes fenômenos.

A origem destes fenômenos não estava ainda bem esclarecida na época, porém, algumas hipóteses foram criadas a partir de conjecturas relacionadas a processos cinéticos e parâmetros termodinâmicos para tentar explicar seu surgimento. Odin et al.<sup>11</sup> acreditavam que tanto o “efeito do primeiro ciclo”, como o surgimento da histerese, dado o comportamento complexo e fora do equilíbrio observado em polímeros condutores, estavam relacionados ao efeito de relaxação lenta presente nos polímeros condutores.

Kalaji et al.<sup>19</sup> propuseram um mecanismo detalhado dos processos redox da polianilina, que levou em consideração o transporte de prótons, elétrons e contra-íons. De acordo com os autores, a conversão da forma completamente reduzida da polianilina (leucoesmeraldina) para a forma parcialmente oxidada (esmeraldina) durante um processo redox exigia mais energia quando esta era mantida por um determinado tempo ( $t_w$ ) sob forte potencial de redução. Na interpretação dos autores, este efeito era ocasionado pelo processo que envolve a movimentação de contra-íons grandes, prótons e moléculas de solvente entre a matriz polimérica e o seio da solução quando o polímero condutor é eletricamente perturbado. Para este comportamento deu-se o nome de “efeito do primeiro ciclo” ou “efeito de memória”.

Por outro lado, Li juntamente com uma equipe de cientistas realizou uma profunda investigação no efeito do primeiro ciclo presente em filmes de polipirrol (PPy) em meio aquoso e não aquoso<sup>18,20-22</sup>. Em 1989, estes autores<sup>20</sup> propuseram um mecanismo simplificado para a polimerização do polipirrol em meio não aquoso. Foi observada uma mudança no perfil dos voltamogramas entre a primeira e a segunda varredura catódica e esta mudança poderia estar relacionada com o efeito do primeiro ciclo. Os autores observaram também a existência de uma corrente faradáica durante os processos anódico e catódico.

Estes efeitos foram comprovados mais tarde por Yan et al.<sup>21</sup> através de medidas de voltametria cíclica em meio de acetonitrila anidra. Os voltamogramas obtidos para o PPy apresentavam dois picos catódicos de potencial, no qual um deles sofria alteração entre a medida inicial e as subseqüentes. Para explicar o fenômeno do efeito do primeiro ciclo neste caso, os autores propuseram a existência de dois “sítios ativos” que poderiam estar participando no processo de entrada e saída de íons. Esta idéia foi estendida para um análise macroscópica e hipotética do filme, na qual estes sítios ativos deveriam estar posicionados próximos ou distantes da interface metal/polímero e apresentavam potenciais eletroquímicos característicos. Sendo assim, o pico catódico observado em potenciais mais negativos estava relacionado com os processos de redução (entrada/saída) que ocorriam nos sítios mais próximos da interface metal/polímero, sendo o mesmo raciocínio válido para os processos catódicos em potenciais mais positivos, embora neste caso os sítios ativos estivessem mais afastados da interface metal/polímero. A

conclusão destes autores é de que o efeito do primeiro ciclo observado se deve à entrada/saída de ânions e prótons através destes sítios ativos presentes na matriz polimérica. Embora o resultado observado pelos autores em filmes de polipirrol esteja relacionado a uma variação dos potenciais de pico entre a primeira varredura e as subseqüentes, esta refere-se apenas aos processos catódicos, enquanto que no caso de Kalaji et al.<sup>19</sup>, o efeito do primeiro ciclo está presente somente na varredura anódica.

O efeito do primeiro ciclo observado em filmes de PPy foi extensivamente estudado por Li e Qian<sup>22</sup> que, após terem realizado medidas de espectro de absorbância, puderam comprovar a existência de dois sítios ativos que participavam do processo de dopagem do PPy. Entretanto, como o estudo foi realizado em meio aquoso, houve um decréscimo na condutividade do filme, que na opinião dos autores, devia-se a uma possível quebra da simetria da cadeia polimérica conjugada ocasionada pela presença do sítio ativo mais próximo da interface metal/polímero.

Mais tarde, Li<sup>18</sup> verificou a existência de duas estruturas que participavam do processo de dopagem/dedopagem. De acordo com o autor, são possíveis dois caminhos para o processo de compensação de cargas durante a redução do PPy em meio não aquoso: no primeiro, pode ocorrer a saída de ânions solvatados juntamente com a entrada de cátions solvatados; no segundo, tanto o ânion como o cátion solvatado permanecem no interior da matriz polimérica. Como formulado pelo autor<sup>18</sup>:

$$E_{IA} + E_{SA} < E_{IM} \quad (A)$$

$$E_{IA} + E_{SA} > E_{IM}, \quad (B)$$

onde:

$E_{IA}$  = energia de dedopagem dos contra-íons,

$E_{SA}$  = energia de solvatação dos ânions

$E_{IM}$  = energia de intercalação de cátions solvatados.

Dessa forma, se A estiver correto, o primeiro caminho proposto pelos

autores pode estar ocorrendo, enquanto que se B estiver correto, o segundo caminho proposto será mais favorável. Além disso, o autor verificou também que algumas das propriedades mecânicas, como a morfologia ou estrutura da cadeia do PPy, podiam sofrer variações dependendo do estado de oxidação do polímero. Este mecanismo apresentou relevância quando relacionado com o processo de transferência de massa em que ânions grandes em meio orgânico participavam do processo. Neste sentido, utilizando valores de energias de solvatação de íons em diferentes meios e observando as propriedades mecânicas estruturais, o autor pode sugerir uma explicação para o efeito do primeiro ciclo.

Em resumo, o efeito do primeiro ciclo descrito por Kalaji et al.<sup>19</sup> está relacionado a processos anódicos, ao passo que para o efeito do primeiro ciclo estudado por Li et al.<sup>18,20-22</sup>, os processos catódicos são os mais importantes. Esta contradição, no mínimo, impede uma análise mais ampla do efeito do primeiro ciclo em polímeros condutores, o que abre caminho para novas técnicas e modelos teóricos que facilitem o entendimento deste efeito.

#### **1.1.2.2 - Fenômeno de Histerese, Relaxação Lenta e Efeito do Primeiro Ciclo: possíveis interpretações**

Em 1991, não havia ainda uma profunda compreensão do fenômeno de relaxação bem como de sua origem, o que levou ao desenvolvimento de diversas suposições<sup>11</sup>:

- (1) A longa escala de tempo do processo poderia estar relacionada a uma relaxação estrutural envolvendo o rearranjo da configuração das cadeias poliméricas quando estas são submetidas ao efeito de entrada e saída de contra-íons durante o processo redox. Por exemplo, a saída de contra-íons durante a descarga do polímero deixaria enormes “buracos” que se fechariam lentamente e, conseqüentemente, a reoxidação exigiria mais e mais energia.
- (2) Outra idéia estaria relacionada com a possibilidade de torção da cadeia polimérica durante a transformação das formas “quinóide para

benzenóide” durante a redução do polímero.

- (3) A participação dos íons, no que diz respeito à possibilidade de inserção de cátions durante a redução, ao invés do processo usual que é a saída de ânions. Este processo estaria de acordo com a condição de neutralidade e, nesse sentido, a saída lenta destes íons da matriz polimérica poderia explicar a lenta variação na propriedade redox.
- (4) Considerando o transporte de carga eletrônico, uma mudança na energia de conversão polaron-bipolaron poderia estar dividida em duas etapas, o que indicaria este mecanismo.

Existem diversas maneiras de se estudar estas quatro suposições, porém muitos resultados ainda são controversos e alguns autores arriscam algumas novas sugestões. Inzelt<sup>9</sup> demonstra que o comportamento da histerese está fortemente relacionado ao efeito de relaxação lenta. De acordo com o autor, o processo redox em polímeros condutores é rápido pois o carregamento e a intercalação de contra-íons se completa integralmente após alguns segundos, mesmo em filmes mais espessos. Isto foi verificado através de medidas de cronoamperometria acopladas a MCQ, no qual o autor verificou que 80% de toda a variação de massa em filmes de polianilina ocorre em menos de 1 segundo, ou seja, o processo de intercalação de ânions na polianilina é muito rápido. Além disso, comparando-se as curvas de  $\Delta$ Freqüência e  $\Delta$ Carga em função do *Potencial*, tanto para a redução, como para a oxidação, a histerese está presente mesmo onde a  $\Delta$ Freqüência e a  $\Delta$ Carga foram determinadas após 30s em cada potencial. Dessa forma, o autor considera que a variação de freqüência durante o processo redox da polianilina é reversível e segue o mesmo comportamento de histerese relatado por Heinze<sup>1</sup>. Vários outros autores acreditam que este efeito é o principal fator atuante na diminuição da reversibilidade em polímeros condutores e, neste sentido, para que as propriedades dos polímeros condutores possam ser aplicadas em larga escala na indústria tecnológica é indispensável que o experimentador tenha o total domínio destes fenômenos.

Ainda de acordo com Inzelt<sup>9</sup>, tanto o efeito do primeiro ciclo como o efeito do tempo de resposta, no caso das curvas voltamétricas, podem ser

interpretados em termos de mudanças morfológicas e/ou na dificuldade de remoção da cargas remanescentes na vizinhança isolante aos centros condutores dentro da matriz polimérica. O modelo de crescimento e nucleação em duas dimensões tem sido usado para interpretar resultados obtidos por técnicas como voltametria cíclica de alta velocidade de varredura, cronoamperometria e cronopotenciometria. Este modelo indica que, tanto a oxidação como a redução ocorrem em diferentes “caminhos” envolvendo diferentes graus de desordem. O lento efeito de relaxação tem sido interpretado também através da teoria de percolação<sup>23</sup> ou pelo modelo de relaxação conformacional estimulada eletroquimicamente (ESCR)<sup>16</sup>. Ambas teorias predizem uma dependência logarítmica do potencial com o tempo ( $t_w$ ).

Pelo modelo de percolação descrito por Aoki et al.<sup>13,15,23</sup>, o polímero se apresenta completamente oxidado e altamente condutor logo na fronteira com o eletrodo metálico, e completamente reduzido e não condutor na fronteira oposta (na interface polímero/solução). A partir deste modelo é possível inferir três processos correlacionados, nos quais o efeito lento de relaxação ocorre concomitantemente a uma rápida transformação de centros condutores para pontos isolantes no filme: a propagação dos centros condutores através do filme se faz através de um caminho estatístico ao longo da estrutura da cadeia, podendo haver flutuações aleatórias e transferência de elétrons. Em outras palavras, a etapa determinante da transformação eletroquímica ocorre em ilhas condutoras ou através de um rearranjo aleatório destas ilhas ocasionado pela transferência de elétrons entre as espécies condutoras e isolantes, e/ou através de um processo difusional destes centros através da cadeia polimérica. De acordo com Cao et al.<sup>15</sup> e Aoki et al.<sup>23</sup>, a velocidade de propagação do processo condutor-isolante é repentinamente interrompida no limite de percolação. Este limite é o local físico no filme onde a propagação dos centros condutores, e por conseqüência a transferência de carga é interrompida. Entretanto, Pickup<sup>24</sup> apresentou resultados que invalidam o modelo de Aoki. Segundo Aoki, seu modelo necessitaria de uma fronteira bem definida, em escala atômica, localizada entre as zonas condutoras e redutoras, o que não foi observado em experimentos realizado por Pickup<sup>24</sup>. Porém, a geometria experimental utilizada por Cao e Aoki<sup>15</sup> difere da geometria convencional utilizada em eletrodos modificados com polímeros condutores, o que poderia modificar a etapa determinante do

processo de transferência nos experimentos de Aoki<sup>d</sup> (Aoki et al., apud Pickup<sup>24</sup>, 1999). Na opinião de Pickup<sup>24</sup>, no experimento de Aoki o transporte de íons ocorreria através do filme, enquanto a transferência de elétrons estaria ocorrendo ao longo da extensão da cadeia. Como as dimensões da cadeia polimérica eram 600 vezes maior do que nos experimentos convencionais, o transporte de elétrons se tornaria a etapa determinante. Nos experimentos convencionais com eletrodos modificados de polímeros condutores, os íons e os elétrons são transportados através de uma espessura e comprimento menor nos filmes, e conseqüentemente, o transporte de íons seria a etapa determinante<sup>24</sup>.

Pelo modelo ESCR<sup>16</sup>, o processo de carga e descarga ocorre por transporte de carga iônico e eletrônico. Além disso, uma mudança conformacional no polímero pode afetar a velocidade da transformação eletroquímica e, como resultado do lento processo de relaxação, é possível que esta variação seja mais longa que a transferência eletrônica. Como uma energia mecânica extra é exigida para variar o volume da estrutura compacta original, o processo de relaxação pode ser a etapa determinante da velocidade de transformação. Este modelo tem sido utilizado na investigação do processo redox em polipirrol, que apresenta um extenso aumento de volume durante sua oxidação, o que permite sua aplicação em músculos artificiais<sup>25</sup>.

Por outro lado, o fenômeno da histerese e o efeito não-nernstiano foi interpretado através da estabilização das cadeias poliméricas oxidadas, que apresentam originalmente segmentos com a conformação benzóide “torcida” em maior escala, alternando para uma estrutura planarizada do tipo quinóide, onde ocorre uma conjugação- $\pi$  mais efetiva. De acordo com Inzelt<sup>9</sup>, a planarização dos segmentos “torcidos” com a cadeia polimérica ocorre no primeiro estágio do processo de injeção de carga dando uma maior estabilização intermolecular.

A compreensão destes fenômenos permanece ainda sob intensa investigação, embora a maioria destes modelos tenha sido desenvolvida com base em teorias complexas e levando em conta vários resultados empíricos, alguns deles apresentando também cálculos teóricos.

---

d Tezuka, Y.; Ohyama, S.; Ishii, T. and Aoki, K. **Bull. Chem. Soc. Jap.** 64 (1991) 2045.

### 1.1.3 - Efeito de Autodopagem

Em polímeros condutores, o efeito de autodopagem pode ser definido quando uma determinada espécie química localizada no interior da matriz polimérica, e não necessariamente ligada à cadeia, possui alguma propriedade física-química que auxilia no processo de compensação de cargas internas geradas quando o polímero sofre processos de oxidação ou redução.

Malinauskas e Holze<sup>26</sup> relataram, através de técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica de alta velocidade de varredura que a incorporação de ânions na matriz polimérica ocorria de uma maneira relativamente lenta quando comparada ao processo de transferência de carga na interface polímero-polímero/eletrodo, o que sugere a existência de um processo cineticamente controlado. A partir desta hipótese surgiu o interesse do autor em preparar polímeros modificados contendo grupos funcionais ao longo de sua cadeia que aumentassem a eficiência do processo de transporte de massa e carga.

Os polímeros derivados da polianilina que possuem o efeito de autodopagem contêm grupos funcionais aniogênicos em sua cadeia polimérica e, por isso, são capazes de sofrer transformações eletroquímicas diferentes daquelas normalmente observadas para a polianilina pura. Estas novas transformações são resultado das interações entre os átomos de nitrogênio dos grupos imina e os grupos aniogênicos laterais inseridos em sua cadeia. Tais transformações são diferentes das usuais causadas pela dopagem secundária da polianilina por íons em solução.

Para Yue et al.<sup>27</sup>, o efeito de autodopagem em polianilinas sulfonadas trouxe novas características a este polímero, tais como mudanças no equilíbrio ácido-base, aumento da estabilidade causada pelo efeito aceptor de elétrons dos grupos sulfonados ( $\text{SO}_3^-$ ), aumento da solubilidade e novas propriedades físico-químicas relacionadas com o surgimento de efeitos cristalográficos, estéricos e eletrônicos ao longo da cadeia polimérica. Além disso, este efeito foi analisado também para outros monômeros derivados do tiofeno ou do pirrol. Por exemplo, Chayer et al.<sup>28</sup> relataram que derivados de politiofenos autodopados com grupos alquilsulfonados (poli(2(3-tienoalcoxi)etanosulfonato de sódio) e poli(2-(4-metil-3-

tienoalcoxi)etanosulfonato de sódio)) adquiriram boa solubilidade em água, o que indica boa reversibilidade no processo de auto protonação entre as formas ácida e básica. Embora esta autodopagem ácida ocorra quase espontaneamente em polianilinas sulfonadas, alguns derivados de politiofenos autodopados com grupos sulfonados necessitam romper uma pequena barreira energética para a promoção da autodopagem, fato que pode ser solucionado através de alguma técnica eletroquímica.

Estudos teóricos também comprovaram a possibilidade da existência do efeito de autodopagem em derivados de polipirrolo<sup>29</sup>. Através da geometria espacial da estrutura do polímero em diferentes estados de oxidação, os autores demonstraram como o efeito da autodopagem poderia modificar as propriedades condutoras do material utilizando valores da energia de banda de condução e de distribuição de carga ao longo da cadeia polimérica. Neste sentido, os fenômenos de autodopagem podem ser estendidos a inúmeros materiais ou polímeros condutores, sendo necessário às vezes o ajuste de parâmetros experimentais da síntese, como a escolha do monômero e/ou método adequado na obtenção de filmes.

Malinauskas e Holze<sup>17</sup> reportaram o fenômeno de supressão do “efeito do primeiro ciclo” em filmes de polianilina autodopada com NSPA depositados por evaporação do solvente. Este co-polímero autodopado com grupos alquilsulfonados, quando comparado a filmes de polianilina pura, apresenta um comportamento eletroquímico diferente durante o processo redox. De acordo com os autores, centros carregados positivamente ao longo das cadeias poliméricas seriam compensados com cargas negativas contidas nos grupos sulfonados, mantendo assim a condição de eletroneutralidade. A partir dessa hipótese os autores propuseram um mecanismo simplificado de interconversão entre as formas da polianilina nos diferentes estados de oxidação, no qual o movimento de incorporação e eliminação de prótons persistiria durante todo o processo redox, não havendo mais apenas a participação de contra-íons grandes. Esta idéia contrasta com os resultados obtidos por Kalaji et al.<sup>19</sup> em filmes de polianilina, demonstrando que a polianilina autodopada com grupos sulfonados se comporta de maneira diferente e, de certa forma, apresenta uma melhora no mecanismo de compensação de carga em relação à polianilina. Resultados semelhantes a estes foram reportados por Ikenoue et al.<sup>30</sup> utilizando outros polímeros condutores derivados da polianilina.

Algumas das propriedades existentes em polianilina sulfonada podem ser explicadas pelo surgimento de um segmento complexo em sua cadeia polimérica, chamado de “anel de seis membros”. A partir desta descoberta, os autores<sup>27</sup> propuseram uma possível interpretação para a alta estabilidade e condutividade presente numa ampla faixa de pH em polianilina sulfonada. Como o anel de seis membros era energeticamente muito estável, os autores propuseram um modelo em que os átomos de nitrogênio dos grupos imina participariam de uma ligação com o grupo lateral sulfato. Os autores nomearam este complexo hipotético de “anel de seis membros”, dando a esta estrutura a razão da maior estabilidade do polímero. Entretanto, somente mais tarde, em 1999, Wu et al.<sup>31</sup> utilizando espectros de FT-IR, comprovaram a existência do “anel de seis membros” em polianilinas sulfonadas ao verificar que uma determinada banda energética ( $918\text{ cm}^{-1}$ ) sofria uma forte atenuação quando o polímero era submetido a diferentes ácidos orgânicos e inorgânicos. De acordo com Wu et al.<sup>31</sup>, a polianilina sulfonada apresenta grande estabilidade quando submetida ao tratamento em soluções ácidas ou alcalinas diluídas, embora perca suas propriedades de autodopagem quando tratada em meio fortemente alcalino ou ácido. Portanto, esta banda foi atribuída à presença do anel de seis membros contendo átomos de nitrogênio e carbono pertencentes à mesma cadeia polimérica.

Entretanto, vários outros estudos foram realizados buscando uma melhor interpretação das propriedades existentes em polianilinas sulfonadas, como é o caso do trabalho desenvolvido por Barbero et al.<sup>10</sup>, que investigaram o mecanismo de transferência carga e massa em polianilinas sulfonadas e observaram um comportamento semelhante ao processo que ocorre na polianilina. Através de medidas utilizando a microbalança de cristal de quartzo, os autores observaram um efeito contraditório: o primeiro processo de oxidação na polianilina é acompanhado pela diminuição de frequência no cristal, ou seja, ânions intercalam na matriz polimérica, enquanto que em potenciais mais positivos ocorre um aumento da frequência indicando a saída destes ânions. Este processo está de acordo com as interpretações já existentes em polianilinas<sup>8</sup>. Porém, para a polianilina sulfonada, a frequência do cristal durante os dois processos anódicos diminuiu indicando somente a inserção de ânions, sendo que neste caso, era esperado o transporte preferencial de cátions. Os autores não forneceram interpretações adicionais sobre este

comportamento, o que acabou dando origem aos já conhecidos problemas na interpretação das propriedades normalmente observadas em polímeros condutores.

### **1.1.3.1 - Métodos de Obtenção de NSPA e algumas Aplicações com Polímeros Autodopados**

Existem vários métodos de se obter polímeros condutores autodopados<sup>27</sup>. Um exemplo interessante e muito bem estudado é a obtenção eletroquímica da polianilina com grupos sulfonados em sua cadeia<sup>26,32-37</sup>, o que pode ser feito, por exemplo, através da copolimerização da anilina juntamente com um comonômero contendo os grupos aniogênicos de interesse. Malinauskas e Holze<sup>26</sup> realizaram uma copolimerização similar contendo anilina e N-(3-sulfopropil)anilina (NSPA), enquanto Kitani et al.<sup>34</sup>, ao invés de realizar uma copolimerização entre dois monômeros, utilizou apenas um monômero modificado (ácido aminobenzenosulfônico-ABS), obtendo assim um polímero autodopado com características específicas. Fu e Weiss<sup>38</sup> desenvolveram outra maneira de se obter polianilinas sulfonadas por meio da síntese química de um composto de polianilina/poliestireno sulfonado, em que o poliestireno modificado continha domínios de grupos aniogênicos distribuídos aleatoriamente ao longo de sua cadeia que serviria durante a polimerização como um “template” para auxiliar a protonação da polianilina.

Em busca de obter materiais poliméricos com algumas propriedades estendidas, Tang et al.<sup>32</sup> realizaram a síntese eletroquímica da polianilina altamente sulfonada e observaram um aumento da atividade redox do polímero em altos valores de pH, o que permitiu a criação de um polímero que apresentasse alta condutividade numa ampla faixa de pH, comportamento este contrário ao observado em filmes de polianilina pura.

Existem várias áreas de aplicação comercial que utilizam as novas propriedades surgidas em polianilinas sulfonadas. Por exemplo, Shimazu et al.<sup>36</sup>, pela utilização de polianilinas sulfonadas, tangenciaram alguns problemas existentes na fabricação de dispositivos eletrônicos, apresentando aplicações na área de litografia

microeletrônica por “elétron-beam” ou mesmo na proteção de superfícies contra altas cargas geradas em modelagem por plasma. Por sua vez, Kawai et al.<sup>39</sup> relataram a obtenção de filmes ultrafinos de poli(ácido-3-tiofeno acético) (PTAA) e poli(N-metil-2,5-piridínio vinileno) (PMePyV) através da técnica de automontagem, com a utilização de moléculas de fulerenos ( $C_{60}$ ). Este efeito estava relacionado com o surgimento de novas propriedades ópticas causadas pelas mudanças na configuração de bandas eletrônicas do sistema. Assim, o  $C_{60}$ , nas próprias palavras dos autores, estaria atuando como uma “ponte de elétrons”, gerando um aumento significativo na fotocondução destes filmes. Em outro trabalho, os mesmos autores utilizaram este mesmo efeito na dopagem de derivados de porfirina carregados<sup>40</sup>.

As propriedades obtidas nestes materiais são tantas que alguns autores propuseram aplicações na área de microeletrônica de transistores. Kuo et al.<sup>41</sup> construíram um transistor de efeito de campo (FET) utilizando polianilina sulfonada que apresentou propriedades muito próximas dos transistores de efeito de campo de metal-óxido-semicondutor (MOSFET) usuais.

#### **1.1.4 - Procedimentos Experimentais para a Interpretação do Mecanismo de Compensação de Carga em Polímeros Condutores através da MCQE**

Existem diversos trabalhos descritos na literatura a respeito dos processos eletroquímicos existentes em polímeros condutores<sup>8,42-51</sup>. A maior preocupação na utilização destes materiais em algumas aplicações específicas reside na dificuldade de compreensão dos mecanismos de compensação de carga durante o processo de oxidação (ou redução).

Orata e Buttry<sup>8</sup>, em seu trabalho pioneiro sobre os efeitos do intercâmbio de íons e moléculas do solvente durante o processo redox em polianilinas, propuseram uma nova forma de analisar os processos de compensação de carga em polímeros condutores. Neste trabalho, conseguiram identificar e

quantificar as espécies ativas que participavam de todo o transporte de carga e massa na polianilina utilizando a microbalança de cristal de quartzo eletroquímica (MCQE).

A técnica de MCQE é uma ferramenta poderosa e através dela é possível verificar as propriedades reológicas *in-situ* como as modificações na viscoelasticidade em filmes de polímeros condutores. Hillman<sup>44</sup> demonstrou como se determinam estas propriedades utilizando a MCQE, no qual observou comportamentos puramente gravimétricos, puramente viscoelásticos ou ambos os processos simultaneamente. Este tipo de análise é necessário para interpretar as respostas de frequência obtidas na MCQE e estabelecer a validade da relação frequência/massa através da Equação de Sauerbrey, que só é válida em sistemas puramente gravimétricos, ou seja, filmes acusticamente rígidos. Normalmente, estes filmes caracterizam-se por serem muito finos.

Na mesma linha de Orata e Buttry<sup>8</sup>, Hillman<sup>44</sup> utilizou a microbalança de cristal de quartzo (MCQE) no estudo da mobilidade de íons e dos efeitos da viscoelasticidade presentes em polímeros condutores. Levando em consideração três componentes que efetivamente estariam envolvidos no mecanismo de transporte de massa de acordo com a Equação 1<sup>44</sup>:

$$\Delta m_{Total} = \Delta m_a + \Delta m_{Sol} + \Delta m_{CA} \quad (1)$$

Onde  $\Delta m_a$  se refere a ânions,  $\Delta m_{Sol}$  a moléculas do solvente e  $\Delta m_{CA}$  ao eletrólito. Assim, a variação de massa total através da interface polímero/solução é a soma de todos estes componentes. Entretanto, a condição de eletroneutralidade é mantida somente pelo transporte de ânions. Em outras palavras,  $\Delta m_{CA}$  pode ser desprezada, pois não há o transporte predominante de cátions através da interface polímero/solução. Isto ocorre quando a concentração do eletrólito não excede a concentração de sítios ativos no filme, porém, quando a situação é contrária, ou seja, para altas concentrações do eletrólito,  $\Delta m_{CA}$  não é desprezível.

Em princípio, através da inclinação da curva de variação de massa em função da variação de carga tanto para o processo de oxidação como para o processo de redução, é possível identificar as espécies que participam do processo. Entretanto, cabe lembrar que este recurso somente se aplica a cargas provenientes

de correntes puramente faradaicas, e o valor calculado representa o balanço global do transporte de massa das espécies envolvidas no processo, isto é, a massa molar aparente. Desta forma, Hillman<sup>44</sup> faz uma aproximação na determinação das massas das espécies participantes e chega à conclusão que possuem a mesma massa molar dos ânions presentes no eletrólito. Portanto, com o auxílio da Equação 1, o autor sugere que ânions e moléculas do solvente participam simultaneamente do processo de compensação de carga.

A comprovação da existência de moléculas do solvente participando do mecanismo de compensação de carga pode ser feita comparando-se a curva de fluxo de elétrons (é necessário conhecer o número de elétrons envolvido) com a curva de fluxo de massa normalizada para ânions, e portanto, considerando a corrente puramente faradáica para ambos os casos. Se as curvas forem idênticas, não há moléculas do solvente participando do processo de compensação de cargas. Entretanto, neste tipo de análise, o autor sugeriu que o processo de compensação de carga durante a oxidação (ou redução) através dos ânions, envolve apenas 1 mol de elétrons, ou 1 Faraday. Para um mesmo processo eletroquímico (oxidação ou redução) em polímeros condutores, normalmente observa-se um número fracionário de mols de elétrons envolvidos, já que estes são distribuídos ao longo das unidades monoméricas onde existem os sítios ativos, como relatam Dinh e Birss<sup>45</sup>. Paik et al.<sup>46</sup> utilizaram o mesmo princípio de balanço global de massa (Eq. 1), porém obtiveram resultados em que se comprovam a participação de cátions no processo de compensação de carga em filmes de polipirrol. Isto foi possível através da incorporação de grupos aniogênicos com um grande raio hidrodinâmico no interior dos filmes. Paik et al.<sup>46</sup> e Hillman<sup>44</sup> demonstraram ser possível a utilização da MCQE no estudo do mecanismo de compensação de carga em polímeros condutores. Entretanto, a metodologia utilizada pelos os autores apresentava características específicas e que não se aplicava a todos os casos.

Takeshita et al.<sup>42</sup> fizeram uma abordagem semelhante em compósitos de polipirrol contendo ânions poliméricos. Porém, ao invés de utilizar a Equação 1 para o balanço global de massa, os autores sugeriram a existência de dois processos de compensação de carga: durante a oxidação, no processo I pode ocorrer um aumento de massa no interior do filme, enquanto que no processo II pode

ocorrer uma diminuição de massa. Ambos os processos sugerem a participação de cátions, ânions e moléculas do solvente. Utilizando as inclinações das curvas de massa em função de carga ou frequência em função de carga, os autores propuseram a existência de um mecanismo complexo de compensação de carga envolvendo a participação simultânea de cátions, ânions e moléculas do solvente, dependendo do potencial aplicado. Neste caso, diferente do sistema estudado por Hillman<sup>44</sup>, os cátions que estão presentes na solução eletrolítica participam do mecanismo de compensação de carga durante o processo redox. Da mesma forma, Xie et al.<sup>47</sup>, demonstraram que o polipirrol sofria o efeito do pH nas propriedades redox e que cátions participavam efetivamente do processo de compensação de carga.

Trabalhos como os de Takeshita et al.<sup>42</sup> e Xie et al.<sup>47</sup> permitem visualizar o mecanismo de compensação de carga de uma forma mais ampla quando comparados ao estudo aqui realizado envolvendo filmes automontados de POMA-PTAA. Estes autores levaram em consideração a condição de eletroneutralidade existente em polímeros condutores, representada pelo balanço global de cargas (cátions e ânions) no interior do filme polimérico. Além disso, as espécies que influenciam no balanço de carga estão presentes na análise do balanço de massa global. Desta forma, este tipo de análise incluiu todas as espécies iônicas e também as moléculas de solvente que participam do processo redox, facilitando a compreensão do mecanismo de compensação de carga nestes filmes.

Outra maneira de se estudar o mecanismo de compensação de carga em polímeros condutores utilizando a MCQE seria a comparação de resultados de variação de massa obtidos experimentalmente com dados sobre a variação de massa teórica calculada a partir da variação de carga, quando esta última é normalizada pelas espécies envolvidas no processo (por exemplo, supondo que as espécies que participam na oxidação sejam cátions + moléculas de solvente). Isto foi realizado por Lien et al.<sup>48</sup>, por meio da determinação completa das espécies envolvidas durante a varredura positiva de potencial em filme de polipirrol em meio aquoso. Para o cálculo da variação de massa através da carga durante a oxidação, os autores fizeram um ajuste do valor da carga em função da variação de massa observada, chegando a conclusão de que os cátions que eram transportados através

da interface estavam solvatados. Entretanto, não fica claro neste trabalho quais foram os artifícios teóricos ou experimentais utilizados para se quantificar o tamanho da esfera de solvatação, ou seja, a quantidade, em mols, de moléculas de solvatação do cátion em questão. Neste caso, seria necessário um conhecimento aprofundado do caráter físico-químico do eletrólito em diferentes meios para se determinar a quantidade exata de moléculas de solvatação do cátion durante sua incorporação (ou ejeção) no filme.

Tendo em vista as inúmeras metodologias existentes na literatura para o estudo do mecanismo de compensação de carga em filmes de polímeros condutores utilizando a MCQE, a metodologia que chama mais a atenção e que também pode ser utilizada no estudo de filmes automontados de POMA-PTAA é a relatada por Torresi e co-autores<sup>49-51</sup>. Estes autores utilizaram medidas de fluxo de íons *in-situ* para demonstrar o mecanismo de entrada e saída de íons em filmes de polímeros condutores durante o processo de redox, o que foi realizado supondo que a equação de balanço de massa global (Equação 2) fosse escrita como:

$$\Delta m_{Total} = \sum_{i=1} \xi_i m_i + \sum_{n=1} \xi_n m_n = \xi_c m_c + \xi_a m_a + \xi_{sol} m_{sol} \quad (2)$$

onde  $\xi$  é o número de moles, o sub-índice “i” indica espécies iônicas e o sub-índice “n” indica as espécies neutras. Por outro lado, os sub-índices “c”, “a” e “sol” representam cátions, ânions e moléculas do solvente, respectivamente.

Para manter a condição de eletroneutralidade, a carga que atravessa o sistema é dada pela Equação 3:

$$q = - \sum_{i=1}^{\infty} z_i F \xi_i = - z_c F \xi_c - z_a F \xi_a \quad (3)$$

onde  $z_c F$  e  $z_a F$  são as cargas por mol dos cátions e ânions, respectivamente.

Combinando-se as Equações 2 e 3 é possível determinar o número de mols de cátions e ânions que participam do processo de compensação de carga juntamente com as moléculas do solvente:

$$\xi_c + \left[ \frac{m_{sol}}{m_c - \left( \frac{z_c}{z_a} \right) \cdot m_a} \right] \cdot \xi_{sol} = \left[ \frac{1}{m_c - \left( \frac{z_c}{z_a} \right) \cdot m_a} \right] \cdot \Delta m + \left[ \frac{m_a}{z_a F \left( m_c - \left( \frac{z_c}{z_a} \right) \cdot m_a \right)} \right] \cdot q \quad (4)$$

$$\xi_a + \left[ \frac{m_{sol}}{m_a - \left( \frac{z_a}{z_c} \right) \cdot m_c} \right] \cdot \xi_{sol} = \left[ \frac{1}{m_a - \left( \frac{z_a}{z_c} \right) \cdot m_c} \right] \cdot \Delta m + \left[ \frac{m_c}{z_c F \left( m_a - \left( \frac{z_a}{z_c} \right) \cdot m_c \right)} \right] \cdot q \quad (5)$$

Através da derivação das equações anteriores em relação ao tempo é possível determinar os fluxos de íons com a participação de moléculas do solvente em função do fluxo de massa e da corrente total no processo, como mostram as Equações 6 e 7.

$$\frac{d \left[ \xi_c + \left( \frac{m_{sol}}{m_c - \left( \frac{z_c}{z_a} \right) \cdot m_a} \right) \cdot \xi_{sol} \right]}{dt} = \left[ \frac{1}{m_c - \left( \frac{z_c}{z_a} \right) \cdot m_a} \right] \cdot \frac{d}{dt} \Delta m + \left[ \frac{m_a}{z_a F \left( m_c - \left( \frac{z_c}{z_a} \right) \cdot m_a \right)} \right] \cdot i \quad (6)$$

$$\frac{d \left[ \xi_a + \left( \frac{m_{sol}}{m_a - \left( \frac{z_a}{z_c} \right) \cdot m_c} \right) \cdot \xi_{sol} \right]}{dt} = \left[ \frac{1}{m_a - \left( \frac{z_a}{z_c} \right) \cdot m_c} \right] \cdot \frac{d}{dt} \Delta m + \left[ \frac{m_c}{z_c F \left( m_a - \left( \frac{z_a}{z_c} \right) \cdot m_c \right)} \right] \cdot i \quad (7)$$

onde  $i$  é a corrente.

De acordo com os autores, é impossível separar a componente de participação das moléculas do solvente pois se tratam de apenas duas equações (Eq. 2 e 3) para três incógnitas ( $\xi_a$ ,  $\xi_c$  e  $\xi_{sol}$ ). Entretanto, se a contribuição das moléculas de solvente fosse determinada, seria possível obter o fluxo individual dos íons e a relação destes com a corrente total no processo. Dessa forma, seria possível determinar os números de transporte individuais dos íons que participam do processo de compensação de carga. Porém, como não é possível cancelar o componente das moléculas do solvente, Torresi e co-autores<sup>50,51</sup> determinaram o número de transporte “aparente” dos cátions utilizando a seguinte expressão:

$$t_{ap}^c = \frac{d \left[ \xi_c + \left( \frac{m_{sol}}{m_c - \left( \frac{z_c}{z_a} \right) \cdot m_a} \right) \cdot \xi_{sol} \right]}{dt} \cdot i^{-1} \cdot F \quad (8)$$

Em alguns destes trabalhos os autores puderam determinar o grau de participação de cátions (no caso prótons) durante o processo de compensação de carga em filmes de polianilinas sulfonadas, que apresentam grupos aniogênicos em sua estrutura que dopam o polímero quando este sofre processo de oxidação ou redução. Neste caso, o mecanismo de compensação de carga envolvia praticamente espécies catiônicas e moléculas de solvente que eram transportadas através da interface polímero/solução.

## 1.2 - Técnica de Automontagem

A procura por novos materiais que possam ser modificados em nível molecular tem sido realizada em linhas de pesquisas pelo mundo inteiro envolvendo materiais orgânicos que oferecem uma variedade de propriedades (elétricas, ópticas e magnéticas) que poderiam ser utilizados em dispositivos inovadores ou sensores<sup>52,53</sup>. A técnica de Langmuir-Blodgett (LB) tem sido a mais utilizada para tais propósitos, uma vez que permite a construção de sistemas de multicamadas com um controle de espessura na ordem de nanômetros, além de possibilitar o processamento de filmes com orientação e estrutura molecular bem definida. Dessa forma, esta técnica é considerada útil no estudo de materiais com finalidades tecnológicas bem específicas.

Uma das aplicações da técnica de Langmuir-Blodgett tem sido a modelagem de filmes finos com um controle elevado do grau de organização molecular para o desenvolvimento de sensores bioativos contendo enzimas imobilizadas sobre o substrato<sup>53,54</sup>. As possíveis aplicações de filmes obtidos por esta técnica incluem também a fabricação de dispositivos ópticos não lineares e piezoelétricos, sensores químicos e biológicos, fotodiodos, eletrodos, dispositivos termocrômicos e revestimentos de fibras ópticas<sup>52,53</sup>. Através desta técnica, Cheung

et al.<sup>55</sup> fabricaram filmes finos contendo polímeros conjugados eletroativos com uma espessura na ordem de alguns nanômetros, que atingiram uma condutividade na ordem de 5 S/cm. Também utilizando essa técnica, porém com outra metodologia de polimerização, Greve et al.<sup>56</sup> demonstraram a fabricação de um circuito eletrônico impresso utilizando derivados de politiofenos, alcançando um excelente nível de controle molecular na escala de 2,5 nanômetros, o que indica um grande avanço no desenvolvimento de nanomateriais para aplicação em circuitos impressos.

Uma outra técnica de obtenção de filmes finos denominada “Self-Assembly” (SA) ou “layer-by-layer” (LBL), usualmente conhecida como técnica de automontagem, vem sendo muito utilizada para o processamento de filmes poliméricos finos com multicamadas contendo uma arquitetura avançada. O fato de não requerer obrigatoriamente ligações covalentes como no processo de quimissorção, bem como a necessidade apenas de um aparato experimental simples comparado ao exigido pela técnica LB, faz com que esta nova técnica desperte o interesse de muitos cientistas. Sendo assim, é possível preparar filmes com espessura de alguns nanômetros com uma estrutura ultrafina de multicamadas, cujas propriedades são diferentes de filmes com uma monocamada apenas, isto é, aqueles obtidos por procedimentos usuais como evaporação do solvente (“casting”) ou por deposição sobre substrato rotatório (“spin-coating”)<sup>52,53,57</sup>.

Uma forma mais adequada comparar as duas técnicas (LB e LBL) seria supor que são complementares, ou então, que investigam parâmetros diferentes no processo de formação de arranjos moleculares. De acordo com alguns autores<sup>55,58-60</sup>, nos filmes LBL os arranjos são decorrentes da adsorção espontânea das moléculas em uma superfície sólida a partir de soluções precursoras. Por outro lado, nos filmes LB estes arranjos surgem a partir de multicamadas formadas na interface ar/água. Assim, em ambos os casos, a estrutura dos arranjos iniciais afetará as estruturas finais da camada depositada. Enquanto o processo de formação de filmes de Langmuir-Blodgett depende essencialmente da natureza polar das moléculas envolvidas, nos filmes automontados a difusão das moléculas e a cinética deste processo, característicos das propriedades físico-químicas do solvente e do polieletrólito, serão os fatores preponderantes na obtenção de filmes com propriedades desejáveis<sup>57,61,62</sup>.

A descrição de um fenômeno do tipo Self-Assembly foi relatada inicialmente por Bigelow et al.<sup>63</sup>, quando estes deduziram que filmes altamente "empacotados" e com uma molhabilidade muito baixa por moléculas hidrofóbicas, sob certas condições, podiam ser preparados através da adsorção de moléculas anfifílicas sobre superfícies sólidas. Uma primeira utilização desta técnica na confecção de filmes automontados que apresentavam ligações químicas entre o adsorvato e o substrato, ou seja, as espécies eletroativas eram adsorvidas quimicamente no substrato, o que proporcionou a obtenção de filmes de multicamadas muito estáveis, porém, com uma utilização restrita e cara uma vez que este procedimento requer moléculas com grupos terminais reativos específicos para permitir uma adsorção efetiva em sítios ativos no substrato.

Os filmes automontados adsorvidos quimicamente são empregados como agentes de lubrificação, proteção anticorrosiva, adesão, etc. Atualmente sabe-se que o processo de automontagem não é mais limitado à adsorção química. A maioria dos filmes com aplicação tecnológica (polímeros, polímeros eletroativos e cristais líquidos) é construída com base na adsorção física dos materiais em estudo. Como desdobramento deste processo, passou-se ao desenvolvimento do método de automontagem envolvendo as interações eletrostáticas de moléculas em multicamadas com cargas opostas.

O método de automontagem consiste experimentalmente em submergir o substrato num béquer contendo a solução do polycation ou do poliânion por um determinado período de tempo (geralmente alguns minutos). O substrato é então lavado em uma solução cujo pH seja próximo ao da solução polimérica, com o objetivo de remover moléculas que não foram satisfatoriamente adsorvidas e, posteriormente, o substrato é seco ao ar. O sistema substrato + filme está agora carregado, o que permite a adsorção de uma camada carregada com carga oposta através da imersão em outra solução polimérica. Após a adsorção desta segunda camada, o substrato é novamente lavado e seco (Figura 1). Estruturas de multicamadas podem ser construídas repetindo-se as etapas acima, de modo a se obter o número de bicamadas desejadas, uma vez que, aparentemente, não há limitações à quantidade de bicamadas que podem ser depositadas; filmes com centenas de bicamadas já foram reportados<sup>52,58</sup>. Esta técnica, portanto, demonstrou ser extremamente simples para a obtenção de multicamadas com espessura de

filmes ultrafinos cuja arquitetura e orientação são bem controlados (Figura 2).

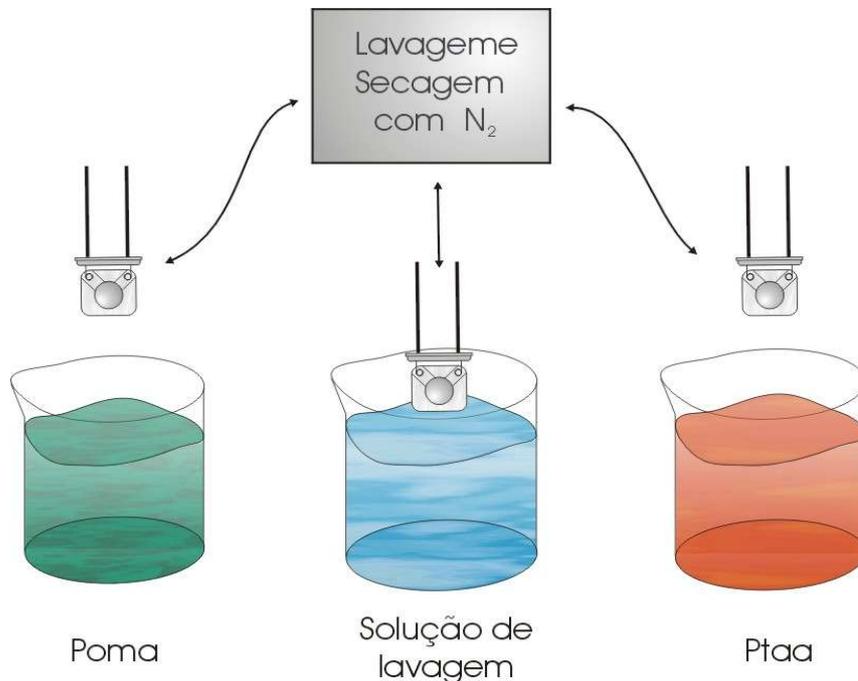


Figura 1: Esquema da técnica de automontagem. Solução à esquerda é o polication e a solução à direita é o poliânion.

Dentro da série de trabalhos sobre processamento de polímeros conjugados em nível molecular, Ferreira e Rubner<sup>57</sup> demonstraram que a administração global dos parâmetros de controle de formação das monocamadas requer uma compreensão profunda dos fenômenos de adsorção de uma monocamada carregada eletricamente sobre uma superfície sólida. Nesse sentido, é imperativo o conhecimento avançado destes parâmetros para que se consiga obter materiais cujas propriedades possam ser reprodutíveis e facilmente controladas em nível molecular. Entre estes parâmetros, os mais importantes são: a espessura de cada camada depositada, a orientação e a conformação das cadeias poliméricas adsorvidas, a natureza físico-química do substrato e da solução de depósito e o grau de dopagem do polieletrólito (polímero dissolvido). Para cadeias poliméricas relativamente flexíveis, os autores<sup>57</sup> demonstraram que a conformação e a espessura das cadeias adsorvidas dependem principalmente da afinidade polímero/substrato, além do grau de interação repulsiva entre os íons internos distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Dessa forma, eles concluíram que para filmes automontados de PTAA\PAH (poli(ácido-3-tiofeno acético)\poli(alilamina)), a quantidade de PTAA adsorvida durante um simples mergulho na solução do polímero dependia fortemente

do pH e da concentração da solução. Essa forte dependência com o pH está

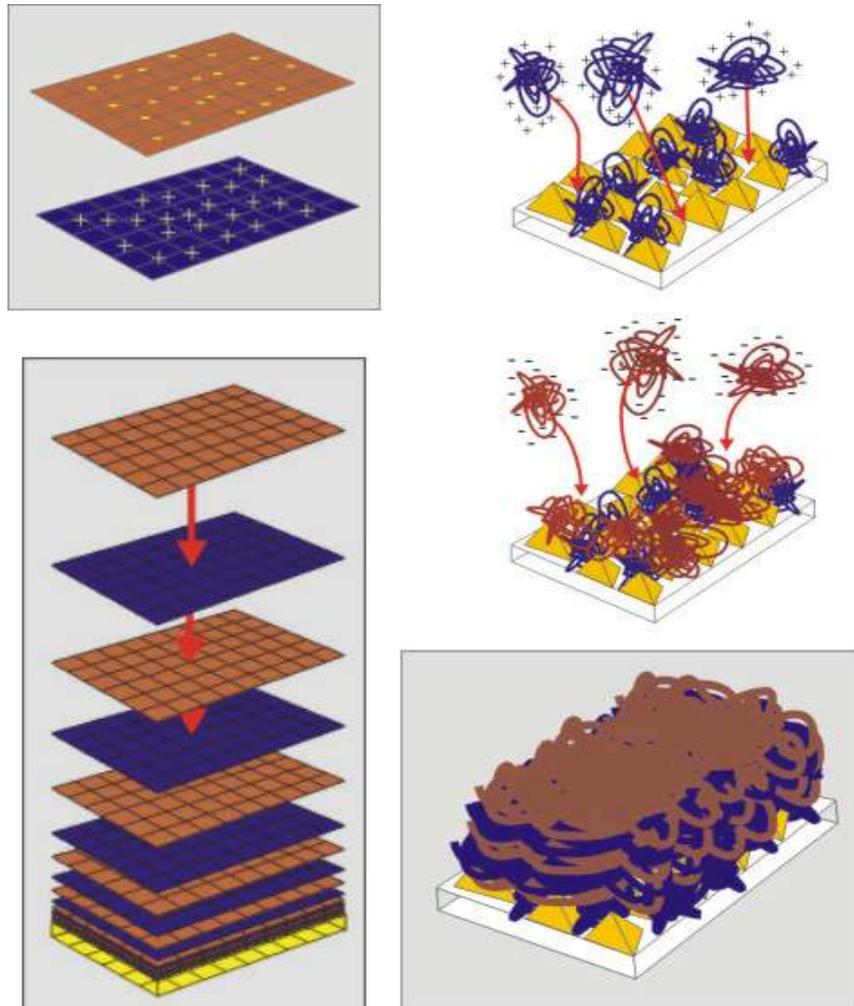


Figura 2: Ilustração esquemática da obtenção de filmes de multicamadas através da interação eletrostática entre as camadas com elevado controle molecular.

associada ao fato de que a variação do pH acarreta mudanças no grau de ionização dos grupos carboxílicos. Assim, um pH elevado faz com que a densidade de carga aumente ao longo da cadeia e, conseqüentemente, aumente também o grau de interação repulsiva entre íons internos, levando à formação de camadas mais finas, nas quais a orientação efetiva das cadeias poliméricas depositadas seja paralela à superfície do substrato.

As aplicações na área de eletrônica e óptica molecular são as mais relevantes, principalmente quando consideramos dispositivos electrocrômicos e eletroluminescentes. Neste ponto, a técnica de automontagem possui uma grande vantagem sobre a técnica LB devido à possibilidade quase imediata de construção

em série de tais dispositivos<sup>64,67</sup>. Por exemplo, Onoda et al.<sup>68</sup> desenvolveram filmes LBL orgânicos ultrafinos de polímeros condutores utilizando como policação o poli(dihexilpropargil brometo de amônio) (PDHDPAB) e como poliânion o poli(ácido-3-tiofeno acético) (PTAA), e notaram que este novo material apresentava propriedades fotoluminescentes, fotocondutoras e eletroluminescente, podendo ser utilizado para a fabricação de dispositivos de emissão de luz (LEDs). Uma outra forma de fabricação destes dispositivos seria realizar uma automontagem entre polieletrólitos e moléculas inorgânicas, cujo controle molecular possibilitaria a obtenção de camadas com espessuras em torno de 30 nm<sup>69</sup>. Outra aplicação, já visando interesses comerciais, são protótipos de sensores de umidade e de gás fabricados através da técnica LBL sobre um substrato de cristal de quartzo<sup>66,67</sup>, o que mostra o cunho tecnológico promissor desta nova técnica que demonstra uma enorme flexibilidade na obtenção de materiais com propriedades bem controladas.

Por outro lado, existem diversos autores trabalhando na investigação dos efeitos de interação intercadeias e da estrutura molecular que surgem em filmes LBL, e de como tais efeitos influenciam nas propriedades ópticas e eletrônicas geradas. Sato et al.<sup>70</sup> observaram a natureza de interação intercadeias em filmes LBL de PTAA e DSMP (4-(4-dimetilamino)stiril—1-metilpiridina) através de medidas de UV-Vis, FT-IR e de 2ª Harmônica Gerada (SHG). Neste trabalho observaram um aumento da atividade óptica dos filmes LBL, cuja análise através das medidas de SHG indicaram que as camadas do filme estavam mais orientadas. Foram também realizados estudos sobre o efeito de interação intercadeias e estrutura molecular utilizando diversas metodologias e técnicas. Por exemplo, Kawai et al.<sup>71</sup> realizaram estudos sobre a transferência de carga fotoinduzida em filmes automontados de PTAA/PmePyV (poli(N-metil-2,5-piridinium vinileno)) e verificaram uma ótima atividade luminescente. No entanto, esta atividade era suprimida quando o número de bicamadas atingia um certo limite de espessura. Já Leite et al.<sup>72</sup> estudaram o mecanismo de transferência de carga existente em filmes LBL com propriedades fotoluminescentes utilizando um modelo simples de transferência de elétrons.

Visando a compreensão da geometria espacial da estrutura dos filmes LBL, Kellogg et al.<sup>73</sup>, utilizaram a técnica de reflectância de nêutrons para monitorar o crescimento e a estrutura de filmes automontados em regiões próximas ao substrato, em um ponto intermediário e nas camadas mais externas. Para as primeiras

bicamadas a morfologia do substrato foi a principal responsável pela estrutura formada. Dessa forma, as primeiras camadas foram as responsáveis pela orientação e geometria das bicamadas seguintes, fato este comprovado quando verificaram que a formação da estrutura intermediária e externa do filme sofriam fortes efeitos estéricos relacionados com a morfologia das primeiras bicamadas formadas. Além disso, verificaram também que a estrutura da camada interna e externa apresentavam uma geometria bem complexa e muito desordenada, o que na opinião deles era devido à forte rigidez das cadeias poliméricas e pela formação de pequenos agregados presentes nas soluções de depósitos durante o crescimento dos filmes. Nesse sentido, é indispensável o controle total das propriedades físico-químicas das soluções de depósito durante o processo de deposição, pois este procedimento pode ajudar a evitar espécies indesejadas que introduzam defeitos na estrutura das bicamadas. Além disso, é importante ter em mente os parâmetros que controlam a natureza química e morfológica do substrato, pois normalmente é o responsável pela geometria e estrutura das primeiras bicamadas. Estas estratégias são mais importantes quando o objetivo tecnológico está voltado para as propriedades ópticas e eletrônicas destes materiais.

### 1.2.1 - Maneiras alternativas de se obter Filmes Automontados

Uma maneira alternativa para a construção de filmes automontados foi desenvolvida por Li et al.<sup>74</sup> conhecida por “doping-induced deposition”. Este novo processo de automontagem baseia-se na reação ácido-base de filmes de polianilina na forma base (não protonada) com um material dopante contendo prótons ácidos, o que permite elaborar estruturas de multicamadas de polianilina no estado protonado (condutor). Os filmes obtidos obtiveram uma condutividade em torno de 1 S/cm, e por meio desta nova técnica elaboraram um sensor para umidade e NH<sub>3</sub> com boa sensibilidade<sup>75</sup>.

Ram et al.<sup>76</sup> obtiveram filmes automontados de polipirrol com a utilização de um agente oxidante adequado e um substrato pré-tratado para a polimerização *in-situ* do polipirrol. Esse novo processo de obtenção de filmes LBL

permitiria um elevado controle da espessura e um alto nível molecular, podendo ser usado para a fabricação de sensores.

### 1.3 – Objetivos

- Fabricação de filmes LBL de poli(*o*-metoxianilina) e poli(ácido-3-tiofeno acético) através da técnica de automontagem;
- Investigação das propriedades eletroquímicas sobre o mecanismo de compensação de carga e transporte de íons nos filmes LBL comparando-os com filmes de poli(*o*-metoxianilina) obtidos por evaporação de solvente.

## Capítulo 2

### 2.1 - Materiais e Métodos

#### 2.1.1 - Funcionamento da Microbalança de Cristal de Quartzo

O princípio de funcionamento da microbalança de cristal de quartzo (MCQ) está relacionado ao efeito piezoelétrico<sup>77</sup>, que pode ser direto ou reverso. O efeito piezoelétrico direto está relacionado com a propriedade de alguns materiais poderem gerar um campo elétrico quando submetidos à deformações mecânicas. O efeito reverso resume-se em aplicar um campo elétrico sobre o material e este causando uma deformação mecânica. Para o efeito direto, a polaridade do campo elétrico varia com a mudança da polaridade da perturbação mecânica.

Quando as perturbações elétricas têm as características adequadas (amplitude e freqüência), as quais são determinadas pela geometria e propriedade do cristal, este oscilará em seu modo ressonante. Estas condições significam que um cristal piezoelétrico pode oscilar em seu modo de cisalhamento (vibração da direção paralela as faces e perpendicular ao vetor campo elétrico) devido ao efeito piezoelétrico reverso. A Figura 3 mostra uma ilustração esquemática representando a deformação em forma de cisalhamento dos planos do cristal quando é aplicado um campo elétrico perpendicular à superfície do mesmo.

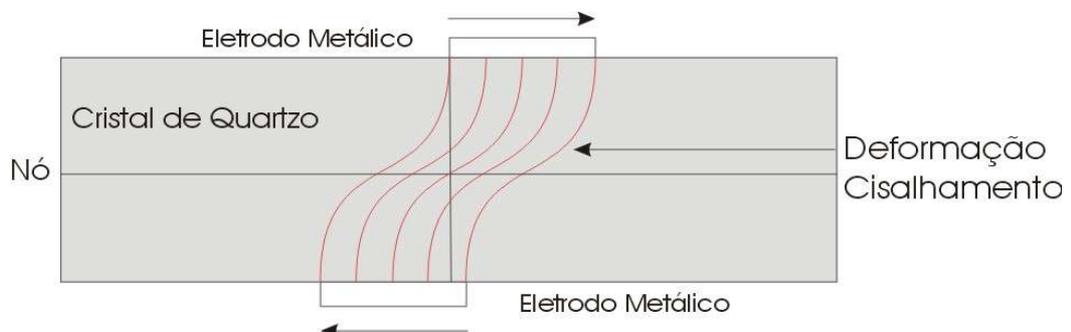


Figura 3: Representação esquemática do modo de vibração em um cristal de quartzo.

Para a MCQ o campo elétrico é aplicado sobre pequenos depósitos

metálicos (liga de ouro ou platina) existentes sobre ambas as superfícies, como ilustra a Figura 4 com uma vista de topo de um cristal de quartzo.

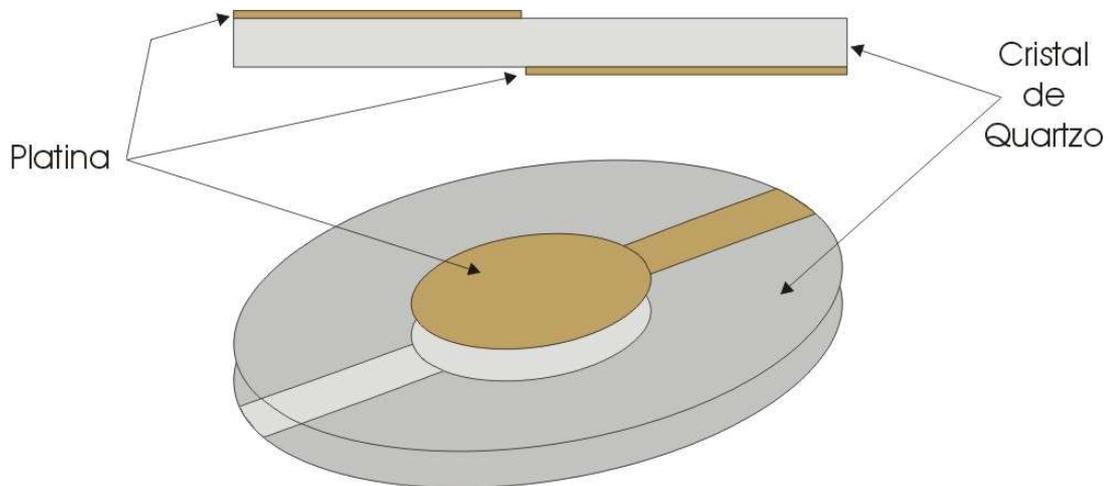


Figura 4: Vista do topo de um cristal de quartzo com corte do tipo AT.

Diferentes tipos de cristais são obtidos dependendo do ângulo de corte em relação ao eixo cristalográfico  $z$ . Em aplicações com a MCQ, os cortes mais comuns são AT, BT e SC<sup>78</sup>. Os cristais AT e BT são obtidos com um ângulo  $35^\circ$  e  $-45^\circ$  em relação ao eixo  $z$ . Os cortes do tipo AT são os mais utilizados devido ao coeficiente de dependência com a temperatura ser praticamente zero. Em medidas com a MCQ em meio líquido, variações da viscosidade do meio podem depender da temperatura<sup>78</sup>. Normalmente, a frequência de trabalho mais utilizada varia entre 5 e 10 MHz. Estas frequências são encontradas em cristais mais espessos, o que facilita o trabalho experimental e aumenta a sensibilidade da medida. Caso seja requerido uma maior sensibilidade, podem ser usadas frequências maiores ou em outros modos ressonantes (3ª harmônica, por exemplo), porém, em frequências maiores (30 Mhz) a espessura do cristal diminui muito dificultando o seu manuseio.

A microbalança de cristal de quartzo eletroquímica (MCQE) consiste na utilização da MCQ em contato com uma solução eletrolítica com uma das faces do cristal em contato com a solução, no qual é produzido uma reação redox pela aplicação de um sinal de potencial ou corrente. Neste caso, para provocar a oscilação mecânica, um campo elétrico é aplicado através dos depósitos metálicos sobre o cristal com o auxílio de um circuito oscilador. Estas características fazem com que a MCQE seja um método simples e econômico para a investigação de fenômenos como deposição de metais por UPD (deposição à sub-potencial), adsorção de eletrólitos, variações de massa devido ao movimento de íons e

moléculas de solvente em filmes poliméricos condutores<sup>78</sup>.

### 2.1.1.1 - O aparato experimental e a montagem da MCQE

Os cristais de quartzo normalmente possuem um diâmetro de 1,25 a 2,54 centímetros e podem ser fixados em um compartimento de Teflon com a ajuda o-rings para evitar vazamentos, de acordo com a Figura 5. Dessa forma, a posição geométrica do cristal é um parâmetro importante e requer muita atenção.

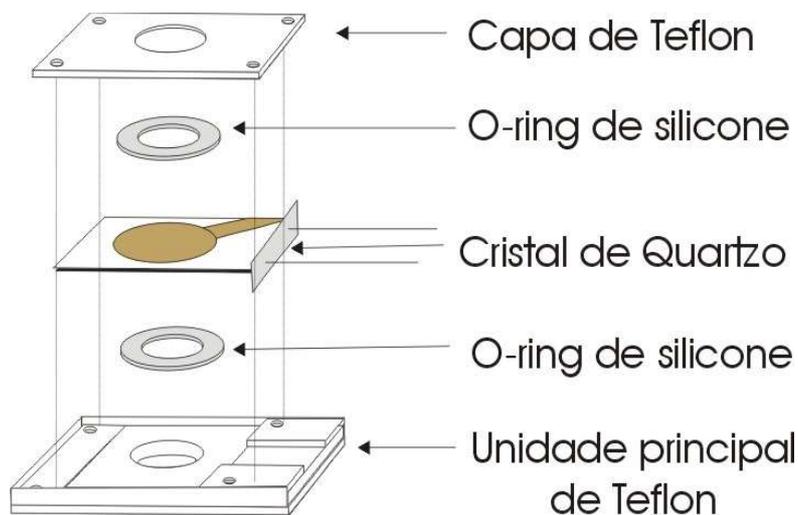


Figura 5: Esquema de montagem do compartimento utilizando o-rings para evitar vazamentos e fixar o cristal de quartzo.

Os dois eletrodos metálicos são eletricamente conectados a um circuito oscilador que é designado para fornecer a potência necessária para que o cristal possa oscilar em um determinado meio (líquido ou gasoso).

O modelo da Seiko EG&G QCA917 utilizado neste trabalho possui um circuito oscilador cujas características possibilitam a instrumentação em sistemas mais viscosos, como em medidas eletroquímicas em meio orgânico.

O sinal do circuito oscilador é conectado a unidade principal, no qual um freqüencímetro realiza a leitura do cristal de quartzo. Um conversor AD-DA juntamente com uma unidade lógica realizam o processamento do sinal analógico e

digital enviando-o para o potenciostato. Finalmente, um computador é usado para recolher tanto o sinal de frequência como os dados eletroquímicos. Este arranjo permite a leitura simultânea dos sinais eletroquímicos provenientes do potenciostato (carga, corrente, voltagem) e os sinais de frequência da MCQE.

### 2.1.1.2 - Utilização e aplicação da MCQE

A eletroquímica estuda fundamentalmente sistemas interfaciais. Nestes sistemas, é de fundamental importância o conhecimento do fluxo de carga e de massa na interface eletrodo/solução. Dessa forma, é possível realizar uma investigação aprofundada das relações entre estrutura, natureza físico-química das espécies participantes da reação e o fenômeno eletroquímico propriamente dito. Incluída dentro das técnicas *in-situ*, a MCQE demonstra ser uma ferramenta poderosa nos estudos de reações eletroquímicas que produzem modificações na interface eletrodo/solução.

Existem inúmeros sistemas que quando estudados com a MCQE, utilizando as técnicas eletroquímicas tradicionais, trazem informações importantes sobre a compreensão do processo de transferência de carga em nível molecular. Nos casos em que esta técnica permite determinar realmente variações de massa na interface eletrodo/solução, a informação adquirida permite traçar relações diretas do processo de compensação de carga e o movimento de espécies no interior do filme quando este sofre um processo redox.

Pela teoria de funcionamento da MCQE, a reação redox produzida através da perturbação eletroquímica causará uma variação de massa na interface substrato/filme ou filme/solução, que pode ser monitorado através de uma mudança na frequência de oscilação do cristal. Esta mudança de frequência que corresponde a um acréscimo ou decréscimo de massa pode ser descrita utilizando-se a Equação de Sauerbrey<sup>79</sup>:

$$\Delta f = \frac{-2 f_0^2 \Delta M}{A \sqrt{\mu_i \rho_i}} = -K \cdot \Delta M \quad (\text{Equação 9})$$

onde:

$\Delta f$  - variação de frequência de ressonância (Hz)

A - área piezoelétrica ativa (cm<sup>2</sup>)

$f_0$  - frequência fundamental do cristal (Hz)

$\Delta M$  - variação da massa (g)

$\mu_i$  - módulo de ressonância do cristal de corte AT (2,947x10<sup>11</sup> g.cm<sup>-1</sup>.s<sup>-2</sup>)

$\rho_i$  - densidade do quartzo (2,648 g.cm<sup>-3</sup>)

Existem restrições para o uso desta equação, por exemplo, no caso de filmes cuja espessura superam 2% da espessura do cristal de quartzo. Se a espessura do filme estiver abaixo deste limite, os erros causados na interpretação da frequência não serão tão severos<sup>77</sup>.

Mudanças na viscosidade do meio ou do filme, assim como variações na tensão mecânica sobre o cristal, podem produzir mudanças drásticas na propagação da onda gerada, ocasionando desvios na frequência do cristal. Para sistemas que se comportam com estas características, são necessários experimentos mais sofisticados envolvendo medidas de impedância eletroacústica, na qual se utiliza um modelo de circuito equivalente, cujos componentes reproduzam todas as características do filme e do meio. Este tipo de experimento permite a obtenção de vários parâmetros que definem a oscilação mecânica do cristal (massa, capacitância, efeito piezoelétrico), e dessa forma, auxilia no desenvolvimento de circuitos osciladores para aplicações específicas. O circuito equivalente para uma microbalança de cristal de quartzo ideal (sem perturbações) possui um indutor, um capacitor e uma resistência ligados em série, e estes três componentes ligados em paralelo com um capacitor de referência. Este circuito recebe o nome de Butterworth-van Dyke<sup>78</sup> (BVD) e está ilustrado na Figura 6.

Os elementos  $C_0$ ,  $L_1$ ,  $C_1$  e  $R_1$  correspondem ao cristal de quartzo propriamente dito. A capacitância estática  $C_0$  surge em decorrência dos contatos laterais metálicos separados pelo quartzo isolante. Este elemento é ligado em

paralelo ao ramo dinâmico ( $L_1$ ,  $C_1$  e  $R_1$ ), que representa a massa inercial ( $L_1$ ), a energia armazenada durante a oscilação ( $C_1$ ) e a dissipação de energia devido à fricção interna ( $R_1$ ). A componente  $C_p$  corresponde à capacitância parasítica e se deve às perturbações elétricas externas, ou seja, depende da geometria do arranjo experimental e do eletrodo utilizado na MCQE<sup>78</sup>.

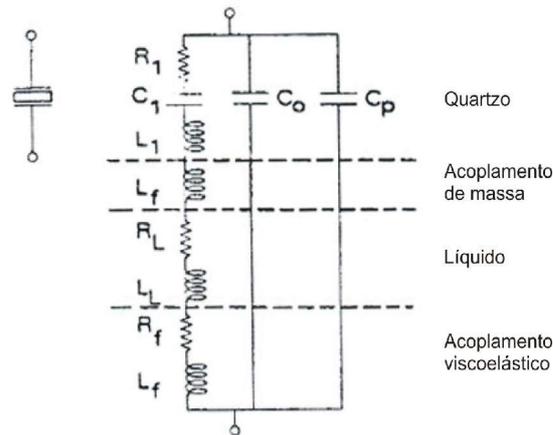


Figura 6: Circuito BVD modificado (Varela et al.<sup>78</sup>, 2000).

Os demais termos presentes no circuito BVD modificado representam o acoplamento de massa e viscosidade do filme e do líquido.  $L_f$  representa o componente de massa do filme rígido,  $R_L$  a viscosidade resistiva do líquido e  $L_L$  a energia inercial da massa do líquido. Por fim,  $R_f$  e  $L_f$  representam as propriedades viscoelásticas do filme.

No caso de haver efeito do aumento da massa e da viscosidade do líquido ou do filme, mais componentes são introduzidos neste circuito, de forma a alcançar a resposta real do modo de ressonância do cristal de quartzo<sup>77</sup>.

A Figura 7 ilustra um esquema para alguns modelos de modos vibracionais que ocorrem sobre o cristal de quartzo recoberto por um filme elástico (a), em contato com um líquido (b), e recobertos com filmes viscoelásticos em meio líquido (c). Cabe ao experimentador a escolha do modelo correto que represente o sistema em estudo. Vários métodos para a validação da Equação de Sauerbrey em diferentes sistemas foram descritos na literatura<sup>78,80</sup>.

A aplicação da MCQE em filmes de polímeros condutores tem como objetivo a investigação do nível de dopagem e dos processos de transporte de massa durante uma caracterização eletroquímica ou síntese. Este transporte de massa mantém a eletroneutralidade do filme polimérico. Dessa forma, a MCQE possibilita a análise das espécies que são transportadas através da interface polímero/solução e este fluxo de espécies pode determinar os parâmetros que influenciam na cinética de transferência de carga em polímeros condutores. O intercâmbio das espécies através da interface polímero/solução está associado às propriedades físico-químicas dos íons, como por exemplo, o raio iônico, a força ácido-base de Lewis, e em alguns casos mais sensíveis, até o tamanho atômico. Por outro lado, o mecanismo de intercâmbio de moléculas de solvente está associado ao tamanho da esfera de solvatação dos íons ou a sua atividade<sup>8,42</sup>.

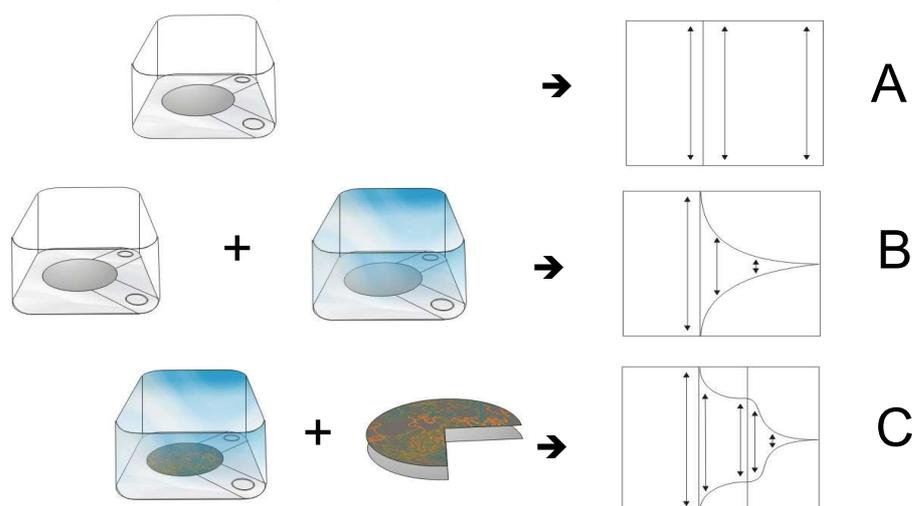


Figura 7: Representação do modo vibracional do cristal de quartzo (a) recoberto com filme elástico, (b) em contato com líquido, e (c) recoberto com filme viscoelástico em meio líquido.

A microbalança de cristal de quartzo também possibilita a investigação das propriedades elásticas dos polímeros condutores através da análise de impedância de alta-freqüência<sup>81,82</sup>.

### 2.1.1.3 - Impedância Eletroacústica do Cristal de Quartzo

Medidas de impedância eletroacústica no cristal de quartzo foram realizadas com o objetivo de validar a utilização da Equação de Sauerbrey, ou seja, verificar se o filme depositado se comporta de maneira rígida e não apresenta mudanças viscoelásticas durante os processos redox.

Este tipo de análise permite a obtenção de parâmetros como impedância real ( $Z$ ), ângulo de fase ( $\theta$ ), admitância ( $Y$ ), condutância ( $G$ ) e susceptância ( $B$ ), entre outros. A análise destes resultados é geralmente feita através de um circuito equivalente ao sistema eletromecânico representando o comportamento do cristal, como citado anteriormente<sup>78</sup> (item 2.1.1.2, p.34). Entretanto, a análise das curvas de admitância ( $Y$ ) em função da frequência de ressonância do cristal possibilita a investigação destas propriedades em filmes automontados, sem haver necessidade do estudo de todos os elementos do circuito equivalente.

A admitância, que é definida como o inverso da impedância ( $Z$ ), é dividida nas componentes real ( $G$ ) e imaginária ( $B$ ) da seguinte forma:

$$Y = G + jB \quad (10)$$

O gráfico de admitância em função da frequência pode ser observado na Figura 8. O alargamento da banda,  $f_2 - f_1$ , resulta num decréscimo no fator de qualidade ( $Q$ ) definido pela Equação 11. Este tipo de comportamento está relacionado à introdução do cristal de quartzo em um líquido.

$$Q = 2\pi f_{G_{\max}} \cdot \frac{L_1}{R_1} \frac{f_{G_{\max}}}{(f_2 - f_1)} \quad (11)$$

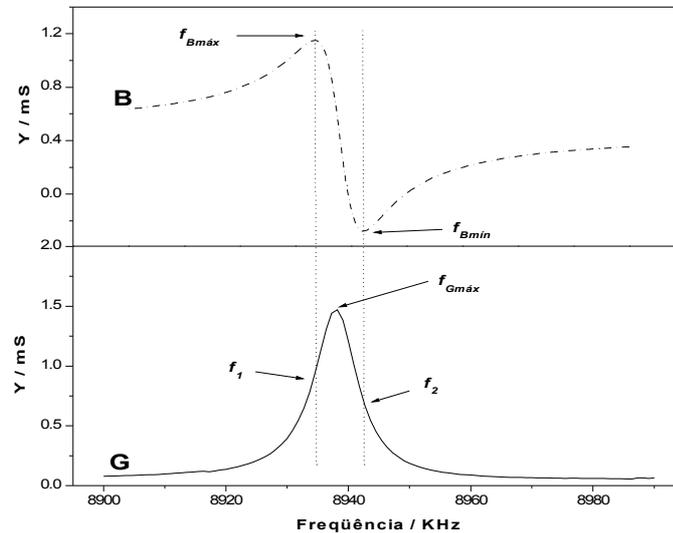


Figura 8: Condutância (G) e susceptância (B) de um cristal de quartzo de 9MHz em meio de Acetonitrila, recoberto por filme automontado de POMA-PTAA com 60 bicamadas.

Os termos  $L_1$  e  $R_1$  na Equação 11 correspondem aos elementos do circuito equivalente. Os valores de  $f_{Gmáx}$  e  $f_2 - f_1$ , podem ser obtidos diretamente a partir do gráfico de condutância (Figura 8).

Num estudo do comportamento redox em filmes de polianilina, Varela et al.<sup>43</sup> obtiveram valores de  $f_{Gmáx}$  e Q a partir do espectro de condutância em função da frequência para os estados oxidado e reduzido do filme de polianilina. Estes autores não observaram variações consideráveis nos termos  $f_2 - f_1$  e  $f_{Gmáx}$ , o que justifica a utilização de Equação de Sauerbrey.

Neste trabalho, foi realizado o estudo do comportamento redox em filmes automontados juntamente com medidas de impedância eletroacústica. Filmes com diferentes números de bicamadas foram obtidos, isto é, com diferentes espessuras, e assim, este tipo de estudo permitiu a validação do uso da Equação de Sauerbrey.

Nas medidas de impedância eletroacústica foram realizadas varreduras lineares de frequência próximas à frequência de ressonância do cristal de quartzo, isto é 9 MHz. A amplitude ac foi de 0,05 V e o número de pontos coletados em cada medida foi 100. Foram realizadas medidas de impedância entre os estados oxidados e reduzidos dos filmes automontados de POMA-PTAA.

### **2.1.2 - Desenvolvimento do Sistema Automatizado para a Fabricação de Filmes Automontados**

Os sistemas automatizados para a fabricação de filmes automontados já existem comercialmente, embora seu custo ainda seja muito elevado. Alguns pesquisadores, como Nabok et al.<sup>83</sup>, já desenvolveram sistemas automatizados para o preparo de filmes LBL, com a utilização de um motor de passo fixo a um disco giratório que continha as soluções poliméricas de deposição. Um braço mecânico, através de um movimento de “sobe e desce”, realizava a montagem dos filmes em sincronia com o movimento giratório do disco, que era controlado por um software via computador.

Uma das etapas que demanda maior trabalho durante a preparação destes filmes é a preparação das bicamadas. Diversos fatores tornam esta tarefa morosa e desgastante, como, por exemplo, o fato de cada camada demorar, em alguns casos, de 5 a 10 minutos para se formar. Desta forma, preparar um filme automontado contendo 40 bicamadas pode levar várias horas. Supondo que cada monocamada exija um tempo mínimo de preparo de 7 minutos no total (incluindo as etapas de depósito, lavagem e secagem), uma bicamada demoraria em média 14 minutos para se formar, sendo necessário aproximadamente 9 horas para se preparar um filme contendo 40 bicamadas. Considerando que se trata de uma tarefa puramente mecânica, a construção de um sistema automatizado para a preparação de filmes automontados possibilitou um ganho expressivo na produtividade. Neste sentido, foi desenvolvido um dispositivo totalmente automatizado, controlado por computador, para a preparação de filmes automontados. Os componentes necessários para a construção deste dispositivo foram um registrador X-Y, uma placa

conversora DA, uma válvula solenóide e um microcomputador PC modelo Pentium 200 MHz. Todos estes equipamentos, exceto a controladora DA, estavam desativados por serem obsoletos. O reaproveitamento destes componentes possibilitou a construção de um dispositivo de baixo custo, que se tornou disponível para utilização em outros experimentos do laboratório.

### 2.1.2.1 - Princípio de Funcionamento

#### Registrador X-Y

O registrador utilizado para tal propósito possuía a vantagem de poder ser colocado na posição vertical. O braço mecânico do registrador foi utilizado como porta amostra uma vez que possuía ótima sensibilidade e um torque suficiente para carregar o substrato (cristal de quartzo).

Todo o conjunto foi depositado no interior de um recipiente de acrílico fabricado com as dimensões apropriadas, cuja função é proteger todo o sistema de um eventual acidente externo, além de minimizar a quantidade de particulados no interior da câmara (Figura 9). Isto possibilitou melhorar a reprodutibilidade na fabricação dos filmes LBL.



Figura 9: Foto do registrador utilizado como servo mecânico para o desenvolvimento do dispositivo automatizado.

## Placa Controladora DA

A placa controladora DA é um conversor de sinal digital/analógico (Figura 10), que tem por função manter e controlar a conexão entre o computador e o registrador. O circuito eletrônico foi projetado e fabricado por um técnico em eletrônica do Departamento de Física da UFSCar (Sr. Luis Roberto C. Lopes). O conversor consiste em uma placa conversora DA de 16 bits com duas saídas analógicas e uma saída I/O que são conectados através das saídas serial e paralela do computador.



Figura 10: Foto da placa controladora DA. Em destaque as duas saídas DA de 16 bits.

## Software

Juntamente com o circuito eletrônico, foi desenvolvido um “driver” que permitiu o funcionamento e o controle da placa controladora DA através de um software de interfaciamento, HP-VEE<sup>®</sup> (Figura 11). Este “driver” é o principal responsável pelo controle do dispositivo, pois ele converte números reais em sinais analógicos de  $\pm 3$  V. Esta faixa de potencial permite a movimentação total do servo mecânico possibilitando o controle ao longo dos eixos X e Y do registrador. Este driver serviu de alicerce para o desenvolvimento do software.

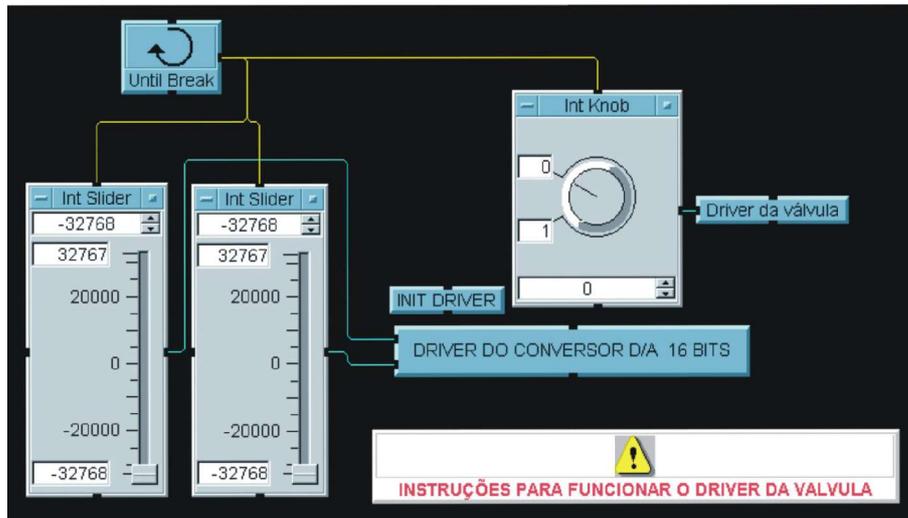


Figura 11: Driver da placa controladora DA.

### 2.1.2.2 - Diagrama e Funcionamento do Software

Todos os componentes do dispositivo são conectados como ilustra o esquema na Figura 12. As duas saídas analógicas do registrador são conectadas em cada entrada da placa controladora DA através de cabos coaxiais. As entradas serial e paralela do computador são utilizadas para a conexão da placa controladora DA e da válvula solenóide (Figura 13).

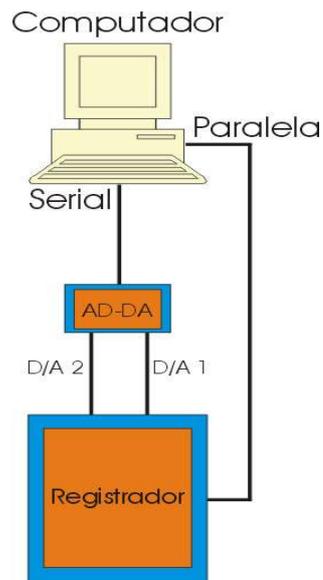


Figura 12: Esquema da conexão do computador, da placa controladora DA e do registrador



Figura 13: Foto da válvula solenóide usada para acionar o jato de nitrogênio.

Toda vez que o dispositivo é inicializado há a necessidade de realizar uma calibração utilizando o driver (Fig.11). Este procedimento é necessário para que o início do programa coincida com a posição programada do braço mecânico. Além disso, todos os ítem utilizados para o preparo dos filmes automontados (soluções de depósito e lavagem) são colocados nas posições previamente estabelecidas e o substrato (cristal de quartzo) fixo por um jacaré na ponta do braço mecânico. Para facilitar esta etapa, foi construída uma cuba contendo 4 frascos e que pode ser mantida sob controle de temperatura. Em seguida é ajustada a vazão de nitrogênio para evitar um jato com forte pressão, o que poderia destruir o filme automontado.

Ao ser acionado, o software solicita a introdução das seguintes variáveis referentes a cada etapa do processo:

- 1- Número de Bicamadas Desejado;
- 2- Tempo de Deposição na Primeira Solução;
- 3- Tempo de Lavagem na Primeira Solução de Lavagem;
- 4- Tempo de Secagem da Primeira Monocamada;
- 5- Tempo de Deposição na Segunda Solução;
- 6- Tempo de Lavagem na Segunda Solução de Lavagem;
- 7- Tempo de Secagem da Segunda Monocamada.

Após a introdução destas variáveis, o dispositivo começa a funcionar descrevendo toda a trajetória programada contendo cada etapa e sua respectiva duração (Fig.14 e 15). Após terminada uma bicamada, o programa reinicializa e dá continuidade à preparação de outra bicamada. O fluxograma completo do funcionamento do programa está ilustrado na Figura 16.

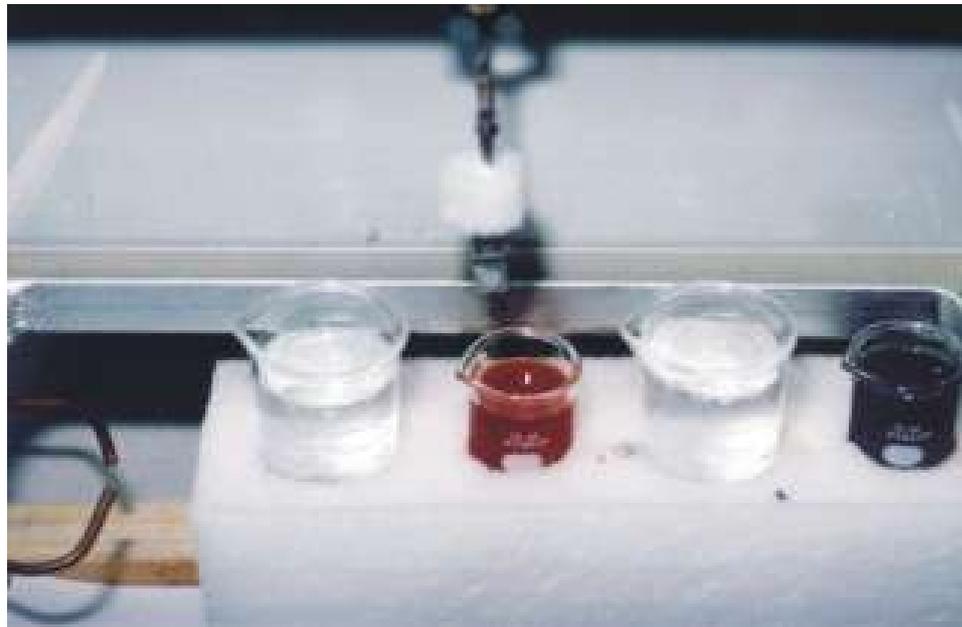


Figura 14: Foto do servo mecânico após o término da fabricação de uma bicamada. O braço se desloca para a direita em direção à solução verde escura de POMA.

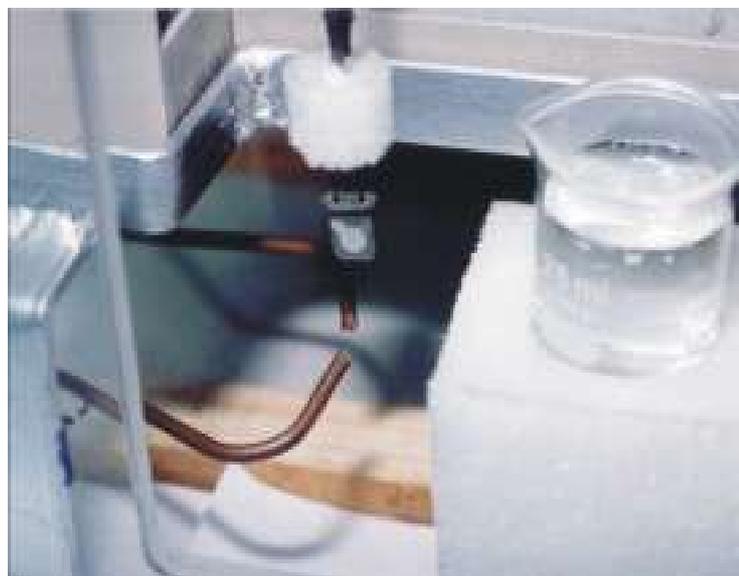


Figura 15: Foto do servo mecânico na etapa de secagem.

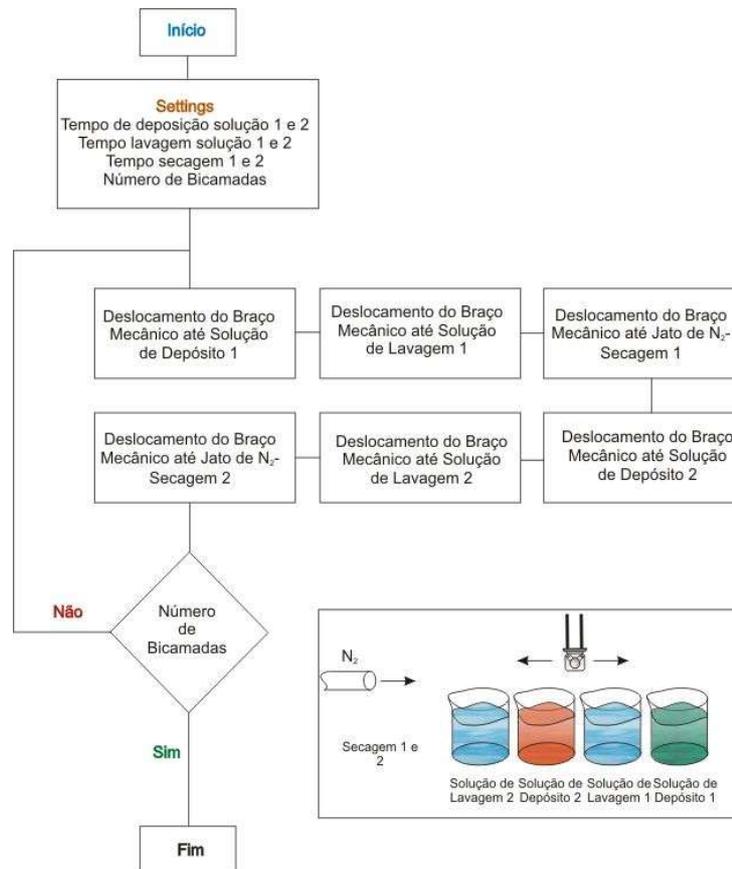


Figura 16: Fluxograma do programa

### 2.1.2.3 - Refinamento do Programa

Com a finalização do software, partiu-se para a preparação dos filmes e dos ajustes finais com o objetivo de obter filmes reproduzíveis. Dessa forma, foram analisados alguns parâmetros das etapas da montagem dos filmes, como tempo que o substrato permanecia na solução de lavagem e na etapa de secagem. Esta etapa teve como principal objetivo a calibração do braço mecânico de forma que seu movimento reproduzisse, da melhor maneira possível, o movimento natural de construção de um filme automontado quando este não possui o auxílio da automação mecânica.

O processo de lavagem foi otimizado buscando o menor tempo possível de permanência do substrato na solução. A duração de 5 segundos foi suficiente para esta etapa, pois antes do início da cronometragem, o braço mecânico realiza um leve movimento de zigue e zague no interior da solução de lavagem. Este

procedimento permitiu a retirada de resíduos poliméricos provenientes das soluções de depósito que poderia prejudicar na fabricação das monocamadas.

O processo de secagem foi otimizado de forma a evitar a contaminação das soluções de depósito que poderia ocorrer através do transporte de gotas pelo substrato. Neste sentido, calibrou-se a válvula solenóide de forma que seu acionamento fosse estabelecido alguns segundos antes da parada do substrato na saída do jato. Além disso, uma pequena bolsa de papel absorvente foi colocada no local de secagem, de maneira que quando o braço mecânico estacionasse na posição de secagem, o substrato tocasse o papel, permitindo a sorção previa de gotas da solução polimérica. Isto reduziu drasticamente o tempo de secagem (2 minutos).

### **2.1.3 - Procedimentos Experimentais**

#### **2.1.3.1 - Reagentes**

O ácido-3-tiofenacético (Aldrich®) foi purificado, na proporção 1:10 (massa/volume), através da recristalização deste material em uma mistura de éter etílico e hexano, na proporção de 1:1 (V:V) à temperatura ambiente.

A *o*-metoxianilina (2-anisidina) escurece quando exposta ao ar e à luz devido à oxidação do monômero que se degrada gerando oligômeros e impurezas. Para utilizar a *o*-metoxianilina na síntese da POMA foi necessária sua destilação para a obtenção do monômero puro.

A destilação da *o*-metoxianilina (Riedel-de Háënf®) foi feita sob vácuo, a uma temperatura de aproximadamente 64°C, utilizando-se um sistema simples de destilação. A *o*-metoxianilina foi destilada em um balão de fundo redondo mergulhado num banho de óleo de silicone mantido a 70°C. Cerca de 0,1g de zinco em pó (agente redutor) foi utilizado para evitar a oxidação do monômero durante a destilação. A velocidade de destilação foi de aproximadamente 5 gotas/minuto. A cabeça e a cauda de destilação foram recolhidas e estocadas para nova

redistilação. A *o*-metoxianilina destilada apresentou um aspecto líquido oleoso e incolor. O monômero recém destilado foi armazenado em frasco recoberto com papel alumínio e mantido sob refrigeração e em ambiente isento de luminosidade. O monômero puro foi posteriormente utilizado na síntese química da poli(*o*-metoxianilina).

Os eletrólitos de suporte utilizados foram o Perclorato de Lítio ( $\text{LiClO}_4$ ) (Aldrich<sup>®</sup>) e o Perclorato de Tetraetilamônio ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ ) (Aldrich<sup>®</sup>).

A água utilizada na preparação da POMA foi purificada por destilação simples e, em seguida, pelo sistema MILLI-Q<sup>®</sup> da MILLI-PORE<sup>®</sup>.

O gás utilizado na síntese química do PTAA e nas medidas eletroquímicas em Acetonitrila foi o  $\text{N}_2$  ultra-seco (WHITE MARTINS<sup>®</sup>).

Os reagentes oxidantes utilizados na polimerização do PTAA e da POMA, foram o  $\text{FeCl}_3$  (MERCK<sup>®</sup>) em atmosfera inerte de Argônio e o Persulfato de Amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (Aldrich<sup>®</sup>), respectivamente.

As medidas eletroquímicas foram realizada em meio de Acetonitrila (ACN) da marca Aldrich<sup>®</sup>.

### 2.1.3.2 - Síntese química do PTAA

A síntese química do PTAA foi realizada utilizando  $\text{FeCl}_3$  como agente oxidante e catalizador. A coleta do agente oxidante foi realizada no interior de uma câmara seca, sob atmosfera de Argônio para evitar a contaminação do  $\text{FeCl}_3$ . Um balão contendo um agitador e um septo previamente pesados for utilizado para conduzir a reação. O monômero, previamente dissolvido em Clorofórmio, foi injetado através de uma seringa dentro da balão mantendo-se a razão monômero/oxidante de 1:5 em mol. Uma vez vedado o sistema, deixou-se a mistura reagir durante uma hora, sob forte agitação, em atmosfera de  $\text{N}_2$  super seco e em temperatura ambiente (27°C). Após este intervalo foi adicionado Metanol a fim de se interromper a polimerização. O produto obtido foi filtrado, obtendo-se o polímero na forma de pó com uma coloração castanho escuro característica do estado reduzido. O polímero

foi extensivamente lavado em Metanol com a finalidade de extrair o máximo de agente oxidante remanescente. Em seguida, o material foi seco sob vácuo dinâmico por 48 horas. O polímero, nesta etapa da síntese, apresenta-se no estado reduzido e praticamente insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e em água. Para aumentar a solubilidade deste polímero, ele foi triturado e macerado e o pó submetido a um tratamento em HCl concentrado durante 48 horas sob agitação. Este procedimento possibilitou a protonação e a abertura das cadeias poliméricas permitindo a saída de praticamente todo  $\text{FeCl}_3$  utilizado na síntese. Após este tratamento o polímero passou a ser parcialmente solúvel em Dimetilformamida (DMF), em alguns outros solventes orgânicos e muito solúvel em meio alcalino.

O rendimento da síntese química foi de 57,14% em massa.

### 2.1.3.3 - Síntese química da POMA

Para sintetizar a POMA, foi utilizada uma razão molar de monômero / oxidante de 4:1, sendo coletado 5 mL de *o*-metoxianilina ( $8,85 \times 10^{-2}$  mol) e adicionado em 150 mL de solução de HCl 1 M mantida em banho de gelo com uma temperatura de 3°C.

Num Béquer de 500 mL preparou-se uma solução contendo 5,05 g de persulfato de amônio ( $2,21 \times 10^{-2}$  mol) e 150 mL de solução HCl 1M, gotejando-a integralmente essa solução sobre a solução contendo o monômero utilizando uma bureta, procedimento este que levou 30 minutos. A mistura reacional foi mantida sob agitação e constante resfriamento até completar duas horas de reação. Ao final da síntese observou-se a formação de um precipitado verde escuro, caracterizando a polimerização.

A POMA obtida foi filtrada sob vácuo dinâmico e lavada com HCl 1M para a retirada dos oligômeros solúveis até que a solução de lavagem se tornasse praticamente incolor. O polímero foi seco em estufa à temperatura de 30°C por 48 horas. Eventuais lavagens com Acetona foram realizadas com o objetivo de melhorar a purificação do polímero. O rendimento da síntese foi de ~54% em massa.

#### 2.1.3.4 - Preparo das Soluções Poliméricas

Esta etapa consistiu na preparação das soluções de depósito utilizadas na fabricação dos filmes automontados. Como as propriedades físico-químicas das soluções do polycation (POMA) e do poliânion (PTAA) são importantes, todas as etapas foram aqui relatadas.

A massa pesada para a poli(o-metoxianilina) foi de aproximadamente 20 mg. Para a dissolução da POMA, adicionou-se a esta massa, ~10 gotas de Acetonitrila seguida de 30mL de água ultrapura obtida através de um sistema MILLI-Q®. A mistura foi agitada durante 2 horas e a solução resultante foi filtrada apresentando uma coloração verde escuro. Para garantir a ausência de agregados, esta solução foi centrifugada durante 10 minutos e somente o sobrenadante foi utilizado. O material foi lacrado e armazenado sob baixa temperatura na ausência de luz. A concentração obtida nestas dissolução foi de  $\sim 0,6 \times 10^{-3}$  g/mL.

A massa pesada para o poli(ácido-3-tiofeno acético) foi de aproximadamente 13,5 mg. Para a dissolução do PTAA, foi adicionado solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,1M e o pH ajustado com papel de pH para aproximadamente 8 adicionando-se solução de HCl 0,1M até atingir um volume final de 25 mL. A solução foi agitada, em seguida centrifugada por 10 minutos e o sobrenadante (com coloração marrom claro) foi armazenado em frascos de vidro, lacrado e mantido sob baixa temperatura na ausência de luz. A concentração foi de  $\sim 0,31 \times 10^{-3}$  g/mL.

O tempo de envelhecimento da solução de POMA usualmente é de uma semana, e portanto, a cada semana preparou-se uma nova solução de POMA. Entretanto, a solução de PTAA possui uma estabilidade maior e, por isso, foi descartada a cada 20 dias, aproximadamente. Outras soluções foram preparadas com o mesmo procedimento utilizando as mesmas concentrações.

### 2.1.3.5 - Construção dos Filmes Automontados

O procedimento detalhado para a fabricação de filmes automontados foi descrito no primeiro capítulo (Ítem 1.2, p. 22). Embora os filmes automontados estudados neste trabalho tenham sido preparados utilizando o mesmo método descrito neste ítem, o procedimento de preparo foi auxiliado através de um dispositivo mecânico automatizado desenvolvido para este trabalho (detalhes no ítem 2.1.2).

O substrato utilizado para a construção de filmes automontados foi cristal de quartzo recoberto com disco de platina sobre substrato de titânio com área de 0,2 cm<sup>2</sup>, corte do tipo AT e frequência de ressonância de 9 MHz (Figura 17).

Para a análise eletroquímica utilizando a MCQE foram fabricados filmes com diferentes números de bicamadas de POMA-PTAA pela técnica LBL. O tempo de mergulho do substrato em cada solução de depósito foi de 3 minutos. A etapa de lavagem após a deposição levou 5 segundos e o tempo de secagem 2 minutos sob constante jato de nitrogênio superseco com vazão controlada.

As soluções de lavagem tiveram seu pH ajustados com a adição de solução de HCl ou NH<sub>4</sub>OH 0,1 molL<sup>-1</sup>. Com o ajuste, as soluções mantiveram o mesmo pH das soluções de depósito, ou seja, pH~8 para solução de lavagem do PTAA e pH~3 para solução de lavagem da POMA. Quando houve a necessidade de fabricar filmes com muitas bicamadas, as soluções de lavagens foram recicladas e seu pH reajustado.

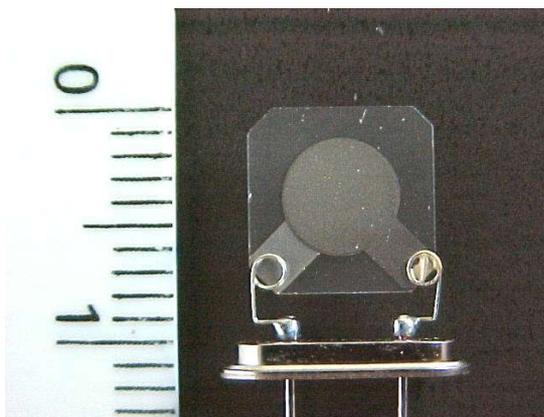


Figura 17: Cristal de quartzo recoberto com disco de platina sobre substrato de titânio com área de  $0,2 \text{ cm}^2$ , corte do tipo AT e frequência de ressonância de 9 Mhz. A escala ao lado corresponde a 1 cm.

Os contatos metálicos do cristal de quartzo foram protegidos com o auxílio de fita Teflon<sup>®</sup>, tomando-se o cuidado de deixar exposto somente a superfície da platina em forma de disco, o que aumentou a vida útil dos cristais.

### 2.1.3.6 - Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica acopladas à MCQE foram realizadas em filmes automontados com diferentes números de bicamadas, com o objetivo de verificar os processos de transferência de massa e carga na interface polímero/solução. A configuração experimental de todo o equipamento utilizado nesta etapa está ilustrado na Figura 18.

A poli(*o*-metoxianilina) foi também analisada através da MCQE. Filmes deste polímero foram depositados por evaporação de solvente sobre disco de platina e cristal de quartzo recoberto com disco de platina. O estudo eletroquímico deste polímero sozinho teve fundamental importância, pois auxiliou na caracterização e compreensão do processo de compensação de carga nos filmes automontados.

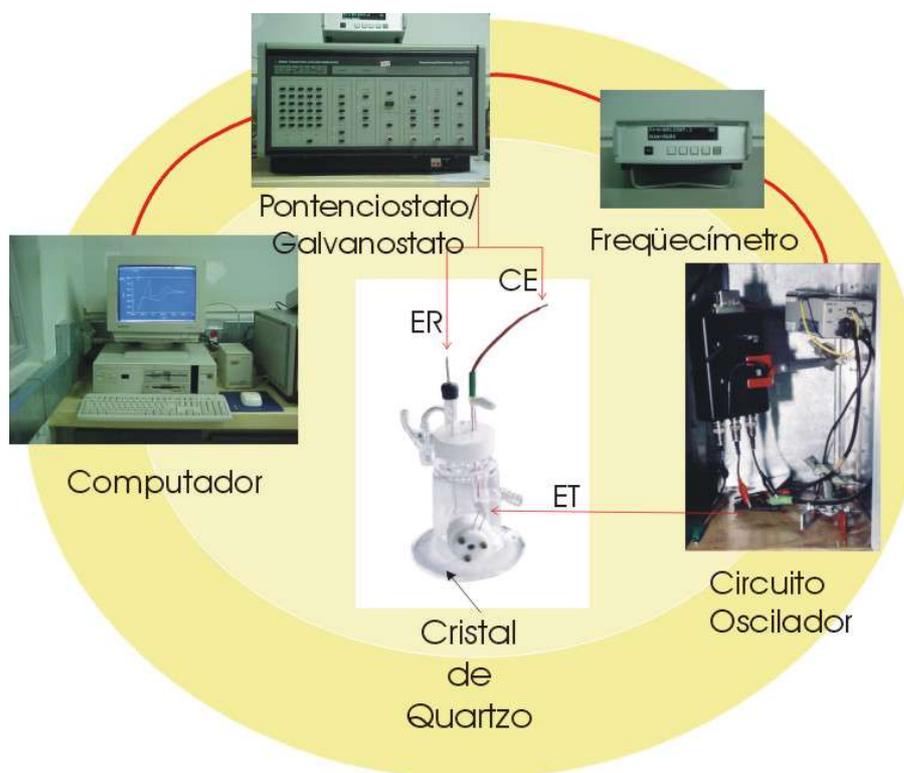


Figura 18: Esquema da configuração experimental utilizada para as medidas com a microbalança de cristal de quartzo eletroquímica.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em meio não-aquoso de Acetonitrila (ACN), sendo utilizados dois eletrólitos que apresentavam o mesmo ânion, porém cátions distintos ( $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$  ou  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$ ). Este procedimento facilitou a detecção de íons com massa molar maior do que prótons e, neste caso, a análise destas espécies indicou cátions com massas molares distintas ( $\text{Li}^+ = 7 \text{ g mol}^{-1}$  ou  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ = 130,21 \text{ g mol}^{-1}$ ) e ânions com mesma massa molar ( $\text{ClO}_4^- = 99,5 \text{ g mol}^{-1}$ ).

O comportamento eletroquímico dos filmes foi estudado em duas velocidades de varredura ( $20$  e  $50 \text{ mVs}^{-1}$ ). O objetivo deste estudo possibilitou a análise da cinética de transferência de carga nos filmes automontados. Entretanto, o estudo com MCQE foi realizado somente para velocidades inferiores a  $50 \text{ mV/s}$ , pois valores acima deste prejudicavam os resultados de frequência coletados através da MCQE, que eram gravados em intervalos de  $0,1 \text{ s}$ .

A célula utilizada para as medidas eletroquímicas acoplada à MCQE foi desenvolvida de acordo com as especificações do fabricante (Figura 19).

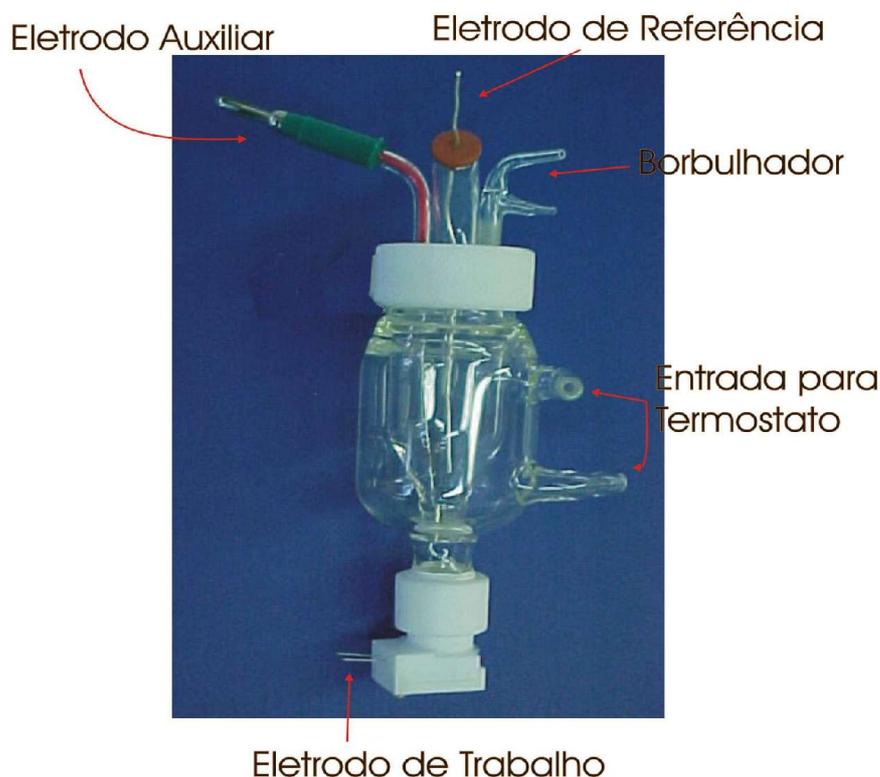


Figura 19: Célula eletroquímica utilizada para as medidas com a MCQE. Eletrodo de Referência: eletrodo de pseudo-referência de Ag. Eletrodo Auxiliar: lâmina de platina com área superficial de  $0,3 \text{ cm}^2$ . Eletrodo de trabalho: cristal de quartzo recoberto com disco de platina sobre substrato de titânio com área de  $0,2 \text{ cm}^2$ , corte do tipo AT e frequência de ressonância de 9 Mhz.

### 2.1.3.7 - Instrumentação

As medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizadas utilizando um Potenciostato/Galvanostato modelo 263 ou 273 da EG&G PARC, acoplado a um microcomputador utilizando o software M270.

A microbalança de cristal de quartzo utilizada foi um analisador de cristal de quartzo modelo QCA917 da SEIKO EG&G.

As medidas de impedância eletroacústicas foram realizadas utilizando um Solartron (Impedance/Gain-Phase Analyser) modelo SI 1260.

## CAPÍTULO 3

### 3.1 - Resultados e Discussão

#### 3.1.1 - Caracterização Eletroquímica da Poli(o-metoxianilina) (POMA) e do Poli(ácido-3-tiofeno acético) (PTAA)

A caracterização eletroquímica da POMA e do PTAA foi realizada utilizando medidas de voltametria cíclica. O perfil voltamétrico da POMA obtido por evaporação do solvente e depositada sobre platina em cristal de quartzo está ilustrado na Figura 20.

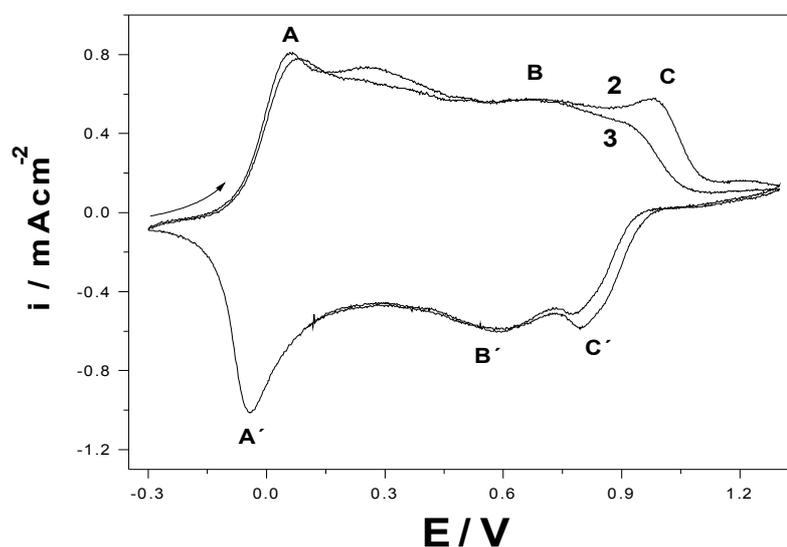


Figura 20: Voltamograma do filme de POMA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $v= 20$  mV/s e  $T= 25^\circ\text{C}$ .

A partir do voltamograma ilustrado na Figura 20, podemos observar três pares redox. Embora o voltamograma da Figura 20 represente o comportamento eletroquímico da POMA em meio não aquoso, é possível traçar um paralelo com os processos eletroquímicos da polianilina em meio aquoso contendo ácido perclórico<sup>84</sup>.

O comportamento observado na Figura 20 surge quando a janela de potenciais é estendida até 1,100 V vs eletrodo de pseudo-referência de Ag. O primeiro par redox, entre -0,040 V e 0,063 V (A/A'), é referente a oxidação da forma leucoesmeraldina para o forma esmeraldina. O segundo par redox (B/B'), entre 0,590 V e 0,670 V, pode ser atribuído a oxidação de dímeros incorporados na matriz polimérica<sup>84,85</sup>, provavelmente resíduos da síntese química. A natureza de pico de potencial em 0,270 V é ainda desconhecida, embora tenham sido observados vários picos de potenciais para a PANI e POMA durante sua eletropolimerização<sup>84,86</sup>. Por exemplo, no caso da POMA eletropolimerizada, Leclerc et al.<sup>87</sup> atribui o surgimento de múltiplos sítios redox como resultado de novas interações laterais ao longo da cadeia (Heinze<sup>e</sup>, apud Pickup<sup>24</sup>, 1999). Por outro lado, Varela e Torresi<sup>43</sup> investigaram o comportamento eletroquímico da PANI em meio de Acetonitrila contendo LiClO<sub>4</sub> 0,1M, no qual se observou o início da formação de um pico de potencial em -0,350 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>. Neste caso, o primeiro par redox manteve-se entre os potenciais de -0,500 V e -0,550 V, potenciais estes muitos mais negativos do que o observado no filme de POMA (Figura 20). Dessa forma, os perfis voltamétricos da PANI ou da POMA descritos na literatura possuem inúmeras diferenças, exaustivamente interpretadas como fator de irreprodutibilidade destes sistemas<sup>24</sup>. Isto demonstra a dificuldade de se obter o mesmo polímero, mesmo no caso de uma eletropolimerização, para diferentes sínteses. Além disso, esta irreprodutibilidade é muito maior para a rota química de síntese, pois neste caso, os parâmetros de controle da polimerização são muito limitados. O terceiro par redox, entre 0,800 V e 0,980 V pode ser atribuído à oxidação da forma esmeraldina para a forma pernigranilina. Este último par redox perde completamente sua atividade nos ciclos subsequentes devido à superoxidação do polímero<sup>24</sup>.

O comportamento eletroquímico do PTAA obtido por evaporação do solvente está ilustrado na Figura 21. Durante a varredura anódica (Figura 21A) é observado um aumento na densidade de corrente, embora não haja formação de um pico de potencial. Na varredura inversa, um pico de potencial é observado em 0,956 V. Na Figura 21B é observado o processo de superoxidação do polímero, com o aparecimento de um pico de oxidação irreversível em 1,600 V. Após este potencial de pico o PTAA perde sua atividade eletroquímica<sup>24,88</sup>. Este comportamento pode ser

---

e Heinze, J.; Storzbach, M. and Mortensen, J. **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.** 92 (1987) 960.

observado através de medidas com a MCQE *in-situ* (Figura 22).

Considerando o resultado da Figura 22, podemos observar um aumento excessivo de massa incorporada durante a oxidação do PTAA a partir do aumento da densidade de corrente. A degradação do polímero durante a superoxidação pode estar relacionada com reações envolvendo espécies nucleofílicas. Em soluções aquosas, ou não aquosas que não foram suficientemente secas, moléculas de água podem atacar sítios eletrofílicos presentes na cadeia polimérica. Para o caso de derivados de tiofenos, ânions presentes na solução também podem participar destes ataques nucleofílicos<sup>24</sup>. Este comportamento pode ser explicado pelo excessivo aumento de massa incorporada no filme durante o primeiro ciclo (Figura 22).

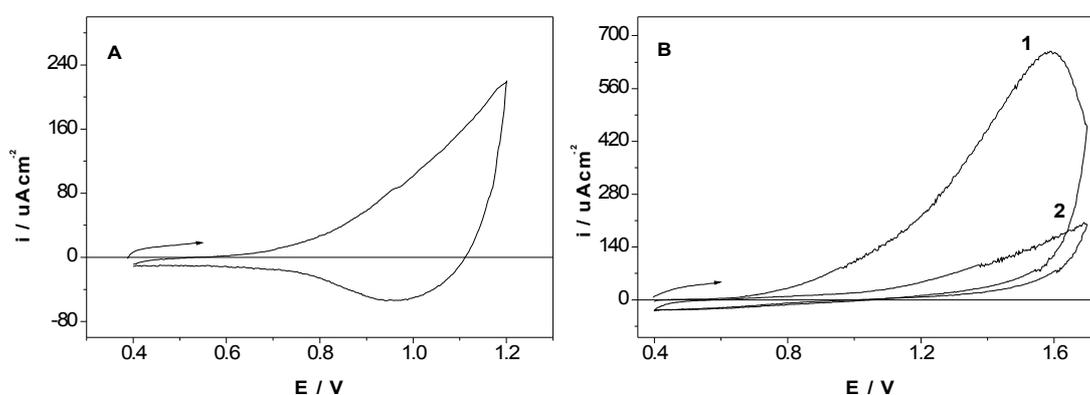


Figura 21: (A) Voltamograma do filme de PTAA e (B) superoxidação do filme, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $v = 100 \text{ mV/s}$  e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

O estudo que será realizado a seguir, apresenta o comportamento eletroquímico da POMA em uma estreita janela de potencial (entre  $\pm 0,300 \text{ V}$  vs. eletrodo de pseudo-referência de Ag), onde somente são observados os processos relacionados à transformação leucoesmeraldina à esmeraldina. Esta escolha não foi arbitrária, uma vez que não era desejada a presença da atividade eletroquímica do PTAA (inativo nesta região de potenciais). Outra razão para a escolha desta janela

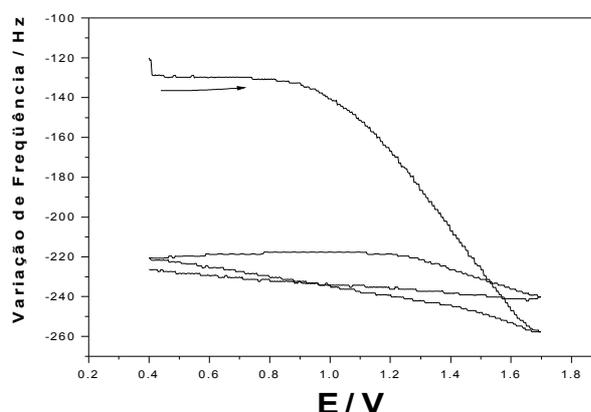


Figura 22: Variação de frequência em função do potencial para o filme de PTAA (Figura 22B), ilustrando variação brusca de frequência na primeira varredura.

está no fato de que este trabalho busca a investigação nos processos de transporte de íons em filmes automontados de POMA-PTAA. Neste sentido, escolheu-se o estudo do primeiro par redox (leucoesmeraldina/esmeraldina), no qual a compreensão dos processos de compensação de carga está bem estabelecida na literatura<sup>8-10,24,26,27,32,35,43,49,84-87,89,90</sup> como parâmetro de comparação.

A Figura 23 ilustra o perfil potenciodinâmico de um filme de POMA obtido por evaporação de solvente depositado sobre platina em cristal de quartzo medido em meio de Acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$ .

Na faixa de potencial entre  $\pm 0,300 \text{ V}$ , somente é observado o primeiro par redox em  $0,030 \text{ V}$  e  $-0,028 \text{ mV}$  análogo à transformação leucoesmeraldina/esmeraldina da PANI. A análise mais profunda sobre o mecanismo de compensação de carga e o transporte de massa através do filme será realizada mais adiante, em comparação com o filme automontado de POMA-PTAA (item 3.1.3).

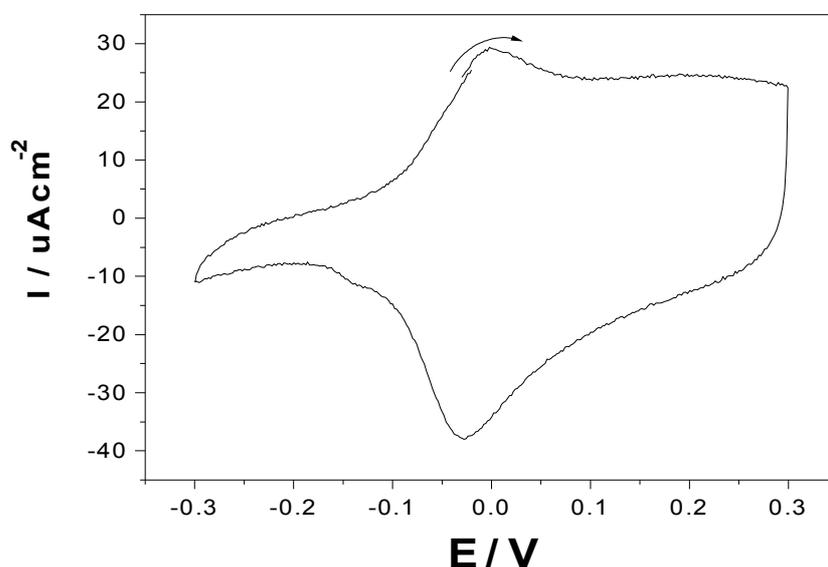


Figura 23: Voltamograma do filme de POMA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $v= 20$  mV/s e  $T= 25$  °C.

### 3.1.1.1 – Propriedades Eletromecânicas dos Filmes de POMA

O estudo eletroquímico acoplado à MCQE possibilitou o acompanhamento do transporte de massa durante o processo redox em filmes de POMA obtidos por evaporação do solvente. Para isto foi realizado um estudo sobre a variação de frequência em função da carga durante a oxidação para filmes com diferentes espessuras aproximadas, ou seja, diferentes volumes da solução polimérica depositada sobre o eletrodo (entre  $5 \mu\text{L}$  e  $50 \mu\text{L}$ ). Este estudo tem a finalidade de validar o uso da Equação de Sauerbrey.

A partir da Figura 24 podemos observar a dependência da variação de frequência total em função da variação de carga total consumida durante a oxidação de filmes com diferentes volumes de solução depositados. Somente os filmes cuja a espessura era fina (volume depositado entre  $5 \mu\text{L}$  e  $10 \mu\text{L}$ , em destaque na Figura 24) apresentaram um comportamento linear da variação de carga em função da variação de frequência durante a oxidação, com um coeficiente de correlação linear de 0,9999, o que podemos observar na Figura 24. Como estes filmes não

apresentam variações expressivas nas propriedades viscoelásticas, o uso da Equação de Sauerbrey pode ser justificado neste caso. Dessa forma, o valores de frequência foram convertidos em valores de massa utilizando a Equação 9.

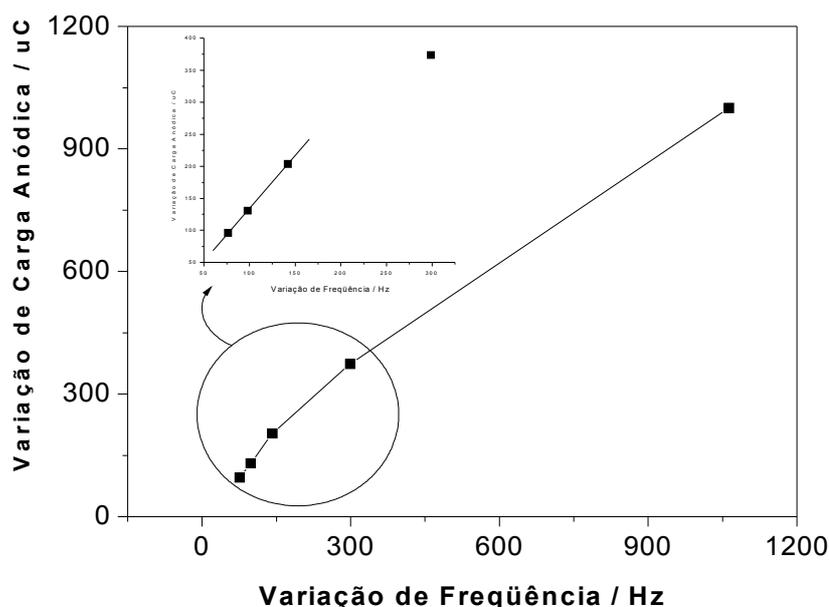


Figura 24: Curva da variação de carga total em função da variação de frequência durante a oxidação em filmes de POMA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $v= 20$  mV/s e  $T= 25$  °C.

Considerando os perfis de variação de massa em função do potencial para filmes de POMA obtidos a partir de diferentes volumes depositados, é possível observar a dependência da transferência de massa em função do potencial durante o processo redox. A Figura 25 ilustra o perfil de variação de massa referente aos três primeiros pontos da Figura 24.

Para filmes mais espessos, observou-se uma variação de massa maior durante o processo redox. Durante a oxidação ocorre um aumento da massa no interior do filme, enquanto que, na redução, observa-se uma diminuição da massa no interior do filme. Isto ocorre devido à condição de eletroneutralidade, em que a compensação das cargas geradas no interior da matriz polimérica se faz através do transporte de contra-íons da solução para o interior do filme polimérico.

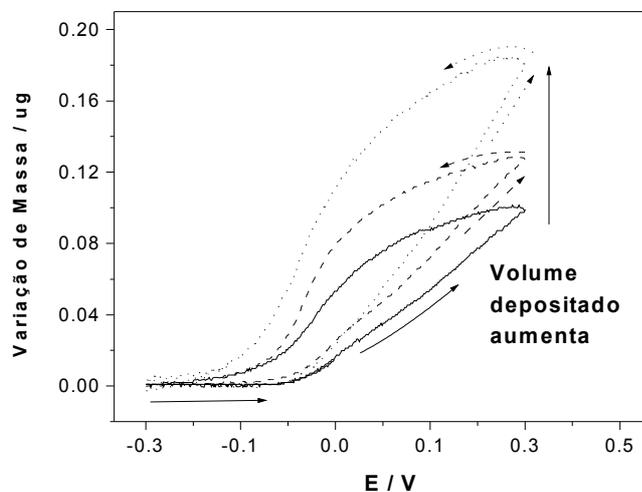


Figura 25: Curva de variação da massa em função do potencial para filmes de POMA, solução de Acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$ ,  $v = 20\text{mV/s}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ . Dependência do volume depositado sobre o eletrodo com o transporte de massa durante o processo redox.

A variação de massa no interior dos filmes apresenta uma ótima linearidade em função do volume depositado, como está ilustrado na Figura 26. Neste sentido, filmes de POMA com volume de depósitos entre  $5\ \mu\text{L}$  e  $10\ \mu\text{L}$ , possuem uma variação de massa entre  $0,10\ \mu\text{g}$  e  $0,18\ \mu\text{g}$  durante o processo redox.

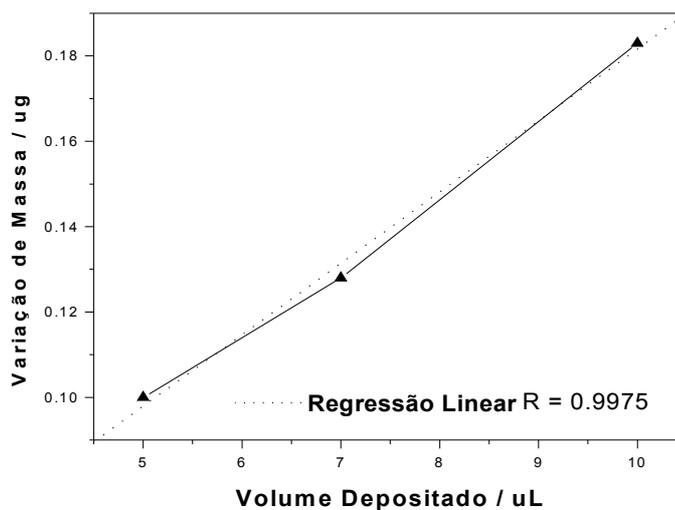


Figura 26: Curva de variação de massa em função do volume depositado de POMA, solução de Acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$ ,  $v = 20\text{mV/s}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ .

### 3.1.1.2 – Efeito do Primeiro Ciclo no Filme de POMA

Um efeito do primeiro ciclo pode ser observado para os filmes de POMA obtido por evaporação do solvente, durante a primeira varredura realizada no polímero (Figura 27A). O primeiro pico de corrente catódica (1) é deslocado de 0,140 V para potenciais mais positivos até  $-0,060$  V entre o primeiro e o segundo ciclo. O pico de corrente anódica não sofreu variação e permaneceu em  $0,007$  V durante os dois ciclos. Os potenciais de pico observados nesta figura diferem daqueles observados na Figura 23, pois a velocidade utilizada neste caso foi de  $50$  mV/s. Neste sentido, a diferença entre os potenciais de pico aumentou com o aumento da velocidade de varredura de potencial, o que é esperado, pois esta diferença pode estar relacionada com a variação da condutividade do filme entre os estados oxidado e reduzido.

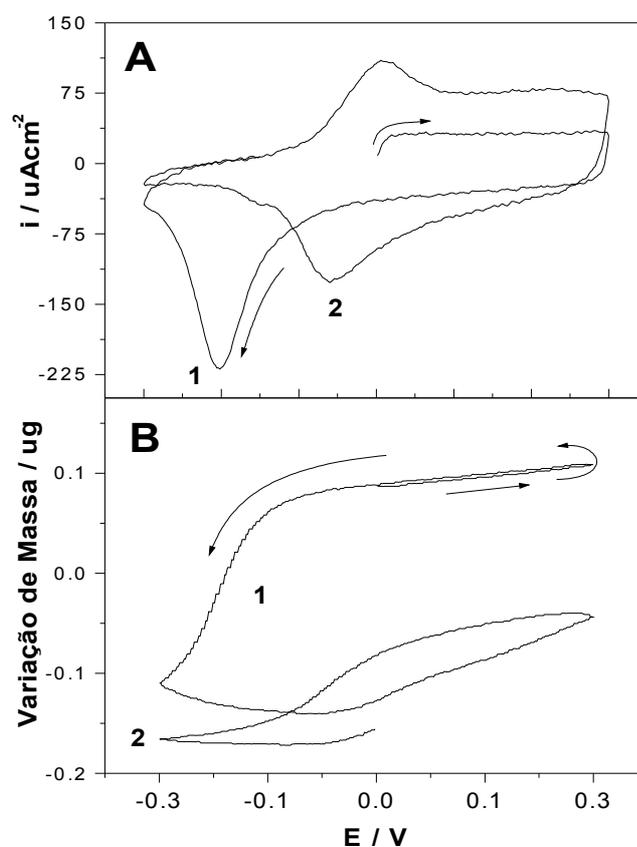


Figura 27: (A) Voltametria cíclica do primeiro e do segundo ciclo e (B) perfil potenciogravimétrico de filme de POMA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $v=50$  mV/s e  $T=25^\circ\text{C}$ .

O transporte de massa no filme pode ser observado na Figura 27B. Através deste gráfico, observa-se uma grande variação de massa entre o primeiro e o segundo ciclo (-0,202  $\mu\text{g}$ ) na faixa de potenciais entre -0,100 V e -0,300 V. De acordo com Otero e Grande<sup>16,25</sup>, o efeito do primeiro ciclo presente em filmes de polianilina, surge durante a varredura anódica quando o filme é anteriormente polarizado em um potencial de redução por um determinado intervalo de tempo ( $t_w$ ). Contudo, como ilustra a Figura 27A, o efeito do primeiro ciclo observado em filmes de POMA está relacionado ao comportamento do pico de redução e somente se manifesta na primeira varredura do filme, comportamento este distinto do observado por Otero e Grande<sup>16,25</sup>. No entanto, este efeito é similar ao obtido por Li<sup>18</sup> em filmes de polipirrol em meio não aquoso de Acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$  0,1  $\text{molL}^{-1}$ . Embora, ambos os autores (Otero et al.<sup>16,25</sup> e Li<sup>18</sup>) estudem o comportamento do efeito do primeiro ciclo em polipirrol e em condições experimentais diferentes da aqui utilizada, a explicação proposta pelos autores parece ser mais razoável para o entendimento do comportamento observado na Figura 26A e B. Como o polímero ainda não havia sido perturbado eletricamente antes do primeiro ciclo, é possível que a matriz polimérica estivesse preenchida de íons e moléculas de solvente provenientes da solução. Dessa forma, o volume ocupado por estas espécies no interior do polímero seria muito grande, deixando a cadeia polimérica aberta e permitindo a passagem de um enorme volume de íons e moléculas de solvente na primeira redução do filme. O princípio de relaxação conformacional volumétrica foi extensivamente explorado pelos autores<sup>16,18,25</sup>, que sugeriram uma grande mudança estrutural na cadeia polimérica quando o polímero é reduzido, ou seja, acredita-se que o polímero sofre um forte processo de contração de sua cadeia simultaneamente à saída de íons do seu interior. Portanto, a diminuição expressiva de massa observada na Figura 26B durante o primeiro ciclo pode estar relacionada à este processo de contração volumétrica do polímero durante a redução.

### 3.1.2 – Caracterização Eletroquímica e Eletromecânica de Filmes Automontados de POMA-PTAA

#### 3.1.2.1 – Propriedades Eletromecânicas

A fim de se obter informações corretas ao utilizar a MCQE, deve-se verificar se o filme depositado não apresenta mudanças viscoelásticas e nem variações na tensão mecânica sobre o cristal. Caso estas variações ocorram, a Equação de Sauerbrey (Equação 9) não deve ser utilizada para a conversão direta da frequência de ressonância ( $\Delta f$ ) em variação de massa ( $\Delta m$ ) do filme.

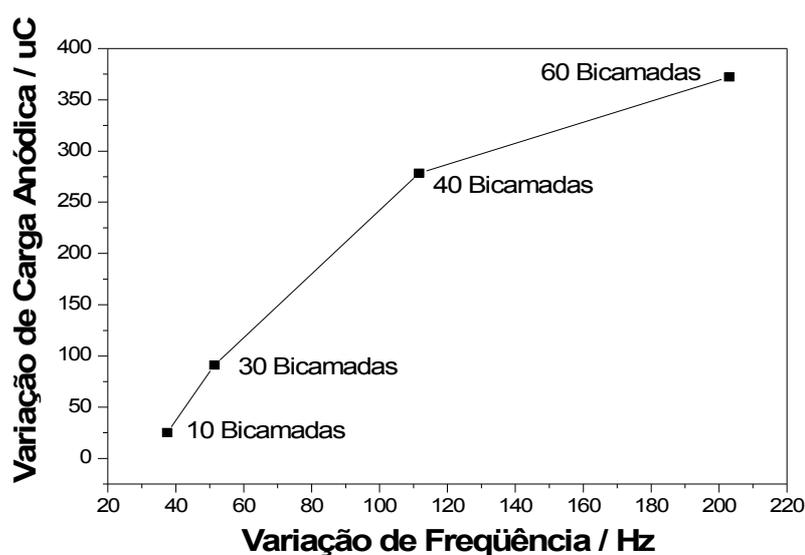


Figura 28: Curva da variação de carga total em função da variação de frequência durante a oxidação em filmes LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $v= 20$  mV/s e  $T= 25$  °C.

O mesmo tratamento dos resultados efetuado nos filmes de POMA (Figura 24) foi realizado para filmes de LBL com diferentes números de bicamadas (Figura 28). Considerando os resultados da Figura 28, os filmes LBL contendo diferentes espessuras não apresentaram um comportamento linear de variação de frequência em função da variação de carga. Os filmes LBL não deveriam apresentar variações em suas propriedades viscoelásticas e tensão mecânica na janela de

potenciais estudada, uma vez que estes filmes, normalmente, possuem uma espessura de algumas centenas de nanômetros, como é o caso de filmes LBL de POMA-PVS<sup>52</sup>. Oliveira Jr. et al.<sup>52</sup> observaram que estes filmes apresentavam uma espessura de aproximadamente 150 a 200 nm para filmes contendo entre 40 e 60 bicamadas. Além disso, filmes LBL de POMA-PTAA depositados sobre quartzo apresentam uma cinética de crescimento muito rápida somente nas primeiras monocamadas, seguido de um crescimento linear constante nas bicamadas subseqüentes<sup>52</sup>. Considerando ainda que os filmes LBL estudados aqui foram depositados sobre platina, é esperado que sua espessura seja ainda menor do que aquelas observadas em filmes LBL de POMA-PVS e POMA-PTAA sobre quartzo<sup>52</sup>.

O método descrito anteriormente para a validação do uso da Equação de Sauerbrey foi utilizado por Orata e Butry<sup>8</sup> para o estudo de polianilina eletrodepositada. Neste caso, foi obtida uma excelente linearidade da curva de variação de carga (consumida na eletrodeposição) em função da variação da frequência. Este resultado foi possível graças ao grande universo amostral de pontos do experimento, o que permitiu um ótimo ajuste linear. Como para os filmes automontados este procedimento seria muito dispendioso, efetuou-se outro procedimento para a análise das propriedades eletromecânicas nos filme LBL. A técnica mais adequada, foi a impedância eletroacústica, descrita no Capítulo 2, item 2.1.1.3 (p. 38). Através do gráfico de condutância ( $G$ ) em função da frequência próxima à frequência de ressonância do cristal, pode-se determinar o alargamento da banda ( $f_2-f_1$ ) e  $G_{máx}$  para cada estado de oxidação, onde  $f_1$  e  $f_2$  são as frequências de máxima e mínima susceptância, respectivamente, e  $G_{máx}$  é a condutância máxima. As mudanças de  $f_2-f_1$  e  $G_{máx}$  entre os estados de oxidação e redução são atribuídas às variações na dissipação de energia devido às mudanças nas propriedades viscoelásticas e/ou tensão mecânica do material. Neste sentido, com base no perfil das curvas de condutância em função da frequência e nas variações destas grandezas, pode-se avaliar se toda a variação de frequência detectada através da MCQE corresponde a uma variação de massa no filme<sup>78,91</sup>.

A Figura 29 ilustra os resultados das medidas de impedância eletroacústica em filmes LBL de POMA-PTAA com diferentes números de bicamadas. O substrato contendo o filme foi polarizado em -0,300 V e 0,300 V,

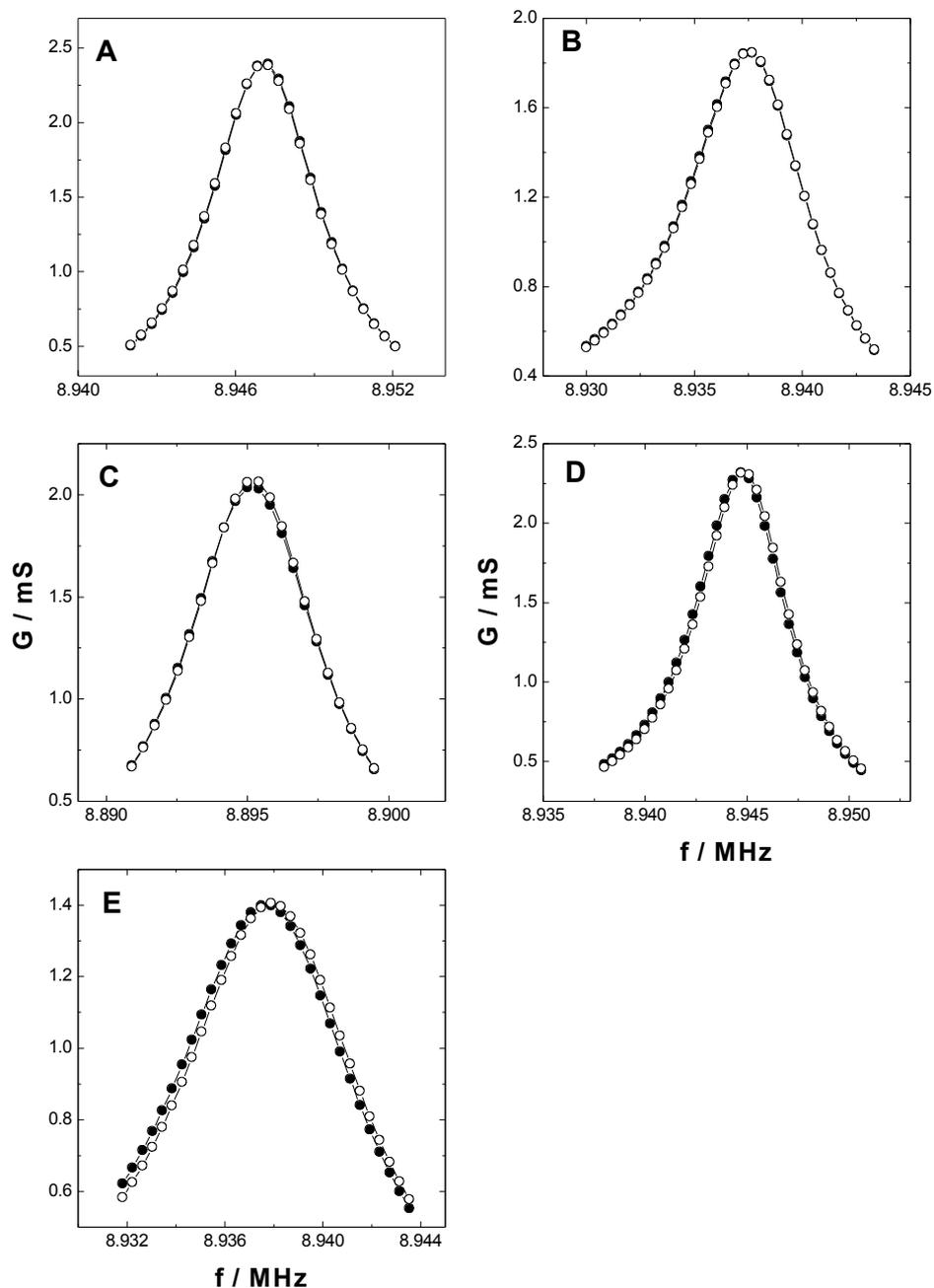


Figura 29: Espectros de Impedância Eletroacústica de (A) 10, (B) 20, (C) 30, (D) 40 e (E) 60 bicamadas de POMA-PTAA em filmes LBL, para (F) -0,300 V e (M) 0,300 V.

durante 3 minutos para cada potencial aplicado. Este intervalo de tempo foi suficiente para a determinação dos parâmetros de impedância, pois para ambos potenciais estudados o sistema alcançou o estado de equilíbrio. Entretanto, foi realizada uma varredura catódica, antes da oxidação, e uma anódica, antes da redução, para minimizar os efeitos de memória entre as medidas de impedância. Os dados de

impedância foram obtidos em regiões de frequência próximas à frequência de ressonância do cristal de quartzo (9 MHz).

Praticamente para todos os filmes automontados estudados não foram observadas variações importantes nos valores de  $G_{m\acute{a}x}$  e  $f_2-f_1$  entre -0,300 V e 0,300 V, como ilustra a Tabela I. O filme que apresentou maior variação do valor de  $G_{m\acute{a}x}$  (1,90%) continha 60 bicamadas, embora sua variação de  $f_2-f_1$  ainda fosse muito pequena (0,50%).

**Tabela I** - Valores de  $G_{m\acute{a}x}$  e  $f_2-f_1$  entre os estados oxidado e reduzido ( $X_o$  e  $X_r$ ).

Número de Bicamadas	$G_{oxi}/mS$	$G_{red}/mS$	$G_{oxi}-G_{red} / \%$	$(f_2-f_1)_{oxi}/Hz$	$(f_2-f_1)_{red}/Hz$	$(f_2-f_1)_{oxi-red} / \%$
10	2.394	2.382	0,48	5216	5247	0,56
20	1.844	1.849	0,27	7189	7098	1,29
30	2.033	2.062	1,5	5958	6005	0,78
40	2.316	2.318	0,09	5702	5692	0,18
60	1.397	1.405	0,5	9468	9286	1,9

O filme que apresentou menor variação de  $G_{m\acute{a}x}$  e  $f_2-f_1$  entre os estados oxidado e reduzido (0,18% e 0,09%, respectivamente) possui 40 bicamadas. Este filme será utilizado para a análise da variação de massa em função da carga na investigação do mecanismo de compensação de carga para duas velocidades de varredura, que será descrito com mais detalhe nos próximos itens.

Portanto, os resultados mostram que não há mudanças significativas nas propriedades viscoelásticas e na tensão superficial, e que a Equação de Sauerbrey pode ser utilizada para a conversão dos valores de variação da frequência em valores de variação de massa.

### 3.1.2.2 – Caracterização Eletroquímica

A Figura 30 ilustra o perfil potenciodinâmico de um filme LBL de POMA-PTAA de 40 bicamadas depositado sobre platina em cristal de quartzo e medido em meio de Acetonitrila contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$ . Além disso podemos observar que a platina não apresenta nenhum processo eletroquímico importante na região de potenciais estudada, indicando que o substrato está completamente recoberto pelo filme.

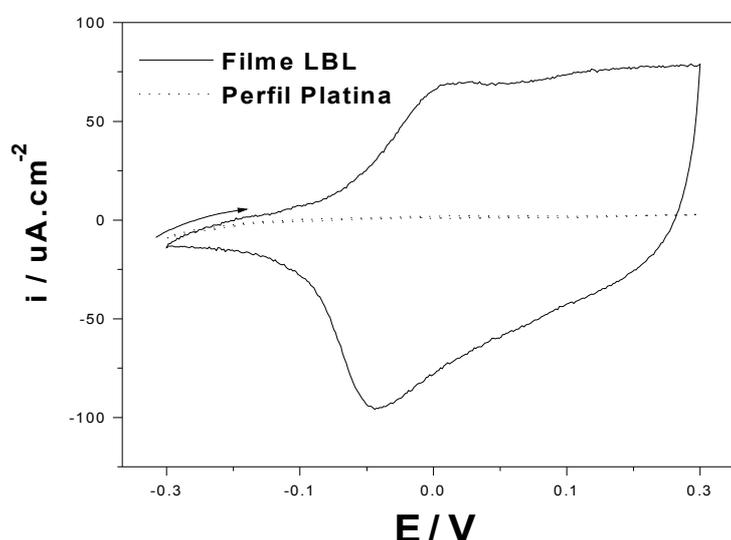


Figura 30: Voltametria cíclica de filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$  em ACN,  $v = 20 \text{ mV/s}$  e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

O perfil potenciodinâmico de um filme automontado de POMA-PTAA é muito parecido com o perfil de um filme de POMA obtido por evaporação de solvente. Esta similaridade está relacionada ao fato de que, em princípio, somente a POMA, no interior do filme automontado é eletroquimicamente ativa na janela de potenciais estudada.

Como o pico de potencial não está bem definido, foi utilizada uma estimativa do potencial de pico de oxidação esquematizada na Figura 31. Dessa forma, os potenciais de pico de oxidação e redução são  $0,005 \text{ V}$  e  $-0,062 \text{ V}$ , respectivamente. Quando comparados aos potenciais redox em filmes de POMA obtidos por evaporação de solvente (Figura 23), os potenciais foram deslocados de

0,030 V para potenciais mais negativos. Além disso, a densidade de corrente total que atravessa o filme automontado chega a ser quase 3 vezes superior ao filme de POMA. Em outras palavras, este filme automontado, em particular, possui mais polímero eletroativo depositado sobre o eletrodo quando comparado àquele apresentado na Figura 23.

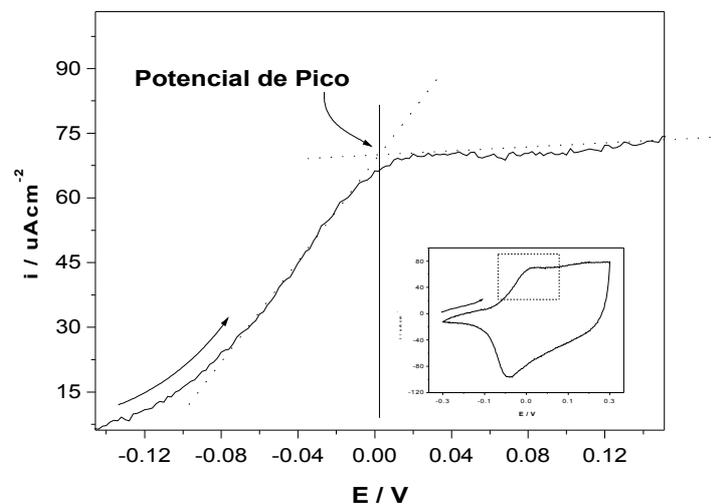


Figura 31: Esquema da estimativa da determinação do potencial de pico de oxidação em filmes automontados, cujo potencial de oxidação não estava bem definido. O voltamograma abaixo ilustra a área em destaque.

O perfil potenciogravimétrico para o filme automontado de POMA-PTAA contendo 40 bicamadas está ilustrado na Figura 32. Um aumento de massa no interior do filme é observado no início da passagem de corrente anódica. Este aumento se pronuncia até o potencial de inversão, em 0,030 V. Na varredura inversa, um ligeiro aumento remanescente ainda é detectado até 0,028 V, devido à passagem de uma pequena porção de corrente anódica após a inversão (Figura 32). Após este potencial, um decréscimo de massa acentuado pode ser observado durante a passagem de toda a corrente catódica. Este transporte de massa através da interface polímero/solução é devido ao movimento de entrada e saída de contra-íons e moléculas de solvente para se manter a condição de eletroneutralidade, existente também nos filmes automontados de POMA-PTAA.

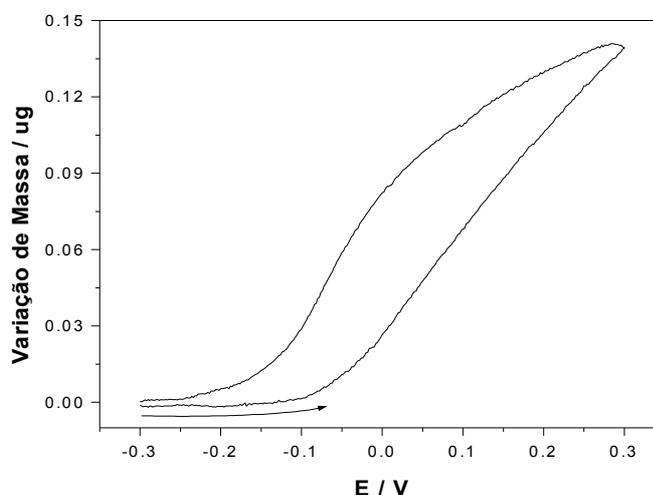


Figura 32: Curva potenciogravimétrica do filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1\text{molL}^{-1}$  em ACN,  $v = 20\text{mV/s}$  e  $T=25^\circ\text{C}$ .

A caracterização mais detalhada do mecanismo de compensação de carga para o filme LBL de POMA-PTAA será efetuada nos ítem seguintes (ítem 3.1.3), em comparação com o filme de POMA.

### 3.1.2.3 – Efeito do Primeiro Ciclo no Filme Automontado de POMA-PTAA

Da mesma maneira que os filmes de POMA (Figura 27) obtidos por evaporação de solvente, os filmes automontados apresentaram também um efeito do primeiro ciclo (Figura 33A). Entretanto, o comportamento observado para o filme automontado apresentou algumas diferenças, embora devemos considerar que as velocidades de varredura utilizadas foram diferentes,  $50\text{ mV/s}$  para o filme de POMA e  $20\text{ mV/s}$  para o filme automontado.

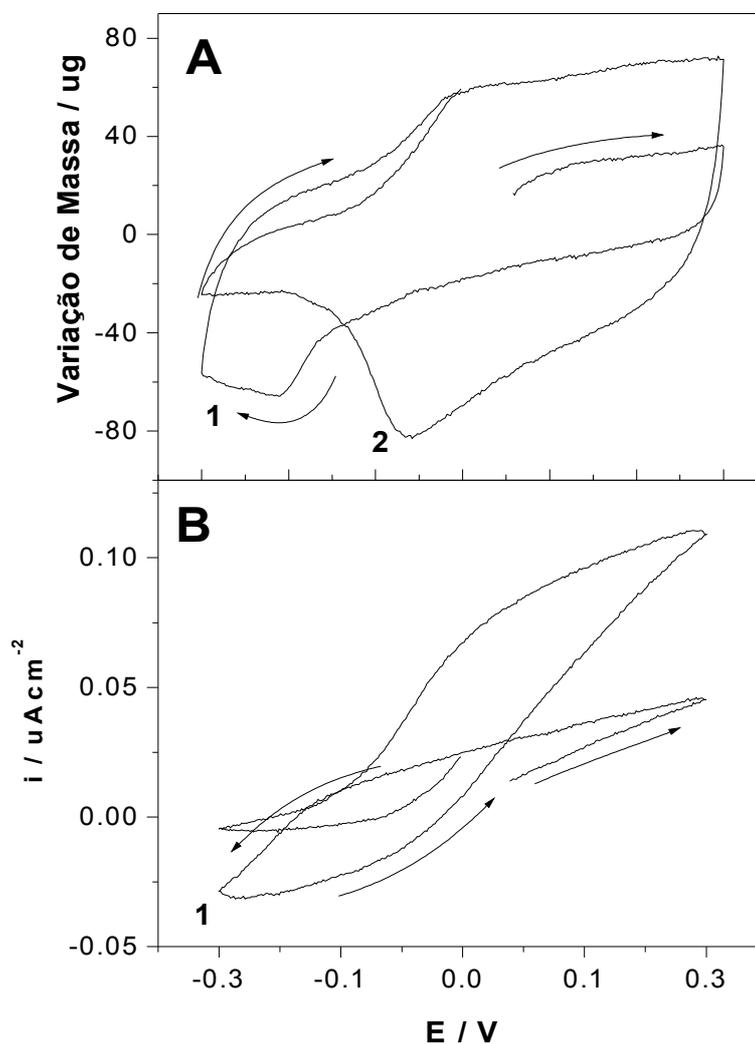


Figura 33: (A) Voltametria cíclica do primeiro e do segundo ciclo e (B) perfil potenciogravimétrico de filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $LiClO_4$   $0,1 molL^{-1}$  em ACN,  $v= 20$  mV/s e  $T= 25^\circ C$ .

Durante o primeiro ciclo, podemos observar que a densidade de corrente catódica que atravessa o filme é pequena até aproximadamente  $-0,060$  V, onde ela começa a aumentar até o surgimento de uma pico de redução em  $-0,208$  V, cujo potencial é próximo ao observado no filme de POMA (Figura 27A), porém com formato do pico diferente. Durante a varredura no sentido dos potenciais mais positivos, um pico de potencial de oxidação pode ser observado em  $-0,008$  V. No segundo ciclo, o pico de potencial de redução é observado em  $-0,060$  V, com um deslocamento de  $-0,148$  V para potenciais mais positivos entre o primeiro e o segundo ciclo. Portanto, tanto o filme de POMA, quanto o filme automontado de POMA-PTAA apresentam os mesmos picos de potenciais redox.

A curva pontenciogravimétrica obtida para o filme automontado (Figura 33B) mostra um pequeno decréscimo de massa em potenciais próximos ao pico de potencial de redução (-0,044  $\mu\text{g}$ ), resultado semelhante ao obtido em filme de POMA (Figura 27B). A mesma interpretação utilizada para o decréscimo de massa durante o primeiro ciclo em filme de POMA pode ser utilizada neste caso. No entanto, este resultado poderia estar relacionado com o fato de que a velocidade de varredura utilizada no filme automontado foi menor do que no filme de POMA. Contudo, esta hipótese pode ser descartada, pois a densidade de corrente para o filme LBL mostra que ele possui maior massa depositada sobre o eletrodo do que o filme de POMA (Figura 33A e 27A). Além disso, o transporte de massa observado neste filme foi inferior a uma década quando comparado ao filme de POMA, supostamente com massa eletroativa depositada menor. Este resultado não era esperado, uma vez que o filme LBL possui massa eletroativa maior do que o filme de POMA, e conseqüentemente, necessitaria de um transporte de massa maior para manter a condição de eletroneutralidade. A investigação mais detalhada do mecanismo de compensação de carga no filme LBL será ilustrada mais adiante (item 3.1.3).

A análise do mecanismo de transporte de íons durante o processo redox em ambos os filme mostrou que o efeito do primeiro ciclo observado no filme automontado é diferente do filme de POMA obtido por evaporação de solvente. A Figura 34 ilustra as curvas de variação de massa em função da variação de carga durante o processo redox para o filme LBL e o filme de POMA durante o primeiro e o segundo ciclo.

Através da análise da curva de variação de massa em função da variação de carga observamos variações nas inclinações dos patamares em diferentes regiões de potenciais, o que indica processos distintos possam estar ocorrendo antes e após os picos de potencial. O coeficiente angular destas curvas, com unidade de g/C, está relacionado à Lei de Faraday de acordo com a expressão seguinte:

$$\frac{\Delta m}{\Delta q} = \frac{M}{nF} \quad (12)$$

onde  $\Delta m$  e  $\Delta q$  são a variação de massa e carga, respectivamente,  $M$  é a massa

molar,  $n$  é o número de mols de elétrons envolvidos e  $F$  a constante de Faraday (96487 C/mol de  $e^-$ ). O coeficiente angular calculado através da regressão linear dos patamares na Figura 34 é denominado massa molar aparente e considera a participação de 1 mol de elétrons. Os valores de massas molares calculados a partir da Equação 12 são:  $10,3 \times 10^{-4}$  g/C para  $\text{ClO}_4^-$  (99,5 g/mol),  $0,72 \times 10^{-4}$  g/C para o  $\text{Li}^+$  (7 g/mol) e  $4,25 \times 10^{-4}$  g/C para a Acetonitrila (41 g/mol).

Com o auxílio dos voltamogramas das Figuras 27A e 33A foi realizado o cálculo dos valores experimentais de  $\Delta m/\Delta q$  para ambos os filmes através das regressões lineares nas regiões planas da Figura 34. Estes valores estão ilustrados na Tabela II.

Todos os valores experimentais calculados são bem diferentes dos valores teóricos esperados, com excessão daquele relacionado à queda acentuada de massa observado no filme automontado de POMA-PTAA ( $4,11 \times 10^{-4}$  g/C). No entanto, este valor não possui nenhum significado físico coerente, já que uma molécula de Acetonitrila não apresenta carga e sua detecção através da curva de variação de massa em função da variação de carga somente seria possível quando o transporte desta molécula estivesse acoplado ao transporte de uma espécie iônica (cátion ou ânion), ou seja, através da camada de solvatação destes íons.

**Tabela II** - Valores de  $\Delta m/\Delta q$  calculados a partir da regressão linear das regiões lineares da Figura 32 (em g/C) com os coeficientes de correlação (R).

		<b>POMA</b>	<b>R</b>	<b>LBL</b>	<b>R</b>
1º Ciclo	Redução	$5,44 \times 10^{-4}$ (0,3 a -0,03V)	0,995	$2,6 \times 10^{-4}$ (0,07 a -0,18V)	0,997
		$16,2 \times 10^{-4}$ (-0,17 a -0,22V)	0,992	$4,1 \times 10^{-4}$ (-0,2 a -0,29V)	0,999
		$30,9 \times 10^{-4}$ (-0,22 a -0,29V)	0,998		
	Oxidação	$8,05 \times 10^{-4}$ (-0,26 a 0,26V)	0,998	$5,81 \times 10^{-4}$ (-0,05 a 0,11V)	0,999
				$4,1 \times 10^{-4}$ (0,14 a 0,29V)	0,998
2º Ciclo	Redução	$10,3 \times 10^{-4}$ (0,16 a 0,0064V)	0,998	$3,5 \times 10^{-4}$ (0,18 a -0,01V)	0,999
		$14,8 \times 10^{-4}$ (0,0044 a -0,14V)	0,996	$6,4 \times 10^{-4}$ (-0,04 a -0,17V)	0,999

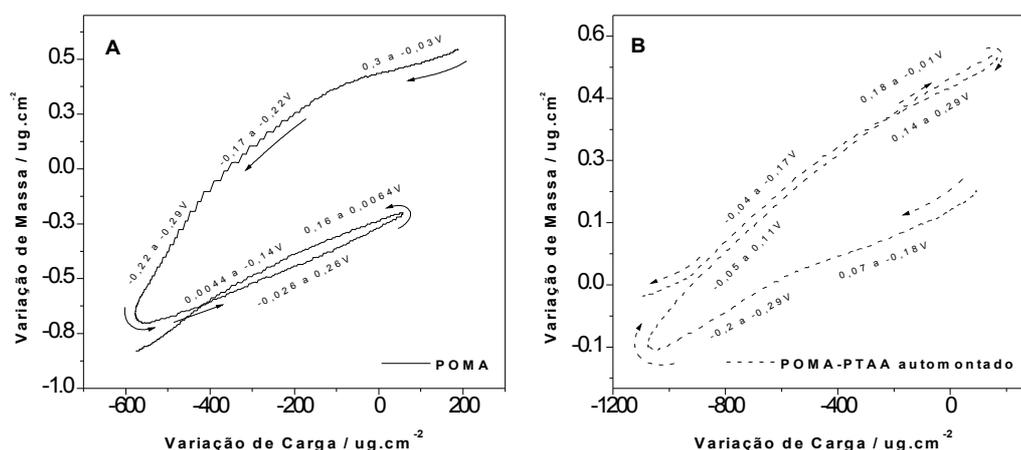


Figura 34: Curva de variação de massa em função da variação de carga para (A) filme de POMA e (B) filme LBL de POMA-PTAA, medidos a 50 e 20 mV/s, respectivamente. Eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em ACN,  $T = 25^\circ\text{C}$ . Mudança da inclinação da curva entre o primeiro e o segundo ciclo, ilustrando o efeito do primeiro ciclo.

Considerando os resultados da Tabela II, podemos observar que as regressões lineares para o filme de POMA obtiveram os menores coeficientes de correlação (R) para os dois ciclos. Isto ocorreu devido à existência de inúmeras regiões não lineares em toda a curva (Figura 34A), o que diminuiu a precisão da regressão. Entretanto, todos os valores calculados, com exceção do primeiro ( $5,44 \times 10^{-4} \text{ g/C}$  entre 0,3 a -0,03V), apresentam valores superiores ao valor teórico referente ao perclorato ( $10,3 \times 10^{-4} \text{ g/C}$ ). Este resultado sugere o transporte preferencial de ânions e moléculas do solvente durante o mecanismo de compensação de carga.

Para o filme LBL, a curva de variação de massa em função da variação de carga apresentou várias regiões lineares bem definidas, melhorando a regressão linear (vide valores de R da Tabela II). Todos os valores obtidos estão distantes dos valores teóricos e indicam um mecanismo de compensação de carga complexo.

Para melhor compreender estes valores e o mecanismo de compensação de carga presente na primeira varredura destes filmes utilizamos uma análise do fluxo de espécies (íons + moléculas do solvente) que ocorre durante o

processo redox (Figura 35). Para tanto, o cálculo deste fluxo utilizou as equações 6 e 7 descritas no Capítulo 1, ítem 1.1.4 (p. 16).

O sinal de fluxo positivo indica a entrada e o sinal negativo a saída de espécies do filme. Quando o sinal é contrário ao esperado, significa que há grande fluxo de moléculas de solvente. Pela Figura 35, o fluxo de cátions e de ânions está presente em ambos os filmes (Figura 35C, D, G e H). No entanto, a participação mútua destes íons é mais pronunciada nos filmes automontados durante toda a varredura (Figura 35G e H). Durante o primeiro ciclo, os valores de  $\Delta m/\Delta q$  sofreram uma variação de  $2,6 \times 10^{-4}$  g/C para  $4,11 \times 10^{-4}$  g/C. Esta mudança de inclinação ocorreu logo no início do pico de potencial em  $-0,208$  V, onde o fluxo de ânions começa crescer. Daí o aumento do valor de  $\Delta m/\Delta q$  ( $4,11 \times 10^{-4}$  g/C), embora, ainda assim, não corresponda ao valor teórico referente ao perclorato. Este comportamento se deve à entrada de cátions no filme desde o início da varredura. Este transporte de cátions para o interior do filme ocasiona esta diminuição do valor teórico esperado.

Porém, a mesma interpretação não é válida para o filme de POMA obtido por evaporação do solvente (Figura 35 C e D). Neste caso, ocorreu inicialmente uma mudança de  $\Delta m/\Delta q$  de  $5,44 \times 10^{-4}$  g/C para  $16,2 \times 10^{-4}$  g/C até próximo ao primeiro pico de potencial de redução. Pela Figura 35C, um pequeno fluxo de entrada e saída de ânions e cátions, respectivamente, é observada, justificando o valor de  $\Delta m/\Delta q$  obtido. Em seguida, é observado um aumento expressivo do fluxo de saída de cátions e ânions logo no final deste processo. Embora as espécies catiônicas apresentem um fluxo considerável durante o pico de redução ( $-0,200$  V), o valor de  $\Delta m/\Delta q$  obtido não corresponde a este comportamento (Tabela II). Portanto, o fluxo de cátions, neste caso, representa principalmente a participação de moléculas de solvente. Dessa forma, a participação de ânions e moléculas de solvente se apresenta mais importante nos potenciais mais negativos, aumentando o valor de  $\Delta m/\Delta q$ . A mudança acentuada no valor de  $\Delta m/\Delta q$  de  $16,2 \times 10^{-4}$  g/C para  $30,9 \times 10^{-4}$  g/C, representa um resultado interessante, pois, de acordo com a Figura 35C, durante o pico de potencial de redução no primeiro ciclo, tanto os cátions, como os ânions e as moléculas de solvente são expelidos rapidamente do interior da matriz polimérica. Este resultado pode estar relacionado com a contração estrutural volumétrica que a cadeia polimérica sofre durante a redução<sup>16,25</sup>. Contudo, o efeito similar (porém, em menor intensidade) observado para o filme LBL não

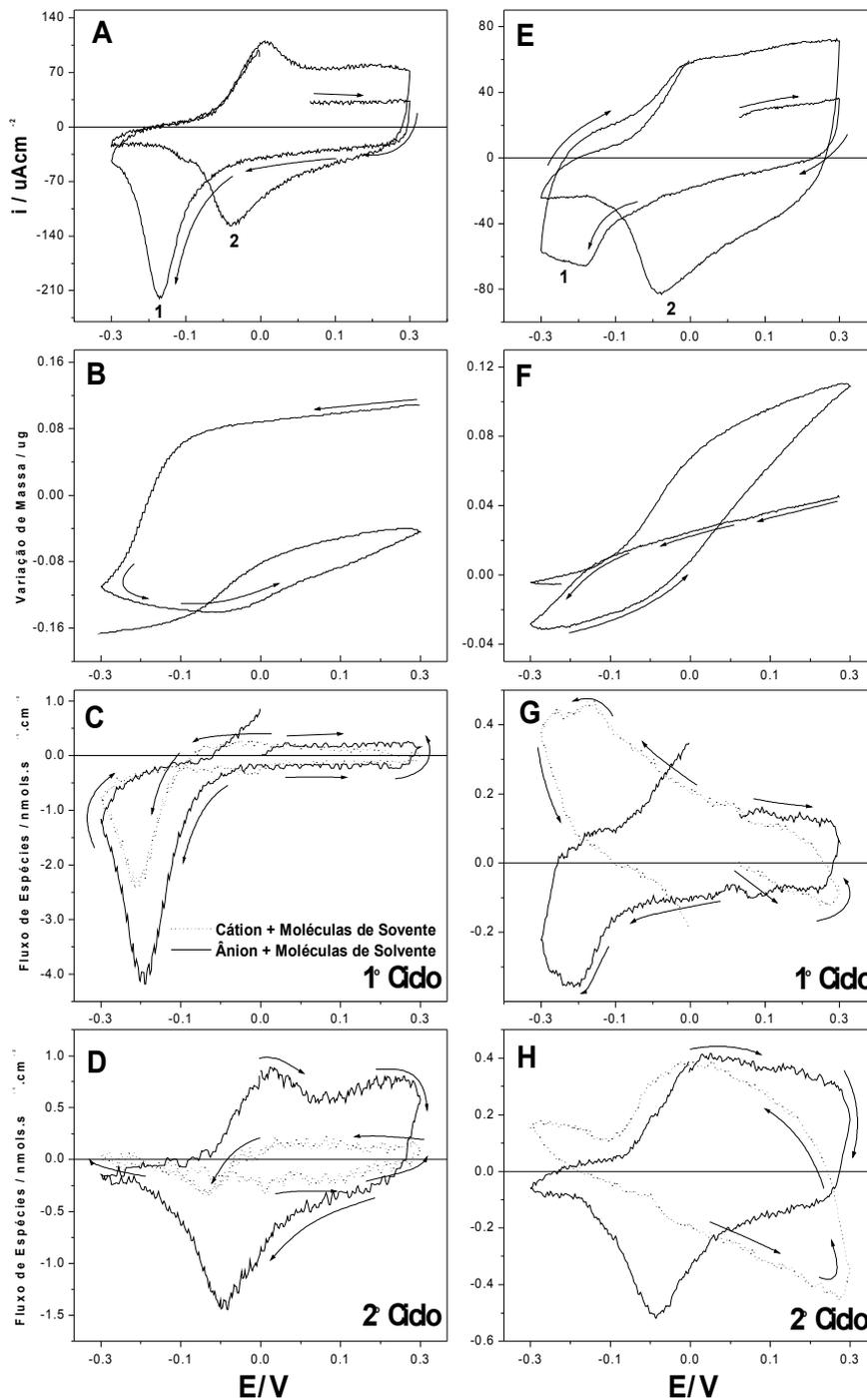


Figura 35: Voltamogramas, perfil potenciogravimétrico e fluxo de  $\text{Li}^+$  (.....) e  $\text{ClO}_4^-$  (—) com a participação do solvente para (A, B, C e D,  $\nu = 50 \text{ mV/s}$ ) filme de POMa e para (E, F, G e H,  $\nu = 20 \text{ mV/s}$ ) filme LBL de POMa-PTAA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$  em ACN,  $T = 25^\circ\text{C}$ . Comparação dos processos de transferência de massa durante o primeiro e o segundo ciclo (efeito do primeiro ciclo).

precisa, necessariamente, ter a mesma interpretação do filme de POMA, pois estes resultados não são suficientes para concluir que estes filmes não apresentem uma contração estrutural volumétrica durante o processo de redução.

Analisando os outros valores de  $\Delta m/\Delta q$  durante a oxidação do filme de POMA, o valor de  $\Delta m/\Delta q$  obtido foi de  $7,99 \times 10^{-4}$  g/C, o que indica maior participação de ânions (Figura 35D), embora ainda seja detectável a participação de cátions em menor proporção. Por outro lado, para o filme LBL, a oxidação foi acompanhada pela contínua saída de cátions até atingir o máximo do valor de fluxo, próximo ao potencial de inversão, simultaneamente à entrada de ânions, cujo máximo coincide com o potencial de pico de oxidação (Figura 35H). Estes processos são acompanhados pela mudança do valor de  $\Delta m/\Delta q$  de  $5,81 \times 10^{-4}$  g/C para  $4,14 \times 10^{-4}$  g/C, que está relacionada ao aumento da participação de cátions no fim da varredura anódica. Nos ciclos seguintes, ambos os filmes entram em regime de transferência de carga e massa constante, porém para o filme de POMA, o transporte de cátions praticamente desaparece em proporção ao fluxo de ânions, como mostra os valores de  $\Delta m/\Delta q$  e as curvas de fluxo (Figura 35D). Para o filme automontado de POMA-PTAA, o mecanismo de compensação de carga apresenta a participação simultânea de cátions, ânions e moléculas de solvente (Figura 35H). A seguir será apresentado o estudo mais aprofundado deste comportamento, realizado através de medidas de MCQE em duas velocidades de varredura.

### 3.1.3 – Medidas com a MCQE comparando Filmes de POMA obtidos por evaporação do solvente e filmes LBL contendo 40 bicamadas.

#### 3.1.3.1 – Medidas em meio não aquoso contendo $\text{LiClO}_4$ como eletrólito suporte

Para evitar qualquer problema na conversão dos valores de frequência em valores de massa através da Equação de Sauerbrey, escolhemos os filmes de POMA com espessuras mais finas em relação àqueles com volume depositado entre  $5 \mu\text{L}$  e  $10 \mu\text{L}$ , que correspondem aos três primeiros pontos observados na Figura 25 em valores baixos de frequência e carga. O filme LBL de POMA-PTAA escolhido para esta análise contém 40 bicamadas e apresenta as menores discrepâncias entre os valores de  $G_{m\acute{a}x}$  e  $f_2-f_1$  para os estados oxidado e reduzido apresentados anteriormente na Figura 29D e Tabela I.

Ambos os filmes foram medidos em meio não-aquoso de Acetonitrila (ACN) contendo  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$ , e as velocidades de varreduras usadas foram  $20 \text{ mV/s}$  e  $50 \text{ mV/s}$ .

O estudo eletroquímico com a MCQE e a variação da velocidade de varredura na voltametria cíclica possibilitou uma caracterização mais profunda do mecanismo de compensação de carga durante o processo redox em filmes automontados de POMA-PTAA. Além disso, foi indispensável a utilização da metodologia matemática descrita no Capítulo 1 ítem 1.1.4 (p. 16), pois ela permitiu a análise detalhada do mecanismo de transporte de entrada e saída de íons durante a oxidação e redução de polímeros condutores.

As Figuras 36 e 37 ilustram os perfis ponteciodinâmicos potenciogravimétricos e a variação de massa em função da variação de carga para o filme de POMA obtido por evaporação do solvente e o filme LBL contendo 40 bicamadas de POMA-PTAA.

De acordo com os resultados das Figura 36A e 36C, podemos observar que a variação de massa total no interior do filme automontado é cerca de duas

vezes superior à massa do filme de POMA, o que evidencia que o filme automontado apresenta uma massa depositada maior do que o filme de POMA, e portanto, necessita de maior volume de contra-íons para manter a condição de eletroneutralidade. Além disso, não foi observado aumento significativo do volume total de espécies transportadas com o aumento da velocidade de varredura de 20 mV/s para 50 mV/s (Figuras 36A e 36C), embora, tenha sido observado um aumento considerável da densidade de corrente total que atravessa os filmes (Figuras 356 e 36D). Para um sistema onde o controle é difusional (em solução), existe uma dependência entre a corrente de pico ( $i_p$ ) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $\sqrt{v}$ ). No entanto, a razão precisa do aumento de  $i_p$  com  $v$  observado neste trabalho, não pode ser dada uma vez que existem poucos modelos quantitativos, geralmente muito específicos, que descrevem a relação entre estes parâmetros em sistemas onde o transporte se dá através do estado sólido. Nesse sentido, é esperado que a corrente aumente uma vez que tudo indica que o transporte de carga ocorre sob condições de controle difusionais de íons em solução.

Os voltamogramas da Figura 36 (B e D) ilustram processos redox em diferentes potenciais quando ambos os filmes são comparados. Para o filme automontado os potenciais de pico de oxidação e redução observados foram 0,005 V e -0,0066 V, para a velocidade de varredura de 20 mV/s, e 0,0034 V e -0,090 V para a velocidade de varredura de 50 mV/s, respectivamente. Por outro lado, para o filme de POMA, os potenciais de pico de oxidação e redução observados foram de -0,004 V e -0,030 V para a velocidade de varredura de 20 mV/s e 0,015 V e -0,042 V para  $v= 50\text{mV/s}$ , respectivamente. Neste sentido, a diferença entre os picos de potenciais para o filme de POMA e o filme LBL foram 26 mV e 71 mV ( $v= 20 \text{ mV/s}$ ) e 57 mV e 124 mV ( $v= 50 \text{ mV/s}$ ), respectivamente. Esta diferença entre os potenciais de pico está relacionada com a variação considerável de condutividade dentro do polímero entre os estados reduzido e oxidado. Neste sentido, pode estar havendo um aumento da queda ôhmica no interior destes filmes entre os estados oxidado e reduzido.

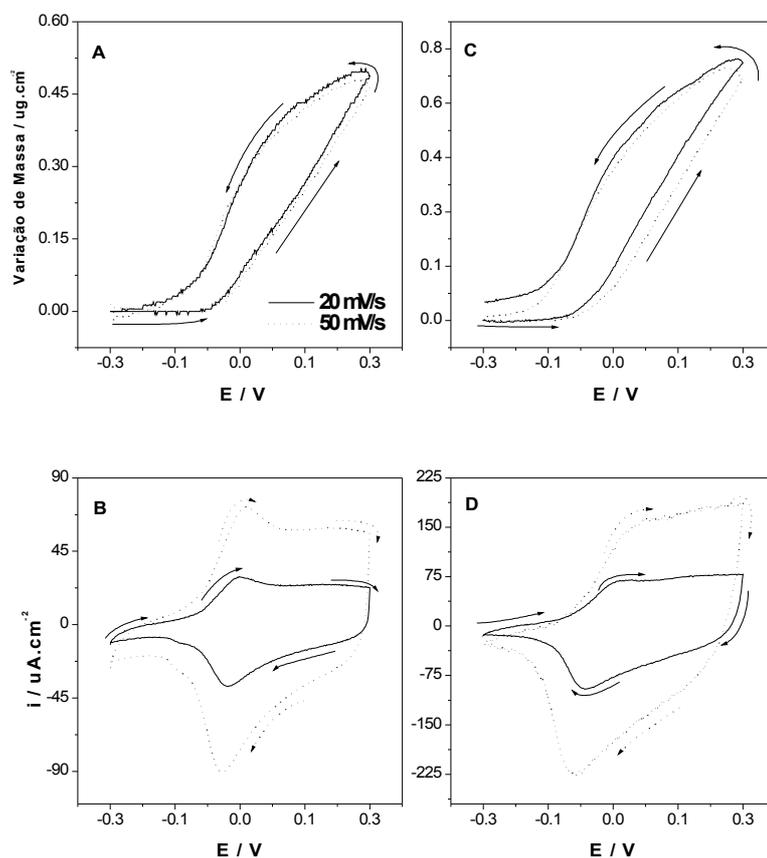


Figura 36: Voltamogramas e curvas de variação de massa em função do potencial para (A e B) filme de POMA e (C e D) filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$  em ACN e  $T = 25^\circ\text{C}$ .

O perfil potenciogravimétrico mostrou uma histerese irreversível para o filme LBL medido a  $20 \text{ mV/s}$  (Figura 36C). Este comportamento pode estar relacionado à massa total depositada sobre o eletrodo, maior no caso do filme LBL. Neste sentido, com uma varredura de potenciais mais lenta, um efeito de relaxação lenta pode surgir durante o transporte de massa no filme, ocasionando esta histerese irreversível. Na medida realizada em  $50 \text{ mV/s}$  esta irreversibilidade não é mais observada. Além disso, as curvas potenciogravimétricas para o filme de POMA (Figura 36A) não apresentaram esta irreversibilidade, uma vez que estes filmes possuíam menor massa depositada.

A Figura 37 ilustra as curvas de variação de massa em função da variação de carga para ambos os filmes nas velocidades de varredura de 20 mV/s e 50 mV/s. Através deste gráfico podemos observar que as inclinações das regiões lineares não apresentam uma variação considerável com o aumento da velocidade de varredura. Somente o filme LBL medido à velocidade menor apresentou uma ligeira variação da inclinação próxima ao potencial de inversão. No caso do filme de POMA, o perfil da curva apresentado na Figura 37B não apresentou mudanças significativas entre as velocidades de varredura utilizadas, sendo possível observar uma histerese reversível.

Os valores de  $\Delta m/\Delta q$  calculados a partir da regressão linear das regiões lineares na Figura 37 estão ilustrados na Tabela III. Valores próximos a  $10,3 \times 10^{-4}$  g/C e acima deste representam a participação efetiva de ânions perclorato e moléculas do solvente. Neste sentido, os valores de  $\Delta m/\Delta q$  calculados para o filme de POMA indicam o transporte preferencial de ânions e moléculas do solvente através da interface polímero/solução para manter a condição de eletroneutralidade. Por outro lado, valores de  $\Delta m/\Delta q$  abaixo de  $10,3 \times 10^{-4}$  g/C indicam a forte participação de cátions solvatados, como podemos observar para os valores obtidos para o filme LBL. As velocidades de varredura entre 20 e 50 mV/s não influenciaram no balanço de massa e carga global de espécies que foram transportadas para manter a condição de eletroneutralidade no filme de POMA, sendo os valores de  $\Delta m/\Delta q$  para ambas as velocidades de varredura usadas idênticos. No entanto, podemos observar pequenas alterações destes valores no filme LBL. Neste caso, para a velocidade de 20mV/s, as curvas de variação de massa em função de carga apresentaram duas inclinações antes e após os picos de potenciais redox, que desaparece à velocidade de 50mV/s.

A comprovação da participação de cátions solvatados nos processo de compensação de carga no filme LBL pode ser observada através das curvas de fluxo de espécies em função do potencial ilustradas na Figura 38, obtidas a partir das Equações 6 e 7 descritas no Capítulo 1, item 1.1.4 (p. 21).

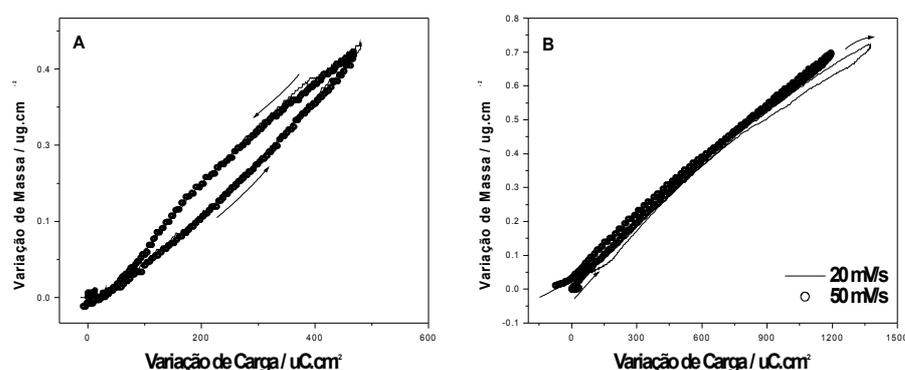


Figura 37: Curvas de variação de massa em função da variação de carga para (A) filme de POMA e (B) filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$  em ACN,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

**Tabela III** - Valores de  $\Delta m/\Delta q$  calculados a partir da regressão linear das regiões lineares da Figura 37 (em  $\text{g/C}$ ).

Filmes	Velocidade de Varredura	Oxidação		Redução	
LBL-POMA-PTAA 40 bicamadas	20 mV/s	$5,93 \times 10^{-4}$	$4,32 \times 10^{-4}$	$4,10 \times 10^{-4}$	$6,53 \times 10^{-4}$
	50 mV/s	$5,94 \times 10^{-4}$		$5,06 \times 10^{-4}$	
POMA	20 mV/s	$9,47 \times 10^{-4}$	$12,3 \times 10^{-4}$	$10,6 \times 10^{-4}$	$14,4 \times 10^{-4}$
	50 mV/s	$9,72 \times 10^{-4}$	$12,0 \times 10^{-4}$	$9,30 \times 10^{-4}$	$14,1 \times 10^{-4}$

Considerando os resultados mostrados nas Figuras 38A e 38B, para as duas velocidades de varredura usadas, observamos a participação de cátions solvatados em praticamente toda a faixa de potencial estudada para o filme LBL. Entretanto, o mecanismo de compensação de carga do filme LBL também é acompanhado pela forte participação de ânions. Contrastando com este comportamento, o filme de POMA obtido por evaporação do solvente apresenta uma

pequena participação de cátions solvatados durante o processo redox, como foi detectado previamente através dos valores de  $\Delta m/\Delta q$ . Para este filme, o mecanismo de compensação de carga é controlado efetivamente pelo transporte de ânions.

O fluxo total de ânions no filme LBL é ligeiramente maior do que no filme de POMA, e aumenta com a velocidade de varredura. O mesmo comportamento ocorre com os cátions solvatados, porém, para o filme de POMA, este efeito não é observado.

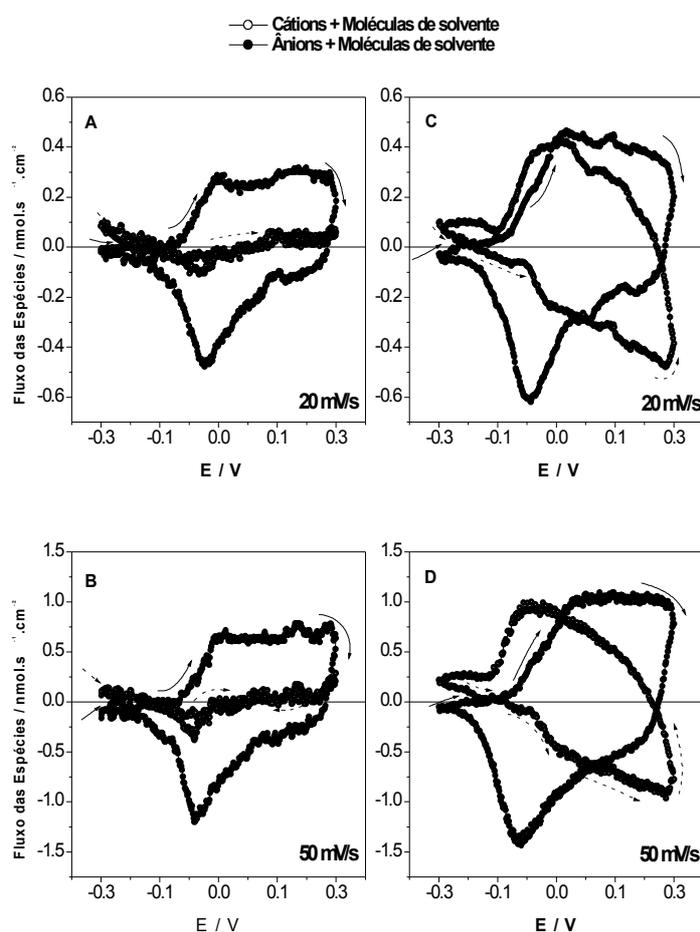


Figura 38: Curvas de fluxo de espécies em função do potencial para (A e B) filme de POMA e (C e D) filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$  em ACN,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

O processo de transporte de íons através do filme de POMA está de acordo com a condição de eletroneutralidade, como descrito por Varela e Torresi<sup>43</sup>,

em estudo similar envolvendo a PANI em meio não-aquoso contendo diferentes eletrólitos suporte, entre eles o  $\text{LiClO}_4$  <sup>43</sup>. Durante a oxidação, cargas positivas são geradas no interior do polímero: para estabelecer a condição de eletroneutralidade, contra-íons da solução são inseridos no interior da matriz polimérica para compensar as cargas geradas. Este comportamento é observado através dos resultados de fluxo de espécies (Figura 38A ou 38B) e da variação da massa em função da variação de carga (Figura 37A) para o filme de POMA, no qual somente se observa a predominância do transporte de ânions durante o processo redox. Por outro lado, ao analisar os resultados referentes ao filme LBL de POMA-PTAA, é observada uma forte participação de cátions solvatados, o que ocasiona a diminuição dos valores de  $\Delta m/\Delta q$  na curva de variação de massa em função da variação de carga (Tabela III). Dessa forma, o processo de compensação de carga no filme LBL é acompanhado também pelo transporte de cátions solvatados, como ilustram as Figuras 38C ou 38D. Na oxidação, moléculas de ânions são inseridos na matriz polimérica simultaneamente à saída de cátions solvatados, enquanto que na redução observamos o processo inverso, ou seja, cátions solvatados são inseridos na matriz polimérica simultaneamente à saída de ânions.

### **3.1.3.2 - Medidas em meio não aquoso contendo $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ como eletrólito suporte.**

Para investigar o efeito de solvatação dos cátions no comportamento eletroquímico do filme LBL analisamos outro eletrólito suporte, cujo cátion possui uma massa molar maior do que o  $\text{Li}^+$ , evitando-se assim transporte de cátions solvatados durante o processo redox.

A Figura 39 ilustra o fluxo das espécies e os voltamogramas para o filme de POMA obtido por evaporação do solvente e o filme LBL de POMA-PTAA contendo 30 bicamadas depositados sobre cristal de quartzo. Esta figura ilustra o comportamento eletroquímico destes filmes em meio não-aquoso de ACN contendo  $0,1\text{molL}^{-1}$  de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ , um eletrólito com o mesmo ânion utilizado anteriormente ( $\text{ClO}_4^-$ ), porém com um cátion muito maior do que o  $\text{Li}^+$  (7 g/mol). A massa molar

deste cátion é de 130,21g/mol.

De acordo com os resultados da Figura 39 podemos observar que o perfil voltamétrico sofreu algumas modificações com a alteração do cátion do eletrólito suporte. Embora o filme LBL apresente 10 bicamadas a menos do que o LBL anterior medido em eletrólito suporte de  $\text{LiClO}_4$ , a densidade de corrente total que atravessa o filme é cerca de 4,5 vezes menor do que o filme LBL contendo 40 bicamadas (Figuras 36C e 36D). Este resultado indica que o filme LBL em meio não aquoso de Acetonitrila contendo  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  como eletrólito suporte, perde consideravelmente sua atividade eletroquímica. Comportamento semelhante foi relatado por Varela et al.<sup>49</sup>, que realizam um estudo de polianilinas sulfonadas em meios contendo dois eletrólitos suporte distintos. No entanto, a análise dos autores considerou a participação de prótons e ânions no mecanismo de compensação de carga dos polímeros. Neste sentido, foi observado que um determinado tipo de polianilina sulfonada perdia consideravelmente sua atividade eletroquímica quando submetida a um meio contendo um ânion muito maior. Embora seja necessário muito cuidado para compararmos esse trabalho ao que foi desenvolvido nesta dissertação, uma vez que somente o cátion foi alterado, podemos retirar uma conclusão comum para ambos, que é a de que o mecanismo de compensação de carga nos filmes LBL é fortemente influenciado pelo eletrólito suporte, e que neste caso, perdeu consideravelmente sua atividade eletroquímica quando o cátion foi alterado.

A mesma comparação não pode ser feita com o filme de POMA, que apresentou mudanças consideráveis no perfil voltamétrico (Figuras 39A e 39B) quando comparado ao filme anterior medido em ACN contendo  $\text{LiClO}_4$  (Figura 36B). O filme obtido neste caso foi depositado a partir de um volume maior de solução polimérica, indicando que o aumento da densidade de corrente que passa através do filme se deve ao aumento da massa polimérica ativa no eletrodo. Neste caso, os picos de potencial de oxidação e redução foram de 0,090 V e 0,009 V (20 mV/s), e 0,130 V e -0,0028 V (50 mV/s), respectivamente. Estes valores indicam que houve uma mudança considerável da condutividade para o filme medido em  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ , pois o valores da distância de pico de potencial para as duas velocidades de varredura foram de 99 mV (para 20 mV/s) e 158 mV (para 50 mV/s), maiores do que os observados no filme de POMA medido em  $\text{LiClO}_4$ . Por outro lado, os picos de potenciais de oxidação e redução para o filme automontado medido em ACN

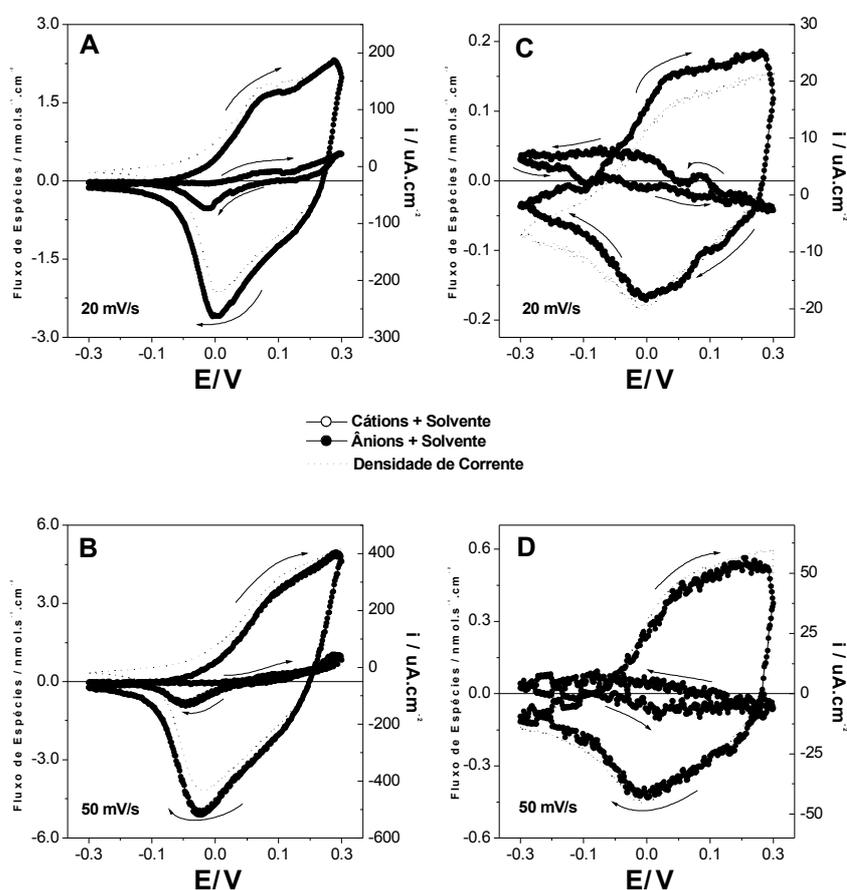


Figura 39: Fluxo de espécies e voltamogramas para (A e B) filme de POMA e (C e D) filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $(C_2H_5)_4NClO_4$  em ACN,  $T= 25^\circ C$ .

contendo  $(C_2H_5)_4NClO_4$  foram de 0,045 V e -0,016 V (20 mV/s), e 0,050 V e -0,012 V (50 mV/s), respectivamente. Embora a densidade de corrente total que atravessa este filme tenha diminuído no meio contendo  $(C_2H_5)_4NClO_4$ , o valor dos potenciais de pico indicam que a condutividade permaneceu inalterada na velocidade de varredura de 20 mV/s e aumentou com a velocidade de 50 mV/s. Os valores da distância de pico de potenciais para este caso foram de 61 mV (20 mV/s) e 62 mV (50 mV/s), sendo somente o primeiro valor equivalente ao obtido no filme LBL medido em

$\text{LiClO}_4$ .

O fluxo das espécies observadas na Figura 39 indica que a participação de ânions foi predominante para ambos os filmes, POMA e LBL, e nas duas velocidades de varredura. Além disso, o filme LBL apresentou um fluxo total de espécies menor do que o filme de POMA (cerca de 10 vezes menor). Entretanto, a participação de cátions neste caso foi maior proporcionalmente do que no filme de POMA quando comparado ao fluxo de ânions. O transporte de cátions solvatados não é esperado neste caso, dado o aumento do seu raio iônico e a diminuição de sua atmosfera de hidratação. Para aprofundar a análise deste comportamento foram utilizadas as curvas de variação de massa em função da variação de carga para ambos os filmes nas duas velocidades de varredura (Figura 40) e calculados os valores de  $\Delta m/\Delta q$  a partir das regressões lineares.

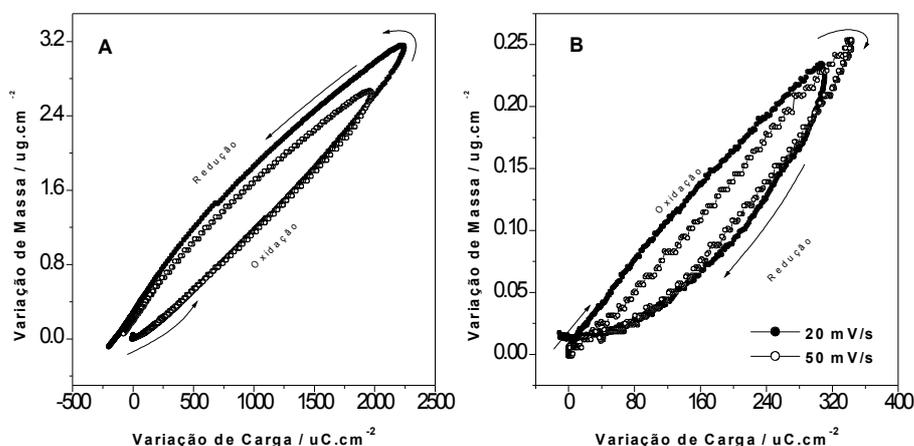


Figura 40: Curvas de variação de massa em função da variação de carga para (A) filme de POMA e (B) filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  0,1 molL<sup>-1</sup> em ACN, T= 25°C.

O filme LBL apresentou uma variação de massa em função da variação de carga praticamente linear para as duas velocidades de varredura. No entanto, no processo de redução é observada um gradiente de inclinações, não sendo possível observar nenhuma região linear. Além disso, observamos a diminuição da histerese

das curvas com o aumento da velocidade de varredura (Figura 40B), acompanhado pelo pequeno aumento da variação da massa e carga total que atravessa o filme. Por outro lado, para o filme de POMA é possível distinguir duas regiões lineares, tanto para o processo de oxidação, como para o processo de redução. Uma diminuição da histerese também é observada com o aumento da velocidade de varredura, acompanhada de uma diminuição da variação de massa e de carga total que atravessa o filme (Figura 40A). A partir dos valores obtidos nas regressões lineares das curvas da Figura 40 (Tabela IV), foi possível melhorar a análise destes comportamentos da histerese. No caso do filme LBL, foram calculadas as regressões lineares do início e do fim da curva de variação de massa em função da variação de carga para o processo de redução, pois não foram observadas regiões lineares neste trecho da curva. Neste sentido, não será atribuído nenhum significado físico para os valores absolutos calculados, sendo analisada somente a variação entre o valor referente ao início da curva e o valor referente ao final, tomando-se como parâmetro de comparação o valor teórico do ânion perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ),  $10,3 \times 10^{-4} \text{ g/C}$ , calculado através da Equação 12.

**Tabela IV** - Valores de  $\Delta m/\Delta q$  calculados a partir da regressão linear das regiões lineares da Figura 40 (em g/C).

Filmes	Velocidade de Varredura	Oxidação		Redução	
LBL	20 mV/s	$7,40 \times 10^{-4}$ (0,042 a 0,230 V)		$9,10 \times 10^{-4}$ (0,110 a 0,014 V)	$4,10 \times 10^{-4}$ (-0,010 a -0,130 V)
	50 mV/s	$7,80 \times 10^{-4}$ (0,030 a 0,254 V)		$9,10 \times 10^{-4}$ (0,156 a 0,008 V)	$6,60 \times 10^{-4}$ (-0,006 a -0,176 V)
POMA	20 mV/s	$12,6 \times 10^{-4}$ (-0,058 a 0,188 V)	$16,0 \times 10^{-4}$ (0,238 a 0,292 V)	$11,2 \times 10^{-4}$ (0,142 a 0,062 V)	$18,5 \times 10^{-4}$ (0,014 a -0,088 V)
	50 mV/s	$12,2 \times 10^{-4}$ (0,048 a 0,218 V)	$14,3 \times 10^{-4}$ (0,228 a 0,282 V)	$11,2 \times 10^{-4}$ (0,122 a 0,012 V)	$17,3 \times 10^{-4}$ (-0,030 a -0,128 V)

Os valores ilustrados na Tabela IV demonstraram o transporte predominante de ânions e em maior volume do que no filme LBL medido em meio de ACN contendo  $\text{LiClO}_4$ . Neste caso, os valores de  $7,40 \times 10^{-4}$  e  $7,80 \times 10^{-4} \text{ g/C}$  demonstram este comportamento pois são ligeiramente inferiores ao valor teórico

para o perclorato ( $10,3 \times 10^{-4}$  g/C). Entretanto, no início do processo de redução os valores de  $\Delta m/\Delta q$  aumentam para as duas velocidades de varredura e, em seguida, se tornam muito baixos quando próximos ao final do processo, o que indica um aumento da participação de cátions. Este comportamento pode ser observado pela pequena inclinação das curvas de fluxo de espécies referentes aos cátions e moléculas de solvente apresentados nas Figuras 39C e 39D. Como o transporte de cátions não é esperado, os resultados de  $\Delta m/\Delta q$  indicam que o mecanismo de compensação de carga no filme LBL é complexo e envolve diferentes espécies, além de ânions e moléculas de solvente, quando medidos em meio contendo um cátion com raio maior. As espécies diferentes que poderiam participar do mecanismo de compensação de carga nestes filmes podem ser provenientes das soluções de depósitos e, portanto, dependem da história da fabricação destes filmes. Esta característica será analisada com mais detalhes no item 3.1.4.

O filme de POMA medido em meio de ACN contendo  $(C_2H_5)_4NClO_4$ , apresentou valores  $\Delta m/\Delta q$  muito superiores ao valor teórico para o ânion perclorato ( $10,3 \times 10^{-4}$  g/C) em todo o processo redox. Isto indica que o mecanismo de compensação de carga se dá preferencialmente através de ânions e moléculas de solvente. A participação dos cátions grandes neste caso foi muito inferior quando comparada à participação de ânions.

O transporte de massa total durante o processo redox observado para o filme LBL medido em ACN contendo  $(C_2H_5)_4NClO_4$  é muito inferior ao filme de POMA (Figura 40D). Além disso, para o filme LBL medido em ACN contendo  $LiClO_4$ , o transporte de massa foi ligeiramente maior do que no filme de POMA, com massa eletroativa depositada muito inferior do que o filme LBL de 40 bicamadas (Figura 36C). Isto indica que as espécies catiônicas apresentam grande importância no mecanismo de compensação de carga nos filmes LBL de POMA-PTAA e, Estes resultados, somados ao mecanismo de compensação de carga no filmes LBL, no qual observamos uma importante participação de cátions solvatados em  $LiClO_4$ , sugerem um aumento na eficiência da transferência de carga que será discutido no item seguinte (item 3.1.4).

### 3.1.4 – Discussão Geral sobre o Efeito de Autodopagem

O efeito de autodopagem relatado para polianilinas sulfonadas analisado através da MCQE apresenta como principal resultado, o transporte preferencial de cátion solvatados (prótons e moléculas de água) e uma forte supressão no transporte de ânions no mecanismo de compensação de carga<sup>10,49</sup>. Neste sentido, a grande participação de cátions solvatados ( $\text{Li}^+$ ) no mecanismo de compensação de carga observado no filme LBL de POMA-PTAA é diferente do mecanismo observado em polianilinas sulfonadas em meio aquoso, pois, neste caso, também se observou o transporte efetivo de ânions, o que nos leva a considerar que o comportamento observado nos filmes LBL não pode ser caracterizado como aquele efeito de autodopagem observado em polianilina sulfonada. Entretanto, alguns resultados indicam um aumento na eficiência do mecanismo de compensação de carga no filme LBL de POMA-PTAA:

- 1) A variação de massa total durante o processo redox no filme LBL é muito inferior a mesma variação observada no filme de POMA obtido por evaporação do solvente, independentemente da massa total ativa depositada neste último filme;
- 2) Existe um mecanismo de compensação de carga no filme LBL em meio de ACN contendo  $\text{LiClO}_4$  em que ocorre a participação de cátions e ânions em grande volume simultaneamente, fato que não é observado no filme de POMA medido no mesmo meio;
- 3) Se compararmos os valores da razão da variação de massa e de carga total que atravessa em ambos os filmes, veremos que o filme LBL possui uma razão entre 50% e 70% do valor do filme de POMA. Estes valores da razão serão discutidos mais adiante.

Todas estas características podem ser melhor analisadas quando comparamos o filme LBL de POMA-PTAA contendo 40 bicamadas com filmes de POMA obtidos por evaporação de solvente com massas depositadas superior e inferior ao filme LBL (Figura 41). Os filmes de POMA foram obtidos a partir da

deposição de 5  $\mu\text{L}$  10  $\mu\text{L}$  e 50  $\mu\text{L}$  da solução polimérica.

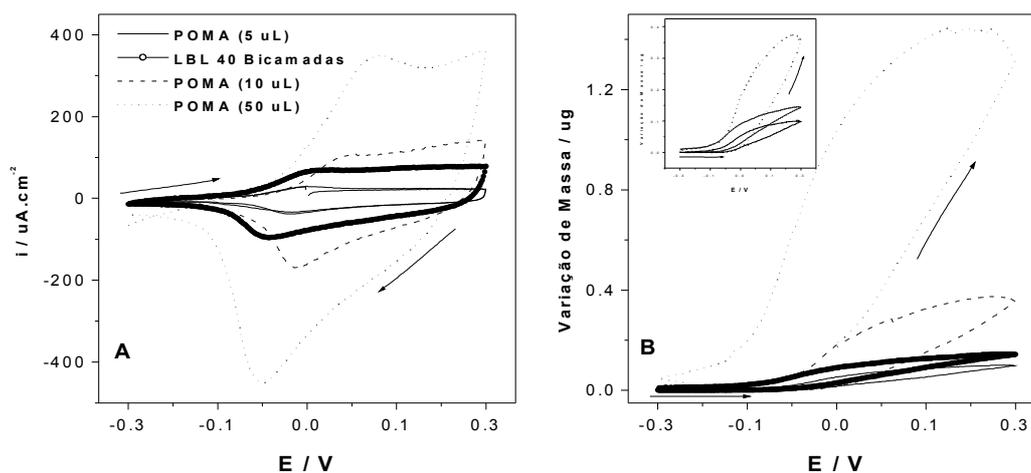


Figura 41: (A) Voltamograma e (B) perfil potenciogravimétrico para filme de POMA com diferente volumes depositados e filme LBL de POMA-PTAA, eletrólito suporte  $\text{LiClO}_4$   $0,1 \text{ molL}^{-1}$  em ACN,  $v = 20 \text{ mV/s}$  e  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Para o cálculo da razão citada anteriormente, efetuou-se a razão do valor máximo de massa variada (máximo de massa na Figura 41B), com o valor máximo da carga que atravessa o filme. Estes valores foram definidos como  $\Delta m_{\text{total}}/\Delta Q_{\text{total}}$ , e estão ilustrados na Tabela V para todos os filmes.

O mecanismo de compensação de carga no filme LBL é cerca de duas vezes mais eficiente do que nos filmes de POMA com massas superiores ou inferiores ao filme LBL. Além disso, mesmo com uma pequena participação de cátions solvatados no mecanismo de compensação de carga, o filme LBL contendo 30 bicamadas medido em  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$  apresentou um valor baixo de  $\Delta m_{\text{total}}/\Delta Q_{\text{total}}$  (Tabela V).

**Tabela V** - Valores de  $\Delta m_{\text{total}}/\Delta Q_{\text{total}}$  calculados a partir do máximo de massa e carga dos filmes apresentados na Figura 36C, 36D, 39, 40 e 41 (em g/C).  $v= 20\text{mV/s}$ .

Filmes	Massa Aparente	$\Delta m_{\text{total}}/\Delta Q_{\text{total}}$ (g/C)	$\Delta m_{\text{total}}$ ( $\mu\text{g}$ )	$\Delta Q_{\text{total}}$ ( $\mu\text{C}$ )
LBL ( $\text{LiClO}_4$ )	40 Bicamadas	$5,06 \times 10^{-4}$	0,14	276,5
LBL ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ )	30 Bicamadas	$6,89 \times 10^{-4}$	0,05	73,1
	5 $\mu\text{L}$	$9,62 \times 10^{-4}$	0,10	104
POMA ( $\text{LiClO}_4$ )	10 $\mu\text{L}$	$9,91 \times 10^{-4}$	0,37	373,21
	50 $\mu\text{L}$	$16,9 \times 10^{-4}$	1,83	1081,0
POMA ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ )	10 $\mu\text{L}$	$9,78 \times 10^{-4}$	0,48	490,0

Nesse sentido, o fato dos filmes LBL apresentarem uma variação total de massa transportada muito inferior aos filmes de POMA durante o processo redox e com a participação de cátions solvatados no mecanismo de compensação de carga na presença de cátions pequenos, isto sugere a existência de um processo de “pseudo-autodopagem”. Esta idéia pode ser fortalecida se analisarmos a estrutura das cadeias poliméricas que fazem parte do filme automontado.

As cadeias poliméricas da POMA e do PTAA estão estruturalmente escalonadas no filme LBL, o que é permitido pelos grupos laterais, no caso do PTAA, e pelos grupos imina, no caso da POMA, que quando submetidos a um determinado tratamento físico-químico (por exemplo, dissolução em meio aquoso com diferentes pHs) adquirem cargas espaciais de sinal contrário podendo se interagir. A estrutura hipotética do filme LBL pode ser observada na Figura 42.

Os grupos laterais carboxílicos desprotonados nas camadas contendo o PTAA podem interagir com os grupos imina protonados presentes na cadeia polimérica da POMA quando o filme é submetido a uma perturbação elétrica em que somente a POMA está ativa (janela de potenciais entre  $\pm 0,300\text{ V}$ ). Dessa forma, os grupos carboxílicos podem fornecer elétrons quando houver excesso de cargas positivas nos grupos iminas presentes na cadeia da POMA. Isto explica os resultados observados no filme LBL medido em ACN contendo  $\text{LiClO}_4$ , onde se observa uma forte participação de cátions no mecanismo de compensação de carga. Como este mecanismo de compensação não é completamente efetivo ao longo de todas as

bicamadas, a participação de ânions ainda está presente no mecanismo de compensação de carga. Para atingir a completa eficiência da autodopagem, cada grupo carboxílico do PTAA deveria estar pareando com cada átomo de nitrogênio do

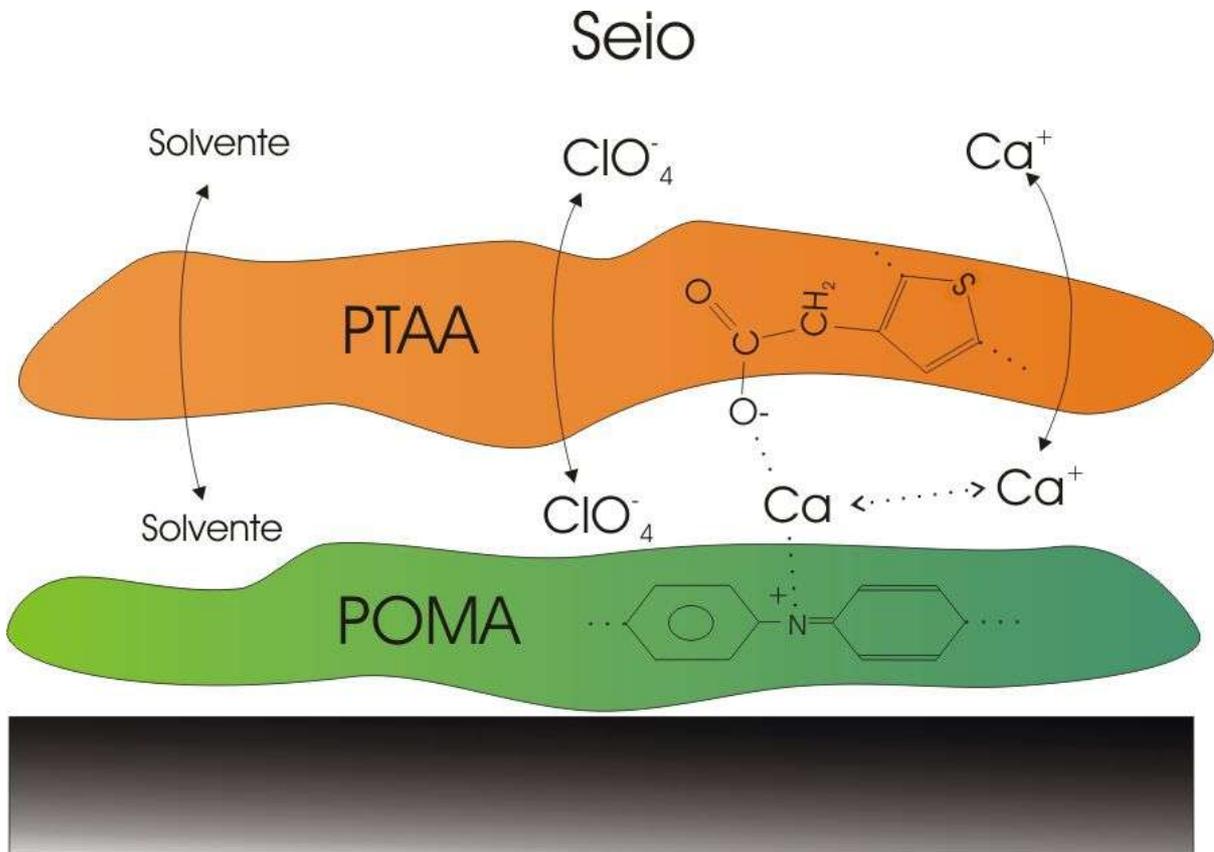


Figura 42: Estrutura hipotética de uma bicamada do filme LBL de POMA-PTAA ilustrando o mecanismo da pseudo-autodopagem.

grupo imina na POMA. No entanto, ao analisarmos as medidas do filme LBL medido em ACN contendo  $(C_2H_5)_4NClO_4$ , a presença de cátions no processo de compensação é muito pequena, e o transporte preferencial é de ânions. Ainda assim, a massa total transportada através do filme LBL é muito inferior à massa total do filme de POMA (Tabela V). Como esta variação de massa se refere preferencialmente a ânions, este resultado sugere que os grupos laterais carboxílicos do PTAA auxiliam no processo de compensação de carga no filme LBL, já que a  $\Delta m_{total}/\Delta Q_{total}$  para este caso também é pequena. Portanto, o mecanismo de compensação de carga no filme LBL de POMA-PTAA não é ao todo auto-eficiente, pois a geometria estrutural necessária requer um controle avançado na fabricação destes filmes.

## Capítulo 4

### 4.1 Conclusões

A caracterização eletroquímica da poli(*o*-metoxianilina) mostrou os principais picos de potencial são análogos aos observados para a polianilina. Na janela de potenciais estudada ( $\pm 0,300$  V) foram observados apenas os processos referentes à transformação da leucoesmeraldina a esmeraldina e foi possível obter uma análise detalhada das propriedades eletroquímicas e do mecanismo de compensação de carga para a POMA.

O filme de PTAA foi caracterizado, embora não tivesse atividade eletroquímica na faixa de potenciais estudada. Nesta caracterização foi possível observar o processo de superoxidação, em que ocorre um grande aumento da massa transportada no filme, resultado de uma possível reação nucleofílica nos carbonos presentes na cadeia polimérica do PTAA que degradam o polímero.

Considerando as medidas de MCQE, foi possível caracterizar as propriedades eletromecânicas dos filme de POMA e os filmes LBL de POMA-PTAA. Neste estudo, os filme obtidos por evaporação de solvente com um pequeno volume de solução depositado apresentaram as menores variações nas suas propriedades viscoelásticas entre os estados oxidado e reduzido, justificando o uso da Equação de Sauerbrey para a conversão dos valores de frequência em valores de massa. Para os filmes LBL, o mesmo procedimento utilizado nos filmes de POMA não permitiu a análise das propriedades eletromecânicas satisfatoriamente e, por isso, foram realizadas medidas de impedância eletroacústica nos filmes. De acordo com os resultados obtidos para estas medidas, os filmes LBL não apresentaram variações importantes em suas propriedades viscoelásticas, portanto, justificando o uso da Equação de Sauerbrey.

Ambos os filmes de POMA e automontado apresentaram um efeito do primeiro ciclo durante a primeira varredura. No primeiro caso, os resultados foram interpretados como processo de contração volumétrica que ocorre durante a primeira

redução. Entretanto, no caso do filme LBL, não foi possível interpretar da mesma maneira, pois os experimentos realizados foram insuficientes para justificar esta proposta. Como os valores experimentais de  $\Delta m/\Delta q$  eram muito distintos dos valores teóricos, os resultados foram analisados levando em consideração o transporte de cátions durante o processo redox.

A análise das curvas da variação de massa em função da variação de carga permitiu a investigação detalhada do mecanismo de compensação de carga no filme LBL. Com o auxílio das curvas de fluxo de espécies, concluiu-se que nestes filmes o processo de compensação de carga ocorre pelo transporte de cátions e ânions simultaneamente, resultado que é diferente do observado para os filmes de POMA, em que o transporte de íons era decorrente somente da participação de ânions.

A mesma investigação, porém utilizando um cátion com raio iônico maior, mostrou que o mecanismo de compensação de carga no filme LBL não se devia à participação de cátions e ânions, simultaneamente, sendo os ânions a espécie predominante, resultado este semelhante ao obtido para o filme de POMA. No entanto, considerando a variação de massa total no filme de POMA e no filme LBL durante o processo redox, concluiu-se que o mecanismo de compensação de carga nos filmes LBL de POMA-PTAA era mais eficiente. A interpretação deste comportamento levou em consideração a estrutura escalonada do filme LBL, em que as camadas poliméricas do PTAA apresentavam grupos carboxílicos laterais que auxiliavam na compensação das cargas positivas geradas nos grupos imina na cadeia da POMA durante o processo redox.

## Capítulo 5

### 5.1 - Referências Bibliográficas

1. HEINZE, J. "Electrochemistry of conducting polymers." **Synthetic Metals** 41-43 (1991): 2805-2823.
2. MACDIARMID, ALAN G. AND MAXFIELD, MACRAE. Organic Polymers as Electroactive Materials. In: Linford, R. G. **Electrochemical Science and Technology of Polymers**. v.1. New York: Elsevier, 1987. p.67-101.
3. WELLINGHOFF, S. T. **Electrically Conducting Polymers for Applications**. In: Lai, Juey H. Polymers for Electronic Applications. Florida: CRC Press, 1989. p.93-155.
4. HILLMAN, A. ROBERT. Polymer Modified Electrodes: Preparation and Characterisation. In: Linford, R. G. **Electrochemical Science and Technology of Polymers**. v.1. New York: Elsevier, 1987. p.103-239.
5. VILLULLAS, Hebe Mercedes et al. **Electroquímica: Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario**. Argentina: Editorial Universidad Nacional de Córdoba, 2000. p. 300.
6. KILMARTIN, P. A. AND WRIGHT, G. A. "Photoelectrochemical and spectroscopic studies of sulfonated polyanilines. Part II. Copolymers of orthanilic acid and substituted anilines." **Synthetic Metals** 88 (1997): 163-170.
7. KILMARTIN, P. A. AND WRIGHT, G. A. "Photoelectrochemical and spectroscopic studies of sulfonated polyanilines. Part I. Copolymers of orthanilic acid and anilines." **Synthetic Metals** 88 (1997): 153-162.
8. ORATA, D. AND BUTTRY, D. A. "Determination of ion populations and solvent content as functions of redox state and pH in polyaniline." **Journal of the American Chemical Society** 109 (1987): 3574-3581.
9. INZELT, G. "Simultaneous chronoamperometric and quartz crystal microbalance studies of redox transformations of polyaniline films." **Electrochimica Acta** 45 (2000): 3865-3876.
10. BARBERO, C.; MIRAS, M. C.; KÖTZ, R. AND HAAS, O. "Comparative study of the ion exchange and electrochemical properties of sulfonated polyaniline (span)

- and polyaniline (pani)." **Synthetic Metals** 55-57 (1993): 1539-1544.
11. ODIN, C. AND NECHTSCHHEIN, M. "Slow relaxation in conducting polymer." **Physical Review Letters** 67.9 (1991): 1114-1117.
12. ANDRIEUX, C. P.; AUDEBERT, P.; HAPIOT, P. "Fast scan rate cyclic voltammetry for conducting polymers electropolymerized on ultramicroelectrodes." **Journal of Electroanalytical Chemistry** 305 (1991): 153-162.
13. AOKI, K. "Simulation of electrochemical slow relaxation at electrically conducting polymer-coated electrodes based on the concept of percolation." **Journal of Electroanalytical Chemistry** 373 (1994): 67-73.
14. AOKI, K. AND KAWASE, M. "Introduction of a percolation threshold potential at polyaniline-coated electrodes." **Journal of Electroanalytical Chemistry** 377 (1994): 125-129.
15. CAO, J. AND AOKI, K. "Percolation threshold potentials at quasi-static electrochemical switching of polyaniline films." **Electrochimica Acta** 41.11/12 (1996): 1787-1792.
16. GRANDE, H. AND OTERO, T. F. "Conformational movements explain logarithmic relaxation in conducting polymer." **Electrochimica Acta** 44 (1999): 1893-1900.
17. MALINAUSKAS, A. AND HOLZE, R. "Suppression of the "first cycle effect" in self-doped polyaniline." **Electrochimica Acta** 43.5-6 (1997): 515-520.
18. LI, Y. "On the large overpotential of the first reduction of polypyrrole perchlorate films in organic solutions." **Electrochimica Acta** 42.2 (1997): 203-210.
19. KALAJI, M.; NYHOLM, L. AND PETER, L. M. "A microelectrode study of the influence of pH and solution composition on the electrochemical behaviour of polyaniline films." **Journal of Electroanalytical Chemistry** 313 (1991): 271-289.
20. QIAN, R.; LI, Y.; YAN, B. AND ZHANG, H. "Electrochemical aspects of polypyrrole." **Synthetic Metals** 28 (1989): c51-c58.
21. YAN, B.; YANG, J.; LI, Y. AND QIAN, R. "Cyclic voltammetry of polypyrrole in anhydrous acetonitrile." **Synthetic Metals** 58 (1993): 17-27.
22. LI, Y. AND QIAN, R. "On the nature of redox processes in the cyclic voltammetry of polypyrrole nitrate in aqueous solutions." **Journal of Electroanalytical Chemistry** 362 (1993): 267-272.
23. AOKI, K. AND KAWASE, M. "Introduction of a percolation threshold potential at polyaniline-coated electrodes." **Journal of Electroanalytical Chemistry** 377

- (1994): 125-129.
24. PICKUP, P. G. "Electrochemistry of Electronically Conducting Polymer Films." **Modern Aspects of Electrochemistry** Ed. White, R. E., Bockris, J. O'M., Conway, B. E. 190: Academic/Plenum Publishers, 1999. 549-597.
25. OTERO, Toribeo Fernandez. Artificial Muscles, Electrodissolution and Redox Processes in Conducting Polymers. In: Nalwa, H. S. (org.) **Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: v. 4. Conductive Polymers: Transport, Photophysics and Applications**. John Wiley & Sons Ltd., 1997. p.517-594.
26. MALINAUSKAS, A. AND HOLZE, R. "Deposition and characterization of self-doped sulfoalkylated polyanilines." **Electrochimica Acta** 43.5-6 (1998): 521-531.
27. YUE, J.; WANG, Z. H.; CROMACK, K. R.; EPSTEIN, A. J. AND MACDIARMID, A. G. "Effect of sulfonic acid group on polyaniline backbone." **Journal of the American Chemical Society** 113 (1991): 2665-2671.
28. CHAYER, M.; FAÏD, K. AND LECLERC, M. "Highly conducting water-soluble polythiophene derivatives." **Chemical Material** 9 (1997): 2902-2905.
29. WANG, R. S.; WANG, L. M.; SU, Z. M. AND FU, Y. J. "Study of self-doping conductive properties of different oxidized states of poly-3-(2-ethane carboxylate) pyrrole." **Synthetic Metals** 69 (1995): 511-512.
30. IKENOUE, Y.; UOTANI, N.; PATIL, A. O.; WUDL, F. AND HEEGER, A. J. "Electrochemical studies of self-doped conducting polymers: verification of the 'cation-popping' doping mechanism." **Synthetic Metals** 30 (1989): 305-319.
31. WU, Q., QI, Z., WANG, F. "The six-member ring self-doping structure in sulfonated polyaniline." **Synthetic Metals** 105 (1999): 191-194.
32. TANG, H., KITANI, A., YAMASHITA, T., ITO, S. "Highly sulfonated polyaniline electrochemically synthesized by polymerizing aniline-2,5-disulfonic acid and copolymerizing it with aniline." **Synthetic Metals** 96 (1998): 43-48.
33. PRÉVOST, V., PETIT, A., PLA, F. "Studies on chemical oxidative copolymerization of aniline and o-alkoxysulfonated anilines: I. Synthesis and characterization of novel self-doped polyanilines." **Synthetic Metals** 104 (1999): 79-87.
34. KITANI, A., SATOGUCHI, K., TANG, H. Q., ITO, S., SASAKI, K. "Electrosynthesis and properties of self-doped polyaniline." **Synthetic Metals** 69 (1995): 129-130.

35. MAV, I., ZIGON, M., SEBENIK, A. "Sulfanated polyaniline." *Synthetic Metals* 101 (1999): 717-718.
36. SHIMAZU, S., SAITOH, T., UZAWA, M., YUASA, M., YANO, K., MARUYAMA, T., WATANABE, K. "Synthesis and applications of sulfonated polyaniline." **Synthetic Metals** 85 (1997): 1337-1338.
37. YUE, J. AND EPSTEIN, A. "Synthesis of self-doped conducting polyaniline." *Journal of the American Chemical Society* 112 (1990): 2800-2801.
38. FU, Y. AND WEISS, R. A. "In situ polymerization of aniline within lightly sulfonated polystyrene." **Synthetic Metals** 84 (1997): 129-130.
39. KAWAI, T., YAMAUE, T., ONODA, M., YOSHINO, K. . "Effects of doping of fullerene derivative in a self-assembled multilayer of conducting polymers." **Japanese Journal of Applied Physics** 37 (1998): 5789-5792.
40. YAMAUE, T., KAWAI, T., ONODA, M., YOSHINO, K. "Doping effect of charged porphyrin derivative into multilayered conducting polymer heterostructure by self-assembly method." **Journal of Applied Physics** 85.3 (1999): 1626-1630.
41. KUO, C. T., CHEN, S. A., HWANG, G. W., KUO, H. H. "Field-effect transistor with the water-soluble self-acid-doped polyaniline thin films as semiconductor." **Synthetic Metals** 93 (1998): 155-160.
42. TAKESHITA, K., WERNET, W., OYAMA, N. "Electrochemical quartz crystal microbalance investigations of a poly(pyrrole)/sulfated poly(beta-hydroxyether) composite film." **Journal of the Electrochemical Society** 141.8 (1994): 2004-2009.
43. VARELA, H. AND TORRESI, M. R. "Ionic Exchange Phenomena to the Redox Processes of Polyaniline in Nonaqueous Media." **Journal of the Electrochemical Society** 147.2 (2000): 665-670.
44. HILLMAN, A. R. "Mobile species populations and viscoelastic in electroactive polymer films." **Solid State Ionics** 94 (1997): 151-160.
45. DINH, H. N. AND BIRSS, V. I. "Electrochemical and mass measurements during small voltage amplitude perturbations of conducting polyaniline films." **Journal of Electroanalytical Chemistry** 443 (1998): 63-71.
46. PAIK, W., YEO, I. -H., SUH, H., KIM, Y., SONG, E. "Ion transport in conducting polymers doped with electroactive anions examined by EQCM." **Electrochimica Acta** 45 (2000): 3833-3840.

47. XIE, Q., KUWUBATA, S., YONEYAMA, H. "EQCM studies on polypyrrole in aqueous solutions." **Journal of Electroanalytical Chemistry** 420 (1997): 229-225.
48. LIEN, M. SMYRL, W. H., MORITA, M. "Cation and anion insertion in separate process in poly(pyrrole) composite films." **Journal of Electroanalytical Chemistry** 309 (1991): 333-340.
49. VARELA, H., MARANHÃO, S. L. DE A., MELLO, R. M. Q., TICIANELLI, E. A., TORRESI, R. M. "Comparisons of charge compensation process in aqueous media of polyaniline and self-doped polyanilines." **Synthetic Metals** 122 (2001): 321-327.
50. VARELA, H., MALTA, M., TORRESI, R. M. "Microgravimetric study of the influence of the solvent on the redox properties of polypyrrole modified electrodes." **Journal of Power Sources** 92 (2001): 50-55.
51. MARANHÃO, S. L. DE A., TORRESI, R. M. "Quartz crystal microbalance study of charge compensation process in polyaniline films doped with surfactant anions." **Electrochimica Acta** 44 (1999): 1879-1885.
52. OLIVEIRA Jr., Osvaldo N. et al. Langmuir-Blodgett and Self-Assembled Polymeric Films. In: Nalwa, H. S. **Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials**. v. 4: Solid Thin Films and Layers. Academic Press, 2001. 1-63.
53. PATERNO, L. G., MATTOSO, L. H. C., OLIVEIRA JR., O. N. "Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações." **Química Nova** 24.2 (2001): 228-235.
54. RUSLING, James F.; ZHANG, Z. Thin Films on Electrodes for Direct Protein Electron Transfer. In: Nalwa, H. S. **Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials**. v. 5: Biomolecules, Biointerfaces and Applications. Academic Press, 2001. 33-71.
55. CHEUNG, J. H., PUNKKA, E., RIKUKAWA, M., ROSNER, R. B., ROYAPPA, A. T., RUBNER, M. F. "New developments in the Langmuir-Blodgett manipulation of electroactive polymers." **Thin Solid Films** 210/211 (1992): 246-249.
56. GREVE, D. R., REITZEL, N., HASSENKAM, T., BOGELUND, J., KJAER, K., HOWES, P. B., LARSEN, N. B., JAYRAMAN, M., MCCULLOUGH, R. D., BJORNHOLM, T. "Directed self-assembly of amphiphilic regioregular polythiophenes on the nanometer scale." **Synthetic Metals** 102 (1999): 1502-1505.

- 57.FERREIRA, M. AND RUBNER, M. F. "Molecular-level processing of conjugated polymers. 1. Layer-by-layer manipulation of conjugated polyions." **Macromolecules** 28 (1995): 7107-7114.
- 58.DECHER, G., HONG, J. D. AND SCHMITT, J. "Build of ultrathin multilayer films by a self-assembled process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces." **Thin Solid Films**. 210/211 (1992): 831-835.
- 59.FERREIRA, M., CHEUNG, J. H. AND RUBNER, M. F. "Molecular self-assembly of conjugated polyions: a new process for fabricating multilayer thin film heterostructure." **Thin Solid Films** 244 (1994): 806-809.
- 60.CHEUNG, J. H., FOU, A. F. AND RUBNER M. F. "Molecular self-assembly of conducting polymers." **Thin Solid Films** 244 (1994): 985-989.
- 61.FOU, A. C. AND RUBNER, M. F. "Molecular-level processing of conjugated polymers. 2. Layer-by-layer manipulation of in-situ polymerized p-type doped conducting polymers." **Macromolecules** 28 (1995): 7115-7120.
- 62.RAPOSO, M., PONTES, R. S., MATTOSO, L. H. C., OLIVEIRA JR., O. N. "Kinetics of adsorption of poly(o-metoxylaniline) self-assembled films." **Macromolecules** 30 (1997): 6095-6101.
- 63.BIGELOW, W. C., GLASS, E., ZISMAN, W. A. "Oleophobic monolayers. 2. Temperature effects and energy of adsorption." **Journal of Colloid Science** 6.2 (1947): 563-591.
- 64.FOU, A. C., ONITSUKA, O., FERREIRA, M., RUBNER, M. F., HSIEH B. R. "Fabrication and properties of light-emitting diodes based on self-assembled multilayers of poly(phenylene vinylene)." **Journal of Applied Physics** 79.10 (1996): 7501-7509.
- 65.MELLO, S. V., PEREIRA, E. C. AND OLIVEIRA JR., O. N. "Poly(3-tiophene acetic acid) - Poly(o-metoxylaniline) self-assembled films." **Synthetic Metals** 102 (1999): 1204.
- 66.YAMADA, M. AND SHIRATORI, S. S. "Smoke sensor using mass controlled layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte films." **Sensors and Actuators B** 64 (2000): 124-127.
- 67.LI, D., JIANG, Y., LI, Y., YANG, X, LU, L., WANG, X. "Fabrication of prototype humidity-sensitive capacitor via layer-by-layer self-assembling technique."

- Materials Science and Engineering C** 11 (2000): 117-119.
68. ONODA, M., YAMAUE, T., TADA, K., KAWAI, T., YOSHINO, K. "Molecular self-assembly of conducting polymers." **Synthetic Metals** 84 (1997): 983-984.
69. YOO, D., WU, A., LEE, J., RUBNER, M. F. "New electro-active self-assembled multilayer thin films based on alternately adsorbed layers of polyelectrolytes and functional dye molecules." **Synthetic Metals** 85 (1997): 1425-1426.
70. SATO, N., RIKUKAWA, M., SANUI, K., OGATA, N. "Fabrication and properties of self-assembled films of poly(thiophene) derivatives." **Synthetic Metals** 101 (1999): 132-133.
71. KAWAI, T., YAMAUE, T., ONODA, M., YOSHINO, K. "Photoinduced charge separation in multilayered heterostructure of conducting polymers and their doping effects." **Synthetic Metals** 102 (1999): 971-972.
72. LEITE, V. B. P., FERREIRA, M. AND OLIVEIRA JR., O. N. "Electron transfer between adjacent layers in self-assembled films." **Chemical Physics Letters** 316 (2000): 343-3348.
73. KELLOGG, G. J., MAYES, A. M., STOCKTON, W. B., FERREIRA, M., RUBNER, M. F. "Neutron reflectivity in investigation of self-assembled conjugated polyion multilayers." **Langmuir** 12 (1996): 5109-5113.
74. LI, D., JINAG, Y., WU, Z., CHEN, X., LI, Y. "Fabrication of self-assembled polyaniline films by doping-induced deposition." **Thin Solid Films** 360 (2000): 24-27.
75. LI, D., JINAG, Y., WU, Z., CHEN, X., LI, Y. "Self-assembly of polyaniline ultrathin films based on doping-induced deposition effect and applications for chemical sensors." **Sensors and Actuators B** 66 (2000): 125-127.
76. RAM, M. K., ADAMI, M., FARACI, P., NICOLINI, C. "Physical insight in the in-situ self-assembled films of polypyrrole." **Polymer** 41 (2000): 7499-7509.
77. WARD, Michael, D. Principles and Applications of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. In: RUBINSTEIN, I. **Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. New York: Marcel Dekker Inc., 1995. p.293-338.
78. VARELA, H., MALTA, M., TORRESI, R. M. Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. **Química Nova**, v. 23, n. 5, p.664-679. 2000.

79. CHANG, S. -M., MURAMATSU, H., NAKAMURA, C., MIYAKE, J. The principle and applications of piezoelectric crystal sensors. **Materials Science and Engineering C**, v. 12, p.111-123. 2000.
80. BUTTRY, D. A. AND WARD, M. D. "Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance." **Chemical Reviews** 92 (1992): 1355-1379.
81. TOPART, P. A., NOËL, M. A. M., LIESS, H. -D. "High frequency impedance analysis of quartz crystal microbalances coated with conducting polymers." **Thin Solid Films** 239 (1994): 196-204.
82. TOPART, P. A. AND NOËL, M. A. M. "High-frequency impedance analysis of quartz crystal microbalances. 2. Electrochemical deposition and redox switching of conducting polymers." **Analytical Chemistry** 66.18 (1994): 2926-2934.
83. NABOK, A. V., HASSEN, A. K. AND RAY, A. K. "Optical and electrical characterization of polyelectrolyte self-assembled thin films." **Materials Science and Engineering C** 8-9 (1999): 505-508.
84. WIDERA, J., PATYS, B., BUKOWSKA, J, JACKOWSKA, K. "Effect of anions on the electrosynthesis, electroactivity and molecular structure of poly(o-methoxyaniline)." **Synthetic Metals** 94 (1998): 265-272.
85. GONÇALVES, D., MATTOSO, L. H. C., BULLHÕES, L. O. S. "Studies of electrochemical response of poly(o-methoxyaniline) films." **Electrochimica Acta** 39.15 (1994): 2271-2275.
86. STILWELL, D. E. AND PARK, S. M. "Electrochemistry of conducting polymers. II. Electrochemical studies on growth properties of polyanilines." Journal of Electrochemical Society 135.9 (1988): 2254-2262.
87. LECLERC, M., D'APRANO, G., ZOTTI, G. "Structure-property relationships in polyaniline derivatives." **Synthetic Metals** 55-57 (1993): 1527-1532.
88. BARSCH, U. AND BECK, F. "Anodic overoxidation of polythiophenes in wet acetonitrile electrolytes." **Electrochimica Acta** 41.11/12 (1996): 1761-1771.
89. MATTOSO, L. H. C., MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J. "Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline)." **Synthetic Metals** 68 (1994): 1-11.
90. TRIVEDI, D. C. Polyanilines. In: Nalwa, H. S. (org.) **Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: v. 2. Conductive Polymers: Synthesis**

**and Electrical Properties.** John Wiley&Sons Ltd., 1997. p.505-572.

91.HUGUENIN, F. C. **Propriedades de nanohíbridos de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Polímeros condutores eletrônicos.** São Carlos, 2003.134 f. (Doutorado em Ciências Físico-química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.