UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Polianilina Processada com Ácidos Funcionalizados

Antonio Riul Júnior

USP / IFQSC / SBI
8-2-001091

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Física Aplicada)

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior

São Carlos
1995

IFSC **Universidade de São Paulo**
Instituto de Física de São Carlos

Fone(0162) 72-6222
Fax (0162) 74-9151

Av. Dr. Carlos Botelho, 146
Caixa Postal 369
CEP 13560-970 - São Carlos - S
Brasil

MEMBROS DA COMISSAO JULGADORA DA DISSERTACAO DE MESTRADO DE **ANTONIO RIUL JUNIOR** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA DE SAO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO, EM 23/03/1995

COMISSAO JULGADORA:

Prof.Dr.Osvaldo Novais de Oliveira Junior

Prof.Dr.José Alberto Giacometti

Profa.Dra.Maria Elisabete Darbello Ianiouelli

A Deus pela vida. Aos meus pais,

irmãos, sobrinhos, amigos e à capoeira,

pela alegria de viver.

Agradecimentos

Este trababalho foi realizado graças à colaboração direta ou indireta de muitas pessoas com as quais aprendo a cada dia de minha vida.

Agradeço ao Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr. pela oportunidade de trabalho desde a iniciação científica, bem como pelo seu apoio, paciência, dedicação, amizade e compreensão durante todos esses anos em que tem me orientado. Além disso, sua dedicação ao trabalho merece todo o meu respeito e admiração.

Ao Dr. Luiz Henrique Caparelli Mattoso também pela sua dedicação, paciência, apoio, amizade e compreensão durante todo o desenvolvimento do trabalho experimental. Sem ele as dificuldades teriam sido imensas, e com certeza esta dissertação teria um rumo diferente.

Ao Prof. Dr. Roberto M. Faria pelo desenvolvimento, aplicação e iniciativa em criar a linha de polímeros condutores, da qual muito se beneficiou este trabalho.

À Profa. Galina Borissevich pelo apoio, discussões e sugestões que muito beneficiaram esse trabalho.

Ao corpo técnico formado por Bertho, Ademir e Níbio pelo suporte e dedicação, sempre eficientes, durante todo o trabalho. Especialmente ao Bertho, pelas discussões e sugestões pertinentes em relação aos equipamentos e aparato experimental.

À Marysilvia, por ter me ensinado a utilizar a cuba de Langmuir e pelos diálogos e sugestões durante a obtenção dos resultados. À Sarita e à

Cláudia pelo companheirismo, discussões, e encorajamento tanto na parte experimental quanto na escrita. Não posso esquecer de mencionar aqui o grande apoio e incentivo da Sarita para que eu continuasse na Física. Ao Gustavo pelo inestimável apoio técnico nas horas mais difíceis. Ao Chico, Mal e Paraná pela gentileza em ceder o polímero por eles sintetizado e, especialmente, pelo apoio nos momentos mais necessários. Sem o Chico e o Paraná o trabalho de impressão com certeza não sairia na hora certa.

Não posso deixar de mencionar o Ailton, o Casé e o Dante que sempre estiveram abertos a discussões, especialmente pelas dicas de deposição fornecidas pelo Casé.

Agradeço ao CNPq, à FAPESP e ao PADCT pelos recursos financeiros necessários para o desenvolvimento desta dissertação.

À oficina de óptica do Instituto de Física de São Carlos, pelo fornecimento das lâminas utilizadas como substratos, e ao grupo de Bioquímica, especialmente ao Prof. Glaucius e à Wanda, pela utilização do espectrofotômetro.

Aos meus pais, à memória do meu avô Guido e aos meus tios Alan e Elcy, que enfrentaram as maiores dificuldades, não poupando sacrifícios, para que eu conseguisse chegar até aqui.

SUMÁRIO

Capítulo 1 ____ *4*

1.1) Fabricação dos Filmes de Langmuir ____ **4**

1.2) Caracterização dos Filmes de Langmuir ____ **7**

1.2.1) Pressão de superfície (Π) ____ 7

1.2.2) Potencial de superfície (ΔV) ____ 10

1.3) Fabricação dos filmes LB ____ **14**

1.4) Caracterização dos filmes LB ____ **20**

1.5) Materiais empregados na técnica LB ____ **20**

1.6) Filmes LB de Polímeros Condutores ____ **22**

1.7) Possíveis Aplicações de Filmes LB ____ **26**

Capítulo 2 ____ *34*

2.1) Introdução aos polímeros condutores ____ **34**

2.2) Estados de oxidação da PAni ____ **36**

2.3) Sínteses química e eletroquímica da PAni ____ **38**

2.4) Processos de dopagem da polianilina ____ **40**

2.4.1) Dopagem por protonação ____ 43

2.4.2) Dopagem secundária ____ 45

2.5) Processabilidade induzida por contra-íons ____ **47**

2.6) Propriedades Gerais da Polianilina ____ **49**

2.7) A Condutividade dos Polímeros Condutores ____ **51**

Capítulo 3 ____ *62*

Introdução ____ **62**

3.1) Síntese química da polianilina ____ **62**

3.2) Cuba de Langmuir ____ **64**

3.3) Sala Limpa ____ **65**

3.4) Sistema de purificação da água ____ **66**

3.5) Formação dos filmes de Langmuir ____ **67**

3.5.1) Soluções ____ 68

3.5.2) Concentrações ____ 69

3.5.3) Volume ____ 70

3.5.4) Velocidade de compressão e subfases utilizadas ____ 71

3.6) Fabricação e caracterização dos filmes LB ____ **71**

3.6.1) Preparação dos substratos ____ 72

3.6.2) Condutividade 74
3.6.3) Espectroscopia de UV-vis 76
3.6.4) Potencial de superfície dos filmes LB (ΔV_{LB}) 77
3.6.5) Voltametria Cíclica (Vc) 78

Capítulo 4 *82*

Introdução 82

4.1) Processabilidade 82

4.2) Efeito dos parâmetros importantes na formação dos filmes de Langmuir 85
4.2.1) Curvas de pressão de superfície (Π X A) 88
4.2.2) Resultados e comentários sobre as curvas de pressão 93

4.3) Comparação dos resultados com a literatura 95

4.4) Estabilidade dos filmes 100

4.5) Discussão dos resultados de (ΔV X A) 105

4.6) Conclusões 107

Capítulo 5 *112*

Introdução 112

5.1) Deposição dos filmes LB 112
5.1.1) Tipo de substrato 113
5.1.2) Valor de pressão para a deposição 113
5.1.3) Estabilidade da monocamada 114
5.1.4) Velocidade de compressão (v) 114
5.1.5) Velocidade de deposição 115
5.1.6) Tempo de espera entre deposições sucessivas 116
5.1.7) Dificuldades encontradas 116

5.2) Caracterização dos filmes LB 118
5.2.1)Medidas de UV-vis 118
5.2.2) Medidas de TR 123
5.2.3) Condutividade (σ) 124
5.2.4) Voltametria cíclica (Vc) 127
5.2.5) Potencial de superfície dos filmes LB 128

5.3) Conclusões 128

Capítulo 6 *132*

6.1) Conclusões 132

6.2) Sugetões para trabalhos futuros 134

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Representação esquemática da cuba de Langmuir.....05

Figura 1.2 - Curva de ácido esteárico ilustrando as fases de ordenamento das moléculas sobre a subfase.....07

Figura 1.3 - Sensor de Wilhelmy em contato com a subfase.....09

Figura 1.4 - Representação esquemática do método de medida do potencial de superfície. AF = alto falante, P = placa vibrante, R = resistor de carga, ER = eletrodo de referência, D = detetor, V_0 = fonte variável de tensão, i = corrente que flui pelo circuito.....12

Figura 1.5 - Representação do modelo proposto por Demchack e Fort para o potencial de superfície de moléculas simples.....13

Figura 2.1 - Fórmula geral das polianilinas.....36

Figura 2.2 - Representação do estado de oxidação leucoesmeraldina.....37

Figura 2.3 - Representação do estado de oxidação esmeraldina.....37

Figura 2.4 - Representação do estado de oxidação pernigranilina.....37

Figura 2.5 - (a) polarons, (b) bipolarons, (c) sólitons.....43

Figura 2.6 - Representação esquemática do processo de protonação da PANI em meio ácido.....45

Figura 2.7 - Voltamograma cíclico típico da PAni (base esmeraldina) em solução 1,0 M de HCl; v = 100 mV/s.....51

Figura 2.8 - Condutividade em função do pH.....54

Figura 2.9 - (a) Isômero cis do poliacetileno, (b) isômero trans do poliacetilieno, com a representação logo abaixo do defeito que une porções idênticas da cadeia polimérica, facilitando a localização eletrônica.....55

Figura - 3.1 Representação de como foram feitas as medidas de condutividade.....75

Figura - 4.1 Colapso devido à rigidez durante a compressão da monocamada.....90

Figura - 4.2 Curvas de pressão de superfície em função da área por monômero para cada tipo de solução estudada no ítem 4.2.....93

Figura - 4.3 Curva de pressão de superfície de polianilina em pH = 6,5.....96

Figura - 4.4 Curvas de pressão de superfície de PAni/PI em razão molar de (1:9), respectivamente.....97

Figura - 4.5 Curvas de pressão de superfície de (a) poli(n-decilanilina) e (b) PAni:DBSA:3ODOP, em razão molar de (1:4) para PAni/DBSA, e (2:1) para PANI:3ODOP.....99

Figura - 4.6 Estabilidade dos filmes de Langmuir formados com polianilina.....101

Figura - 4.7Potencial de superfície em função da área por monômero para cada caso estudado no ítem 4.2 104

Figura - 5.1 Espectro de absorção da PAni (base esmeraldina) dopada com DBSA. Os número indicam a concentração molar do DBSA 119

Figura - 5.2 Espectro de absorção para PAni processada com CSA em solução de clorofórmio.....120

Figura - 5.3 Espectro de absorção dos filmes LB de PAni processada com CSA 121

Figura - 5.4 Espectro de absorção dos filmes LB de PAni processada com CSA e m-cresol..... 122

Figura - 5.5 Crescimento da absorção em função do número de camadas depositadas, (a) PAni + CSA, (b) PAni + CSA + m-cresol..... 123

Figura - 5.6 Voltamograma cíclico de um filme LB de polianilina depositada sobre ITO..... 127

LISTA DE TABELAS

Tabela - 4.1 Área por monômero extrapolada para a polianilina.....94

Tabela -4.2 Tabela dos parâmetros envolvidos na análise do potencial de superfície.....105

Tabela - 5.1 Condutividade dos filmes LB de polianilina.....124

RESUMO

Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) foram produzidos a partir da polianilina não substituída, que se tornou processável e solúvel em clorofórmio após ser dopada com ácidos funcionalizados. Para atingir condições otimizadas de formação e deposição dos filmes, foi realizado um estudo criterioso empregando vários ácidos funcionalizados: canfor sulfônico (CSA), dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e tolueno sulfônico (TSA); e também os solventes e plastificantes N-metilpirrolidinona (NMP) e *m*-cresol. Soluções de polianilina de alta massa molar processada com estes ácidos foram depositadas sobre subfases aquosas ácidas (pH $\cong$ 2), formando os chamados filmes monomoleculares de Langmuir. Através de um estudo dos parâmetros que influenciam a formação dos filmes de Langmuir conseguimos obter monocamadas estáveis. Desta forma os filmes puderam ser transferidos para substratos sólidos (vidro bk7), usando a técnica de Langmuir-Blodgett. Os filmes LB produzidos são do tipo Z, ou seja, a deposição só é bem sucedida na retirada do substrato, o que significa que mesmo no filme de Langmuir alguns grupos hidrofílicos se encontravam na interface filme/ar. Os filmes LB foram caracterizados por espectroscopia de UV-vis., medidas de condutividade usando o método de quatro pontas, voltametria cíclica e medidas do potencial de superfície. Os filmes LB apresentam propriedades óticas e eletroativas semelhantes às dos filmes de polianilina fabricados por centrifugação. A absorbância da banda polarônica aumenta linearmente com o número de camadas depositadas, o que demonstra que cada camada contribui com a mesma quantidade de material para o filme. A condutividade dos filmes é da ordem de 10^{-4} S/cm, inferior aos valores medidos para filmes obtidos por centrifugação de soluções de polianilina com CSA e DBSA, mas é maior do que a de alguns outros filmes LB de polianilina relatados na literatura.

ABSTRACT

Langmuir-Blodgett (LB) films were fabricated from parent polyaniline (PANI) which was made soluble in chloroform by being doped with functionalized acids. Optimized conditions for LB film deposition were only reached after a systematic processability study in which use was made of camphor sulfonic acid (CSA), dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA), toluene sulfonic acid (TSA) and of N-methyl pyrrolidinone (NMP) and *m*-cresol as plasticizers. Solutions of high molecular weight PANI were spread on acidic, aqueous subphases (pH = 2), thus forming the so-called Langmuir monolayers. These monolayers were transferred onto solid substrates (bk7 glass) in the form of Z-type films, i.e. deposition was successful only in the upstrokes. This means that hydrophilic groups must protrude from the water surface in the Langmuir film. The LB films were characterized using UV-vis spectroscopy, cyclic voltammetry, surface potential and conductivity measurements. The optical and electroactive properties of the deposited LB films were essentially the same as those obtained with spin-coated PANI films. The absorbance of the polaronic peak increases linearly with the number of deposited layers, demonstrating that each layer contributed an equal amount of material to the LB film. The films conductivity was of the order of 10^{-4}S/cm, which is below the values of spin coated PANI films processed with CSA or DBSA, but higher than some published values for LB films from polyaniline.

APRESENTAÇÃO

O Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" vem há alguns anos desenvolvendo pesquisas sobre filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) de polímeros condutores, principalmente de derivados da polianilina. Estes materiais são adequados para a fabricação de filmes LB, pois além de serem promissores para possíveis aplicações tecnológicas como baterias recarregáveis e fotodiodos, são facilmente processáveis. Sempre houve interesse, entretanto, no emprego da polianilina não substituída, que em princípio deve apresentar propriedades elétricas melhores que a de seus derivados para possiveis aplicações. Até aproximadamente cinco anos atrás pensava-se ser impossível processar a polianilina não substituída. Esta situação mudou drasticamente a partir de trabalhos de A.J. Heeger[1] nos quais a polianilina foi processada com ácidos funcionalizados. Numa das visitas do Prof. A.G. MacDiarmid da Universidade da Pensilvânia ao Brasil, ele sugeriu ao Dr. Luiz Henrique Mattoso que esta idéia poderia ser utilizada para processar o polímero e com isso formar filmes de Langmuir. Assim, não haveria a necessidade de se adicionarem grupos laterais à cadeia polimérica, para tornar o polímero solúvel, ou de se utilizarem misturas do polímero com outros materiais tensoativos.

A partir dessa sugestão, iniciamos um estudo sistemático e criterioso de investigação não só das condições ideais de processamento da polianilina com os ácidos funcionalizados, mas também das condições otimizadas para a

---

[1] CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A. J. - Synthetic Metals, 48, 91 (1992)

fabricação de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). É este estudo que é relatado na presente dissertação. A otimização das condições de formação das monocamadas de polianilina não substituída foi uma das maiores preocupações e um dos resultados mais importantes por nós obtido. Mencione-se que outros grupos de pesquisa nos Estados Unidos, na Inglaterra e na Finlândia, mencionados no capítulo 4, realizaram trabalhos independentes do nosso visando também a obtenção de filmes LB de polianilina não substituída. Podemos adiantar que os filmes por nós obtidos foram os que necessitaram da menor quantidade de agentes processantes.

No Capítulo I é apresentada uma introdução aos filmes de Langmuir e LB, com uma breve descrição da técnica, equipamentos de medida, materiais empregados na fabricação dos filmes e possíveis aplicações. No Capítulo II é fornecida uma introdução à polianilina, na qual são comentados aspectos relevantes não só para o processamento do polímero como para a subsequente deposição de filmes LB. Merecem destaque os seus estados de oxidação, o processo de síntese, os tipos de dopagem, além de um breve comentário sobre polímeros condutores eletrônicos em geral.

Os procedimentos experimentais são detalhados no Capítulo III, incluindo a descrição da síntese química da polianilina e do processo de fabricação dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. São ainda descritos os métodos empregados na caracterização dos filmes de Langmuir e LB. Os resultados e sua discussão são apresentados nos Capítulos IV e V. No Capítulo IV, são explicitados os requisitos para a obtenção de bons filmes de

Langmuir, e apresentados e discutidos os resultados obtidos na formação desses filmes, como as curvas de pressão e de potencial de superfície. Esses resultados são comparados com outros publicados na literatura para filmes similares. A otimização do processo de deposição dos filmes LB, bem como os resultados de caracterização dos filmes, são apresentados no Capítulo V. Enfatiza-se que esse trabalho de caracterização não foi extensivo, e teve o intuito de apenas demonstrar que podem ser formadas multicamadas LB de polianilina não substituída, que apresentam propriedades semelhantes às de filmes de polianilina produzidos por métodos convencionais.

No Capítulo VI são apresentadas as principais conclusões do trabalho e enumeradas algumas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 1

FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT (LB)

1.1) Fabricação dos Filmes de Langmuir

Quando uma gota de óleo é colocada sobre a superfície da água, ela se espalha rapidamente cobrindo grandes extensões de área. Forma-se um filme que pode ser extremamente fino, até mesmo com a espessura de uma única molécula (monomolecular). A adsorção do óleo sobre uma superfície líquida é devida ao fato das moléculas serem anfifílicas, isto é, possuírem grupos altamente polares (hidrofílicos) que são atraídos pela água e uma parte não polar (hidrofóbica), grande o suficiente para evitar que o material seja dissolvido na subfase. Embora tais filmes fossem conhecidos e estudados no século passado, e mesmo no século XVIII, por grandes celebridades como Lord Rayleigh, Benjamin Franklin, John Shields, Agnes Pockels e outros, foi Irving Langmuir[1] quem primeiro desenvolveu equipamentos para a investigação de propriedades dos filmes e modelos para a conformação molecular[1]. Ele se baseou no aparato simples utilizado por Pockels para medir o tamanho de moléculas de óleo espalhadas sobre a água. Esses filmes monomoleculares foram, por isso, chamados de filmes de Langmuir. A monocamada pode ser transferida da superfície líquida para um substrato sólido, procedimento esse que, se repetido várias vezes com um mesmo substrato, dá origem a estruturas de multicamadas. São os chamados

filmes Langmuir-Blodgett (LB) numa homenagem a Langmuir e a sua assistente de trabalho na época, Katharine Blodgett[1].

O equipamento necessário para a obtenção dos filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett é denominado de Cuba de Langmuir. A Figura 1.1 mostra uma representação esquemática do equipamento, que consiste basicamente de um recipiente que contém o líquido (ou subfase) sobre o qual as moléculas são espalhadas, uma barreira móvel para compressão e orientação das moléculas e alguns instrumentos de medida usados para a caracterização dos filmes de Langmuir. Esses instrumentos para a caracterização das monocamadas estão ilustrados na Figura 1.1, onde há uma placa de Wilhelmy ligada a uma eletrobalança para medir a pressão de superfície, um sensor de posição acoplado à barreira móvel, uma prova para medidas de potencial de superfície e um pequeno motor ("dipper") para imersão e retirada de substratos sólidos na subfase líquida.

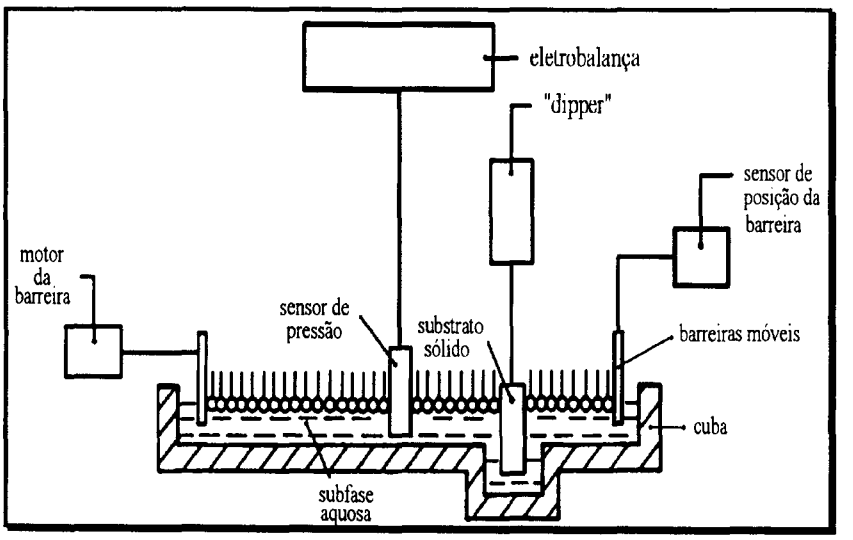


Figura 1.1) *Representação esquemática da cuba de Langmuir.*

O composto empregado na fabricação do filme é diluído em um solvente orgânico volátil apropriado (como clorofórmio) e então colocado sobre a subfase aquosa com o auxílio de uma microsseringa ou uma micropipeta. A subfase utilizada é geralmente água ultra-pura. O solvente evapora rapidamente e as moléculas se espalham cobrindo toda a superfície líquida. Em analogia a um gás bidimensional, diz-se que nesta situação a monocamada encontra-se na fase gasosa (Fig.1.2a). Nesta configuração as interações molécula/água são maiores do que as interações molécula/molécula. À medida que a barreira móvel comprime e orienta as moléculas, o filme de Langmuir passa respectivamente pelas fases líquido-expandida (Fig.1.2b) e condensada (Fig1.2c). A fase condensada corresponde a um arranjo regular de moléculas que está associado a uma área (A_c) de máximo ordenamento ($\cong$ 18 $Å^2$ na Figura 1.2). A compressão da monocamada abaixo deste valor de área causa um empacotamento molecular desordenado, com um agrupamento das moléculas umas sobre as outras, comumente chamado de colapso.

O arranjo regular das moléculas orientadas sobre a subfase é característico de compostos simples, como o ácido graxo ilustrado na Figura 1.2 logo a seguir. Nos materiais com moléculas maiores e mais complexas, nem sempre as três fases podem ser identificadas de maneira bem clara, como será discutido para os filmes poliméricos apresentados nessa dissertação.

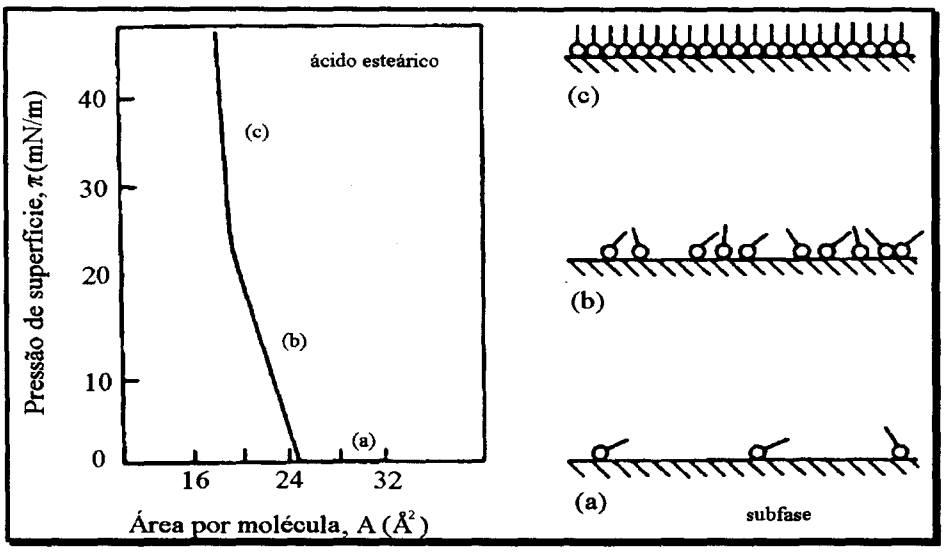


Figura 1.2) *Curva de ácido esteárico ilustrando as fases de ordenamento das moléculas sobre a subfase.*

1.2) Caracterização dos Filmes de Langmuir

As principais técnicas de caracterização dos filmes de Langmuir são as medidas de pressão e potencial de superfície em função da área média ocupada pelas moléculas sobre a subfase, conhecida como área molecular média. Através dessas medidas pode-se verificar o empacotamento e ordenamento molecular, além da homogeneidade macroscópica da monocamada. Essa caracterização é fundamental e necessária para verificar a qualidade dos filmes de Langmuir formados.

1.2.1) Pressão de superfície (Π)

Desde os primeiros estudos realizados com filmes de Langmuir, a presença da monocamada sobre uma dada superfície líquida é detectada por

medidas da variação da tensão superficial do líquido. Essa variação é chamada de pressão de superfície, sendo definida por:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \qquad (1.1)$$

em que γ_0 é a tensão superficial da água pura e γ é a tensão superficial modificada pela presença da monocamada[1,2]. A pressão deve ser sempre positiva pois a adsorção de moléculas na superfície do líquido abaixa a tensão superficial.

As medidas de Π são usualmente feitas usando-se a balança de Langmuir ou o método de Wilhelmy[1]. A balança de Langmuir consiste em um flutuador metálico que divide a cuba em duas partes. Uma com a monocamada e a outra com água limpa. O flutuador está preso a uma eletrobalança ou a um transdutor, que medem a força exercida pela monocamada. O método de Wilhelmy (por nós utilizado) possui uma sensibilidade de 5.10^{-3} mN/m, proporcionando uma medida absoluta do valor de Π[1]. Na prática, devido à influência de pequenas alterações nas condições de medidas, como flutuações da subfase, diferenças de pressão da ordem de 0.1 mN/m podem ser desprezadas. O sensor de Wilhelmy fica parcialmente imerso na água, suspenso por um fio e preso a uma eletrobalança (observar Figura 1.1). A balança mede a força requerida para manter o sensor estacionário sob variações de tensão superficial. A força exercida verticalmente pela tensão superficial é transformada em um pequeno

deslocamento que é medido e convertido em tensão elétrica por um transformador diferencial, que fornece a leitura medida em pressão de superfície. A maior desvantagem desta técnica está relacionada ao ângulo de contato (θ na Figura 1.3) formado entre a subfase líquida e o sensor da balança. A avaliação de Π requer que o ângulo de contato seja conhecido e não sofra variações durante o experimento, o que não ocorre na realidade[1]. A posição exata do sensor com relação ao movimento da barreira pode afetar a medida de pressão, alterando os fluxos padrões de formação da monocamada. Isto tem fundamental importância para filmes mais rígidos, como no caso de alguns filmes poliméricos. Tais problemas podem ser minimizados utilizando o sensor simetricamente disposto em relação às extremidades laterais da cuba[1].

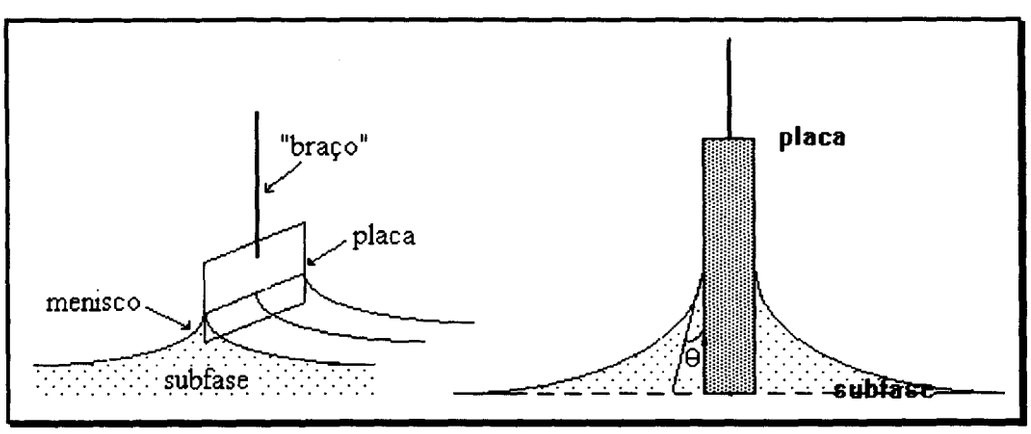


Figura 1.3) *Sensor de Wilhelmy em contato com a subfase.*

Para que haja uma melhor compreensão das curvas de pressão de superfície em função da área molecular média apresentadas nessa dissertação, damos uma pequena definição do fenômeno de histerese que é comumente associado a essas curvas. À medida que a área ocupada pelas moléculas na superfície da água é diminuída, há uma maior interação entre elas, ocorrendo um aumento na pressão de superfície. Quando da descompressão da monocamada, o que se observa geralmente é que a pressão de superfície vai diminuindo gradualmente, mas não no mesmo caminho da compressão. Nota-se que para um mesmo valor de área existem valores de pressão de superfície inferiores aos da compressão da monocamada, até que a pressão retorne ao valor nulo original.

Esse fenômeno é denominado de *histerese*, da palavra grega que significa "vir atrás", e pode ser visualizado na Figura 4.2 no Capítulo 4. As variações observadas nessas curvas de pressão correspondem a estados específicos de formação dos filmes de Langmuir, que estão associados a deterrminadas fases de ordenamento molecular.

1.2.2) Potencial de superfície (ΔV)

Outra técnica bastante utilizada para a caracterização dos filmes de Langmuir é a medida do potencial de superfície, definido como a diferença de potencial que surge entre a superfície coberta com a monocamada e a superfície da água limpa. As medidas de potencial de superfície são realizadas pelo método do capacitor vibrante, que foi descrito pela primeira

vez em 1933 por Yamins e Zisman[4]. A principal vantagem deste método é trabalhar com uma alta impedância de entrada e baixa corrente na saída do circuito eletrônico, o que permite medir sinais muito pequenos. Essa técnica de medida permite ainda transformar um sinal contínuo em alternado, evitando o problema de ruídos.

A Figura 1.4 mostra o diagrama esquemático do sistema utilizado para as medidas de potencial de superfície. Um sinal elétrico excita um pequeno alto falante (AF) cujas vibrações são transmitidas mecanicamente para uma placa vibrante (P), disposta paralelamente à superfície da água. A carga efetiva na superfície da água induzirá carga de sinal oposto na placa P. A freqüência com que esta placa vibra modula o sinal captado em forma de uma corrente (i), a qual flui por uma resistência de carga (R) e este sinal é ampliado em pelo menos dez vezes pelo detetor D. A amplitude do sinal é diretamente proporcional à carga efetiva[4]. A fonte variável de tensão contínua (V_0) é ajustada até que esta corrente seja zerada, correspondendo a um campo elétrico nulo entre as placas do suposto capacitor. Quando esta corrente é zerada, um potenciômetro previamente calibrado fornece o valor de V_s, que é o potencial de superfície da monocamada[4,5].

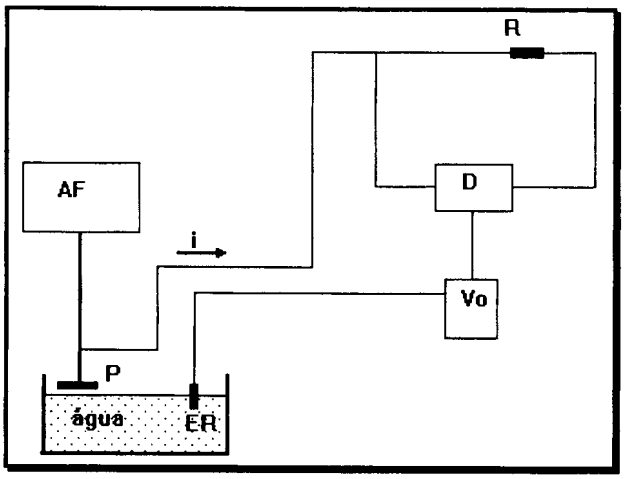


Figura 1.4) *Representação esquemática do método de medida do potencial de superfície. AF = alto-falante, P = placa vibrante, R = resistor de carga, ER= eletrodo de referência, D = detetor, V_0 = fonte variável de tensão, i = corrente que flui pelo circuito.*

Esta técnica de medida tem sido utilizada para caracterizar os filmes de Langmuir e identificar suas transições de fase durante a compressão, estudar a dupla camada que aparece na interface monocamada/água e ainda investigar efeitos de pH e temperatura no comportamento dos filmes formados. Há vários modelos que foram desenvolvidos para relacionar os potenciais de superfície medidos aos momentos de dipolo das moléculas constituintes dos filmes. Os momentos de dipolo das moléculas individuais são a principal contribuição para o potencial de superfície e convencionou-se que o ΔV da monocamada é positivo quando os dipolos têm sua extremidade positiva direcionada para o ar.

Um modelo muito utilizado é o de Demchack e Fort (DF), que supuseram o filme de Langmuir como um capacitor de três camadas onde

cada camada possui uma permissividade relativa diferente. Levou-se em conta as diferentes polarizabilidades do meio no qual os dipolos estão inseridos, como pode ser observado na Figura 1.5.

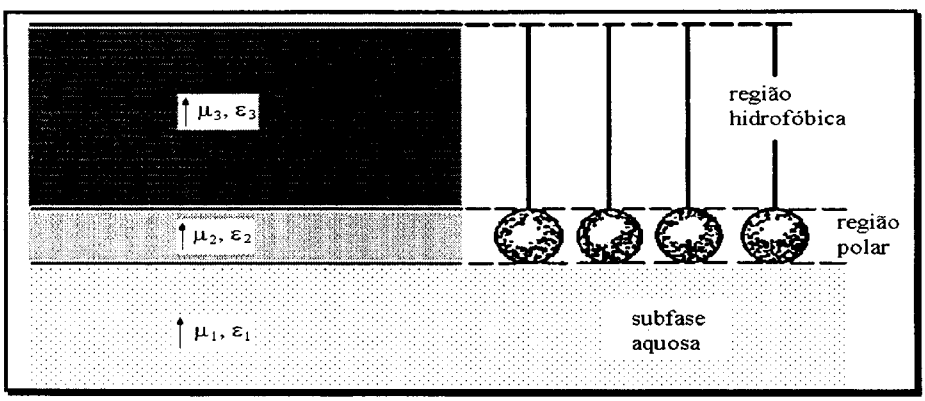


Figura 1.5) *Representação do modelo proposto por Demchack e Fort para o potencial de superfície de moléculas simples.*

Segundo o modelo DF, ΔV é expresso pela relação :

$$\Delta V = \frac{1}{A\varepsilon_0}\left(\frac{\mu_1}{\varepsilon_1} + \frac{\mu_2}{\varepsilon_2} + \frac{\mu_3}{\varepsilon_3}\right) + \Psi_0 \qquad (1.2)$$

incluindo a contribuição Ψ_0 do potencial de superfície da dupla-camada elétrica que surge no caso de monocamadas ionizadas [5].

Na expressão 1.2 acima A é a área ocupada por cada molécula e ε_0 a permissividade elétrica do vácuo. Em μ_1/ε_1 estão incorporadas a polarização e reorientação das moléculas da subfase, em ε_2 e ε_3 incorporam-se, respectivamente, todos os fatores que fazem com que os momentos de dipolo nos grupos hidrofílico e hidrofóbico se desviem dos valores que

deveriam ter nas moléculas isoladas. A componente de dipolo μ_1 é causada pela reorientação das moléculas da água, induzida pela presença da monocamada, μ_2 é a contribuição da parte hidrofílica da molécula e μ_3 a contribuição da parte hidrofóbica.

Este modelo tem dado excelentes resultados para compostos alifáticos simples[5], tanto para filmes condensados como para explicar as curvas de potencial versus área por molécula[6].

Para filmes de materiais mais complicados, como os polímeros, é impossível estimar valores para μ_1/ε_1 , μ_2, ε_2, μ_3, ε_3 e Ψ_0, principalmente porque muitas vezes o polímero é processado em condições diferentes, trazendo modificações estruturais na cadeia polimérica. Isto torna difícil a aplicação de qualquer modelo teórico para explicar os resultados experimentais.

1.3) Fabricação dos filmes LB

Os filmes LB, formados a partir da deposição de monocamadas sobre um substrato sólido, são extremamente finos (aproximadamente 15 $Å^2$ por camada depositada) e apresentam alto grau de ordenamento estrutural. Resultados de difração de Raios-X indicam a formação de multicamadas com espessuras constantes e alto grau de organização, como observado por Medeiros (1994)[7], para filmes de compostos alifáticos que incorporam íons trivalentes.

Uma boa deposição depende da natureza das moléculas envolvidas, de uma boa formação da monocamada, das condições de pH e da quantidade de íons da subfase, da estabilidade do filme de Langmuir e dos parâmetros envolvidos no processo de deposição. É dependente, também, do tipo de substrato (hidrofílico ou hidrofóbico) e das velocidades de imersão e retirada do mesmo na subfase. Uma monocamada estável é definida como aquela que sofre pequenas variações de área, a uma pressão de superfície constante, durante um longo intervalo de tempo. Existem dois métodos de deposição: o vertical no qual o substrato é mergulhado na subfase e então retirado, e o horizontal em que o substrato é abaixado até tocar a superfície da subfase, transferindo a monocamada para sua superfície. A deposição horizontal é mais empregada na transferência de filmes muito rígidos, que é o caso de alguns filmes poliméricos. Ela tem a desvantagem de não permitir o controle de quanto material é depositado, ou seja, não se sabe se toda a superfície do substrato em contato com o filme está sendo recoberta.

Embora haja uma longa história do uso da técnica LB, os detalhes da deposição da monocamada ainda são pouco compreendidos, e algumas pequenas variações no procedimento experimental resultam em variações drásticas no processo de deposição[1,3]. O primeiro fator importante na formação de filmes com multicamadas é a estabilidade da monocamada sobre a subfase líquida. O segundo é a manutenção de uma pressão de superfície (Π) adequada e constante durante todo o processo. O valor de Π

que fornece os melhores resultados depende do tipo de material empregado na monocamada e é geralmente determinado empiricamente através das curvas de histerese (Π X A).

Buhanenko e Richardson[3] sugeriram a existência de uma velocidade crítica de deposição, acima da qual haveria uma dificuldade muito grande de interação das moléculas com o substrato, determinando o sucesso ou não da deposição. Se um substrato hidrofílico está sendo coberto, e a monocamada mostra uma pobre adesão sobre este, então na segunda imersão o filme pode despregar-se da lâmina e reespalhar-se sobre a subfase, implicando em baixos valores de transferência. Essas taxas de transferência são conhecidas como TR (sigla originária de "transfer ratio"), e serão definidas mais adiante neste capítulo.

A primeira camada depositada interferirá no resultado da deposição de todas as camadas subseqüentes[1]. Uma boa deposição ocorre quando as moléculas são adsorvidas espontaneamente sobre o substrato na mesma velocidade que uma nova área é criada com a retirada da lâmina. Por outro lado, se a velocidade com a qual a área a ser coberta é maior que a velocidade de adsorção das moléculas, a monocamada é forçada sobre o substrato ocorrendo uma distorção do menisco e o filme depositado é facilmente removido devido à fraca adsorção, reduzindo também a taxa de deposição[3]. A formação do menisco na interface monocamada/substrato e o tipo de substrato (hidrofílico ou hidrofóbico) determinam o sentido (subida ou

descida) no qual a deposição é favorecida. Se o substrato move-se na mesma direção da formação do menisco provavelmente haverá deposição[3,8].

Outro ponto a ser considerado é a existência de um filme líquido entre a lâmina e a monocamada depositada; a ligação entre a monocamada e o substrato só será completa após esta camada de água ser completamente drenada ou evaporada[1]. Por esta razão um cuidado especial deverá ser tomado para assegurar a secagem completa do filme depositado, principalmente da primeira camada, antes de qualquer tratamento posterior. A velocidade com a qual uma lâmina pode ser retirada da subfase está intimamente ligada com as propriedades dinâmicas da monocamada e fortemente relacionada com a taxa de escoamento do filme líquido da interface monocamada/substrato. Neste caso, não é difícil imaginar que um filme muito viscoso é incapaz de ajustar-se de maneira a manter um filme homogêneo nas vizinhanças de uma lâmina movendo-se rapidamente. Não há tempo suficiente para que as moléculas se reorganizem próximo à lâmina. Isto acontece freqüentemente com materiais poliméricos, o que leva a resultados insatisfatórios de deposição[1].

Quando as deposições ocorrem apenas na retirada do substrato da subfase, a estrutura do filme é denominada tipo Z. Filmes tipo X ocorrem quando as deposições se dão apenas na descida do substrato, e os tipo Y quando ocorrem tanto na imersão quanto na retirada do substrato. O tipo de filme formado X, Y ou Z [1,3,8,9] depende tanto do material utilizado quanto do

procedimento experimental. Isto é, alguns materiais dão sempre o mesmo tipo de filme, independentemente da maneira como são produzidos. Outros materiais, dependendo da velocidade de imersão do substrato, do valor de pH da subfase, e de outros parâmetros experimentais, mudam de comportamento resultando em diferentes tipos de filmes LB[1,5]. Uma transferência efetiva bem sucedida da monocamada depende do pH da subfase e da distribuição de cátions e ânions na subfase e na monocamada[9]. Deposições de filmes tipo Z ocorrem geralmente em materiais aromáticos com cadeias de carbono muito curtas ou inexistentes, como no caso dos polímeros, ou então em materiais com moléculas que possuem duas extremidades polares, como alguns compostos sulfurosos[5].

Uma boa deposição é associada a uma taxa de transferência unitária (TR = 1). A TR é freqüentemente usada como uma medida da eficiência do processo de deposição. Ela é definida como a razão entre a área de monocamada removida da superfície da água e a área imersa do substrato[1-3]. Isto é:

$$TR = \frac{A_l}{A_s} \tag{1.3}$$

em que:

A_s = área imersa do substrato coberta com a monocamada

A_l = decréscimo da área ocupada pela monocamada na interface água/ar (à pressão constante).

A área removida da superfície da subfase é facilmente calculada pelo mecanismo usado para manter Π constante no processo de deposição. Em muitas circunstâncias uma TR igual a unidade é tomada como um critério de deposição ideal e, com isso, espera-se que a orientação das moléculas sobre a lâmina seja parecida com a orientação das mesmas sobre a água[1]. É comum, entretanto, que a TR seja bem diferente da unidade, ocorrendo valores maiores ou menores que um e até mesmo negativos. Isto aponta para uma situação em que a orientação das moléculas é variada constantemente durante a deposição, indicando que os filmes de Langmuir formados são muito instáveis, e as deposições nesses casos são de má qualidade. Um valor negativo de TR, que é um caso extremo, indica perda de filme da lâmina para a superfície da subfase. Valores de TR maiores que a unidade ocorrem quando, além do decréscimo na área do filme devido à deposição, também acontece uma diminuição na área por perda do filme ou rearranjo molecular (filme instável). TRs menores do que a unidade denotam recobrimento apenas parcial do substrato, isto é, a transferência da monocamada para o substrato está sendo dificultada. Também pode ser medida a TR instantânea, cuja evolução indica uniformidade da deposição. Há situações em que a TR se aproxima de um, o que denotaria recobrimento total, mas a deposição não

é uniforme com quantidades desiguais de material sendo depositadas em partes diferentes do substrato[10].

1.4) Caracterização dos filmes LB

A caracterização dos filmes LB é feita através de técnicas empregadas para a análise de materiais em geral, em alguns casos com adaptações por causa da fina espessura dos filmes. As mais comumente usadas são espectrocopia na região do ultra-violeta e do visível (UV-vis), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difratometria de raios-X, profilometria (que mede a espessura dos filmes), voltametria cíclica, medidas de condutividade e potencial de superfície e microscopia eletrônica.

1.5) Materiais empregados na técnica LB

Como citado no início deste capítulo, os materiais necessários para a formação de monocamadas estáveis devem ser anfifílicos. Os primeiros materiais estudados foram os ácidos graxos, como o ácido esteárico e derivados, por serem constituídos de moléculas muito simples e apresentarem cadeias hidrofóbicas abertas. Isto facilita a aplicação dos modelos propostos, permitindo inclusive verificar a orientação das moléculas a partir da área média ocupada por cada molécula. Os filmes LB desses compostos possuem propriedades mecânicas e térmicas ruins, dificultando suas possíveis aplicações. Tal fato induziu ao estudo de filmes LB de materiais polimerizáveis

e de polímeros pré-formados, devido às excelentes qualidades mecânicas apresentadas por estes materiais.

Nos últimos cinco anos, em particular, os polímeros condutores despertaram um grande interesse em diversos pesquisadores devido às suas qualidades mecânicas aliadas às boas propriedades elétricas, proporcionando filmes com condutividades nunca observadas até então. Não demorou muito e começou-se a estudar filmes LB de polímeros condutores, unindo agora as propriedades elétricas e mecânicas destes polímeros com as vantagens de organização estrutural oferecidas pelos filmes LB. Historicamente os polialquiltiofenos, os polipirróis e as polianilinas encabeçam as três principais classes de polímeros condutores mais estudadas[9,11]. Voltaremos a este tópico na próxima seção. Outra importante classe de materiais empregados na técnica LB são os fosfolipídios, utilizados na simulação de membranas celulares, já que estas últimas possuem um arcabouço formado por uma bi-camada de diversos fosfolipídios. Trabalhos nesta área visam não somente a tentativa de compreensão de fenômenos de importância biológica como também aplicações em farmacologia.

A variedade de materiais que podem ser empregados para a fabricação de filmes LB é enorme. Dentre os materiais não convencionais, ressaltamos as ligninas que foram recentemente utilizadas na fabricação de filmes LB[12]. Espera-se que estes resultados ajudem na elucidação de uma provável estrutura molecular para algumas das ligninas investigadas.

1.6) Filmes LB de Polímeros Condutores

Os polímeros condutores formam uma classe especial de polímeros e serão comentados com mais detalhes no capítulo 2. O que os diferencia dos polímeros comuns é, principalmente, a elevada condutividade elétrica que possuem. Como conseqüência, diversas aplicações tecnológicas estão sendo desenvolvidas, tentando explorar suas propriedades únicas, que não são encontradas em nenhuma outra classe de materiais. Os polímeros condutores estão sendo utilizados com sucesso em baterias orgânicas recarregáveis[13,14], que além de mais potentes, não são poluentes. Outras possíveis aplicações são em capacitores[14], sensores eletrônicos[14], transistores[8,15,17], eletrodos para equipamentos eletrocardiográficos[14], diodos emissores de luz (LEDs)[16] e eletrônica molecular[8,18]. Recentemente construiu-se até um "nariz eletrônico" utilizando polímeros condutores[19].

Os estudos nesta área têm sido voltados para melhorar a processabilidade, estabilidade e aumentar a condutividade dos filmes poliméricos em condições ambiente. Embora os primeiros polímeros condutores fossem altamente instáveis, hoje em dia pode-se trabalhar com polímeros estáveis, inclusive no estado dopado. Quando no estado dopado os polímeros chegam a apresentar níveis de condutividade até dez ordens de grandeza acima do estado não dopado, podendo ser processados numa grande quantidade de solventes orgânicos. Comentaremos este processo de dopagem no capítulo 2.

Descobriu-se recentemente que a condutividade elétrica dos polímeros condutores aumenta com o grau de cristalinidade e orientação das cadeias poliméricas[20,21]. Assim, a fabricação de filmes com técnicas que permitam um bom controle estrutural, e com diferentes arquiteturas, permitirá a utilização destes filmes poliméricos em aplicações de eletrônica molecular. Neste contexto, a técnica LB é altamente promissora, pois permite a fabricação de filmes ultrafinos com elevada organização molecular e alto grau de orientação. Outra vantagem da técnica LB é a produção de filmes com diferentes materiais num mesmo substrato, formando estruturas complexas alternando-se as camadas depositadas[22]. Tais estruturas são conhecidas como super-redes, cujas propriedades são devidas à interação entre os dois materiais utilizados. Estas propriedades não são conseguidas com apenas um dos materiais, isoladamente. Atualmente os polímeros condutores mais utilizados com a técnica LB são os polidiacetilenos, os politiofenos, os polipirróis, e as polianilinas[9,11]

O intenso interesse científico nesta área levou ao desenvolvimento de vários métodos para o processamento dos polímeros e a fabricação dos filmes LB. A seguir descreveremos alguns destes métodos:

i) Composição polímero-aditivo

Devido à rigidez apresentada pelos primeiros polímeros condutores estudados, inicialmente tentou-se fabricar filmes LB mistos de polímeros com substâncias que eram boas formadoras de filmes LB. Os materiais utilizados

nestas misturas são plastificantes e agentes dispersantes, ácidos graxos e poliíons[23,24].

ii) Derivatização:

Neste caso, é realizada a modificação química dos monômeros dos polímeros condutores através da adição de grupos laterais substituintes, tornando o polímero solúvel. O uso de polímeros pré-formados, com substituintes menos volumosos na cadeia polimérica, proporcionou polímeros solúveis em solventes com baixo ponto de ebulição, facilitando a aplicação da técnica LB, sem a necessidade de se misturar agentes dispersantes ou flexibilizantes no polímero[25,26].

iii) Síntese na Cuba:

Este método promove a formação do filme de Langmuir do monômero sobre uma subfase ácida contendo o agente oxidante, sendo a síntese química realizada na cuba. A polimerização é realizada somente após a compressão e formação do filme do monômero. Em geral são usados polímeros modificados, que sejam solúveis e formem monocamadas mais estáveis[25].

iv) Pós-síntese do filme LB

É um procedimento muito usado por diversos pesquisadores, no qual ocorre a fabricação do filme do monômero e depois sua polimerização química ou eletroquímica fora da cuba.

v) Uso de polímeros de baixa massa molar

O uso de oligômeros ou a separação de frações de baixa massa molar de polímeros condutores fornecem a solubilidade e flexibilidade necessárias para a aplicação da técnica LB. Isto foi feito com sucesso para a polianilina e alguns de seus derivados[28,29]. Para um de seus derivados, a poli(o-metoxianilina) de baixa massa molar, os filmes formados eram mais flexíveis, facilitando a deposição sobre substratos sólidos[29].

Além destes métodos existem outros em estudo, sendo muitos deles a combinação de dois ou mais dos citados acima, ou apenas uma simples modificação dos mesmos. Um destaque especial tem sido dado ao uso de ácidos funcionalizados como agentes dopantes indutores de solubilidade para as polianilinas. Este método foi descoberto por Heeger e colaboradores[30], eliminando qualquer modificação química nos monômeros. Além disto, possibilita ainda o uso de polianilina pura de alta massa molar, ao invés de seus derivados, sendo este estado de alta massa molar o que apresenta os maiores níveis de condutividade para os filmes convencionais. Esta idéia foi precursora deste trabalho de mestrado.

A formação e fabricação de bons filmes LB de polímeros condutores depende de muitos parâmetros experimentais, os quais afetam as características dos filmes produzidos. Parte de nosso trabalho foi também estudar a influência destes parâmetros na fabricação de filmes LB de

polianilinas, estudo sobre o qual faremos uma análise cuidadosa no Capítulo 4.

1.7) Possíveis Aplicações de Filmes LB

As possíveis aplicações dos filmes LB são devidas às propriedades de elevado ordenamento estrutural e controle de espessura. Dentre elas destaca-se a possível aplicação na construção de componentes eletrônicos como capacitores, fotodiodos, sensores eletro-ópticos, e a grande perspectiva de aplicação em eletrônica molecular[9]. A maioria dos países desenvolvidos tem investido bastante na pesquisa em filmes LB, com destaque para o Japão onde praticamente todas as grandes indústrias de informática e de bens eletro-eletrônicos possuem pesquisadores atuando na área. Alguns exemplos de possíveis aplicações, relatadas recentemente, são apresentados a seguir.

Filmes LB de alguns materiais que possuem propriedades ópticas não lineares, como o poli(metil metacrilato) incorporando corantes, foram depositados entre camadas de óxido de silicone e poli(4-vinil pirideno). Devido ao controle de espessura na fabricação, estes têm sido usados como guias de onda juntamente com polímeros convencionais (não condutores)[31]. Esses guias de onda facilitam a interação com fibras ópticas e circuitos microeletrônicos. Papkovsky *et al* (1994) desenvolveram filmes LB sensíveis à umidade atmosférica, através de uma mistura de materiais fluorescentes com polímeros anfifílicos, para formar as monocamadas. As camadas obtidas mostraram uma certa luminosidade em meio ambiente, e em alguns dos

materiais utilizados a diminuição da luminosidade pôde ser modulada pela umidade relativa do ar[32].

Ivakin *et al* (1994) fabricaram recentemente filmes finos de cristais de compostos orgânicos, obtendo uma maior orientação nos cristais produzidos. Essa melhora na orientação foi caracterizada pela homogeneidade de espessura, verificada por técnicas de difração e espectroscopia eletrônica[33]. Tais filmes poderiam ser utilizados em aplicações ópticas. Paloheimo *et al*[17] construiram um transistor de efeito de campo (FET) usando filmes LB de polímeros condutores, baseado em politiofenos.

A técnica LB permite ainda produzir porta-amostras para o alinhamento de cristais líquidos. Estudos têm sido realizados na aplicação de modelos teóricos para esse possível alinhamento de cristais líquidos sobre filmes LB poliméricos[34]. Yang *et al* (1993) utilizaram filmes LB para determinar a estrutura de poliimidas, que são usadas no alinhamento de camadas em mostradores de cristal líquido[35]. Para compreender o mecanismo de alinhamento das moléculas num cristal líquido, é necessário observar as estruturas superficiais dos filmes LB de poliimidas microscopicamente.

Uma das aplicações mais interessantes foi a construção de um "nariz eletrônico" por cientistas ingleses[19]. As moléculas responsáveis pelo cheiro são adsorvidas por células especializadas no nariz que enviam a mensagem ao cérebro, que a decifra e reconhece o cheiro. No nariz eletrônico, as células são adsorvidas de maneira semelhante sobre polímeros condutores. Cada cheiro é responsável por um determinado potencial elétrico, que é gravado e

armazenado num banco de dados. Desta forma, montou-se uma extensa "biblioteca" para o reconhecimento do cheiro característico de diversos materiais. O recobrimento de uma superfície com polímeros condutores nesta aplicação poderia ser feito com a técnica LB, garantindo uma elevada uniformidade. A maior vantagem do nariz eletrônico é que, ao contrário do nariz humano, ele não se acostuma com o cheiro, e portanto não perde a sensibilidade, podendo ser utilizado em várias aplicações comerciais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ROBERTS, G.G; Langmuir-Blodgett films, Plenum Press, New York (1990).

[2] TREDGOLD,R.H.; The physics of Langmuir-Blodgett films, Rep. Prog. Phys., 50, 1609 (1987).

[3] ULMAN, A.; Introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to self-assembly, Academic Press, New York (1991).

[4] NOBLET,A.; RIDELAIRE, H.; SYLAN, G.; Measurement of surface potentials, J. Phys. E, 17, 234 (1984).

[5] OLIVEIRA JR., O.N.; Electrical properties of Langmuir monolayers and LB-deposited films, PhD. Thesis, University of Wales, Bangor, U.K., 1990.

[6] OLIVEIRA JR. O.N.; RIUL JR, A.; FERREIRA, G.L.F.; Surface potentials of mixed Langmuir films : a model consistent with a domain-structured monolayer, Thin Solid Films, 242, 239 (1994).

[7] MEDEIROS, C.L.; Incorporação de íons européio III e érbio III em monocamadas líquidas, Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP, 1994.

[8] OLIVEIRA JR, O.N.; TAYLOR, D.M.; O largo potencial de filmes ultrafinos, Ciência Hoje, 12, 19 (1990).

[9] OLIVEIRA JR., O.N.; Langmuir-Blodgett films - Properties and Applications, Brazilian Journal of Physics, 22, 2 (1992).

[10] PAWLICKA, A.; FARIA, R.M.; YONASHIRO, M.; CANEVAROLO JR., S.V.; OLIVEIRA JR., O.N.; Polymer molecular weight effect on Langmuir monolayers and deposition of Langmuir-Blodgett films of poly(3-butylthiophene) and stearic acid, Thin Solid Films, 244, 723 (1994).

[11] MATTOSO, L.H.C.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR., O.N.; Filmes Langmuir-Blodgett de polímeros condutores, Polímeros, 4, 23 (1994).

[12] OLIVEIRA JR.,O.N.; CONSTANTINO, C.J.L.; BALOGH, D.T.; CURVELO, A.A.S; Langmuir monolayers of lignins from *Pinus caribaea hondurensis sawdust*, Cellulose Chemistry and Technology, 28, 541 (1994).

[13] KANATZIDIS, M.G.; Conductive polymers, Chemical Eng. News, 68, 49, 36 (1990).

[14] ROTH,S.; GRAUPNER, W.; Conductive polymers: Evaluation of industrial applications, Synthetic Metals, 55-57, 4123 (1993).

[15] Ciência, "O plástico invade a eletrônica", *Folha de São Paulo*, 11 Dez. 1994, p.6 - 16.

[16] GUSTAFSSON, G.; TREACY, G.M.; CAO, Y.; KLAVETTER, F.; HEEGER, A.J.; The "Plastic" LED: a flexible light emitting device using a polyaniline transport electrode, Synthetic Metals, 55-57, 4123 (1993).

[17] PALOHEIMO, J.; KUIVALAINEW, P.; STUBB, H.;,VUORIMAA, E.; YLI-LAHTI, P.; Molecular field-effect transistors using conducting polymer Langmuir- Blodgett films, Appl. Phys. Lett., 56, 1157 (1990).

[18] ROTH, S.; Molecular electronics of conducting polymers, Synthetic Metals, 28, C815 (1989).

[19] Computador é capaz de reconhecer cheiro, *Folha de São Paulo*, São Paulo, 6 Jul. 1994, p. 6 - 25.

[20] OH, E.J.; MIN, Y; WIESINGER, J.M.; MANOHAR, S.K.; SCHERR, E.M.; PREST, P.J.; MAcDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; Polyaniline: Dependency of selected properties on molecular weight Synth. Met., 55, 977 (1993).

[21] MATTOSO, L.H.C.; FARIA, R.M.; BULHÕES, L.O.S.; MAcDIARMID, A.G.; J. Polym. Sci. : Polym. Chem., 32, 2147 (1994).

[22] LEE, B.J.; KUNITAKE, T.; Two-dimensional polymer networks of maleic acid copolymers and poly (allylamine) by Langmuir-Blodgett technique, Langmuir, 10, 557 (1994).

[23] CHEUNG, J.H.; ROSNER, R.B.; WATANABE, I.; RUBNER, M.F.; Progress towards the fabrication of Langmuir-Blodgett thin films of conducting polymers, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 190, 133 (1990).

[24] CHEUNG, J.H.; PUNKKA, E.; RIKUKAWA, M.; ROSNER, R.B.; ROYAPPA, A.T.; RUBNER, M.F.; New developments in the Langmuir-Blodgett manipulation of electroative polymers, Thin Solid Films, 210 - 211, 246 (1992).

[25] ROBITAILLE, L.; BERGERON, J.Y.; APRANO, G.D.; LECLERC, M.; CALLENDER, C.L.; Langmuir-Blodgett processing of conjugated polymers, Thin Solid Films, 244, 728 (1994).

[26] MELLO, S.V.; "Síntese e caracterização da poli(*o*-etoxianilina) e seu processamento pela técnica de Langmuir-Blodgett, Dissertação de Mestrado, USP, IQSC (1994).

[27] HONG, K.; RUBNER, M.F.; Langmuir-Blodgett thin films of electrically conductive surface-active polypyrroles, Thin Solid Films, 179, 215 (1989).

[28] FARIA, R.M; MATTOSO, L.H.C.; FERREIRA, M.; GONÇALVES, D.; BULHÕES, L.O.S.; OLIVEIRA JR.,O.N.; Chloroform-soluble Poly(o-methoxyaniline) for ultra-thin film fabrication, Thin Solid Films, 221, 5 (1992).

[29] GONÇALVES,D.; FARIA, R.M.; OLIVEIRA JR., O.N.; SWORAKOWSKI, J.; Langmuir-Blodgett films of poly(o-anisidine), Synthetic Metals, 55-57, 3819 (1993).

[30] CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A.J.; Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers, Synthetic Metals, 48, 91 (1992).

[31] CRESSWELL, J.P.; CROSS, G.H.; BLOOR, D.; FEAST, W.J.; PETTY, M.C.; Eletrooptic modulation in polymer/Langmuir-Blodgett film waveguides, Thin Solid films, 210-211, 216 (1992).

[32] PAPKOVSKY, D.B.; PONOMAREV, G.V.; CHERNOV, S.F.; OVCHINNIKOV, A.N.; KUROCHKIN, I.N.; Luminescence lifetime-based sensor for relative air humidity, Sensors and Actuators B, 22, 57 (1994).

[33] IVAKIN, G.I.; KLECHKOVSKAYA, V.V.; SUKHORUKOV, G.B.; Fabrication of thin crystal films of organic compounds, Thin Solid Films, 250, 238 (1994).

[34] ZHO, Y.M.; LU, Z.H; WEI, Y.; The influence of deposition process on polymer conformation in Langmuir-Blodgett films, Jpn. J. Appl. Phys., 32, L1462 (1993).

[35] YANG, X.M.; GU, N.; LU, Z.H.; WEI, Y.; Polymer chain structure of polyimide Langmuir-Blodgett films determined by atomic force microscopy, Phys. lett. A, 183, 111 (1993).

Capítulo 2

UMA BREVE INTRODUÇÃO À POLIANILINA (PAni)

2.1) Introdução aos polímeros condutores

Os polímeros condutores eletrônicos são materiais orgânicos que, quando expostos a determinados agentes químicos oxidantes ou redutores, têm sua condutividade aumentada em muitas ordens de grandeza. Podem atingir, em alguns casos especiais, valores de condutividade típicos de metais. Esta nova classe de materiais pode, portanto, unir favoráveis propriedades mecânicas (como a maleabilidade) e a facilidade de processamento dos polímeros convencionais com as excelentes propriedades eletrônicas, magnéticas e óticas dos metais. Existem polímeros condutores iônicos e eletrônicos, que diferem - como os nomes denotam - quanto à origem da condução. Os polímeros iônicos não serão discutidos nessa dissertação, e toda vez que nos referirmos a polímero condutor, estará implícito que se trata de polímero condutor eletrônico. Tais polímeros mereceram um lugar de destaque na pesquisa mundial a partir do sucesso da síntese do poliacetileno realizada por Shirakawa na década de 70[1]. Devido, principalmente, às excelentes propriedades elétricas adquiridas pelo poliacetileno, houve um interesse crescente no estudo de polímeros condutores, visando melhorar as propriedades elétricas adquiridas por estes materiais.

As principais dificuldades com os polímeros condutores, que poderiam inviabilizar sua aplicação tecnológica, estavam associadas à processabilidade

e estabilidade destes materiais. O poliacetileno, por exemplo, degrada-se com extrema facilidade em condições ambientes. Além disso, os primeiros polímeros estudados depois do poliacetileno como polipirrol, polianilina e politiofeno, eram infusíveis e portanto não processáveis. No que concerne a estas dificuldades, a polianilina e seus derivados têm se destacado por possuirem excelente estabilidade química. As polianilinas apresentam, também, outras vantagens: o monômero (anilina) é relativamente barato, o processo de polimerização é simples e leva a altos rendimentos do produto obtido, e os valores de condutividade elétrica são altos. Por estas razões, um enorme suporte financeiro tem sido dado por empresas privadas para o estudo e aplicação das polianilinas.

Embora tenha sido redescoberta apenas recentemente, a polianilina é conhecida há mais de cento e cinqüenta anos, desde que foi sintetizada por Runge (1834)[1]. Os primeiros estudos realizados foram para utilizá-la na tintura de algodão (índigo). Muitos autores estudaram os produtos de oxidação química e eletroquímica da anilina, mas seus resultados e interpretações foram bastante controvertidos. Pesquisas que podem ser consideradas como pertencendo a uma nova fase foram empreendidas mais recentemente por MacDiarmid *et al* (referências 40 e 41 citadas em [1]) e Geniés *et al* (referências 42, 43 e 44 citadas em [1]) que dirimiram muitas das dúvidas existentes através do estudo das propriedades eletrônicas condutoras da PAni. A partir de então houve uma grande explosão no estudo destes

materiais orgânicos condutores devido ao elevado número de possíveis aplicações tecnológicas por eles oferecidas[2-4].

Neste capítulo descreveremos o processo de síntese química da PAni (e citaremos o processo de síntese eletroquímica), os estados de oxidação do polímero, os processos de dopagem envolvidos e os mecanismos de condução.

2.2) Estados de oxidação da PAni

As polianilinas são representadas por uma fórmula geral do tipo:

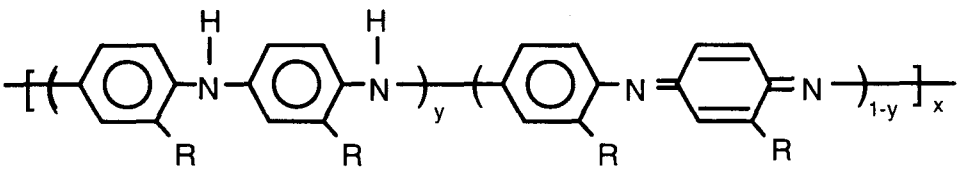


Figura 2.1) *Fórmula geral das polianilinas.*

composta por y unidades repetitivas de espécies reduzidas e (1-y) unidades repetitivas de espécies oxidadas, com $0 \leq (1\text{-}y) \leq 1$. O estado de oxidação médio (1-y) pode ser variado continuamente de 0 a 1. Quando (1-y) for igual a zero tem-se o polímero completamente reduzido (denominado de leucoesmeraldina), contendo apenas átomos de nitrogênios amina, conforme a Figura 2.2 abaixo.

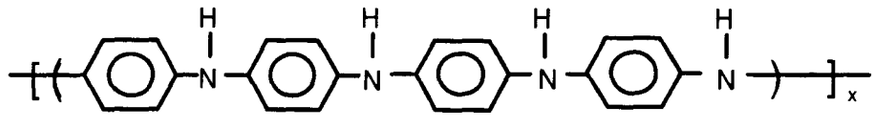


Figura 2.2) *Representação do estado de oxidação leucoesmeraldina.*

Para (1-y) igual a 0,5 tem-se o polímero semi-oxidado, sendo denominado de esmeraldina (ver Figura 2.3).

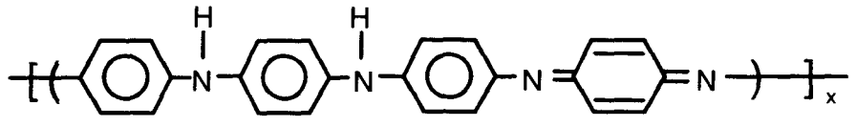


Figura 2.3) *Representação do estado de oxidação esmeraldina.*

Quando (1-y) for igual a 1 tem-se o polímero completamente oxidado (denominado de pernigranilina), contendo apenas átomos de nitrogênio imina[5,6], conforme Figura 2.4 abaixo.

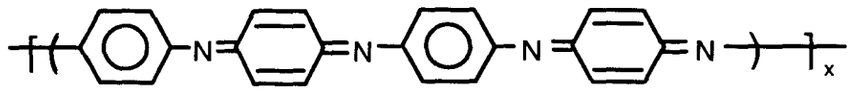


Figura 2.4) *Representação do estado de oxidação pernigranilina.*

Os estados de oxidação da polianilina designados por protoesmeraldina (y=0,75) e nigranilina (y=0,25) não foram sintetizados até o momento. . Observou-se que a base esmeraldina é oxidada para a base pernigranilina de uma vez, sem passar por qualquer estado de oxidação discreto intermediário em nível molecular[6,7]. Com base nestes resultados

supeita-se que os estados protoesmeraldina e nigranilina sejam uma composição dos outros estados de oxidação[2] * do polímero. Assim, os termos leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina referem-se aos diferentes estados de oxidação da polianilina[6,7]. Cada um desses estados de oxidação pode existir tanto na sua forma de base (não condutora) como na forma de sal (condutora), proveniente da protonação da base com um ácido de Brönsted[2,8]. As propriedades das polianilinas descritas pela fórmula geral citada anteriormente (observar na Figura 2.1) dependem tanto do grau de oxidação (1-y) quanto do grau de protonação[9].

2.3) Sínteses química e eletroquímica da PAni

A polianilina pode ser obtida por síntese química e por síntese eletroquímica[1,5]. Na síntese química ocorre a oxidação direta do monômero (anilina), utilizando-se um dopante químico apropriado. Podem ser utilizados uma grande variedade de agentes químicos oxidantes ($(NH_4)_2S_2O_8$, MnO_2, H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$) e diferentes meios ácidos (HCl, H_2SO_4, $HClO_4$, HPF_6).

O agente oxidante mais comumente empregado é o peroxidissulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$) em soluções aquosas de HCl com valores de pH entre 0 e 2, apresentando os melhores valores de condutividade (σ = 5,5 S/cm). O tipo de agente oxidante utilizado na síntese afeta a condutividade do produto final (PAni). A literatura indica que pode ocorrer uma degradação do polímero se for usada uma quantidade muito grande de oxidante[5]. Foi por isso que

---

[2] *Mattoso, L.H.C., EMBRAPA/CNPDIA. Comunicação pessoal (1995).

MacDiarmid *et al* (referências 40 e 41 citadas em [1]) utilizaram anilina em excesso na síntese química da PAni, com uma razão molar de oxidante por monômero de 1 : 4, respectivamente, obtendo polianilina analiticamente pura (>99%) de alto peso molecular em quantidades razoáveis em escala de laboratório. O produto desta síntese química é um pó verde escuro caracterizado como sal de esmeraldina (estado condutor). Esse polímero pode ser desprotonado em solução aquosa de hidróxido de amônia (NH_4OH) com concentração de 0,1 a 0,5 mol/L resultando num pó azul escuro com brilho metálico caracterizado como base esmeraldina (estado não condutor), sendo completamente solúvel em solventes orgânicos como N-metilpirrolidinona (NMP) e *m*-cresol.

Na síntese eletroquímica ocorre a oxidação do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais metálicos inertes como platina ou ouro, ou em eletrodos de vidro opticamente transparente e carbono vítreo. A síntese eletroquímica, que não necessita de agente oxidante e catalisador, permite um maior controle da reação de polimerização e obtém-se o polímero na forma de filmes auto-sustentáveis, sendo possível a caracterização *in situ* por técnicas espectroscópicas. Como desvantagem este tipo de síntese apresenta um rendimento menor em quantidades do polímero obtido, que possui baixa massa molar (<9000 g/mol), sendo difícil a remoção dos filmes adsorvidos do eletrodo de trabalho na forma de filmes auto-sustentáveis. Particularmente, a forma do produto final obtido na síntese eletroquímica inviabiliza a utilização da técnica LB que necessita do polímero na forma de pó para formar as

soluções a serem espalhadas sobre a subfase, para formação das monocamadas.

2.4) Processos de dopagem da polianilina

O tratamento de um polímero condutor com pequenas quantidades não estequiométricas (≤ 10%) de determinadas espécies químicas, tanto na sua forma líquida como vapor ou solução, resulta em variações drásticas nas propriedades eletrônicas, magnéticas, físicas e químicas, acompanhadas de um grande aumento na condutividade do material polimérico em estudo[2,10]. Essas mudanças estruturais são evidenciadas através de uma diversidade enorme de técnicas experimentais, como difração de raios-X, espectroscopia de UV-vis, espectroscopia na região do infra vermelho (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC), e outras. Os métodos clássicos de dopagem envolvem a oxidação parcial química ou eletroquímica (dopagem tipo *p*, em analogia aos semicondutores), ou a redução parcial química ou eletroquímica (dopagem tipo *n*) da cadeia principal do polímero[2]. Recentemente foi descoberto um tipo de dopagem não redox, em que o número de elétrons da cadeia polimérica permanece inalterado durante o processo[12-16]. É a chamada **protonação** na qual a dopagem pode ser reversível, desde que não haja nenhum tipo de degradação (mesmo que pequena) e o polímero pode ser re-obtido em sua forma original[2,14]. Estes tipos de dopagem são chamados de

primárias[10]. No estado dopado, a cadeia principal de um polímero condutor consiste em um sistema π deslocalizado[2,10].

A passagem da PAni na forma de base esmeraldina para a forma de sal de esmeraldina foi o primeiro exemplo bem estabelecido da dopagem de um polímero orgânico, em um regime altamente condutor, através do mecanismo de protonação. Em princípio, os átomos de nitrogênio imina podem ser protonados completamente ou parcialmente para dar os sais correspondentes, e o grau de protonação da base polimérica depende de seu estado de oxidação e do pH da solução ácida dopante[2,10,11]. A protonação completa dos átomos de nitrogênio imina da base esmeraldina, como por exemplo com soluções aquosas de HCl, leva à formação de um cátion radical de poli-semiquinona deslocalizado[2,9,12,16], e é acompanhada por um aumento de aproximadamente dez ordens de grandeza na condutividade ($\cong$ 1 a 5 S/cm). Esse cátion radical de poli-semiquinona está envolvido no mecanismo de condução da polianilina. Através da acidificação do polímero neutro ocorre a formação de um determinado número de estruturas semiquinona via reação redox interna, e isto acontece apenas em algumas reações espontâneas de baixo valor de pH[12], resultando na formação dos cátions radicais citados anteriormente.

A protonação da base esmeraldina da PAni resulta na transição do polímero de um estado não condutor para um estado metálico. Propostas de formação deste estado metálico para os polímeros condutores têm sido apresentadas por diversos pesquisadores. Uma suposição é a de que ao

invés de uma protonação homogênea, devam existir domínios completamente protonados (ilhas condutoras) dispersos em regiões não protonadas (isolantes)[16,34]. Essas ilhas condutoras são nada mais do que cadeias poliméricas condutoras, e a polianilina apresenta esta propriedade única de conter cadeias condutoras isoladas. O aumento no nível de protonação resulta num aumento dessas ilhas condutoras[34].

O processo de dopagem causa defeitos estruturais devidos a alterações na geometria molecular e na distribuição de carga ao longo da cadeia polimérica[15]. Desta forma, as propriedades eletrônicas da PAni são controladas pelo grau de protonação da cadeia polimérica[11]. Estes *defeitos* caracterizados pela própria deslocalização eletrônica ao longo da cadeia, onde houve algum tipo de alteração nas ligações, são denominados de sólitons, polarons ou bipolarons (ver Figura 2.5). No caso do trans-poliacetileno, que será comentado no final deste capítulo, o sóliton é uma quebra que ocorre na simetria da molécula, havendo uma transição entre duas formas geométricas simétricas energeticamente equivalentes[5,17]. Na terminologia química, o polaron é um defeito tipo íon radical que associado a uma distorção da rede leva à formação de um estado eletrônico (chamado estado polarônico) localizado, numa região de energias proibidas, favorecendo o transporte de cargas e aumentando a condutividade[5,18,31]. O bipolaron é definido como par de cargas semelhantes, associado a uma forte distorção local da rede[5,18,31].

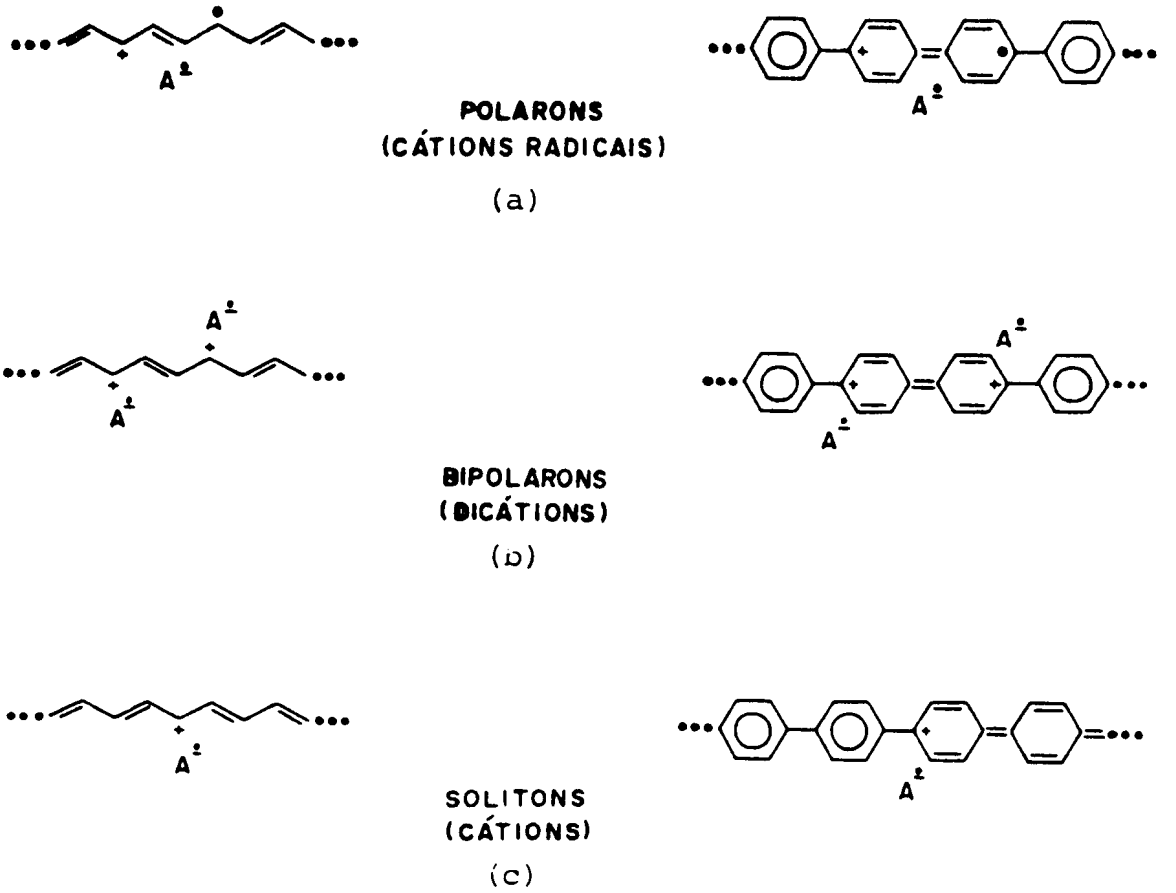


Figura 2.5) *(a) polarons, (b) bipolarons, (c) sólitons.*

Descreveremos a seguir o mecanismo de protonação da base esmeraldina dopada com um ácido de Brönsted.

2.4.1) Dopagem por protonação

Com a adição de ácido, os íons H^+ em solução interagem com os átomos de nitrogênio imina formando a estrutura de um bipolaron, através do cátion radical semiquinona[13,30] (Fig. 2.6b). Esta estrutura é instável devido a presença das cargas positivas nos átomos de nitrogênio que estão muito próximas. Através de uma reação interna redox, na qual o número total de elétrons associado ao polímero não é alterado, a estrutura é modificada para

a forma observada na Figura 2.6c. Por ressonância na cadeia polimérica, um elétron da dupla ligação entre o átomo de nitrogênio e o anel benzênico pode migrar para o anel. Quando os elétrons das ligações π externas aos anéis benzênicos migram para dentro dos mesmos, ocorrendo uma quebra das duplas ligações externas completando as ligações dos anéis, é formada uma estrutura mais estável com dois polarons separados[13,30] (Fig. 2.6d). Ocorre, então, a formação de um radical (que é o elétron próximo a cada átomo de nitrogênio) no qual a dupla ligação externa ao anel benzênico foi rompida. Novamente, por ressonância, ocorre a movimentação do defeito (carga positiva) através da deslocalização dos elétrons livres. Com a formação destes níveis de energia polarônicos, há a mobilidade de portadores de carga na cadeia polimérica, dando origem a uma banda de condução polarônica com muitas cargas positivas residindo nos átomos de nitrogênio[13,30]. A carga H^+ é compensada (neutralizada) pelo contra-íon (A^-) do ácido dopante em solução.

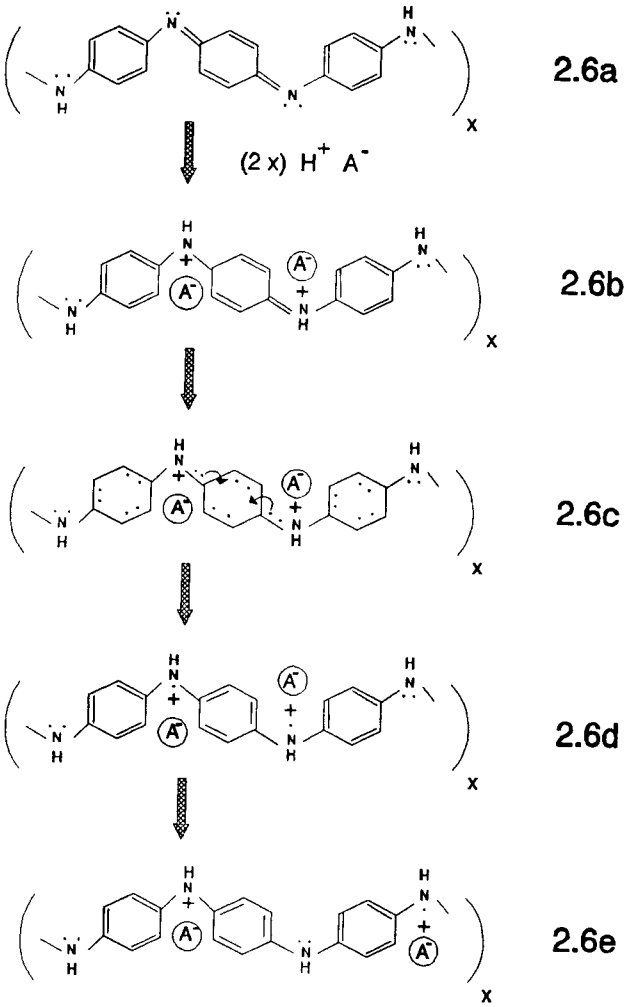


Figura 2.6) *Representação esquemática do processo de protonação da PAni em meio ácido (base esmeraldina).*

2.4.2) Dopagem secundária

Foi mencionado há dez anos que o vapor de algumas substâncias orgânicas aumentavam a condutividade do poliacetileno dopado em até quatro ordens de grandeza, para níveis elevados de dopagem. Removendo o vapor a condutividade voltava ao seu valor normal. O aumento na condutividade da PAni devido à exposição ao vapor de água à temperatura

ambiente[19,20], e o efeito similar de dopagem com ácidos funcionalizados (canfor sulfônico (CSA) e dodecilbenzeno sulfônico (DBSA)), levou à investigação de um novo efeito de dopagem, denominado dopagem secundária[10].

O tratamento de um polímero, já dopado com um dopante primário (HCl ou ácidos funcionalizados), com uma substância aparentememente inerte (*m*-cresol), pode elevar a condutividade do material polimérico em muitas ordens de grandeza. Esse aumento na condutividade está associado a variações no espectro eletrônico e no grau de cristalinidade do polímero, oriundos da dopagem secundária[2,10]. O sucesso neste tipo de dopagem depende fundamentalmente de um bom acoplamento entre o dopante primário e o dopante secundário. Na dopagem primária, a remoção do dopante primário faz com que o polímero retorne às suas propriedades originais, como era antes de ser dopado A dopagem secundária difere da primária pelo fato que as novas propriedades aumentadas podem persistir mesmo após a remoção completa do dopante[10]. Os efeitos da dopagem secundária se devem a variações conformacionais em nível molecular, nas quais o polímero passa para uma conformação mais expandida, aumentando o grau de cristalinidade do polímero. As interações solvente/cadeia polimérica influenciam de maneira direta, tanto para o polímero dopado quanto para o polímero não dopado, a conformação molecular, influindo no processo de dopagem secundária.

2.5) Processabilidade induzida por contra-íons

A polianilina de alta massa molar (acima de 40.000 g/mol) tem se destacado como um dos materiais mais promissores no campo de polímeros condutores. Esta importância é devida ao fato de que a polianilina na sua forma condutora pode apresentar uma excelente estabilidade química, com níveis relativamente altos de condutividade elétrica. As dificuldades no processamento da polianilina de alta massa molar, entretanto, vêm se constituindo em um grande obstáculo. Uma extensa literatura até poucos anos atrás a classificava como um material intratável. Mas tem havido, também, numerosos esforços para solucionar este problema de processabilidade. Num dos primeiros resultados relevantes, a PAni pôde ser dissolvida em determinados ácidos fortes[21-23] e alguns solventes orgânicos fracamente polares, sem alterar sua estrutura química[23]. O único problema é que o polímero era obtido na forma não condutora, devendo ser dopado posteriormente. No caso da solubilidade em ácidos fortes, é possível a obtenção de compósitos e blendas de PAni com outros polímeros que também são solúveis nos mesmos ácidos fortes.

Apesar destes avanços, persistia o problema de dopar a PAni de alta massa molar na sua forma condutora e ainda dissolvê-la em certos solventes não polares e solventes fracamente polares. Mais recentemente (1992) Heeger et al[24] sugeriram o processamento da PAni utilizando ácidos funcionalizados. Com a escolha adequada destes ácidos, seus contra-íons poderiam induzir a processabilidade na polianilina. O polímero foi então obtido

na sua forma condutora sem qualquer tratamento químico posterior, sendo ainda solúvel em uma grande variedade de solventes orgânicos comuns, e com valores de condutividade elétrica na faixa de 100 a 400 S/cm[25-27].

Um ácido funcionalizado é geralmente denotado por $H^+(M^-–R)$. O grupo H^+M^- é um ácido protônico e pode ser sulfônico, carboxílico, fosfônico, sulfato ou fosfato. O contra-íon da espécie aniônica ($M^-–R$), que contém o grupo funcional orgânico (R), é escolhido como sendo compatível com solventes fracamente polares ou não polares[23,27]. A escolha adequada dos grupos orgânicos substituídos R propicia a solubilidade da PAni em solventes como tolueno, xileno, clorofórmio, e *m*-cresol [25,27]. O próton do ácido protônico reage com os nitrogênios imina da PAni e converte a forma isolante de base esmeraldina para a forma condutora de sal de esmeraldina. Os contra-íons funcionalizados atuam como surfactantes, permitindo uma mistura mais efetiva da PAni em uma variedade de polímeros. Utilizando estes ácidos sulfônicos funcionalizados, como o DBSA e o CSA, a polianilina pode ser processada na sua forma protonada condutora, não requerendo nenhum tratamento químico posterior para levá-la ao estado condutor[25,27]. Este conceito de processabilidade induzida por contra-íons baseia-se na afinidade química do grupo funcional do contra-íon (ácido funcionalizado) com a cadeia polimérica principal de PAni[28]. Estudos sobre a concentração crítica de polianilina protonada com CSA (sal de esmeraldina) em função da viscosidade inerente da base esmeraldina inicial em soluções orgânicas confirmam a estrutura na forma de bastões (*"rod-like"*) da PAni protonada[27].

2.6) Propriedades Gerais da Polianilina

A absorção óptica na região UV-vis depende da estrutura eletrônica do material, e se dá pela passagem de elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de um estado energético maior (excitado). Isto pode ser verificado através do espectro de absorção no UV-vis, que é geralmente um gráfico de freqüência ou comprimento de onda em função da intensidade de absorção. A absorção de energia do ultra-violeta modifica a estrutura eletrônica da molécula como consequência das transições que ocorrem devido à excitação de um elétron de um orbital molecular completamente ocupado (geralmente um orbital π ligante) a um orbital de energia maior, que é comumente o primeiro orbital anti-ligante $\sigma*$ ou $\pi*$. A energia absorvida numa transição eletrônica relaciona-se com a frequência que a produz através da relação :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad (2.1)$$

onde h é a constante de Planck, c a velocidade da luz e ΔE a energia absorvida durante a transição, representando a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado.

O que caracteriza uma banda de absorção no espectro de UV-vis são a sua posição e intensidade. A posição está relacionada ao comprimento de onda da radiação incidente cuja energia é igual à necessária para que a transição eletrônica aconteça. A intensidade depende da interação entre a energia incidente e a estrutura eletrônica do

material que a recebe, de modo a permitir a passagem do elétron do estado fundamental para um estado excitado.

O estudo da estrutura eletrônica da PAni não é simples pela presença simultânea de estruturas diferentes[29]. Na forma de base de esmeraldina o espectro UV-vis da PAni apresenta dois picos de absorção. Um em 325 nm correspondendo a uma energia de 3,8 eV no "gap" de energia entre as bandas de valência e de condução, característico das transições $\pi \rightarrow \pi*$. Essa transição parte da excitação dos segmentos de anel benzênico, incluindo as estruturas amina[29]. O outro em 605 nm corresponde a uma energia de 2 eV, e está associado às transições que ocorrem nos anéis quinóides, caracterizado como sendo um estado excitônico localizado. Esse estado surge da não coplanaridade de anéis vizinhos ao longo da cadeia polimérica, devido aos tipos de ligações químicas existentes. Os anéis sofrem uma torção, criando estados intermediários na região de energia proibida, possibilitando a transição eletrônica que pode variar de 509 a 605 nm dependendo do grau de purificação obtido na síntese[29]. No estado dopado, o pico excitônico desaparece e surge em seu lugar uma banda de absorção polarônica que será comentada no Capítulo 5.

Estudos de voltametria cíclica evidenciam propriedades eletroativas e eletrocrômicas da PAni[32-34], como pode ser observado na Figura 2.7 logo abaixo. Na página 78 dessa dissertação damos uma breve introdução a esse estudo de voltametria cíclica.

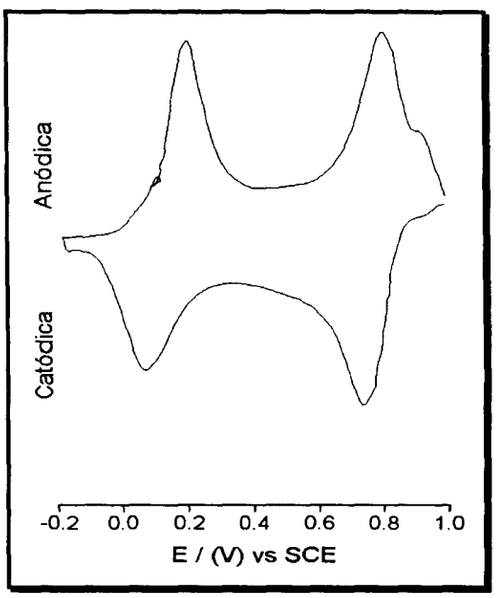


Figura 2.7) *Voltamograma cíclico típico da PAni (base esmeraldina) em solução 1,0 M de HCl, com uma velocidade de varredura de 100 mV/s.*

2.7) A Condutividade dos Polímeros Condutores

A condutividade elétrica (σ) é encontrada nos diversos materiais, naturais ou sintetizados pelo Homem, variando em até 25 ordens de grandeza. É devido ao comportamento de cargas eletrônicas que se manifesta a maior parte das propriedades elétricas dos materiais. Na classificação mais simples utilizada, os materiais são divididos de acordo com a variação da condutividade total (tanto eletrônica quanto iônica), e são classificados em metais, semicondutores e isolantes. A diferença entre os semicondutores e isolantes está na faixa de condutividade em que se encontram:

$\sigma < 10^{-8}$ S/cm, para os isolantes

$10^{-8} \leq \sigma \leq 10^{-3}$ S/cm, para os semicondutores

Durante muito tempo os materiais poliméricos eram tidos como isolantes (ou dielétricos), apresentando valores de condutividade elétrica inferiores a 10^{-7} S/cm[18]. Este comportamento elétrico independe da maneira como foram sintetizados, sendo uma conseqüência natural das ligações covalentes presentes na estrutura destes. Através do conhecimento da estrutura eletrônica dos materiais orgânicos, suspeitou-se que por causa de suas ligações duplas conjugadas, estes materiais pudessem apresentar uma condutividade elétrica bem maior. Na tentativa de produzir um material que apresentasse as características mecânicas e a facilidade de processamento dos polímeros, em conjunto com as propriedades elétricas dos metais, foi incorporado negro de fumo e alguns pós metálicos em alguns polímeros. Estes passaram então a apresentar uma determinada condutividade elétrica devido aos materiais incorporados, denominada de condutividade extrínseca[5,18]. A partir da década de setenta descobriu-se que determinados polímeros adquiriam um comportamento metálico após reagirem com certos dopantes químicos fortemente oxidantes ou redutores, apresentando uma condutividade elétrica própria da cadeia polimérica, sendo denominada de intrínseca[5,18].

A condutividade elétrica final é alterada de acordo com a variação do volume livre do polímero com o tamanho molecular do dopante, isto é, a capacidade de interação química entre ambos pode alterar a difusão do dopante entre as cadeias poliméricas, variando σ[10,12]. O sistema de elétrons π

ao longo da cadeia polimérica principal, através das ligações simples e duplas conjugadas, é o responsável pela condução eletrônica nestes materiais orgânicos condutores.

Na maioria dos polímeros isolantes, existe apenas uma pequena condução iônica, daí o baixo valor de σ. Este tipo de condução é tratada de maneira similar à difusão, na qual os íons se deslocam, de suas posições da rede ou de interstícios pela aplicação de um campo elétrico externo (E),. A corrente correspondente é proporcional à quantidade de íons que atravessam uma seção transversal do material devido a E[18].

A condução eletrônica é tratada de acordo com o modelo de bandas. Resumidamente, neste modelo são consideradas apenas as interações dos núcleos com os elétrons mais externos, e os estados de energia (ou orbitais) destes são descritos em função dos números quânticos principal (n), angular (l), magnético (m) e de spin (s), obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli. Nas moléculas, o número de átomos é relativamente pequeno e os níveis de energia podem ser enumerados de uma forma mais ou menos precisa. Num sólido, ou num polímero, esses níveis de energia são tantos e algumas vezes tão próximos, que é impossível distingüí-los. Eles se concentram em regiões de energias permitidas, que recebem o nome de bandas. Em alguns materiais (semicondutores e isolantes) existe uma região de energia proibida, ocorrendo a separação dos níveis de energia. As bandas de interesse para a condutividade são aquelas formadas pelos orbitais mais externos já ocupados, denominada banda de valência (BV), e a banda formada pelos

orbitais logo acima chamada de banda de condução (BC). Uma maneira de aumentar a condutividade nos semicondutores é criar, adicionando pequenas quantidades de impurezas, estados eletrônicos intermediários às bandas de condução e valência, na região de energia proibida. Nos polímeros em geral, a baixa condutividade é uma conseqüência da localização eletrônica devido à não existência de estados eletrônicos intermediários, tornando difícil promover um elétron da BV para a BC, dado o elevado valor de energia que separa estas duas bandas[31]. Este modelo de bandas é aplicado rigorosamente nos materiais cristalinos, mas a sua adaptação para os materiais poliméricos torna-se ilustrativa na compreensão do fenômeno que ocorrre com os mesmos, devido ao processo de dopagem.

A condutividade nos polímeros pode ser aumentada através do processo de dopagem[11] comentado anteriormente, como pode ser observado na Figura 2.8 logo abaixo :

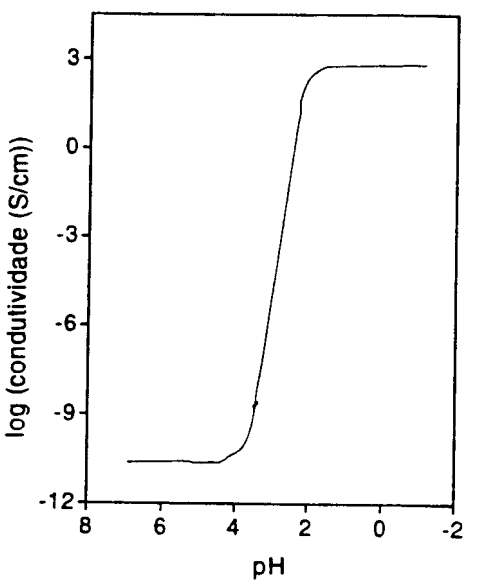


Figura 2.8) *Condutividade em função do pH.*

Esse comportamento apresentado na Figura 2.8 é observado experimentalmente em vários polímeros, mas o poliacetilieno é o caso mais estudado pela simplicidade de sua estrutura. Este polímero possui duas formas estruturais isoméricas, o cis-poliacetileno e o trans-poliacetileno, que podem ser visualizadas na Figura 2.9 logo abaixo :

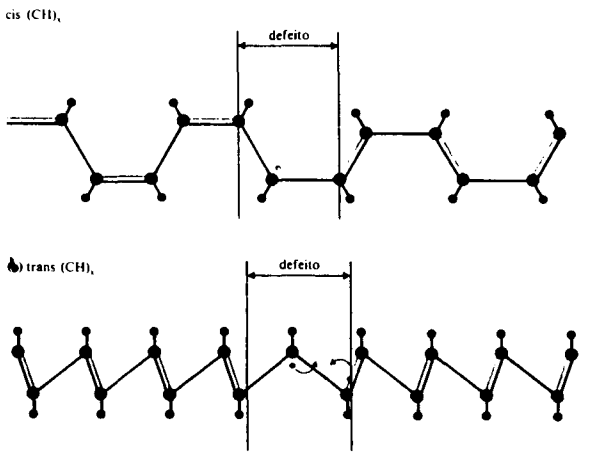


Figura 2.9) *(a) Isômero cis do poliacetileno, (b) isômero trans do poliacetileno, com a representação logo abaixo do defeito que une porções idênticas da cadeia polimérica, facilitando a deslocalização eletrônica.*

A forma trans é mais estável termodinamicamente, e quando exposta aos vapores de determinadas substâncias sua condutividade chega a atingir valores metálicos[17]. No processo de polimerização ocorrem defeitos estruturais na cadeia polimérica, com a formação de radicais. Este efeito que surge no isômero trans, denominado de sóliton, é móvel devido à reorganização dos elétrons π próximos ao defeito, permitindo o seu deslocamento para outra configuração equivalente. O defeito representa uma

quebra na simetria da cadeia, provocando um estado eletrônico localizado na região de energia proibida entre a BC e a BV, facilitando a transferência de portadores de carga livre[17]. A mobilidade do sóliton no trans-poliacetileno é devida à alta simetria do sistema, já que o defeito une porções idênticas da cadeia. Em relação às propriedades elétricas, a morfologia pode alterar o transporte de cargas e influenciar os valores de σ. Desta forma em alguns polímeros condutores os polarons são responsáveis pelo transporte de carga (acredita-se ser o caso da polianilina[9,12-16,30,31]), enquanto em outros os bipolarons são as formas mais estáveis e o transporte de cargas deve-se a eles.

A modificação da estrutura das bandas nos polímeros condutores devido à dopagem dá-se em algumas regiões do material pelo fato da dopagem ser um efeito heterogêneo, isto é, em apenas algumas regiões do material há uma distribuição da densidade de estados. Isso significa que mesmo que a condutividade tenha atingido seu valor máximo macroscopicamente, não significa que em nível microscópico a estrutura do material seja homogênea quanto à condutividade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] GENIÈS, E.M.; BOILE, A.; LAPKOWSKI, C.; TSINTAVIS, C.; Polyaniline a historical survey. Synthetic Metals, 36,139 (1990).

[2] MAcDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; Conducting polymers science and technology, Brazilian Conference on Polymers, Brazil / São Paulo, (1993).

[3] ROTH, S.; GRAUPNER, W.; Conductive polymers : Evaluation of industrial applications, Synthetic Metals, 55-57, 3623 (1993).

[4] KANATZIDIS, M.G.; Conductive polymers, Chem. Eng. News, 68, 36 (1990).

[5] MATTOSO, L.H.C.; "Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados.", Tese de Doutorado, UFSCar, DEMA (1993).

[6] MASTERS, J.G.; SUN, Y.; MAcDIARMID, A.G.; Polyaniline allowed oxidation states, Synthetic Metals, 41-43, 715 (1991).

[7] MANOHAR, S.K.; MAcDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; Polyaniline *pernigraniline*, An insoluble intermediate state in the conventional chemical synthesis of emeraldine, Synthetic Metals, 41-43, 71 (1993).

[8] ASTURIAS, G.E.; McDIARMID, A.G.; MCCALL, R.P.; EPSTEIN, A.J.; The oxidattion state of "emeraldine" base, Synthetic Metals, 29, E157 (1989).

[9] RAY, A.; MAcDIARMID, A.G.; EPTEIN, A.J.; Polyaniline protonation/deprotonation of amine and imine sites, Synthetic Metals, 29, E151 (1989).

[10] MAcDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J.; The concept of secondary doping as applied to polyaniline, Synthetic Metals, 65, 103 (1994).

[11] CHEUNG, J.H-W.; Design and fabrication of molecular assemblies of conductive polymers. PhD Thesis, B.S. Materials Science, M.I.T., U.S.A. (1993).

[12] WNEK, G.E.; A proposal for the mechanism of conduction in polyaniline,Synthetic Metals, 15, 213 (1986).

[13] MAcDIARMID, A.G.; CHIANG, J.C.; RICHTER, A.F.; EPSTEIN, A.J.; polyaniline : A new concept in conducting polymers, Synthetic Metals 8, 285 (1987).

[14] EPSTEIN, A.J.; GINDER, J.M.; ZUO, F.; BIGELOW, R.W.; WOO, H.S.; TANNER, D.B.; RICHTER, A.F.; HUANG, H-S.; MAcDIARMID, A.G.; Insulator-to-metal transition in polyaniline, Synthetic Metals, 18, 303 (1987).

[15] EPSTEIN, A.J.; MAcDIARMID,A.G.; Protonation of emeraldine : formation of a Granular Polaronic Polymeric Metal, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 160, 165 (1988).

[16] NECHTSCHEIN, M.; GENOUD, F.; MENARDO, C.; MIZOQUCHI, K.; TRAVERS, J.P.; VILLERET, B.; On the nature of the conducting state of polyaniline, Synthetic Metals, 29, E211 (1989).

[17] MELO, C.P.; Polímeros condutores, Ciência Hoje, 6, 48 (1987).

[18] LUNARDI, G.J.; Estudo de um polímero intrinsecamente condutor com morfologia variável: Poli (tio-1,4 fenileno) - PPS - Dopado com cloreto de Alumínio, Dissertação de Mestrado, UFSCar, DEMA (1990).

[19] PASSINIERI, P.; Simple method for determining water diffusion coeficient in conducting polymers, Preprint from International Conference for Synthetic Metals (ICSM), (1994).

[20] ANGELOPOULOS, M.; RAY, A.; MAcDIARMID, A.G.; Polyaniline ; Processability from aqueous solutions and effect of water vapor on conductivity, Synthetic Metals, 21, 21 (1987).

[21] ANDREATTA, A.; HEEGER, A.J.; SMITH, P.; Electrically conductive polyblend fibres of polyaniline and poly (p - phenilene terephtalamide), Polymer Communications, 31, 277 (1990).

[22] PRON, A.; LASKA, J.; ÖSTERHOLM, J.E.; SMITH, P.; Processable conducting polymers obtained via protonation of polyaniline with phosphoric acid esters, Polymer, 34, 4235 (1993).

[23] PRON, A.; ÖSTERHOLM, J-E.; SMITH, P.; LASKA, J.; ZAGORSKA,M.; Processable conducting polyaniline, Synthetic Metals, 55-57, 3520 (1993).

[24] CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A.J.; Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers, Synthetic Metals, 48, 91 (1992).

[25] HEEGER, A.J.; Polyaniline with surfactant counterions: Conducting polymer materials which are processible in the conducting form, Synthetic Metals, 55-57, 3471 (1993).

[26] BEYER, G.; STECKENBIEGLER, B.; Improved conductivity of polyaniline by counter-ion induced processability, Synthetic Metals, 60, 169 (1993).

[27] CAO, Y.; SMITH, P.; HEEGER, A.J.; Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline, Synthetic Metals, 55-57, 3514 (1993).

[28] RIUL JR., A.; MATTOSO, L.H.C.; MELLO, S.V.; TELLES, G.D.;OLIVEIRA JR, O.N.; Langmuir and Langmuir-Blodgett films of parent polyanilime doped with functionalized acids, Synthetic Metals, 71, 2067 (1995).

[29] TAKA, T.; LAAKSO, J.; LEVON, K.; Conductivity and structure of DBSA Protonated Polyaniline, Solid State Communications, 29, 393 (1994).

[30] STAFSTRÖM, S.; BRÉDAS, J.L.; EPSTEIN, A.J.; WOO, H.S.; TANNER, D.B.; HUANG, W.S.; MAcDIARMID, A.G..; Polaron Lattice in Highly Conducting Polyaniline :Theoretical and optical studies, Phys. Rev. Lett. , 59, 1464 (1987).

[31] BRÉDAS, J.L.; STREET, G.B.; Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers, Acc. Chem. Res., 18, 309 (1985).

[32] HUANG, W-S.; HUMPREY, B.D.; MAcDIARMID, A.G.; Polyaniline, a novel concucting polymer, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82, 2385 (1986).

[33] FOCKE, W.W.; WNEK, G.E.; WEY, Y.; Influence of oxidation state, pH, and counterion on the conductivity of polyaniline, J. Phys. Chem., 91 5813 (1987).

[34] TRAVERS, J.P.; GENOUD, F.; MENARDO, C.; NECHTSCHEIN, M.; Polyaniline: A material still under discussion, Synthetic Metals, 35, 159 (1990).

Capítulo 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Introdução

Neste capítulo descreveremos os detalhes experimentais relacionados à síntese química da polianilina, à formação dos filmes de Langmuir e à fabricação e caracterização dos filmes LB. Como mencionado no capítulo anterior, o polímero em questão pode ser sintetizado tanto química quanto eletroquimicamente. O produto final da síntese química é um pó verde escuro e o da síntese eletroquímica é um filme formado sobre a superfície de um eletrodo. Pelo tipo de aplicação a que nos propomos neste trabalho, necessitamos do polímero na forma de pó para prepararmos as soluções e espalhá-las sobre uma subfase líquida, formando os filmes de Langmuir. São também apresentados os detalhes experimentais para a formação de monocamadas estáveis de polianilina e as condições que melhor proporcionaram filmes LB.

3.1) Síntese química da polianilina

A polianilina foi sintetizada de maneira análoga à realizada por MacDiarmid *et al* (referência 34 citada em [1]). Essa síntese tem sido realizada por vários colegas do Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross", que gentilmente cederam material para este trabalho. Uma breve descrição da síntese, para servir de referência, é apresentada a seguir.

Foi feita a polimerização oxidativa do monômero monitorada pela técnica de perfil de potencial de circuito aberto (V_{oc}), através da qual é possível identificar e controlar o estado de oxidação do monômero. O monômero foi obtido da Merck e destilado a vácuo para eliminar impurezas e produtos de oxidação. Os materiais utilizados na síntese consistem em um béquer, um recipiente coberto com espuma de poliuretano (onde se faz um banho de gelo), um termômetro, dois eletrodos e um registrador para medida de V_{oc}.

O agente oxidante peroxidissulfato de amônio (0,00126 mol) foi dissolvido em 50 ml de solução aquosa de HCl 1,0 M e resfriado a 0°C em um banho de gelo. O excesso de monômero (0,0548 mol) foi dissolvido em 75 ml de solução aquosa de HCl 1,0 M sendo também resfriado a 0°C. A solução oxidante foi adicionada àquela contendo o monômero, lentamente e sob agitação constante, durante duas horas. O potencial de circuito aberto foi medido durante toda a reação, utilizando um eletrodo indicador de platina e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, imersos em solução e conectados a um voltímetro de alta impedância.

A solução foi mantida numa temperatura abaixo de 5 °C no banho de gelo, sob agitação constante durante quase duas horas. A polimerização foi interrompida ao se observar um V_{oc} praticamente constante. O resultado obtido foi coletado num funil de Buchner, apresentando-se como um pó verde escuro. O polímero é lavado em

quantidades abundantes de solução aquosa de HCl 1,0 M até que o filtrante ficasse incolor. A desprotonação do polímero para o estado de base foi feita durante dezesseis horas em solução de NH_4OH 0,1 M a 25°C. O polímero foi então lavado com acetona, obtendo-se um material azul escuro característico do estado não condutor do polímero. O polímero não dopado caracterizou-se por ser solúvel em solventes orgânicos como NMP e *m*-cresol[2]. O polímero dopado em solução aquosa de HCl durante a síntese é completamente insolúvel e o que se faz geralmente é desdopá-lo para torná-lo processável, e aí utilizá-lo em qualquer tipo de aplicação prática, dopando-o novamente[3]*. Com este tipo de síntese, o polímero obtido tem massa molar maior que 50.000 g/mol.

3.2) Cuba de Langmuir

Existem diferentes tipos de cuba de Langmuir, dependendo do tipo de aplicação que se queira. Em geral, são utilizadas cubas de materiais inertes, como o Teflon que é hidrofóbico. O Teflon facilita grandemente a limpeza pois são utilizadas subfases aquosas. Outra vantagem é a possibilidade de se trabalhar com solventes orgânicos, assim como com ácidos inorgânicos. Além disso, o Teflon não permite a formação de microirregularidades na superfície do material, impedindo que impurezas possam ficar acumuladas ou escondidas, contaminando a subfase e comprometendo a qualidade dos filmes produzidos[3]. As barreiras também

[3] *Mattoso, L.H.C., EMBRAPA/CNPDIA. Comunicação pessoal (1995).

são revestidas com material inerte (Teflon). Em nossos laboratórios utilizamos o modelo KSV 5000 da KSV, com uma área útil de 70700 mm^2 [4]. As compressões realizadas são não simétricas, devido ao tipo de equipamento, que possui apenas uma barreira de compressão. No Capítulo 4 comentaremos as vantagens da compressão simétrica no processo de deposição.

3.3) Sala Limpa

A cuba se encontra em uma sala limpa de classe 10000 com um sistema de ventilação produzido pela Veco. Este sistema produz uma pressão positiva de 46 mmHg no interior da sala, fazendo com que o ar que circula por ela passe por um sistema de filtragem. Como essa pressão é maior que a pressão atmosférica ambiente, há uma tendência das partículas sairem da sala ao invés de entrarem.

Antes de entrarmos nesta sala é necessário vestir luvas de borracha lavadas com detergente cirúrgico para retirar o talco e outras impurezas que possam contaminar o ambiente, uma máscara cirúrgica (deixando apenas os olhos descobertos), um jaleco, um capuz e um par de botas longas, feitos de poliéster com fibras muito próximas para evitar que partículas presas ao corpo do pesquisador contaminem o ambiente da sala. O rígido sistema de limpeza se justifica pois uma pessoa em repouso desprende normalmente 10^5 partículas por segundo[3]. A qualidade dos filmes produzidos tanto quanto a reprodutibilidade dos resultados depende

muito dos cuidados citados acima. A perda do controle no número de partículas no interior da sala, como o talco que as luvas poderiam deixar lá, pode perturbar totalmente o arranjo regular de moléculas numa monocamada compacta.

3.4) Sistema de purificação da água

A qualidade da água na aplicação da técnica LB é um requisito indispensável. Sua purificação é feita inicialmente por um sistema Milli RO 10 e depois por um Milli Q Plus, produzidos comercialmente pela Millipore. Embora o Milli RO 10 seja projetado para produzir água pura a partir da água da rede municipal, empregamos pré-filtros que eliminam partículas maiores. O Milli RO 10 utiliza uma membrana semipermeável de osmose reversa, que ao remover contaminantes fornece água pura com baixa porcentagem de sais orgânicos, matéria orgânica, colóides e bactérias. A água é então armazenada em um reservatório especial para posterior purificação no sistema Milli-Q. Este sistema contém vários cartuchos com uma mistura especial de resinas (formulada para remover traços orgânicos e inorgânicos da água), uma câmara de ultravioleta (UV) que oxida substâncias orgânicas e destrói bactérias e, finalmente, um filtro de 0,22 μm que retém os traços inorgânicos da câmara UV, antes que a água seja destinada para uso. Existe ainda uma recirculação automática do sistema a cada cinqüenta e cinco minutos, que evita o crescimento de bactérias,

mantendo a qualidade da água, e um sensor de resistividade que indica sua pureza.

3.5) Formação dos filmes de Langmuir

A formação da monocamada é influenciada por um conjunto de parâmetros experimentais e, dada sua importância, comentaremos cada um separadamente. Para a formação dos filmes de Langmuir preparamos a solução do material a ser estudado diluindo-o em clorofórmio produzido pela Merck, de acordo com a concentração desejada. Pipetamos um determinado volume sobre a subfase líquida, gota a gota, utilizando uma microsseringa (50 a 200 μl) produzida pela SLT Labinstruments ou uma micropipeta (100 μl) modelo 710N produzida pela Hamilton Company. Uma gota é pipetada apenas quando o solvente da anterior tiver evaporado, mantendo a micropipeta (ou a microsseringa) a poucos milímetros da subfase. Isto evita perturbações na superfície da água favorecendo o espalhamento das moléculas, o que aumenta a estabilidade do filme formado. Muitas vezes tivemos que macerar o pó para facilitar sua dissolução.

As curvas de pressão e potencial de superfície foram obtidas no modo Histerese da Cuba KSV. Neste aplicativo do programa fornecido pela KSV (Finlândia), monitoramos ao mesmo tempo a aquisição de dados automática da pressão e do potencial de superfície em função da área média por molécula (monômero no nosso caso).

3.5.1) Soluções

Abaixo indicamos as soluções de polianilina na base esmeraldina (PAni) com ácidos funcionalizados (canfor sulfônico (CSA), dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), e tolueno sulfônico (TSA)), e os solventes N-metilpirrolidinona (NMP) e *m*-cresol. O CSA e o DBSA são produzidos e fornecidos pela Aldrich Chemical Company Inc (EUA). O TSA, o clorofórmio e o NMP são produzidos pela Merck, e o *m*-cresol pela Farmitalia Carlo Erba SpA (ITA).

i) PAni + CSA → clorofórmio

ii) PAni + DBSA → clorofórmio

iii) PAni + TSA → clorofórmio

iv) PAni → CSA + clorofórmio

v) PAni → DBSA + clorofórmio

vi) PAni + NMP → clorofórmio (1:9 ; 1:1)

vii) PAni+ *m*-cresol → clorofórmio (1:9 ; 1:1)

viii) PAni + CSA + *m*-cresol → clorofórmio (1:9)

ix) PAni + *m*-cresol + clorofórmio → CSA (1:9)

x) CSA + *m*-cresol + PAni → clorofórmio. (1:9)

A ordem da soma indica a ordem na qual cada composto foi adicionado. A seta indica o que foi adicionado por último para formar a solução desejada. As relações (1:1) e (1:9) indicam as proporções

volumétricas utilizadas entre *m*-cresol e clorofórmio. Por exemplo, (1:9) significa 1 ml de *m*-cresol para 9 ml de clorofórmio.

Todas as soluções de PAni preparadas com ácidos funcionalizados e com NMP foram colocadas cerca de trinta minutos no ultra-som e depois filtradas com um filtro de papel comum de 100 μm, fornecido pela Schleicher & Schuell Rundfilter (Alemanha). A melhor maneira de preparar as soluções que contêm os plastificantes NMP e *m*-cresol é adicionar lentamente o polímero nos solventes, sob agitação constante a fim de homogeneizar a mistura. Depois adicionávamos os ácidos (se necessário), e o clorofórmio. Todas as quantidades de ácido (CSA, TSA ou DBSA) foram calculadas para obtermos 50% de dopagem na PANI.

3.5.2) Concentrações

As soluções nas quais o polímero foi dissolvido em *m*-cresol apresentam valores exatos de concentração. Já as soluções preparadas com ácidos funcionalizados e com NMP necessitaram ser filtradas, ocorrendo perda dos valores das concentrações. Tentamos vários procedimentos para estimá-las e os comentaremos a seguir. A primeira tentativa foi pesar o papel de filtro antes e depois do processo de filtragem. Através da diferença de peso estipularíamos o valor de concentração. A segunda tentativa foi raspar o pó retido no papel de filtro, pesá-lo, e estimar grosseiramente a concentração já que parte do material fica impregnada no papel de filtro e nas paredes do recipiente onde a solução é preparada. A

terceira foi obter o espectro de absorção por espectroscopia de UV-vis de uma solução de concentração conhecida. Diluímos esta solução em outras quatro, ou mais, de concentrações também conhecidas, determinando a absorção de cada uma. A solução de concentração desconhecida também tem medida sua absorção. Supomos que todas as soluções possuiam o mesmo coeficiente de extinção e por aproximação estipulamos sua concentração através da relação

$$A = \varepsilon . c . l \qquad (3.1)$$

em que A é a absorção, c é a concentração, l é o caminho óptico percorrido pelo feixe de luz e ε o coeficiente de extinção do material.

Todos os resultados confirmaram a estimativa inicial de que no máximo 50% do polímero são perdidos durante a filtragem. Essa estimativa inicial tem como base as observações experimentais realizadas durante o preparo das soluções. Assim, por meio dos resultados obtidos assumimos uma perda máxima em até 50% do material durante as filtragens.

3.5.3) Volume

Como não tínhamos um valor exato das concentrações, determinamos os volumes adequados para a formação do filme pipetando inicialmente uma determinada quantidade da solução. Observávamos a curva de pressão (Π X A) verificando se era necessário aumentarmos ou diminuirmos essa quantidade pipetada. Repetíamos o processo várias

vezes até encontrarmos a quantidade ideal para a formação da monocamada.

3.5.4) Velocidade de compressão e subfases utilizadas

Todos os resultados foram obtidos em subfase ácida (pH $\cong$ 2) e velocidade de compressão constante e igual a 30 mm/min. Estes valores foram obtidos a partir de trabalhos prévios com um derivado da PAni, a poli(*o*-etoxianilina) (POEA)[2], e mostraram-se adequados para a PAni pura. Os valores de pH foram medidos inicialmente com um phmetro, modelo PS15 produzido pela Cornig. Como ele se danificou, realizamos as medidas posteriores com papel indicador produzido pela Merck. A única desvantagem do uso do indicador nas medidas de pH é que ele não fornece valores tão precisos quanto o phmetro, mas fornece uma faixa de pH confiável. As subfases ácidas foram preparadas com ácido toluenossulfônico (TSA), ácido tri-fluoracético (TFA) e ácido clorídrico (HCl). Além de evitar o colapso da monocamada[3,5], a velocidade de compressão (v) é essencial na estabilidade dos filmes de Langmuir. Nas deposições diminuíamos v até um valor que otimizasse a estabilização da monocamada.

3.6) Fabricação e caracterização dos filmes LB

O processo de deposição resume-se na transferência da monocamada da superfície da subfase para a superfície de um substrato

sólido, formando um filme LB. Antes de iniciarmos qualquer deposição sempre verificávamos a estabilidade da monocamada formada. Utilizamos o método de deposição vertical, mas para isto tivemos que realizar um estudo cuidadoso dos parâmetros envolvidos na fabricação dos filmes LB.

Os primeiros fatores importantes estão relacionados com a formação dos filmes de Langmuir e resumem-se em manter a estabilidade da monocamada e a pressão de superfície constante durante todo o experimento. O valor de Π que dá os melhores resultados foi determinado experimentalmente através das curvas de histerese (Π X A), que serão mostradas e comentadas no capítulo seguinte. O limite geralmente imposto é um valor de Π um pouco abaixo do colapso da monocamada, em que há uma alta organização molecular, correspondendo ao estado condensado. Os outros parâmetros estudados foram o tipo de substrato, a velocidade de compressão para manter Π constante, a velocidade de imersão e retirada do substrato na subfase líquida e o tempo de espera entre uma deposição e outra. O sensor de Wilhelmy em todas as deposições permanecia aproximadamente equidistante do substrato e da barreira móvel.

3.6.1) Preparação dos substratos

As interações entre o vidro e a água são complexas e dependerão da composição exata do vidro e do pH da água, de maneira que é difícil prever as condições ideais para uma boa deposição do filme de Langmuir

sobre o substrato[3]. É importante salientar que toda a água empregada nos experimentos é retirada diretamente do sistema Milli-Q e não do reservatório especial. A partir de resultados anteriores optamos pelo uso de lâminas de vidro bk7 como substratos, por apresentarem bons resultados no processo de deposição. O bk7 é um vidro com um acabamento de superfície melhor do que os vidros comuns. Estas lâminas são preparadas e fornecidas pela oficina de óptica do Instituto de Física de São Carlos. Na tentativa de assegurar melhores resultados, tratamos as lâminas de bk7 para torná-las altamente hidrofílicas, conforme descrito a seguir:

i) Colocar as lâminas em solução,

$$H_2SO_{4(concentrado)} + H_2O_{2(concentrado)},$$

em razão volumétrica de (7:3) respectivamente.

O recipiente que contém a solução com as lâminas imersas é colocado no ultra-som, dentro de uma capela, durante uma hora.

ii) Lavar as lâminas com água Milli-Q em abundância

iii) Colocar as lâminas em solução:

$$H_2O + H_2O_2 + NH_4OH,$$

em razões volumétricas de (5:1:1), respectivamente

A solução com os substratos deve ser colocada no ultra-som dentro da capela durante 30 min.

iv) Lavar as lâminas com quantidades abundantes de água Milli-Q.

v) Colocar as lâminas em banhos de metanol e metanol/tolueno (1:1).

vi) Lavar os substratos em água Milli-Q e deixar secar.

Após este tratamento as lâminas ficam com uma maior aderência de superfície. É fortemente recomendado que ao usar substratos hidrofílicos, imergir o substrato na subfase antes de espalhar e comprimir a monocamada. Isto previne a desestruturação (mesmo que local) do filme formado quando o substrato penetra na água.

Formada a monocamada, comprimíamos o filme com v=30 mm/min até o valor de pressão desejado. Ao atingir este valor de Π, diminuíamos gradativamente a velocidade, observando o movimento médio da barreira pela tela do microcomputador, até um valor que melhor estabilizasse o filme de Langmuir.

Estabilizada a monocamada, dávamos início à deposição, testando várias velocidades de imersão do substrato, e comparando os valores de taxa de transferência (TR) obtidos. As melhores TRs indicavam as velocidades ótimas para imersão.

3.6.2) Condutividade

As medidas de condutividade foram realizadas pelo método de quatro pontas (método de Van der Pauw)[6]. Tomamos cuidados especiais para prender os fios nos substratos de modo que não arranhassem o filme LB e não se movessem durante as medidas, evitando que os contatos pudessem se soltar. Utilizamos fios de ouro de 0,25 mm de diâmetro, que foram presos às lâminas com uma substância condutora (aquadag). A quantidade de aquadag deve ser a mínima possível, ocupando também a

menor área. Os contatos eram feitos nas extremidades do filme LB, ficando o mais afastados possível uns dos outros[6]. Utilizamos ainda uma blindagem contra campos externos através de uma pequena caixa acrílica coberta com papel alumínio, onde aterrávamos o eletrômetro e a fonte de corrente.

A figura abaixo ilustra a maneira pela qual foram realizadas as medidas:

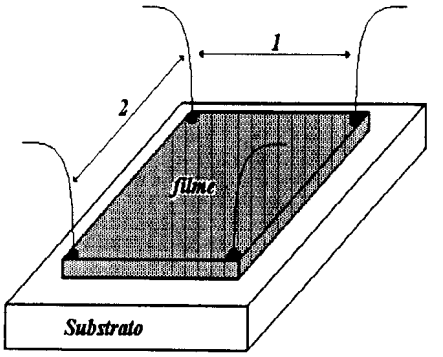


Fig 3.1) *Representação de como foram feitas as medidas de condutividade.*

No caminho 1 aplicávamos corrente nos pontos ab (I_1) e medíamos a voltagem entre cd (V_1). No caminho 2 aplicávamos corrente em bc (I_2) e medíamos a voltagem entre ad (V_2). Medimos a condutividade em dois caminhos diferentes (1 e 2) a fim de verificar se havia ou não algum tipo de orientação preferencial nos filmes LB fabricados que pudessem favorecer a condutividade elétrica numa determinada direção. A condutividade é calculada a partir da equação [6] :

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi . d} \cdot \frac{2}{R_1 + R_2} \cdot \frac{1}{f} \qquad (3.2)$$

na qual d é a espessura do filme e f uma função da razão entre R_1 e R_2. R_1 é definido como a razão (V_1/I_1) e R_2 como a razão (V_2/I_2). A função f pode ser expandida na forma abaixo se os valores de R_1 e R_2 são aproximadamente iguais[6] :

$$f \approx 1 - \left(\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2}\right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2}\right)^4 \left\{\frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12}\right\} \quad (3.3)$$

Utilizamos um programa desenvolvido por um colega de trabalho (Gustavo D. Telles), especificamente para realizar todos os cálculos envolvidos. São fornecidos apenas os valores de corrente, voltagem e a espessura da amostra estimada pelo número de camadas depositadas. Estimamos que cada camada depositada possui aproximadamente 15 Å^2.

Algumas medidas foram difíceis de serem realizadas devido à instabilidade dos valores apresentados pelo eletrômetro, que oscilavam desordenadamente. Por isso, fixamos um intervalo de tempo de aproximadamente dois minutos para anotar os valores mostrados nos equipamentos de medida.

3.6.3) Espectroscopia de UV-vis

As medidas de espectroscopia foram realizadas num espectrofotômetro de feixe duplo da marca Hitachi, modelo U-2000. Este aparelho permite medidas de comprimentos de onda na faixa de 200 a 1100 nm.

3.6.4) Potencial de superfície dos filmes LB (ΔV_{LB})

Esta técnica de medida consiste basicamente em fazer uma varredura paralela à direção de deposição, do potencial de superfície em função do comprimento do filme, para se observar o perfil do mesmo. Desse modo podemos verificar a homogeneidade do filme LB fabricado, já que os valores de TR não nos permite este tipo de avaliação. A condição necessária para a realização dessas medidas é que as multicamadas devam ser montadas sobre substratos metalizados, onde a lâmina metalizada serve como uma das placas do capacitor vibrante descrito no Capítulo 1. A ponta de prova utilizada nessas medidas é análoga à descrita no Capítulo 1 para as medidas do potencial de superfície das monocamadas, só que com dimensões físicas menores (diâmetro de 6 mm). A prova vem acompanhada de um voltímetro eletrostático TREK, modelo 320B.

A lâmina com o filme LB é colocada sobre uma base móvel que além de fixar a amostra também faz o contato com o metal do substrato. Em seguida, aproxima-se a placa vibrante da ponta de prova até uma distância na qual o valor de ΔV fique aproximadamente constante. Finalmente basta medir o potencial de superfície ao longo do substrato. O equipamento está ligado a um registrador que fornece os resultados na forma de ΔV em função da distância percorrida sobre a lâmina. Em todas as medidas colocamos a ponta de prova em três regiões distintas de varredura, tentando analisar toda a área coberta com o filme.

3.6.5) Voltametria Cíclica (Vc)

A voltametria cíclica tem se tornado uma importante técnica no estudo de reações eletroquímicas, fornecendo informações qualitativas a respeito de transferência eletrônica, estados de oxidação e redução e informações sobre a reversibilidade do sistema. A Vc consiste na repetição periódica do potencial de um eletrodo estacionário (eletrodo de trabalho) imerso numa solução de eletrólito de suporte que sofra agitação, medindo-se a corrente resultante[7-9] . O eletrodo de trabalho utilizado foi uma lâmina de um eletrodo opticamente transparente de óxido de estanho dopado com Índio (ITO) coberta com filme LB de polianilina, e o eletrólito foi uma solução de $HClO_4$ 1,0 M. O potencial aplicado no eletrodo de trabalho foi controlado em função de um eletrodo de referência (potencial de repouso), que em nosso caso foi calomelano saturado (ECS). O potencial aplicado entre os dois eletrodos é considerado como um sinal de excitação, na forma de uma onda triangular[7]. A voltagem aplicada no eletrodo de trabalho é variada linearmente a partir de um valor inicial (E_i) até um limite pré-determinado conhecido como potencial de varredura ($E_{\lambda 1}$). Logo após, a direção de varredura dos potenciais é invertida. A corrente resultante é registrada em função do potencial aplicado. Utilizamos uma velocidade de varredura de 50 mV/s. O voltamograma é uma representação da corrente (eixo vertical) em função do potencial aplicado entre os potenciais de varredura (eixo horizontal).

A escolha adequada dos eletrodos é importante, já que pode influenciar a faixa de varredura no potencial aplicado, o tipo de solvente e o eletrólito usado na solução e se ocorrerá ou não interferência com oxigênio. Caso haja, a desoxigenação é feita borbulhando-se nitrogênio na solução[10].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MATTOSO, L.H.C.; "Síntese, caracterização e processamento de polianilina e seus derivados", Tese de Doutorado, UFSCar, DEMA (1993).

[2] MELLO, S.V.; Síntese e caracterização da poli (*o*-etoxianilina) e seu processamento pela técnica de Langmuir-Blodgett, Dissertação de Mestrado, USP, IQSC (1994).

[3] ROBERTS, G.G.; Plenum Press, New York (1990).

[4] Manual da Cuba (KSV), Finlândia (1993).

[5] ULMAN, A.; Introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to self-assembly. Academic Press, New York (1991).

[6] van der PAUW, J.L.; A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs and arbitrary shape, Philips Research Reports, 13,1 (1958).

[7] KISSINGER, T.; HEINEMAN, W.R.; Cyclic voltammetry, Journal of Chemical Education, 60 (9), 702 (1983).

[8] MABBOTT, T.A.; An introduction to cyclic voltammetry, Journal of Chemical Education, 60 (9), 697 (1983).

[9] EVANS, D.H.; O'CONNELL, K.M.; PETERSEN, R.A.; KELLY, M.J.;Cyclic voltammetry, Journal of Chemical Education, 60 (4), 290 (1983).

[10] BENSCHOTEN, J.J.V.; BENSCHOTEN, J.V.; LEWIS, J.Y.; EINEMAN, W.R.; ROSTON, D.A.; KISSINGER, P.T.; Cyclic Voltammetry Experiments, Journal of Chemical Education, 60 (9), 772 (1983).

Capítulo 4

FILMES DE LANGMUIR - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Introdução

A dificuldade em se processar a polianilina até poucos anos atrás fez com que várias técnicas experimentais fossem desenvolvidas para facilitar esse processamento[1-6]. Nestes estudos incluem-se esforços de alguns grupos de pesquisa para formar filmes LB de polianilina, que em geral só eram conseguidos misturando-se uma grande quantidade de agentes químicos ao polímero para poder solubilizá-lo. Neste trabalho conseguimos formar bons filmes LB de polianilina processando-a apenas com ácidos funcionalizados e/ou *m*-cresol. Mesmo quando adicionávamos o ácido funcionalizado ao *m*-cresol para processá-la, a quantidade deste foi bem inferior à de outros agentes plastificantes (como o NMP) empregados em trabalhos relatados na literatura[7-9]. O sucesso na deposição de nossos filmes LB deve-se a um estudo sistemático e criterioso de todos os parâmetros que afetam a processabilidade da polianilina, a formação dos filmes de Langmuir e sua estabilidade na interface ar/água, e a deposição das monocamadas sobre substratos sólidos.

4.1) Processabilidade

Os métodos utilizados para dissolução da PAni foram descritos na Seção 3.6.1. Numeramos os tipos de solução da seguinte maneira:

i) PAni + CSA → clorofórmio

ii) PAni + DBSA → clorofórmio

iii) PAni + TSA → clorofórmio

iv) PAni → CSA + clorofórmio

v) PAni → DBSA + clorofórmio

vi) PAni + NMP → clorofórmio (1:9 ; 1:1)

vii) PAni+ *m*-cresol → clorofórmio (1:9 ; 1:1)

viii) PAni + CSA + *m*-cresol → clorofórmio (1:9)

ix) PAni + *m*-cresol + clorofórmio → CSA (1:9)

x) CSA + *m*-cresol + PAni → clorofórmio. (1:9)

O primeiro passo foi verificar qual ácido funcionalizado (CSA, TSA ou DBSA) melhor solubilizava o polímero. A quantidade de ácido utilizado em relação à PAni foi calculada para obtermos 50% de dopagem, equivalendo a uma relação de um mol de ácido para meio mol de PAni. O objetivo de se chegar a 50% de dopagem foi baseado em resultados experimentais. Acima desta porcentagem de dopagem a condutividade do polímero não é afetada e exatamente nos 50% a condutividade atinge seu valor máximo[10].

A solução preparada com DBSA apresentou uma coloração verde azulada, enquanto as com CSA e TSA eram verde escuras. A coloração esverdeada é característica do estado dopado. Pelos resultados de coloração, que indicam o grau de dopagem, optamos em utilizar o CSA, embora todas as soluções de (i) a (v) tenham apresentado boas curvas de pressão de

superfície. Uma boa curva de pressão de superfície é verificada pelo pequeno alargamento que ocorre na curva entre a compressão e a descompressão do filme de Langmuir, chegando a atingir ainda valores de pressão maiores que 25 mN/m. A literatura ainda indica que os maiores valores de condutividade são alcançados utilizando o CSA[11].

Em seguida, verificamos nas soluções (vi) e (vii) qual seria o melhor agente plastificante e solvente (NMP ou *m*-cresol) e em qual proporção o utilizaríamos para o processamento. A desvantagem do uso do NMP é que, como nas soluções de (i) a (v), há a necessidade de filtragem, onde há a perda dos valores exatos de concentração. Com a solução (vi) na proporção (1:1), não foi possível formar a monocamada pois todas as gotas pipetadas sobre a subfase ácida precipitaram-se. Isto não ocorre com o m-cresol. O interesse em se empregar o m-cresol é que, além de ser bom solvente para a polianilina, ele desempenha um papel fundamental no processo de dopagem secundária[12].

Escolhidos o ácido e o solvente orgânico que melhor processavam a PAni, restava-nos verificar ainda qual dos processos, (ix) ou (x), era o mais adequado. A experiência nos mostra que o (x) é melhor, por ser mais prático no preparo da solução.

4.2) Efeito dos parâmetros importantes na formação dos filmes de Langmuir

Vários parâmetros influenciam a formação das monocamadas e sua conseqüente deposição sobre substratos sólidos. Em estudos anteriores com um derivado da PAni, a POEA, foram determinadas quais condições melhor otimizavam a formação dos filmes de Langmuir facilitando sua deposição sobre diversos substratos[13,14]. As condições otimizadas para a POEA são apresentadas abaixo[13] :

[ ] = 0.05 mg/ml, concentração;

V = 1000 µl, volume pipetado.;

v = 30 mm/min, velocidade de compressão da monocamada;

pH = 2;

Partindo desses resultados, iniciamos o estudo para determinar as condições específicas de formação dos filmes de Langmuir com PAni. As condições estudadas foram:

(i) <u>Concentração</u>: não pode ser alta pois pode-se perder informações a respeito de algumas das fases na curva (Π X A), ou até mesmo colapsar a monocamada antes de comprimí-la. Devido à dificuldade adicional do polímero não ser completamente solúvel, foi necessário filtrarmos algumas destas soluções, como mencionado no capítulo anterior. Isto evita a formação de agregados sobre a subfase, que dificultam um bom ordenamento molecular do filme de Langmuir, comprometendo a estabilidade e o processo

de deposição. Trabalhamos com concentrações que variaram na faixa de 0,05 a 0,25 mg/ml, aproximadamente.

(ii) Volume: o volume pipetado em cada caso estudado foi determinado experimentalmente através das curvas de histerese (Π X A). As soluções que continham *m*-cresol exigiram um volume pipetado menor, por serem geralmente mais concentradas e pelas fortes interações solvente/cadeia polimérica[12], que propiciam um volume hidrodinâmico maior para o polímero.

(iii) pH: mantivemos o valor de pH igual a dois em todas as subfases utilizadas, pois os filmes formados em subfases ácidas são mais estáveis[13,15,16]. Para formar filmes de PAni, independentemente de serem filmes LB, os mesmos devem ser tratados em meios fortemente ácidos a fim de evitar qualquer unidade oxidada excessiva resultante da hidrólise, que poderá facilitar a degradação do polímero[17].

(iv) Velocidade de compressão (v): o valor de 30 mm/min propiciou curvas (Π X A) reprodutíveis com pequenas histereses, indicando um bom ordenamento molecular. Entretanto, para que a monocamada seja estável sobre a subfase líquida a velocidade de compressão teve que ser fixada entre 1 e 10 mm/min. durante as deposições. O valor ideal para v depende do tipo de solução espalhada. Salientamos ainda que soluções feitas da mesma maneira, mas preparadas em dias diferentes ou com polímeros sintetizados em dias diferentes, podem apresentar grandes variações no valor otimizado de v, até a monocamada se estabilizar. Isso porque durante a síntese química da PAni não há como garantir que as cadeias poliméricas sejam todas

exatamente iguais ou que ocorram sempre nas mesmas proporções toda vez que o polímero for sintetizado. Por essa razão o peso molecular é calculado como uma média ponderada. Caso o valor da velocidade de compressão fosse menor que o valor ideal para estabilizar o filme, a pressão começava a decrescer e o filme não se estabilizava. Se fosse maior, ocorria uma grande flutuação em torno do valor escolhido de Π para estabilizar a monocamada. São esperaradas mudanças na estabilidade com o tipo de solvente utilizado (NMP, *m*-cresol, clorofórmio) devido à rigidez dos filmes obtidos.

Soluções que incluem *m*-cresol são mais difíceis de estabilizar e requerem maiores valores de velocidade e menores valores de pressão, apresentando filmes mais rígidos. Notamos a rigidez dos filmes através do desvio sofrido pelo sensor da balança de pressão durante a compressão da monocamada espalhada. Quanto mais rígido o filme, maior o desvio observado. Se o *m*-cresol realmente aumenta o volume hidrodinâmico da cadeia polimérica, conseqüentemente a forma estendida predomina. Predominando essa forma da cadeia polimérica durante a compressão, pode estar havendo um melhor empacotamento da monocamada formada causando o desvio do sensor da balança observado. Esse desvio é agravado pelo fato da compressão ser não simétrica.

Sabe-se que há o efeito de envelhecimento das soluções. Notamos tal efeito para a PAni quando se empregavam soluções preparadas há uma semana ou mais. Podiam ser observadas alterações, com relação aos filmes obtidos com a solução fresca, no comportamento dos filmes de Langmuir e

dos filmes LB resultantes, a partir da mesma solução. Por isso utilizamos sempre soluções frescas, com o máximo de cinco dias após a preparação. No caso das soluções de (i) a (v) observamos que num prazo de dez dias surgiam muitas partículas em suspensão na solução, degradando-a para o nosso tipo de aplicação. Nas soluções (vi) e (vii) surgiam mudanças na coloração do azul para o verde após algumas horas, e alguns dias para a (viii). Isto indica que de alguma forma os solventes utilizados reagem com o polímero, dopando-o.

4.2.1) Curvas de pressão de superfície (Π X A)

As curvas (Π X A) de polímeros condutores são geralmente mais expandidas do que as de um ácido graxo, e possuem histereses maiores. Como pode ser observado na Figura 1.2 (curva de ácido esteárico no capítulo 1), as transições de fase são muito mais claras para os ácidos graxos. No caso dos polímeros, como será mostrado nas figuras a seguir neste Capítulo, a monocamada é um pouco mais expandida e seu colapso é indicado por uma inflexão na curva de pressão, o que significa que pode não estar ocorrendo um empacotamento desordenado das moléculas (como ocorre para o ácido esteárico), e sim um empilhamento de camadas.

A experiência tem mostrado que as monocamadas passíveis de serem transferidas para a superfície de um substrato sólido, formando um filme LB, devem ter as seguintes características:

i) aumento íngreme da pressão de superfície no estado condensado, indicando um bom ordenamento molecular. Em geral, isto é acompanhado por uma histerese na curva (Π X A) que é pequena ou mesmo ausente.

ii) o filme não deve ser muito rígido, permitindo o preferível processo de deposição vertical para a formação do filme LB correspondente. Na deposição vertical o substrato é mergulhado e retirado da subfase diversas vezes, transferindo a monocamada para sua superfície sólida.

iii) o filme deve ser suficientemente estável para que o processo de deposição possa ser eficaz.

O primeiro requisito pode ser estudado através das curvas de pressão de superficie, mas o segundo depende da experiência com deposições ou medidas de viscosidade. Não realizamos medidas de viscosidade, mas fizemos observações qualitativas sobre a rigidez dos filmes de Langmuir através do deslocamento lateral sofrido pelo sensor da balança de pressão durante a compressão da monocamada. Uma sugestão feita pela Profa. Galina Borissevitch, para minimizar erros nas medidas de Π devido a esse deslocamento lateral, foi orientar o sensor da balança paralelamente à direção do movimento da barreira. Obtivemos com isto resultados mais estáveis, com o sensor imerso parcialmente na subfase durante toda a compressão.

Anteriormente, como pode ser observado na Figura 4.1 abaixo, ele chegava muitas vezes a ficar emerso da subfase, dependendo da viscosidade da monocamada e do volume pipetado. Essas flutuações que ocorrem na Figura 4.1 correspondem à emersão do sensor da balança da subfase

durante a compressão da monocamada, onde o sensor permanecia inclinado sobre a superfície da subfase, sem ficar parcialmente imerso.

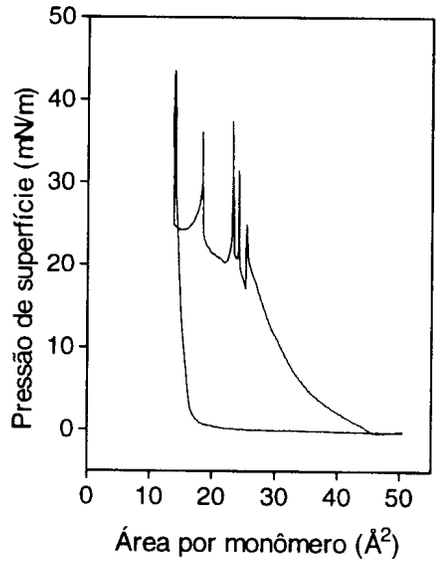
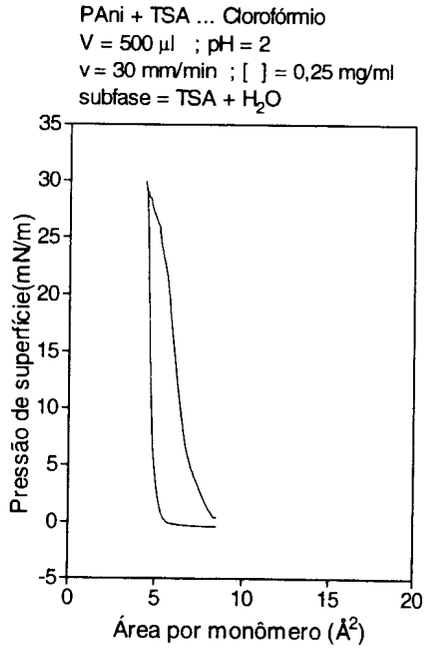
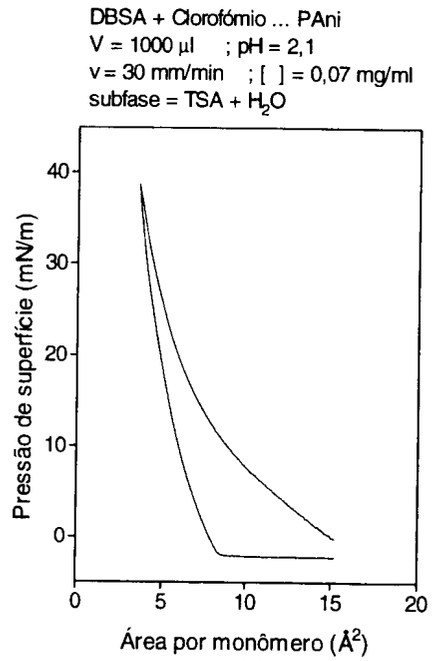


Figura 4.1) *Colapso devido à rigidez durante a compressão da monocamada.*

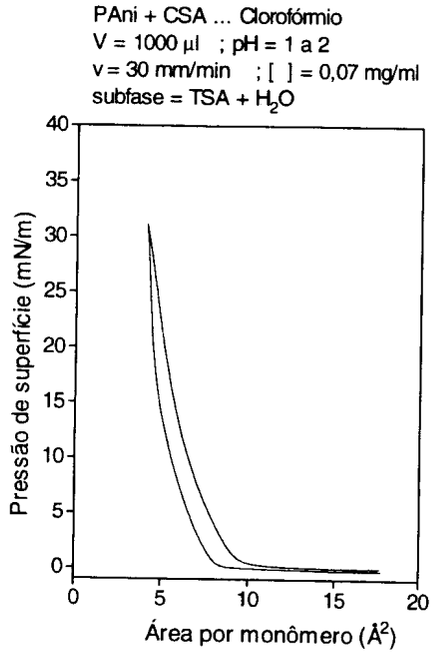
Buscávamos portanto obter filmes de Langmuir com curvas de pressão que satisfizessem os três requisitos citados no início dessa seção, embora haja restrições para os filmes poliméricos sobre o segundo requisito. Formamos filmes de Langmuir com todas as soluções descritas no item 4.2. As curvas (Π X A) apresentadas na Figura 4.2 mostram que é possível trabalhar com polianilina pura no estado dopado. Os valores de concentração apresentados nas curvas 4.2a), 4.2b), 4.2c), 4.2d), 4.2e) e 4.2g) são uma média do intervalo de concentração estimado, considerando a perda do polímero durante a filtragem.


PAni + TSA ... Clorofórmio
V = 500 µl ; pH = 2
v = 30 mm/min ; [ ] = 0,25 mg/ml
subfase = TSA + H_2O
Pressão de superfície(mN/m)
Área por monômero (Å^2)

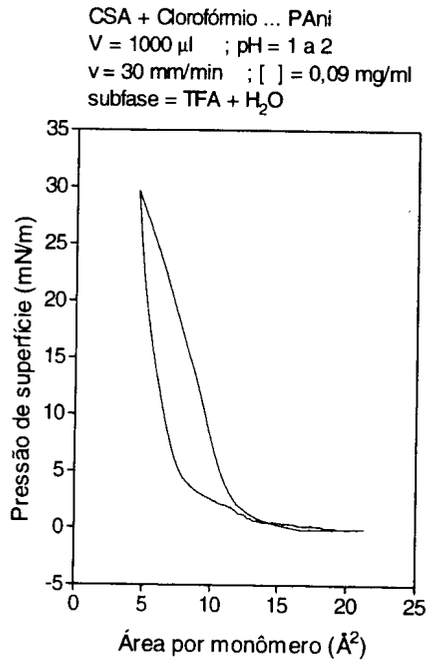
(a)


DBSA + Clorofómio ... PAni
V = 1000 µl ; pH = 2,1
v = 30 mm/min ; [ ] = 0,07 mg/ml
subfase = TSA + H_2O
Pressão de superfície (mN/m)
Área por monômero (Å^2)

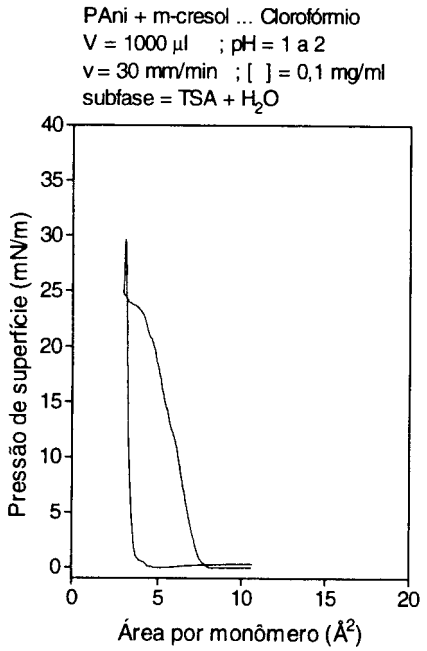
(b)


PAni + CSA ... Clorofórmio
V = 1000 µl ; pH = 1 a 2
v = 30 mm/min ; [ ] = 0,07 mg/ml
subfase = TSA + H_2O
Pressão de superfície (mN/m)
Área por monômero (Å^2)

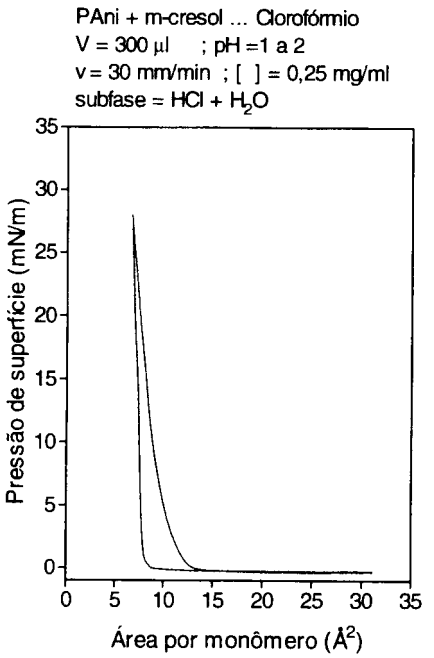
(c)


CSA + Clorofórmio ... PAni
V = 1000 µl ; pH = 1 a 2
v = 30 mm/min ; [ ] = 0,09 mg/ml
subfase = TFA + H_2O
Pressão de superfície (mN/m)
Área por monômero (Å^2)

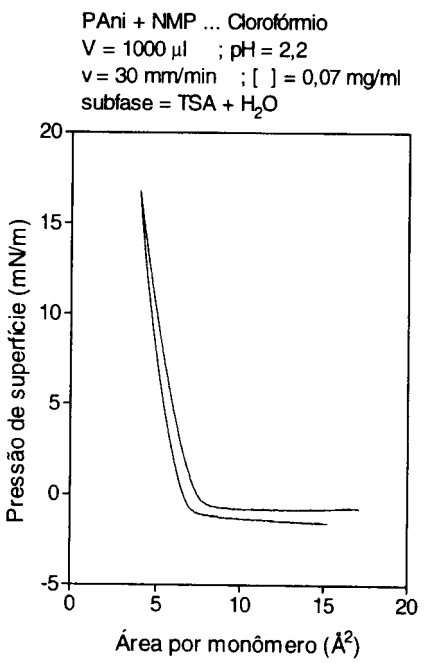
(d)


PAni + m-cresol ... Clorofórmio
V = 1000 µl ; pH = 1 a 2
v = 30 mm/min ; [ ] = 0,1 mg/ml
subfase = TSA + H_2O
Pressão de superfície (mN/m)
Área por monômero (Å^2)

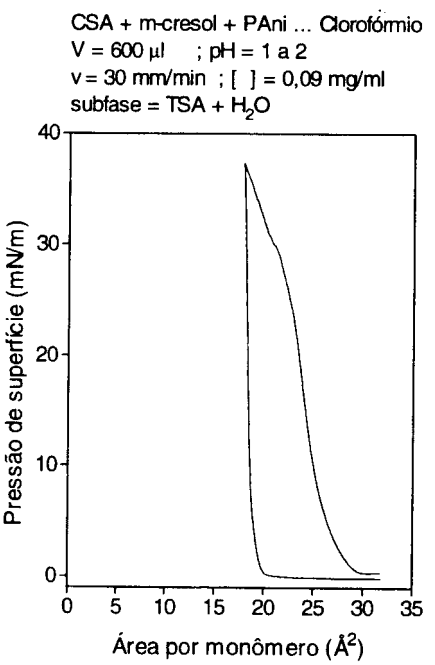
(e)


PAni + m-cresol ... Clorofórmio
V = 300 µl ; pH =1 a 2
v = 30 mm/min ; [ ] = 0,25 mg/ml
subfase = HCl + H_2O
Pressão de superfície (mN/m)
Área por monômero (Å^2)

(f)


PAni + NMP ... Clorofórmio
V = 1000 µl ; pH = 2,2
v = 30 mm/min ; [ ] = 0,07 mg/ml
subfase = TSA + H_2O
Pressão de superfície (mN/m)
Área por monômero (Å^2)

(g)


CSA + m-cresol + PAni ... Clorofórmio
V = 600 µl ; pH = 1 a 2
v = 30 mm/min ; [ ] = 0,09 mg/ml
subfase = TSA + H_2O
Pressão de superfície (mN/m)
Área por monômero (Å^2)

(h)

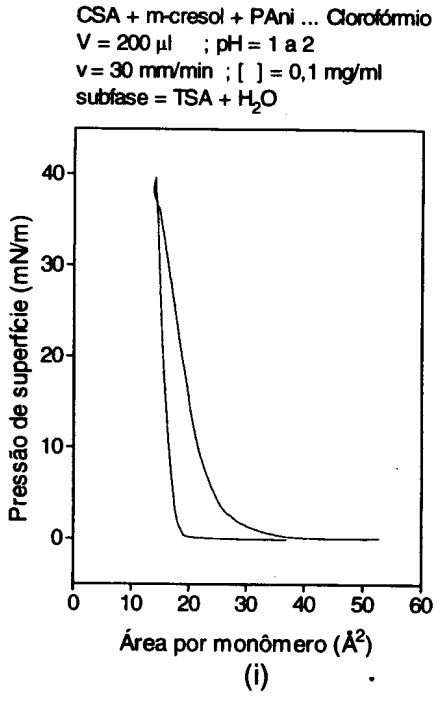


Figura 4.2) *Curvas de pressão de superfície em função da área por monômero para cada tipo de solução estudada no ítem 4.2.*

4.2.2) Resultados e comentários sobre as curvas de pressão

As curvas (Π X A) com *m*-cresol e CSA, Figuras (4.2h) e (4.2i), possuem valores de área por monômero e histerese maiores que as outras. Em todos os casos há a presença de histerese nas curvas de pressão, ocorrendo ou não o colapso. A presença de uma grande histerese com o filme de Langmuir colapsado é um indício do possível empacotamento em multicamadas. A histerese neste caso é bem maior do que as observadas nas monocamadas não colapsadas. É interessante notar que junto com o colapso nos filmes poliméricos, é notada a presença de estrias sobre a subfase, próximo à barreira.

Como algumas das soluções, de (i) a (v), necessitaram ser filtradas, perdemos o controle sobre os valores de concentração. Realizamos diversos procedimentos experimentais, descritos no capítulo 3, tentando estimar esses valores de concentração. Com base nas observações e nos resultados obtidos, admitimos uma perda em até 50% do valor inicial de concentração. Os valores da área por monômero para a polianilina, considerando os dois extremos no valor de concentração, são mostrados na Tabela 4.1. Esses valores de área foram estimados extrapolando a parte íngreme da curva de pressão de superfície até o eixo das abscissas. O lugar onde a reta traçada corta esse eixo equivale ao valor estimado. O monômero por nós considerado é um anel benzênico, um átomo de nitrogênio e um átomo de hidrogênio, correspondendo a uma massa molecular média de 91 g/mol.

TABELA 4.1 - Área por monômero extrapolada para a polianilina

Solução	Área por monômero ($Å^2$)
PAni + TSA	6 a 8
PAni + CSA	4 a 9
PAni + DBSA	4 a 8
PAni + NMP	5 a 7
PAni + m-cresol	8 a 11
PAni + m-cresol + CSA	25 a 35

4.3) Comparação dos resultados com a literatura

A fabricação de filmes de Langmuir e LB de polianilina tem sido tentada por outros laboratórios. A seguir discorremos brevemente sobre os principais resultados relatados na literatura recentemente.

Agbor *et al* (1993) utilizaram uma solução de Pani não dopada, misturando primeiro ácido acético e polianilina numa razão molar de 1:10, respectivamente. O ácido é completamente absorvido pelo polímero sem que haja qualquer variação de cor. Posteriormente, 0,1 mg desta mistura é dissolvida em 10 ml de solução clorofórmio/NMP em razão volumétrica de 1:5 respectivamente, e colocada durante trinta minutos no ultrassom. A solução espalha-se uniformemente sem a formação de agregados. As deposições foram feitas a 20 °C e Π = 30 mN/m. Admitiu-se que a área por molécula do ácido acético fosse desprezível, e a área por molécula encontrada por unidade repetitiva da base esmeraldina foi de 20 $Å^2$ (observar a Figura 4.3). Como a unidade de repetição, considerada por eles, é cerca de quatro vezes maior que a considerada por nós, com as devidas correções esse valor é próximo de 5 $Å^2$ em nossa unidade de repetição.

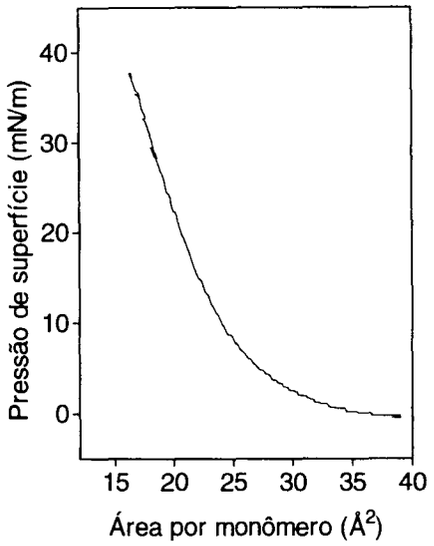


Figura 4.3) *Curva de pressão de superfície de polianilina em pH = 6,5. Da referência [7].*

Cheung *et al* (1994) prepararam filmes LB de polianilina na base esmeraldina (PAni-EB) misturada com ácido esteárico (Ast) numa razão molar de 5:2 respectivamente, e com PAni-EB misturada com um poliíon (PI) em razão molar de 1:1. No primeiro caso dissolveram 7,5 mg de PAni-EB em 10 ml de NMP, agitando a solução por uma hora, permanecendo depois essa solução mais doze horas no ultra-som. Uma solução de 4,7 mg de Ast em 10 ml de clorofórmio foi lentamente adicionada na solução PAni-EB/NMP sob agitação. A solução resultante foi filtrada antes de ser usada. O mesmo procedimento foi usado para formar a solução PAni-EB/PI. As soluções PI foram feitas adicionando lentamente uma solução de $StNH_2$ (11 mg) em benzeno (7,5 ml) à solução contendo um complexo de polianilina sulfonada (10,5 mg) em dimetilacetamida (2,5 mg), sob agitação constante e banhos de ultra-som. As soluções PI foram adicionadas cuidadosamente na solução

PAni-EB/NMP. Por último foram adicionados 10 ml de benzeno na solução PAni/PI, sendo filtrada antes do uso. Foram utilizados substratos hidrofóbicos e ITO, a deposição tendo sido realizada a 20 °C e Π = 20 mN/m, com valores de TR próximos a um. A velocidade de deposição da primeira camada foi de 10 mm/min, e das camadas subseqüentes de 20 mm/min. A primeira camada depositada foi deixada secar por 2 horas antes das outras serem depositadas, e nas deposições seguintes foi dado um intervalo de 15 minutos entre uma e outra camada depositada. Foi considerada como unidade repetitiva um anel benzênico, um quinóide e uma unidade imina. A área média por molécula encontrada é de 12 a 15 $Å^2$ (como observado na Figura 4.4), para o caso das experiências com a PAni sem ácido esteárico. Com as devidas correções este valor fica em torno de 7 a 8 $Å^2$ para o monômero de 91 g/mol por nós considerado.

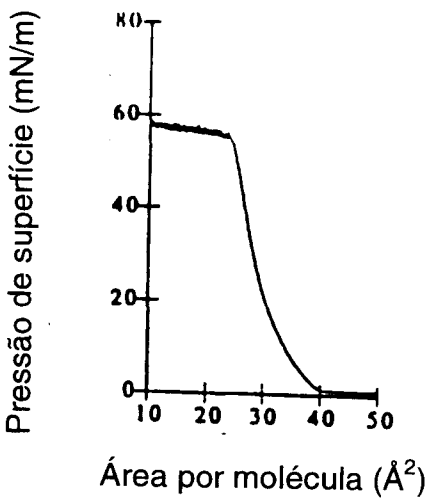


Figura 4.4) *Curvas de pressão de superfície de PAni /PI em razão molar de (1:9), respectivamente. Da referência [9].*

Punkka *et al* utilizaram uma cuba modelo KSV 2200 formando monocamadas com poli (N-decilanilina) (PNDA) e uma mistura de PAni, 3ODOP e DBSA, em soluções de clorofórmio numa concentração de 0,1 mg/ml. Utilizaram água pura como subfase e quartzo e silício como substratos. As PNDA foram sintetizadas adicionando 0,01 mol de hidrito de sódio em 100 ml de solução PAni/NMP à temperatura ambiente, com forte agitação durante duas horas. Depois adiciona-se lentamente 0,01 mol de 1-bromododecano na solução do poliânion. Após doze horas o produto se precipita em metanol, sendo posteriormente lavado e filtrado para uso posterior. As deposições foram realizadas durante três horas com Π = 20 mN/m, utilizando o método de imersão vertical com velocidades de deposição de 5 mm/min (ver Figura 4.5). Utilizaram como unidade repetitiva um anel benzênico, um átomo de nitrogênio e um grupo lateral alquil preso à cadeia. Seus resultados apresentam valores de área próximos a 5 $Å^2$.

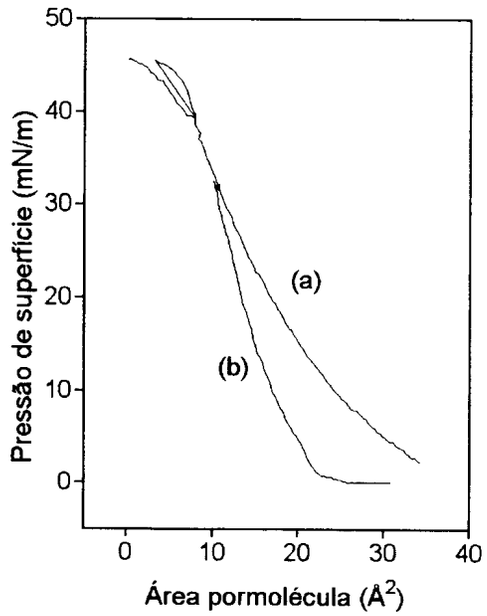
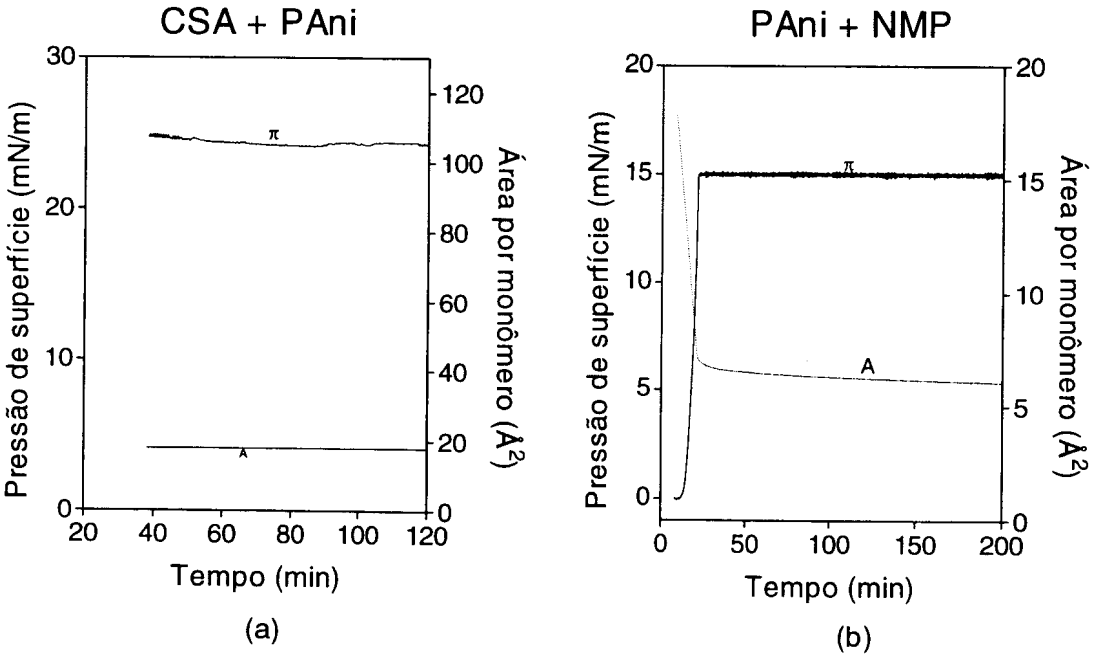


Figura 4.5) *Curvas de pressão de superfície de (a) poli (n-decilanilina) e (b) PAni : DBSA : 3ODOP, em razão molar de (1:4) para PAni/DBSA, e (2:1) para PAni/3ODOP. Da referência [8].*

Tais resultados mostram que, apesar de Agbor *et al* (1993), Cheung *et al* (1994) e Punkka *et al* (1994) terem empregado quantidades muito maiores de aditivos, a área por monômero do filme condensado é praticamente igual à obtida aqui (Tabela 4.1). O pequeno valor de área por monômero mostra que as cadeias do polímero não devem assumir uma conformação estendida. A provável exceção é a do filme de PAni na presença de *m*-cresol e CSA. Parece que as cadeias, nesse caso, possuem uma conformação mais estendida, devido ao bom acoplamento entre o CSA e o *m*-cresol. Isso ocorre pela maior interação solvente/cadeia polimérica, causando algum tipo de mudança na conformação do polímero, que passa a ser menos enovelado com o consequente aumento dos valores de área[12].

4.4) Estabilidade dos filmes

As curvas mostradas na Fig 4.6 indicam a estabilidade dos filmes de Langmuir para as soluções (iv), (vi), (vii) e (x). Observa-se claramente nestas curvas que há uma pequena variação de área num grande intervalo de tempo, para um valor fixo de Π. Isto evidencia que os filmes formados nas condições otimizadas são suficientemente estáveis para a fabricação dos filmes LB. A Figura 4.6a não mostra a aquisição inicial dos dados experimentais que corresponde a um aumento da pressão de superfície conforme a área por monômero decresce durante a compressão da monocamada, até Π atingir um valor pré-determinado e manter-se constante no intervalo de tempo considerado no eixo horizontal. Esse aumento na pressão de superfície pode ser verificado à esquerda das outras curvas de estabilidade apresentadas na Figura 4.6.



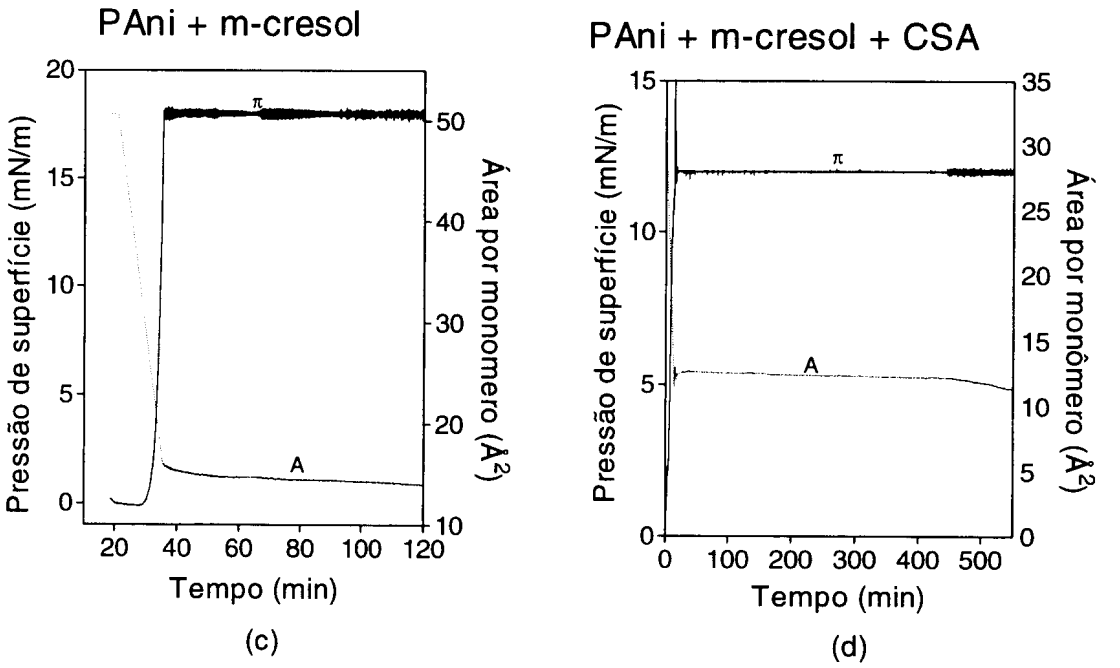
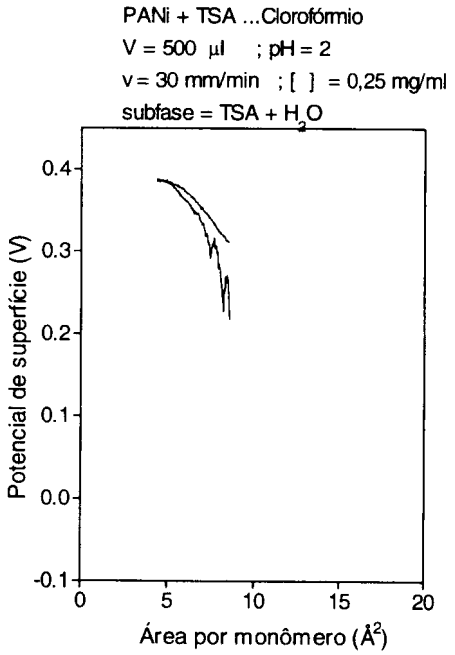


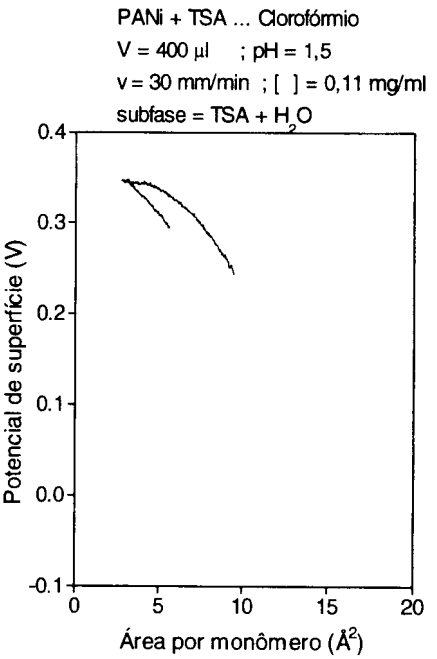
Figura 4.6) Estabilidade dos filmes de Langmuir formados com polianilina

4.4) Curvas (ΔV X A)

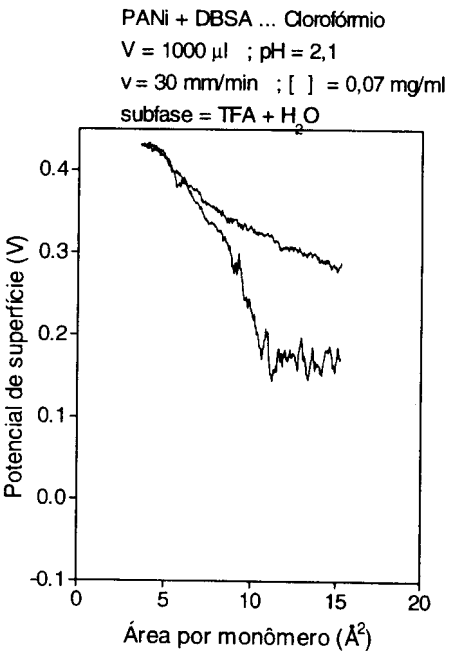
Mostramos abaixo as curvas de potencial de superfície (em Volts) em função da área por monômero (Å^2). Novamente, nas curvas 4.8a), 4.8b), 4.8c), 4.8d), 4.8e), 4.8f), 4.8g) e 4.8h) os valores de concentração são uma média para o intervalo considerado, levando-se em conta uma perda máxima de até 50% do polímero na filtragem.


PANi + TSA ...Clorofórmio
V = 500 µl ; pH = 2
v = 30 mm/min ; [ ] = 0,25 mg/ml
subfase = TSA + H2O
Potencial de superfície (V)
Área por monômero (Å2)

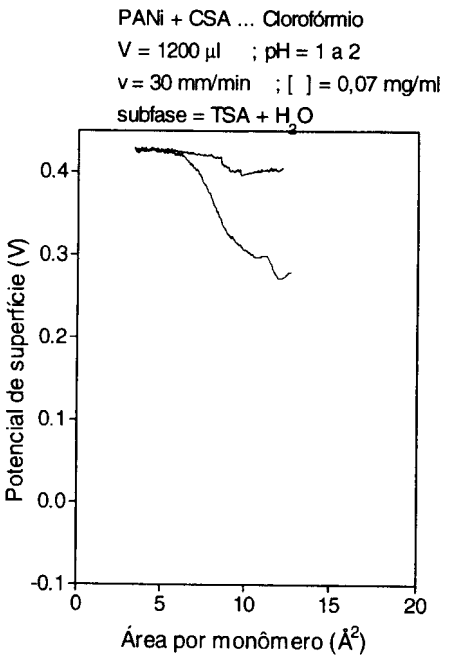
(a)


PANi + TSA ... Clorofórmio
V = 400 µl ; pH = 1,5
v = 30 mm/min ; [ ] = 0,11 mg/ml
subfase = TSA + H2O
Potencial de superfície (V)
Área por monômero (Å2)

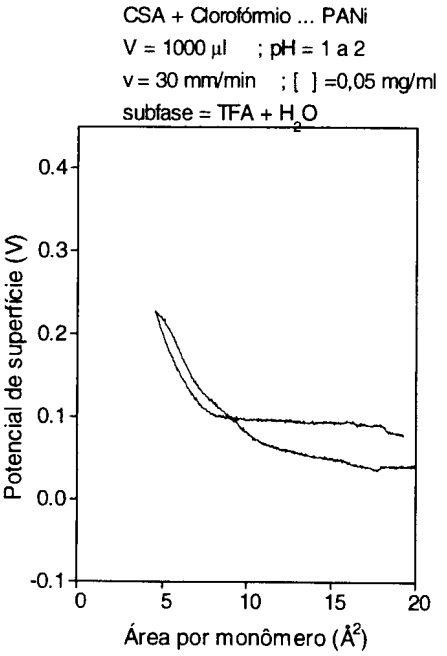
(b)


PANi + DBSA ... Clorofórmio
V = 1000 µl ; pH = 2,1
v = 30 mm/min ; [ ] = 0,07 mg/ml
subfase = TFA + H2O
Potencial de superfície (V)
Área por monômero (Å2)

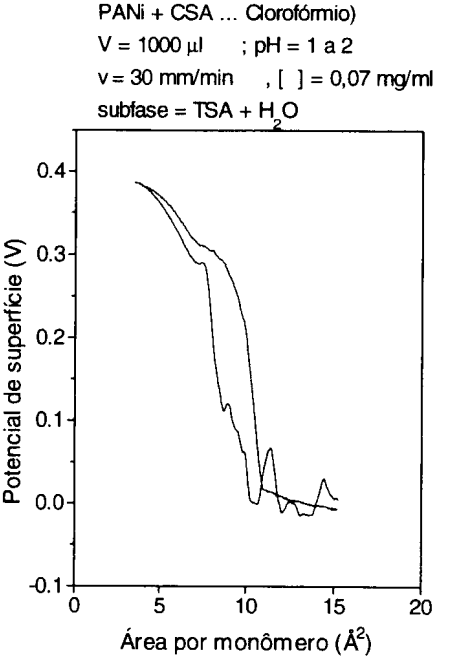
(c)


PANi + CSA ... Clorofórmio
V = 1200 µl ; pH = 1 a 2
v = 30 mm/min ; [ ] = 0,07 mg/ml
subfase = TSA + H2O
Potencial de superfície (V)
Área por monômero (Å2)

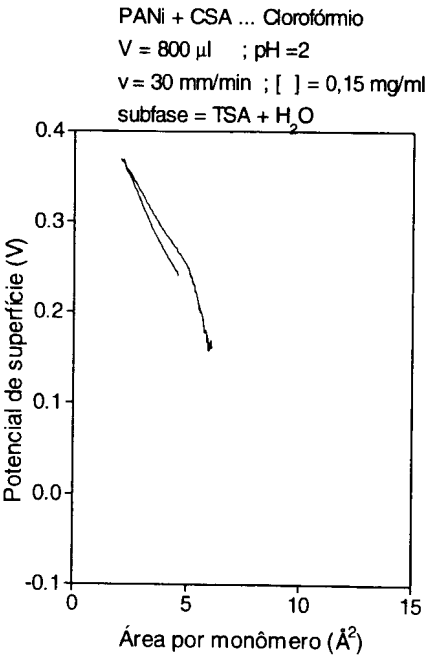
(d)


CSA + Clorofórmio ... PANi
V = 1000 µl ; pH = 1 a 2
v = 30 mm/min ; [ ] =0,05 mg/ml
subfase = TFA + H2O
Potencial de superfície (V)
Área por monômero (Å2)

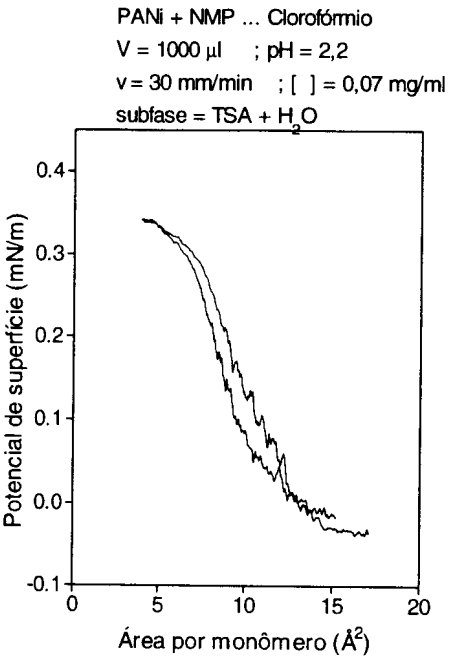
(e)


PANi + CSA ... Clorofórmio)
V = 1000 µl ; pH = 1 a 2
v = 30 mm/min , [ ] = 0,07 mg/ml
subfase = TSA + H2O
Potencial de superfície (V)
Área por monômero (Å2)

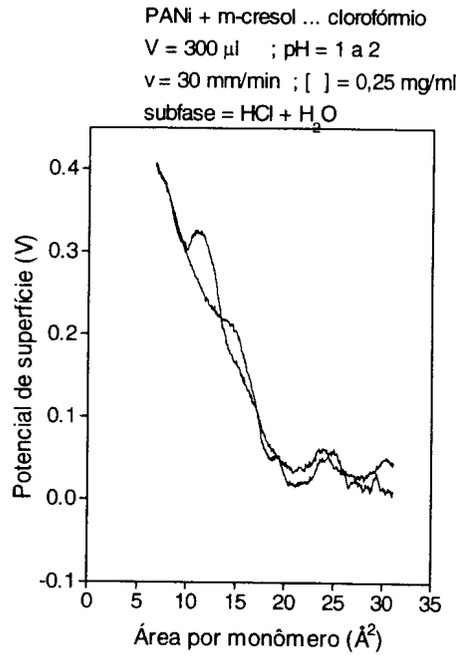
(f)


PANi + CSA ... Clorofórmio
V = 800 µl ; pH =2
v = 30 mm/min ; [ ] = 0,15 mg/ml
subfase = TSA + H2O
Potencial de superfície (V)
Área por monômero (Å2)

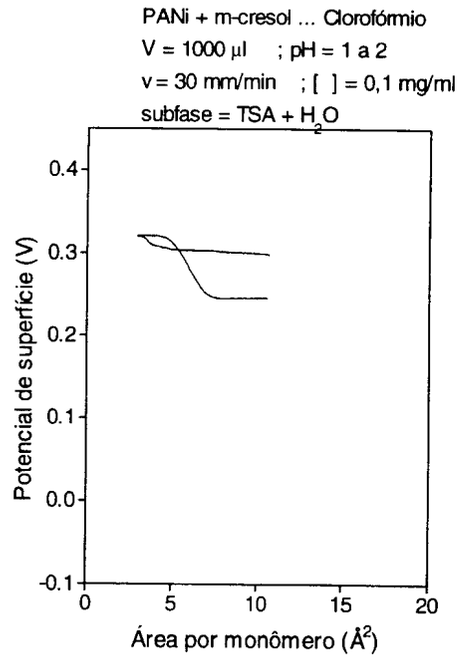
(g)


PANi + NMP ... Clorofórmio
V = 1000 µl ; pH = 2,2
v = 30 mm/min ; [ ] = 0,07 mg/ml
subfase = TSA + H2O
Potencial de superfície (mN/m)
Área por monômero (Å2)

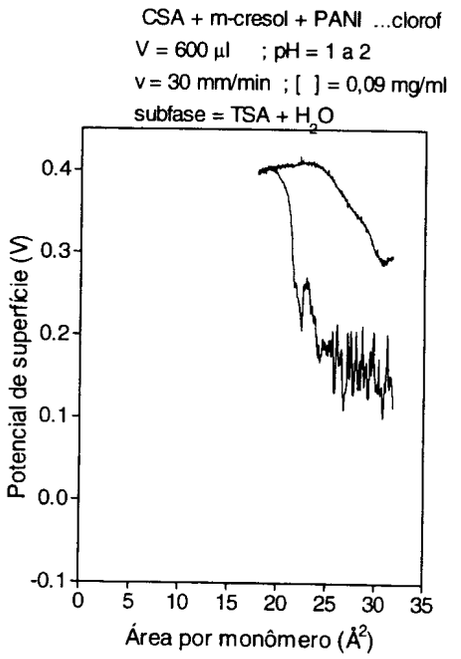
(h)



(i)



(j)



(l)

Figura 4.7) *Potencial de superfície em função da área por monômero para cada caso estudado no item 4.2.*

A Tabela 4.2 mostra para cada gráfico, na mesma ordem em que são apresentados na Figura 4.8, os valores dos parâmetros geralmente utilizados para analisar as curvas do potencial de superfície em função da área por monômero.

TABELA 4.2 - Tabela dos parâmetros envolvidos na análise do potencial de superfície

Curva	ΔV_{min} (Volts)	$\Delta V_{máx}$ (Volts)	$A_{crít}$ (Å^2)	A_c (Å^2)
PAni + TSA	0,31	0,39		4,4
PAni + TSA	0,25	0,35		2,1
PAni + DBSA	0,16	0,43		3,6
PAni + CSA	0,27	0,43		3,4
CSA +PAni	0,04	0,23	16	4,5
PAni + CSA	0	0,39	10,9	3,7
PAni + CSA	0,16	0,37		2,1
PAni + NMP	-0,04	0,34	12	3,5
PAni + m-cresol	0,03	0,40	21	6,4
PAni + m-cresol	0,14	0,21		3,1
CSA + m-cresol + PAni	0,1	0,40	32	18,5

4.5) Discussão dos resultados de (ΔV X A)

Como pode ser observado na Tabela 4.2, as curvas 4.8a), 4.8b), 4.8c), 4.8d), 4.8g) e 4.8j) não possuem valor de área crítica ($A_{crít}$), que corresponde

ao valor de área a partir do qual a curva (ΔV X A) na compressão começa a subir. Verifica-se claramente nas curvas 4.8 que o valor de A_{crit} é sempre maior que o valor de área (A_c) ocupada pelas moléculas comprimidas (antes do filme de Langmuir colapsar). Nessas curvas o valor inicial do potencial de superfície é alto, devido à grande quantidade de moléculas presentes sobre a subfase. Antes do filme ser comprimido, já existe uma aglomeração da monocamada, ultrapassando o valor de A_{crit}. Se ocorrer a estruturação dos filmes durante a compressão, como nas curvas 4.8e), 4.8f), 4.8h), 4.8i), 4.8l) haverá um valor de A_{crit} e isto pode estar relacionado com uma diminuição de ε_2, fazendo ΔV aumentar. As grandes flutuações usualmente observadas nas curvas (ΔV X A) são atribuídas à não homogeneidade das monocamadas, em função de aglomerados moleculares que são verdadeiras ilhas sobre a subfase, que são detectados ao passarem sob a prova de potencial de superfície. Isto porque as monocamadas não são homogêneas em nível microscópico. Esses aglomerados surgem durante a descompressão da monocamada, fazendo com que ocorram grandes flutuações no potencial de superfície medido.

Como comportamento geral, observa-se que ΔV_{min} é aproximadamente zero para grandes valores de área, e $\Delta V_{máx}$ fica no intervalo de 0,35 a 0,40 V, indicando uma estruturação dos filmes de Langmuir de polianilina, da mesma maneira que ocorre para compostos mais simples como os ácidos graxos e fosfolipídios. O fato de $\Delta V_{máx}$ estar no intervalo mencionado acima, para a

grande maioria das curvas na Figura.4.8, indica que a dopagem com diferentes ácidos na subfase parece não alterar o ΔV da polianilina. Talvez porque a contribuição de Ψ_0 seja a mesma para os diferentes tipos de ácidos que realizaram a dopagem do polímero, sempre no mesmo intervalo de pH. Embora não tenhamos feito um estudo específico e criterioso sobre esse assunto, nossos resultados parecem contrariar o comportamento observado para a POEA[13]. Para este derivado da polianilina, a dopagem com diferentes ácidos afetava o valor do potencial de superfície, mesmo quando o pH da subfase era mantido fixo.

4.6) Conclusões

Após o estudo sistemático das condições de processamento da polianilina e da fabricação de filmes, concluimos que a melhor maneira de preparar soluções com polianilina é utilizar *m*-cresol junto com ácidos funcionalizados, e depois adicionar clorofórmio. Para os filmes de Langmuir foi necessário otimizar os parâmetros que afetam sua formação, a fim de garantir monocamadas estáveis. Os resultados das curvas de pressão indicam a reprodutibilidade das medidas realizadas e a Tabela 4.1 mostra que a área por monômero obtida é consistente com a de trabalhos apresentados por outros grupos de pesquisa. As curvas de estabilidade (Figura 4.6) mostram claramente que as monocamadas formadas, inclusive com soluções diferentes, são suficientemente estáveis para a fabricação dos filmes LB. Os resultados de potencial de superfície apresentam grandes flutuações, que são

atribuídas à não homogeneidade macroscópica dos filmes de Langmuir formados, e indicam ainda que os diferentes tipos de ácido utilizados na subfase parecem não afetar a contribuição da dupla camada (Ψ_0).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CHEUNG, J.H.; ROSNER, R.B.; WATANABE, I.; RUBNER, M.F.; Progress towards the fabrication of Langmuir-Blodgett thin films of conducting polymers, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 190, 133 (1990).

[2] CHEUNG, J.H.; PUNKKA, E.; RIKUKAWA, M.; ROSNER, R.B.; ROYAPPA, A.J.; RUBNER, M.F.; New developments in the Langmuir-Blodgett manipulation of electroactive polymers, Thin Solid Films, 210-211, 246 (1992).

[3] ROBITAILLE, L.; BERGERON, J-Y; D'APRANO, G.; LECLERC, M.;CALLENDER, C.L.; Langmuir-Blodgett processing of conjugated polymers, Thin Solid Films, 244, 728 (1994).

[4] HONG, K.; RUBNER, M.F.; Langmuir-Blodgett thin films of electrically conductive surface-active polypyrroles, Thin Solid Films, 179, 215 (1989).

[5] FARIA, R.M.; MATTOSO, L.H.C.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR., O.N.; GONÇALVES, D.; BULHÕES, L.O.S.; Chloroform-soluble poly (*o*-methoxyaniline) for ultra thin film fabrication, Thin Solid Films, 221, 5 (1992).

[6] GONÇALVES, D.; FARIA, R.M.; OLIVEIRA JR, O.N.; WORAKOWSKI, J.; Langmuir-Blodgett films of poly (*o*-anisidine), Synthetic Metals, 55-57, 3819 (1993).

[7] AGBOR, M.E., PETTY, M.C.; MONKMAN, A.P.; HARRIS, M.; Langmuir Blodgett films of polyaniline, Synthetic Metals, 55-57, 3789 (1993).

[8] PUNKKA, E.; LAAKSO, K.; STUBB, H.; LEVON, K.; ZHENG, W-Y.; Electrically conducting thin films of aniline derivatives, Thin Solid Films, 515-520, 243 (1994).

[9] CHEUNG, J.H.; RUBNER, M.F.; Fabrication of electrically conductive Langmuir-Blodgett multilayer films of polyaniline, Thin Solid Films, 244, 990 (1994).

[10] MANOHAR, S.K.; MAcDIARMID, A.G.; CROMACK, K.R.; GINDER, J.M.; EPSTEIN, A.J.; N-substituted Derivatives of Polyaniline, Synthetic Metals, 29, E349 (1989).

[11] TAKA, T.; LAAKSO, J.; LEVON, K.; Conductivity and structure of DBSA-protonated polyaniline, Solid State Communications, 19, 393 (1994).

[12] MAcDIARMID, A.G.; EPSTEIN,A.J.; The concept of secondary doping as applied to polyaniline, Synthetic Metals, 65, 103 (1994).

13] MELLO, S.V.; Síntese e Caracterização da Poli(*o*-etoxianilina) e seu processamento pela técnica de Langmuir-Blodgett, Dissertação de Mestrado, USP, IQSC (1994).

[14] MATTOSO, L.H.C.; MELLO, S.V.; RIUL JR., A.; OLIVEIRA JR, O.N.; FARIA, R.M.; Synthesis and characterization of poly (*o*-phenetidine) for the fabrication of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films, Thin Solid Films, 244, 714 (1994).

[15] XU, S.; MIYAKANO, K.; ABRAHAM, B.M.; The effect of pH on monolayer stability, J. Coll. Interf. Sci., 89, 581 (1982).

[16] BINKS, B.P.; et al.; Effects of subphase pH on surface pressure-area isotherms and monolayer deposition of preformed polymers with acid and ester hydrophilic groups, Thin Solid Films, 207, 273 (1992).

[17] ANGELOPOULOS, M.; FLETCHER, P.D.I.; PRICE, A.; HODGE, P..; Polyaniline: solutions, films and oxidation state, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 160, 151 (1988).

Capítulo 5

FILMES LANGMUIR-BLODGETT - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Introdução

Todos os materiais utilizados na fabricação de filmes LB possuem condições específicas de deposição. Por isso, antes de mais nada, deve ser feito um estudo criterioso das condições que otimizam o processo de deposição. Além de ganhar tempo, este estudo permite a fabricação de filmes LB com uma qualidade melhor. A verificação da qualidade dos filmes é feita através de medidas de caracterização. Neste capítulo descreveremos as condições de otimização para fabricação dos filmes LB, as dificuldades experimentais vencidas, e os processos de caracterização utilizados para analisar esses filmes.

5.1) Deposição dos filmes LB

Apesar dos critérios de estabilidade e ordenamento molecular terem sido satisfeitos, sabemos que os filmes de Langmuir de polianilina são muito rígidos, permitindo mesmo assim o processo de deposição vertical. Através desse método de deposição foi realizado um estudo cuidadoso dos parâmetros envolvidos na fabricação dos filmes LB. Os parâmetros estudados para a otimização do processo de deposição foram:

- tipo de substrato
- velocidade de imersão do substrato na subfase líquida

- pressão de superfície adequada para deposição
- estabilidade da monocamada para um valor de Π pré-estabelecido
- velocidade de compressão para manter Π
- tempo de espera entre uma deposição e outra.

Comentaremos cada um separadamente. Todos os parâmetros citados acima dependem da natureza da monocamada formada, devendo ser determinados para cada tipo de material estudado.

5.1.1) Tipo de substrato

Em um estudo anterior com a deposição de POEA verificamos diversos tipos de substratos. Entre esses, vidro comum, lâminas de vidro metalizadas com alumínio e ouro, ITO, e por último bk7. Os melhores resultados obtidos foram com bk7. Esses substratos foram obtidos numa gentileza da Oficina de Óptica do Instituto de Física de São Carlos. O vidro bk7 foi tratado para que se tornasse altamente hidrofílico, conforme descrito no Capítulo 3.

5.1.2) Valor de pressão para a deposição

O valor de Π deve ser mantido constante durante todo o processo de deposição. A identificação deste valor é feita da seguinte maneira :

- obtemos a curva (Π X A) até a monocamada colapsar

- posteriormente verificamos a estabilidade da monocamada para um valor de pressão um pouco abaixo do valor de colapso. Garantimos com isto além da estabilidade um bom empacotamento molecular.

Para o m-cresol este comportamento é um pouco diferente do que o obtido de uma maneira geral. A pressão em que o filme se mantém estável é bem inferior ao valor de colapso da monocamada, permanecendo por volta de 12 mN/m. Neste caso, se o valor de pressão estiver próximo do valor de colapso é impossível manter a monocamada estável, e o que ocorre geralmente é uma queda no valor de Π.

5.1.3) Estabilidade da monocamada

Este parâmetro está fortemente relacionado com o valor de pressão escolhido durante a deposição e com a velocidade de compressão do filme de Langmuir. Se este critério de estabilidade não for preenchido, os valores de TR são muito maiores ou muito menores que a unidade. Por meio das observações experimentais realizadas afirmamos que a estabilidade da monocamada é o critério mais importante para a deposição, e deve ser mantida constante durante todo o processo de transferência do filme de Langmuir para o substrato.

5.1.4) Velocidade de compressão (v)

Sem um valor adequado para a velocidade de compressão (conforme mencionado no ítem 4.3.1) a deposição fica comprometida. Realizamos várias histereses (no mínimo duas) antes de estabilizar Π,

facilitando a formação de monocamadas estáveis. O que fizemos em todas as deposições foi comprimir a monocamada com uma velocidade de 30 mm/min até o valor de pressão escolhido. Ao atingir esse valor íamos abaixando a velocidade até um que melhor estabilizasse a monocamada na pressão de superfície escolhida. O valor exato de v depende da natureza da monocamada. Num trabalho futuro pretendemos empregar uma cuba com compressão simétrica do filme de Langmuir, por um par de barreiras movendo-se simetricamente. Acredita-se que este sistema ofereça vantagens sobre os tradicionais sistemas de compressão com apenas uma barreira. Na compressão simétrica o sensor de Wilhelmy é comprimido regularmente de ambos os lados, não havendo variações drásticas nos filmes muito rígidos. Desde que a deposição ocorra no centro de compressão do filme, ambos os lados do substrato são cobertos de maneira igual, dificultando o escoamento dos filmes do substrato para a subfase. Este escoamento é comumente encontrado nas compressões com uma única barreira[1].

5.1.5) Velocidade de deposição

Estabelecidos os valores de Π, da velocidade de compressão, e verificada a estabilidade da monocamada, dá-se início à deposição. Restava-nos agora determinar quais valores das velocidades de imersão (v_{down}) e retirada (v_{up}) do substrato propiciavam os melhores valores de TR. Para isto começamos a deposição com baixos valores (da ordem de

0,5 mm/min) e observamos pelo monitor do equipamento o resultado de deposição correspondente. Se necessário, aumentávamos esses valores. Ressaltamos que nem sempre $v_{up} = v_{down}$. Para os filmes com m-cresol utilizamos quase sempre valores de velocidade de deposição maiores que para os outros filmes. Trabalhamos com velocidades de deposição na faixa de 0,5 - 5,0 mm/min.

5.1.6) Tempo de espera entre deposições sucessivas

Conforme dito no capítulo anterior, a deposição da primeira camada pode ser completamente diferente das deposições subseqüentes[2]. Por isso tomamos um cuidado especial na deposição da primeira camada. Esperamos normalmente um intervalo de tempo de trinta minutos a uma hora entre uma deposição e outra. Esse tempo de espera é para que a água que fica entre as camadas escoe, fixando melhor o filme sobre o substrato. Quando não esperávamos entre uma deposição e outra, obtínhamos valores negativos de TR intercalados entre deposições sucessivas. Isto indica que o filme escorre novamente do substrato para a subfase, resultando em valores de TR muito baixos (aproximadamente no intervalo de 0,1 a 0,3).

5.1.7) Dificuldades encontradas

Determinados problemas experimentais influenciam de maneira direta os resultados de deposição. Perturbações que ocorrem na superfície da subfase afetam a estabilidade dos filmes de Langmuir dificultando a

organização molecular e a conseqüente deposição. Embora a cuba esteja instalada sobre uma mesa de granito bem estável com sacos de areia sob suas bases, a fim de evitar vibrações, observam-se claramente perturbações na superfície da subfase. Essas ocorrem devido ao fluxo de ar que circula no interior da sala limpa e à vibração do motor de exaustão do fluxo laminar de uma capela no laboratório ao lado, junto à parede que faz a divisão das salas. O fluxo de ar é o maior responsável por estas perturbações que acabam influenciando as medidas de pressão, e conseqüentemente a estabilidade dos filmes de Langmuir.

O que foi feito para diminuir essas influências negativas durante a deposição foi, por sugestão do técnico José Roberto Bertho, inicialmente desligar o sistema de ventilação durante a estabilização da monocamada e a subsequente deposição, sem que houvesse pessoas no interior da sala limpa. O resultado foi imediato nas medidas de pressão, que passaram a ter flutuações menores tendo como consequência estabilizações melhores e valores de TR mais satisfatórios. Ainda não satisfeitos, orientamos o sensor da balança na mesma direção do fluxo de formação da monocamada, por sugestão da Profa. Galina Borissevitch. Nesta posição o sensor possui uma área de contato menor com o fluxo de ar diminuindo as flutuações nos valores medidos. Numa etapa final deste trabalho o Sr. José Roberto Bertho sugeriu envolver a cuba com um aquário acrílico, possuindo portas móveis para que pudéssemos trabalhar normalmente. Com esta montagem experimental o fluxo de ar é completamente barrado, diminuindo

sensivelmente as perturbações até então observadas sobre a subfase. Conseguimos com isto estabilizações melhores e mais rápidas, nenhuma perturbação no sensor de Wilhelmy durante a compressão e deposição dos filmes, e os valores de TR que mais se aproximaram da unidade.

5.2) Caracterização dos filmes LB

Os filmes Langmuir-Blodgett podem ser caracterizados através de diversas técnicas como espectroscopia de UV-visível, espectroscopia na região do infra vermelho (FTIR), difratometria de raios-X, condutividade elétrica, voltametria cíclica, medidas de potencial de superfície, profilometria, microscopia eletrônica, e outras. Nosso principal objetivo foi demonstrar a possibilidade de formar multicamadas com polianilina, sem um estudo exaustivo de caracterizações nos filmes LB formados. Nossos filmes foram caracterizados por espectroscopia de UV-vis, condutividade elétrica, medidas do potencial de superfície, e voltametria cíclica. O resultado mais relevante é o crescimento linear da absorção com o número de camadas depositadas, obedecendo a equação (3.1).

5.2.1)Medidas de UV-vis

Para efeito de comparação apresentamos inicialmente o espectro de UV-vis da polianilina na forma base esmeraldina (figura 5.1) dopada com ácido funcionalizado (DBSA), encontrado na literatura[3].

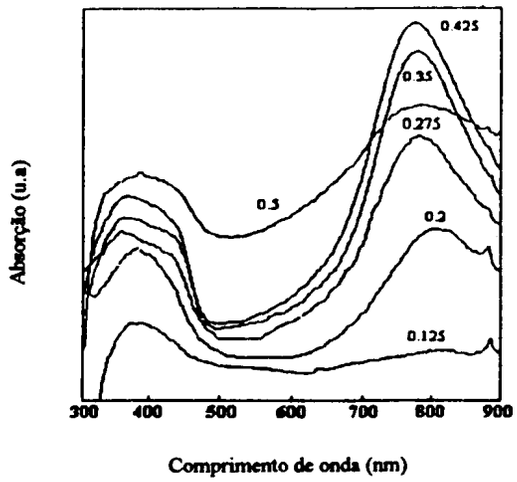


Figura 5.1) *Espectro de absorção da PAni (base esmeraldina) dopada com DBSA. Os números indicam a concentração molar do DBSA.*

A Figura 5.2 correspondente à solução de polianilina processada com CSA e diluída em clorofórmio numa concentração de 0,1 mg/mL, utlizada para formar as monocamadas. Comparando-a com a Figura 5.1 extraída da literatura, pode-se observar que o espectro da polianilina não é alterado. O primeiro pico, próximo a 400 nm, corresponde às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e observa-se claramente que o pico excitônico que deveria aparecer em aproximadamente 600 nm foi completamente eliminado. Em seu lugar surge um pico próximo a 800 nm, que cresce com a quantidade de DBSA empregada, sendo interpretado como uma excitação na banda polarônica. A banda mais larga (observar Figura 5.1) é associada a uma quantidade maior de polarons deslocalizados, e resulta da dopagem do polímero. Quanto maior a largura desta banda de absorção, maior a quantidade de portadores de carga deslocalizados, indicando a formação de uma banda de condução (polarônica). Isto pode ser observado no processo de

dopagem secundária, no qual a largura da banda polarônica é maior do que a observada na Figura 5.1.

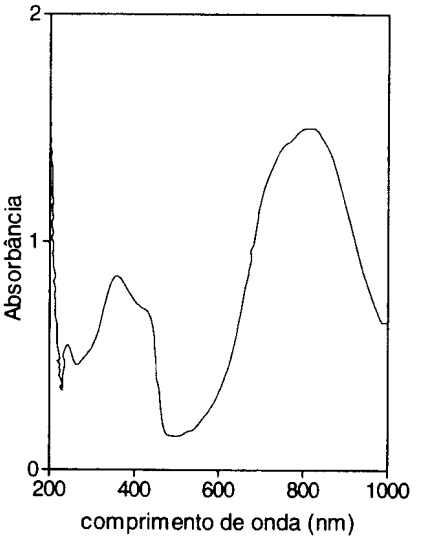


Figura 5.2) *Espectro de absorção para PAni processada com CSA em solução de clorofórmio.*

Os espectros de UV-vis para os filmes LB são apresentados nas Figuras 5.3 e 5.4. A banda de absorção em 750 nm é levemente deslocada para comprimentos de onda maiores, e aumenta de intensidade à medida que o número de camadas depositadas aumenta. A forma do espectro apresentado na Figura 5.4 é muito semelhante ao espectro que caracteriza o processo de dopagem secundária na polianilina, só que em proporções menores. O aumento da intensidade de absorção em função do número de camadas depositadas é linear (Figuras 5.5a e 5.5b), indicando que de uma certa forma foi depositada sempre uma quantidade de material proporcional ao número de camadas. Os valores de absorção na Figura 5.5a

correspondem aos valores de intensidade máxima próximos à banda de absorção em 760 nm na Figura 5.3, e na Figura 5.5b correspondem aos valores de absorção no comprimento de onda de 1000 nm observados na Figura 5.4.

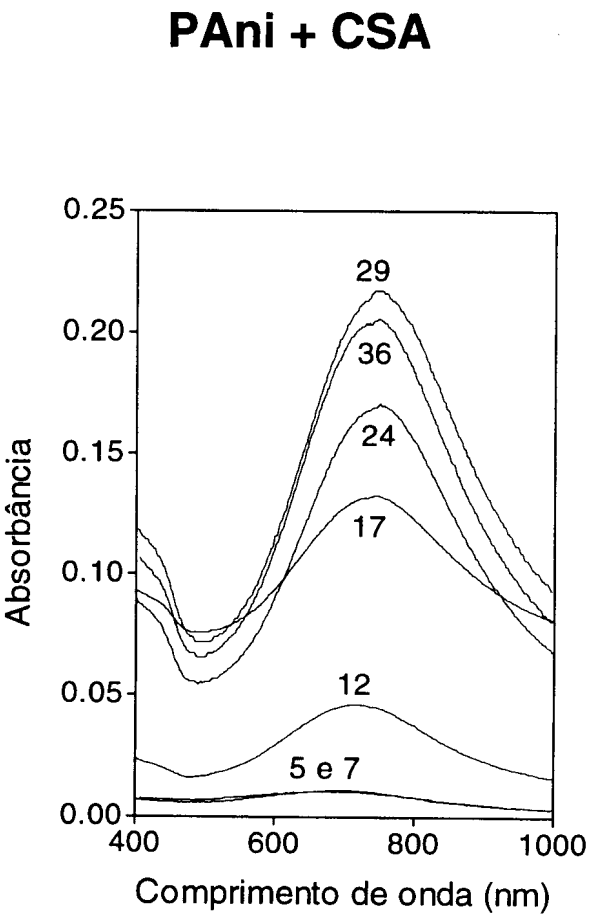


Figura 5.3) *Espectro de absorção dos filmes LB de PAni processada com CSA.*

CSA + *m*-cresol + Pani

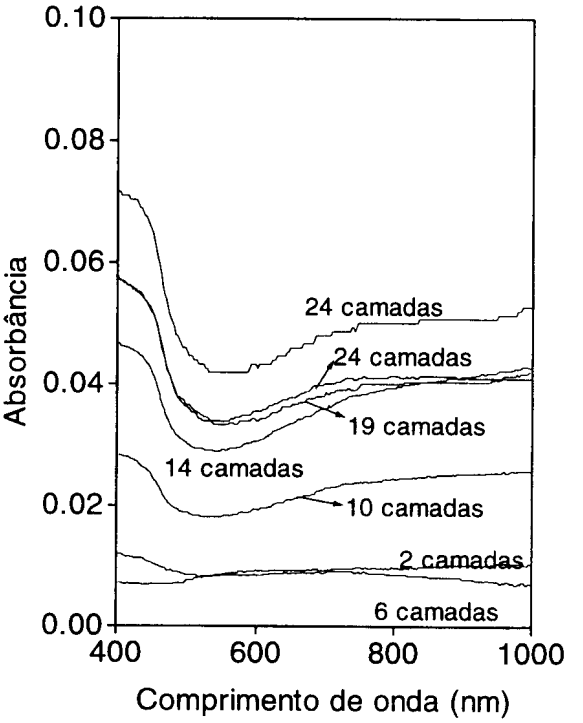


Figura 5.4) *Espectro de absorção dos filmes LB de PAni processada com CSA e m- cresol.*

Esse alargamento no espectro de absorção da PAni observado na Figura 5.4 é consistente com a deslocalização eletrônica na banda polarônica promovida por uma simplificação da cadeia polimérica que se torna mais expandida pela adição de ácido funcionalizado, sendo concomitante com uma redução dos defeitos π causados pelas torções dos anéis benzênicos.

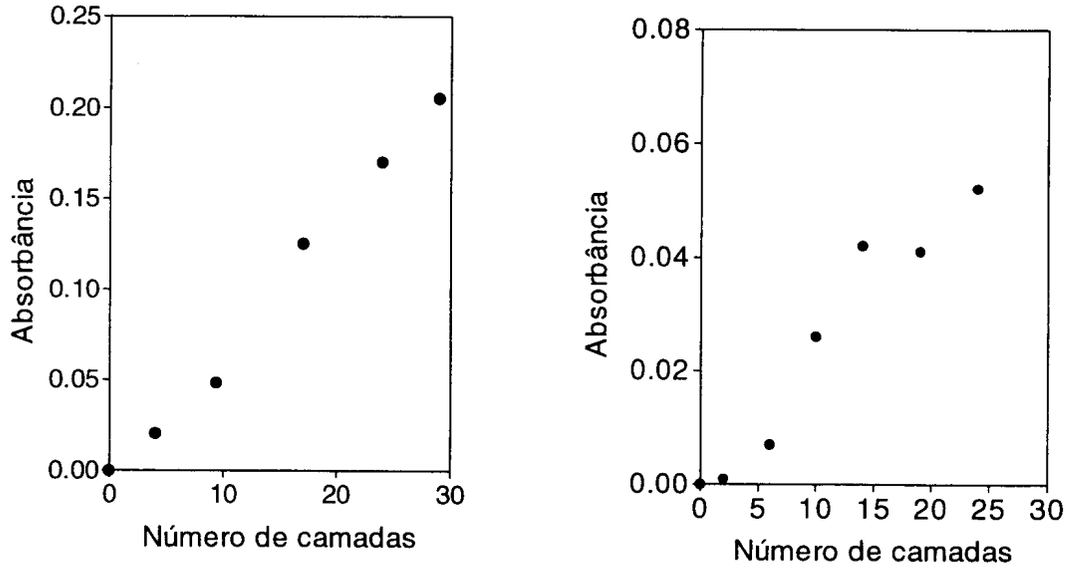


Figura 5.5) *Crescimento da absorção em função do número de camadas depositadas, (a) PAni + CSA, (b) PAni + CSA + m-cresol.*

5.2.2) Medidas de TR

Os filmes produzidos, de melhor qualidade, foram do tipo Z, ou seja, a deposição só ocorria nas retiradas do substrato. As TRs variavam de 0,6 a 0,9 para a subida, e eram muito próximas de zero na descida. Em algumas deposições mal-sucedidas, houve também uma pequena deposição na imersão do substrato, mas a TR jamais ultrapassava 0,5. Em alguns outros casos, ainda, por várias imersões e retiradas não havia deposição. Estes resultados mostram que as condições de deposição precisam ser mais investigadas, mas é certo que os filmes de boa qualidade, como os que foram empregados para as medidas de absorbância versus número de camadas, são do tipo Z. O fato de eles serem do tipo Z provavelmente significa que há grupos polares que ficam expostos à interface com o ar. Isto deve ser reflexo da conformação relativamente enovelada das cadeias no filme de Langmuir, o que faz com que haja grupos polares ancorados na

subfase aquosa, mas outros na interface ar/água. Situação similar foi observada para a poli(*o*-metoxianilina)[4].

5.2.3) Condutividade (σ)

As medidas de condutividade foram feitas utilizando o método de quatro pontas[5]. Medimos a condutividade para valores distintos de potencial elétrico em cada circuito de medida, e os valores apresentados na tabela abaixo são uma média destes, que apresentaram sempre valores próximos e na mesma ordem de grandeza.

Tabela 5.1) Condutividade dos filmes LB de polianilina

Filme LB formado com	σ_1 (S/cm)	σ_2 (S/cm)
PAní + CSA	$(2,4 \pm 0,1)\ 10^{-2}$	$(3,2 \pm 0,2)\ 10^{-4}$
PAní + m-cresol + CSA	$(1,1 \pm 0,1).10^{-4}$	$(1,6 \pm 0,1).10^{-4}$
PAní + CSA	$(3,9 \pm 0,1).10^{-5}$	$(1,4 \pm 0,4).10^{-4}$
PAní + CSA	$(6,4 \pm 0,7).10^{-4}$	$(1,9 \pm 0,1).10^{-4}$
PAní + CSA	$(1,9 \pm 0,1).10^{-3}$	$(2,7 \pm 0,1).10^{-4}$
PAní + m-cresol + CSA	$(1,6 \pm 0,1).10^{-4}$	$(2,9 \pm 0,1).10^{-5}$
PAní + CSA	$(2,1 \pm 0,1).10^{-4}$	$(1,4 \pm 0,1).10^{-4}$

Cheung *et al*[6], como comentado no capítulo anterior, obtiveram condutividades da ordem de 1 S/cm para os filmes LB de PAni-Ast e para

os filmes tipo Y de PAni-PI, ambos dopados em vapor de HCl. Agbor *et al*[7] obtiveram o seguinte resultado com os seus filmes LB:

- antes de dopar com vapor de HCl : $\sigma \cong 10^{-8}$ S/cm
- depois de dopar com vapor de HCl : $\sigma \cong 0,1$ S/cm.

Punkka *et al*[8] relatam os seguintes resultados :

- para os filmes LB de PNDA :

$\sigma \cong 7,5.10^{-9}$ S/cm, antes de dopar com vapor de HCl

$\sigma \cong 1,5.10^{-5}$ S/cm, depois de dopar com vapor de HCl.

- para os fimes LB de PAni/DBSA/3ODOP : $\sigma \cong 1$ a 8.10^{-7} S/cm.

Os resultados de condutividade para filmes LB ainda suscitam dúvidas e controvérsias na literatura. É muito difícil afirmar, com certeza, que os contatos e a interface com o substrato não têm influência nos resultados. Além disso, fatores externos como a umidade e temperatura podem também alterar as medidas. Torna-se, portanto, essencial verificar a reprodutibilidade dos resultados. Em nosso caso, sob as condições de fabricação e medidas mencionadas, parece certo que a condutividade é da ordem de 10^{-4} S/cm, como mostrado na Tabela 5.1. A única exceção é a da lâmina que permaneceu trinta dias exposta a vapores de *m*-cresol, e apresentou condutividade da ordem de 10^{-2} S/cm. Este último resultado parece indicar a possível existência de dopagem secundária pelo m-cresol. Tal dopagem secundária, entretanto, não se manifestou nas mediads de condutividade para amostras recém-fabricadas, embora apresentassem

espectros UV-vis indicativos de dopagem secundária. Além disso, por inspeção notou-se que os filmes não parecem conter *m*-cresol, cujo odor extremamente forte deveria ser sentido se o m-cresol estivesse incorporado ao filme LB. Observou-se por outro lado que o m-cresol se misturava à subfase ao longo do processo de formação do filme de Langmuir e deposição do filme LB.

Voltando ao valor de 10^{-4} S/cm, esta condutividade é consideravelmente menor do que as atingidas por filmes de polianilina fabricados por centrifugação, e mesmo menor do que a condutividade de outros filmes LB. Ou seja, não se confirmou a expectativa de que filmes de polianilina não substituída seriam mais condutores. Há duas possíveis explicações para esse fato experimental:

1) os filmes LB podem ter defeitos, e certamente os têm, e por consequência há perda de conectividade, reduzindo a condutividade medida.

2) a existência de estados estendidos no gap proibido, que seriam responsáveis pela condutividade da polianilina[9], depende de um certo "desordenamento" nas cadeias poliméricas, e com isso a alta organização dos filmes LB seria um fator negativo no que diz respeito à condutividade.

Só um estudo sistemático adicional poderá elucidar essas questões.

5.2.4) Voltametria cíclica (Vc)

A atividade eletroquímica da PAni foi estudada por voltametria cíclica, como ilustrado na Figura 5.5. Dois pares redox são observados, indicando uma eletroatividade do filme LB fabricado. O primeiro processo redox (≅ 0,12 V) está associado à conversão do estado de oxidação leucoesmeraldina para o estado esmeraldina, e o segundo par redox à conversão do estado esmeraldina para o estado pernigranilina. Essas interconversões são acompanhadas por mudanças no grau de protonação e dopagem do polímero.

Observa-se claramente, comparando a Figura 5.5 com a Figura 2.7, que a resposta eletroquímica dos filmes LB de PAni é consistente com a encontrada na literatura para o polímero preparado convencionalmente por centrifugação.

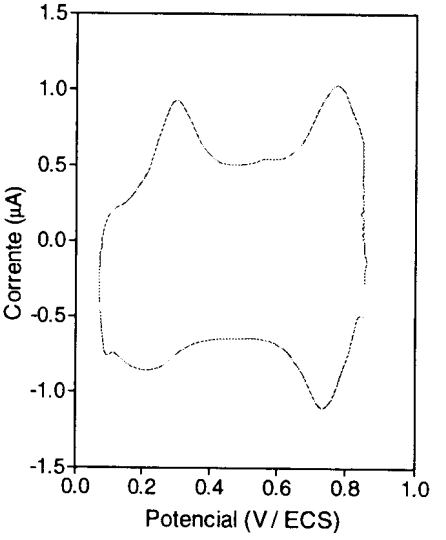


Figura 5.6) *Voltamograma cíclico de um filme LB depositado sobre ITO.*

5.2.5) Potencial de superfície dos filmes LB

Analisamos o potencial de superfície dos filmes LB em duas lâminas metalizadas com ouro. Uma continha aproximadamnte quatro camadas depositadas com TRs que variavam de 0,6 a 0,8, e a outra aproximadamente 5 camadas depositadas com valores de TR entre 0,4 a 0,8. Todos os resultados apresentaram um potencial de superfície entre 50 e 100 mV, inferior, portanto, ao ΔV observado nos filmes de Langmuir. Este resultado tem também sido obtido para vários outros materiais (como as ligninas[10]), já que a contribuição da interface substrato/filme parece ser negativa e grande. A medida ao longo de diferentes amostras mostrou que os filmes são relativamente homogêneos, pelo menos macroscopicamente, embora possam ser observados alguns defeitos. Dentre eles destaca-se a deposição de uma maior quantidade de filme na extremidade da lâmina em contato com a subfase.

5.3) Conclusões

Os estudos da influência das condições otimizadas para o processo de deposição mostrou que elas devem ser determinadas para cada tipo de solução investigada, sendo que para alguns parâmetros até mesmo o lote de polímero sintetizado pode ser relevante. O fator mais crítico na determinação do sucesso da deposição é a estabilidade da monocamada. Os filmes de boa qualidade foram do tipo Z, com deposição apenas na retirada do substrato e taxas de transferência no intervalo de 0,6 a 0,9. A

formação de multicamadas foi confirmada pelo crescimento linear da absorbância UV-vis com o número de camadas depositadas, o que indica que cada camada contribui com uma mesma quantidade de material. O voltamograma e os espectros de UV-vis são similares aos obtidos para outros tipos de filme de polianilina. Para soluções preparadas com CSA e m-cresol, tais espectros parecem indicar a presença de dopagem secundária, embora estes filmes não tenham sofrido aumento de condutividade como esperado. As condutividades observadas foram da ordem de 10^{-4} S/cm, com exceção de uma amostra submetida a dopagem com vapor de *m*-cresol por um longo período (30 dias).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Manual da KSV, Finlândia, (1993).

[2] ROBERTS, G.G.; Plenum Press, New York (1990).

[3] TAKA, T.; LAAKSO, J.; LEVON, K.; Conductivity and structure of DBSA-protonated polyaniline, Solid State Communications, 92, 393 (1994).

[4] GONÇALVES, D.; FARIA, R.M.; OLIVEIRA JR., O.N.; WORAKOWSKI, J.; Langmuir-Blodgett films of poly(*o*-anisidine), Synthetic Metals, 55-57, 3819 (1993).

[5] van der PAUW, L.J..; A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs and arbitrary shape, Philips Research Reports, 13, 1 (1958).

[6] CHEUNG, J.H.; RUBNER, M.F.; Fabrication of electrically conductive Langmuir-Blodgett multilayer films of polyaniline, Thin Solid Films, 244, 990 (1994).

[7] AGBOR, N.E.; PETTY, M.C.; ONKMAN, A.P.; HARRIS, M.; Langmuir-Blodgett films of polyaniline, Synthetic Metals, 55-57, 3789 (1993).

[8] PUNKKA, E.; LAAKSO, R.; STUBB, H.L; LEVON, R.; ZHENG, W.Y.; Electrically conductive thin films of aniline derivatives, Thin Solid Films, 243, 515 (1994).

[9] LAVARDA, F.C.; DOS SANTOS, M.C.; GALVÃO, D.S.; LAKS, B.; Near resonant scattering from nonsymmetric dimers: Applications to substituted polyanilines, Phys. Rev. Lett., 73, 1267 (1994).

[10] CONSTANTINO, C.J.L.; Filmes Langmuir-Blodgett de ligninas, Trabalho de mestrado, IFSC, USP, em andamento.

Capítulo 6

6.1) Conclusões

Dos resultados apresentados no Capítulo 4, concluímos que a melhor maneira de se processar a polianilina é através da dissolução com CSA em um pequeno volume de *m*-cresol, e nesse volume ir adicionando a polianilina lentamente sob agitação constante. Só depois que o polímero estiver completamente dissolvido em *m*-cresol deve-se adicionar o clorofórmio. A caracterização do filme de Langmuir formado com essa solução através das curvas de pressão de superfície indicou que há um bom ordenamento molecular, em virtude das baixas histereses presentes nas curvas (Π X A). Realizando repetidos ciclos de histerese numa mesma monocamada, observamos que há um aumento íngreme, e em valores de área um pouco menores, para cada histerese posterior, sendo uma evidência clara que realmente ocorre um bom ordenamento molecular para os filmes de Langmuir de PAni. O estudo da estabilidade da monocamada forneceu-nos o suporte necessário para a identificação das condições otimizadas para as deposições.

Alguns parâmetros relevantes para a deposição variavam com o tipo de solução investigada. Este é o caso do valor de pressão mantido constante durante a deposição das monocamadas. Na presença de CSA e *m*-cresol os valores de Π usados para estabilizar o filme de Langmuir são sempre inferiores aos das outras soluções. Isso ocorre possivelmente pela maior

rigidez apresentada por essas monocamadas, dificultando a estabilização das mesmas para valores de pressão superiores a 15 mN/m.

Para a polianilina não substituída, velocidades de compressão iguais a 30 mm/min permitiram a reprodução de boas curvas de histerese. Durante a deposição, entretanto, precisavam ser utilizadas velocidades muito menores, no intervalo entre 0,2 e 12 mm/min. Soluções que continham apenas CSA exigiram os menores valores de velocidade, enquanto as que continham *m*-cresol os valores foram os maiores desse intervalo.

As velocidades otimizadas para imersão e retirada do substrato também foram determinadas por tentativa e erro. Em todos os casos estudados, os melhores resultados de deposição foram conseguidos com baixas velocidades (0,5 a 2 mm/min), mantendo o mesmo valor tanto na subida quanto na descida do substrato. O bk7 hidrofilizado mostrou-se um ótimo substrato, embora lâminas de vidro comum metalizadas com ouro também propiciaram bons resultados. O único problema foi a limpeza dessas últimas. A olho nú aparentaram estar perfeitamente limpas, mas quando metalizadas mostram-se manchadas.

O espectro UV-vis das lâminas cobertas com filme LB de PAni é semelhante ao encontrado na literatura para a polianilina em solução. No caso do polímero dopado, o pico polarônico deslocou-se para comprimentos de onda um pouco menores, próximos a 760 nm. Os filmes fabricados de PAni apresentaram ainda propriedades eletroativas verificadas através da técnica de voltametria cíclica. O voltamograma para um filme LB é consistente

com o relatado na literatura e com isso concluímos que os filmes LB de PAni não degradam nem causam variações nas propriedades eletroativas do material.

Os valores de condutividade medidos nos filmes LB de polianilina estão em torno de 10^{-4} S/cm. A única exceção ocorreu para um filme LB contendo apenas PAni e CSA, exposto durante aproximadamente trinta dias a vapores de *m*-cresol, atingindo uma condutividade de 10^{-2} S/cm. Os valores medidos são inferiores aos encontrados na literatura para os filmes de polianilinas preparados por outros métodos, como por centrifugação. Mesmo assim essa condutividade é maior do que as medidas com filmes LB em outros trabalhos da literatura.

6.2) Sugetões para trabalhos futuros

A seguir apresentamos algumas sugestões que são conseqüências naturais do trabalho desenvolvido.

- melhorar as condições que otimizam as deposições.

- aperfeiçoar as medidas de condutividade, que ainda apresentam instabilidades , para que os resultados sejam mais reprodutíveis.

- estudar detalhadamente modelos e mecanismos de condução para polímeros condutores, principalmente para esclarecer porque a condutividade dos filmes LB tem sido sistematicamente inferior à condutividade de filmes fabricados por outras técnicas com um mesmo polímero condutor.

- verificar se há ou não diminuição nos valores de condutividade dos filmes LB de PAni em função do tempo, como aventado na literatura.

Dentre as sugestões gerais que podem ser apresentadas, encontra-se um trabalho de caracterização sistemático para a identificação das propriedades dos filmes LB de polianilina não substituída que podem ser úteis para aplicações práticas. Merecem destaque, além da condutividade, as propriedades eletrocrômicas. A possível fabricação de dispositivos e sensores, a partir desse tipo de filme LB, pode também ser considerada num futuro não muito distante.