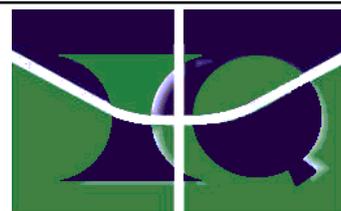


Universidade de Brasília - UnB

Instituto de Química

Laboratório de Pesquisa em Polímeros



***Blendas Poliméricas Conductoras de  
Poli(o-metoxianilina) com Poli(metacrilato de  
metila): Preparação e Caracterização***

TESE DE DOUTORADO

NIZAMARA SIMENREMIS PEREIRA

Orientadora: Profa. Dra. Maria José Araújo Sales

Co-orientadora: Artemis Marti Ceschin

**Universidade de Brasília – UnB**  
**Instituto de Química**  
**Laboratório de Pesquisa em Polímeros**

***Blendas Poliméricas Conductoras de  
Poli(o-metoxianilina) com Poli(metacrilato de  
metila): Preparação e Caracterização***

**Orientadora: Profa. Dra. Maria José Araújo Sales**

**Co-orientadora: Artemis Marti Ceschin**

***Brasília - 2012***

**Essa tese é dedicada à minha mãe,  
Glória Moreira (*in memoriam*).**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter colocado pessoas certas em minha vida e, principalmente, por ser a minha força todas as vezes que penso em desistir.

Aos meus irmãos Nanderson e Nayhara pelo apoio nessa nova conquista.

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria José Araújo Sales pela valiosa orientação, cooperação, amizade, confiança e pelas inúmeras tentativas de me ensinar a realizar um trabalho impecável, mesmo na maioria das vezes eu não conseguindo colocar em prática toda perfeição que me foi ensinada.

À minha co-orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Artemis Marti Ceschi do Departamento de Engenharia Elétrica por ter me recebido em seu laboratório e por ter permitido que eu obtivesse grandes oportunidades. Obrigada pela convivência, pelas discussões, cooperação e, principalmente, pela amizade. Sem essa parceria esse trabalho seria de difícil realização.

Ao Prof. Dr. Ádamo Monte do Instituto de Física da Universidade de Uberlândia pelas medidas de fotoluminescência dos materiais poliméricos.

Ao Prof. Dr. Marcelo de Assumpção Pereira da Silva da Universidade de São Paulo pelas medidas de espessura por MFA dos filmes poliméricos.

Ao Prof. Dr. Jose Camargo da Costa do Departamento de Engenharia Elétrica da UnB pelos inúmeros momentos de discussões sobre diversos assuntos que abrangeram desde como controlar a ansiedade à propriedades elétricas dos materiais.

Aos professores Leonardo Giordano, Marystela Ferreira e Antônio Riul.

Aos amigos da Geração I do LabPol: Adriana, Daniela, Felipe Rios, Breno Cunha, Felipe Osório, Tamillis, Cayssa, Saulo, Leandro, Tiago e, especialmente, aos meus grandes amigos Rosy, Jussara, Angélica, Vivi e Ivaldo por sempre me oferecerem um ombro amigo.

À Geração II do LabPol: Priscila, Ana Ramirez, Marcos Gross, Jessica, Raíssa, Rodolfo e Michele pela convivência e amizade.

Aos amigos do LDCI: Alexandre Peixoto pelas inúmeras conversas sobre MFA, Gustavo Sandri, Cristhyano Bruzzi, Rodrigo Pena, Alan, Marcos Vinícius pela convivência e amizade. Em especial agradeço ao Genival e ao Hélder por serem pessoas prontas a contribuir em todos os momentos.

Aos funcionários do IQ-UnB, especialmente ao Faustino.

Ao CNPq , IQ e ao Namitec pelo apoio financeiro.

Finalmente, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

*A Ciência não é o resultado necessário, infalível, da 'razão humana', nem do 'bom senso', nem da observação indefinida. Essa razão e essa observação puderam existir durante séculos, sem que a ciência se fizesse, ou fosse acrescida de uma linha.*

*Mas a Ciência é devida a acidentes felizes, a homens irrazoáveis, a desejos absurdos, a questões extravagantes, a amantes de dificuldades, a prazeres e a vícios, ao acaso que proporcionou a descoberta do vidro, a imaginações de poetas.*

**Paul Valéry**

## **RESUMO**

Os polímeros condutores (PCs) têm recebido a atenção de muitos pesquisadores, devido às suas propriedades. É possível que, no futuro, os PCs substituam os metais inorgânicos em diversas aplicações como radares, sensores, dispositivos fotovoltaicos, diodos emissores de luz e células eletroquímicas. Dentre os PCs, a polianilina (PANI) é a mais estudada, pois possui boas propriedades elétricas e estabilidade química, após a dopagem. A desvantagem da PANI é sua baixa solubilidade em solventes orgânicos. Uma alternativa para minimizar essa questão é introduzir grupos substituintes (alquila, alcoila) na sua cadeia, produzindo derivados da PANI. O processo de síntese da poli(o-metoxianilina) (POMA) é similar ao da PANI, via polimerização oxidativa do monômero. O avanço das pesquisas tem permitido o surgimento de várias linhas de pesquisas, entre elas, as blendas poliméricas condutoras e a fabricação de dispositivos eletrônicos. O desenvolvimento de pesquisas, utilizando misturas de dois ou mais polímeros, permite criar estratégias para produzir materiais com características diferenciadas dos polímeros que constituem as blendas. Nesse trabalho, foram preparadas blendas poliméricas da POMA com o poli(metacrilato de metila) (PMAM), nas concentrações de 5, 10, 25 e 50% (m/m). Os materiais foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (IV e UV-Vis), morfológicas (MFA) e medidas elétricas. Antes da mistura dos polímeros, foi realizada uma hibridização do PC com um corante fotoluminescente, a 2,1,3 benzotiadizola. Nos materiais sem a presença do corante, a POMA manteve sua capacidade de absorção dentro da matriz isolante. A presença do corante na composição dos materiais poliméricos mudou suas propriedades ópticas, incluindo o surgimento de fotoluminescência, modificou as propriedades morfológicas e afetou as propriedades elétricas. Os materiais não híbridos mostraram, por medidas elétricas, capacidade de discriminar soluções alcoólicas puras e soluções alcoólicas com pesticida atrazina, em diferentes concentrações; enquanto, os materiais híbridos apresentaram capacidade de diferenciar variações nas concentrações do íon mercúrio. Esse reconhecimento do meio através de sinais elétricos cria expectativas para que esses materiais possam ter aplicações como sensores químicos. Entretanto, são necessários mais estudos para melhor compreensão das interações entre os polímeros e os analitos, para que os materiais possam ter reais aplicações.

## **ABSTRACT**

Conducting polymers (CPs) have called the attention of many researchers due to their properties. It is possible that in future the CPs replace metals in many applications such as inorganic radars, sensors, photovoltaic devices, light emitting diodes and electrochemical cells. Among the CPs, polyaniline (PANI) is the most studied because it has good electrical properties and chemical stability after doping. The disadvantage of the PANI is its low solubility in organic solvents. An alternative to minimize this issue is to introduce substituent (alkyl, alkoxy) in its chain, producing PANI derivatives. The process of synthesis of poly(*o*-methoxyaniline) (POMA) is similar to PANI, through oxidative polymerization of the monomer. The progress of research has allowed the emergence of several lines of research including CP blends and manufacture of electronic devices. The development of materials using mixtures of two or more polymers can create new strategies to produce materials with different characteristics from the polymers that constitute the blends. In this study polymer blends were prepared from POMA with poly(methyl methacrylate) (PMMA) at concentrations of 5, 10, 25 and 50 wt/wt%. The materials were characterized by spectroscopic (IR and UV-Vis), morphological (MFA) and electrical measurements. However, before the mixture of polymers, CP hybridization with a photoluminescent dye was carried out. In materials prepared without the presence of dye, POMA maintained its absorption capacity within the insulator matrix. The presence of the dye in the composition of polymeric materials changed their optical properties, including the emergence of photoluminescence, modified the morphological properties and besides affected the electrical properties. The material prepared without the presence of dye, showed by electrical measurements capacity to discriminate pure alcoholic solutions from alcoholic solutions with different concentrations of pesticide atrazine, while the hybrid materials were able to distinguish mercury ions at different concentrations. This sensitivity of the environment through electrical signals can create expectations that these materials may have applications as chemical sensor. However, further studies are needed to better understand the interactions between polymers and analytes, so these materials can have real applications.

# SUMÁRIO

Capítulo 1 Introdução e Objetivos .....	19
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....	20
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO .....	20
1.2. OBJETIVO GERAL .....	21
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
Capítulo 2 Revisão Teórica .....	22
2. REVISÃO TEÓRICA .....	23
2.1. POLÍMEROS: UMA VISÃO GERAL .....	23
2.2. POLÍMEROS CONDUTORES .....	25
2.2.1. Processo de Condução em Polímeros Intrinsecamente Condutores. ....	27
2.2.2. Tipos de Dopagem .....	28
2.3. PRINCIPAIS POLÍMEROS CONDUTORES .....	34
2.3.1. Polipirrol .....	34
2.3.2. Polítiofeno e seus Derivados. ....	35
2.3.3. Polianilina e seus Derivados .....	36
2.4. BLENDS POLIMÉRICAS .....	43
2.5. SENSORES QUÍMICOS .....	47
2.6. POLUENTES AMBIENTAIS: AGROQUÍMICOS E METAIS PESADOS .....	49
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	54
3.1. MATERIAIS .....	54
3.2. INSTRUMENTAÇÃO UTILIZADA .....	54
3.3. SÍNTESE DA POMA .....	54
3.4. PREPARAÇÃO DAS BLENDS POMA/PMAM .....	55
3.5. PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS .....	56
3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS PELA TÉCNICA DE <i>SPIN COATING</i> .....	56
3.6.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho .....	56
3.6.2. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) .....	57
3.6.3. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) .....	57
3.6.4. Microscopia de Força Atômica (MFA) .....	57
3.6.5. Medidas de Condutividade pela Técnica de Quatro Pontas .....	57
3.6.7. Medidas de Capacitância .....	59

3.6.8. Análise de Componente Principal (PCA).....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	64
4.1. CARACTERIZAÇÕES DAS BLENDS POMA/PMAM PREPARADAS PELA TÉCNICA DE <i>SPIN COATING</i> .....	64
4.1.1. Análise por Espectroscopia no Infravermelho (IV) .....	64
4.1.2. Análise por Absorção no UV-Vis .....	66
4.1.3. Análise por Fotoluminescência (PL).....	69
4.1.4. Análise por Microscopia de Força Atômica – (MFA) .....	70
4.1.5. Medidas de Espessura por MFA .....	80
4.1.6. Medidas Elétricas .....	82
4.2. INVESTIGAÇÃO DE UMA POSSÍVEL INTERAÇÃO DAS BLENDS POMA/PMAM COM PESTICIDA ATRAZINA: POSSIBILIDADE DE APLICAÇÃO EM SENSORES DE MONITORAMENTO AMBIENTAL .....	90
4.2.1. Espectroscopia no IV .....	91
4.2.2. Medidas de Capacitância: Resposta Elétrica dos Sensores .....	94
4.2.3. Análise das Componentes Principais (PCA) .....	107
4.3. INVESTIGAÇÕES DE UMA POSSÍVEL INTERAÇÃO DAS BLENDS HÍBRIDAS POMA/PMAM COM ÍONS MERCÚRIO.....	110
4.3.1. Medidas de Capacitância: Resposta Elétrica dos Sensores .....	110
4.3.2. Análise da Componente Principal (PCA).....	116
Capítulo 5 Conclusões e Perspectivas.....	117
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	118
5.1. CONCLUSÕES .....	118
5.2. PERSPECTIVAS.....	121
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	122
ANEXOS .....	128

## **LISTA DE ESQUEMAS**

Esquema 1. Representação da reação de polimerização do MAM. ....	24
Esquema 2. Representação da reação de obtenção da poliamida-6,6.....	24
Esquema 3. Representação da modificação química do PEAD. ....	24
Esquema 4. Representação da dopagem do tipo $p$ . ....	28
Esquema 5. Representação: (a) polímero do tipo 1, mostrando a incorporação do ânion e próton após a oxidação; (b) polímero do tipo 2, mostrando a incorporação do ânion após a oxidação e (c) polímero do tipo 3, mostrando a incorporação do $C^+$ após a redução.....	28
Esquema 6. Representação da dopagem do tipo $n$ . ....	29
Esquema 7. Estrutura da PANI na sua forma não dopada e dopada.....	29
Esquema 8. Esquema da polimerização oxidativa da PANI.....	38
Esquema 9. Representação da estrutura da POMA dopada com CSA. ....	42
Esquema 10. Esquema para preparação das blendas poliméricas.....	55
Esquema 11. Esquema para preparação .....	56

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1. Representação da estrutura do (a) <i>cis</i> -poliacetileno e (b) <i>trans</i> -poliacetileno. ....	26
Figura 2. Aumento da condutividade do PA em função do tempo de exposição a vapores de iodo.....	26
Figura 3. Faixas da condutividade elétrica dos materiais isolantes, semicondutores e condutores. ....	27
Figura 4. Representação esquemática dos defeitos em isômeros do PA: (a) <i>trans</i> -PA; (b) estado degenerado do PA.....	32
Figura 5. Esquema de sólitons (a) positivo; (b1 e b2) neutro e (c) negativo. ....	32
Figura 6. Proposta de mecanismo para dopagem da PANi através da protonação. ....	34
Figura 7. Representação da estrutura do PPY.....	35
Figura 8. Representação da estrutura do politiofeno.....	35
Figura 9. Representação da estrutura do PEDOT.....	35
Figura 10. Representação da estrutura do PEDOT/PSS. ....	36
Figura 11. Representação do diagrama da polimerização de dispersão estabilizada da PANI.....	39
Figura 12. . (a) Estrutura da PANI em dois estados de oxidação; (b) unidades reduzidas, (c) unidades oxidadas.....	40
Figura 13. Estrutura da PANI, forma base (a) esmeraldina; (b) leucoesmeraldina; (c) pernigranilina.....	40
Figura 14. Tautomerização e segregação de fase da PANI.....	41
Figura 15. Diagrama de fase para misturas poliméricas. ....	45
Figura 16. Diagrama esquemático de (a) um circuito equivalente para um sistema que representa um eletrodo metálico revestido por um filme fino imerso em um eletrólito e (b) uma vista seccional do sensor. ....	48
Figura 17. Representação da estrutura da atrazina. ....	49
Figura 18. . Estrutura do núcleo 2, 1, 3- benzotiadiazola. ....	50
Figura 19. Estrutura química do 2-mercaptobenzimidazol (2MBI) ....	51
Figura 20. Desenho esquemático da posição dos terminais de uma amostra para medida de condutividade. ....	58
Figura 21. Ilustração de um microeletrodo interdigitalizado (a) vista frontal e (b) vista de frente de um par de dígitos. ....	59

Figura 22. Espectro no IV da POMA desdopada.....	64
Figura 23. Espectros no IV da (a) POMA, PMAM, CSA e (b) dos materiais POMA/PMAM 5, 10, 25 e 50%.....	65
Figura 24. Espectro de absorção no UV-Vis da POMA e das blendas POMA/PMAM nas concentrações de 5, 10, 25 e 50%. ....	66
Figura 25. Espectros de absorção no UV-Vis das blendas preparadas com a presença de BT.....	68
Figura 26. Espectros de PL da POMA hibridizada (PCB) e de suas blendas (CPMB) .....	70
Figura 27 Imagens topográficas por MFA de (a) POMA (PC); blendas POMA/PMAM (b) PCM 5, (c) PCM 10, (d) PCM 25, (e) PCM 50 e (f) PMAM. Imagens de fase de (g) POMA; blendas POMA/PMAM (h) PCM 5, (i) PCM 10, (j) PCM 25, (k) PCM 50 e (l) PMAM. Área de varredura 10 x 10 $\mu\text{m}$ .....	73
Figura 28. Imagens topográficas da (a) POMA hibridizada com BT (PCB); blendas POMA/PMAM preparadas com a presença do BT (b) PCMB 5, (c) PCMB 10, (d) PCMB 25, (e) PCMB 50 e (f) PMB. Imagens de fase da (g) PCB; blendas POMA/PMMA (h) PCMB 5, (i) PCMB 10, (j) PCMB 25, (k) PCMB 50 e (l) PMB Área de varredura: 10 x 10 $\mu\text{m}$ . ....	75
Figura 29. Valores de Ra e Rms de (a) PC e das blendas PCM 5, PCM 10, PCM 25, PCM 50 e PMAM; (b) PCB e das blendas PCMB 5, PCMB 10, PCMB 25, PCMB 50 e PMAM e (c) comparação dos valores de Ra dos materiais preparados sem e com a presença de BT.....	77
Figura 30. Perfil topográfico das blendas (a) PCM 25 e (b) PCMB 25. ....	79
Figura 31. Valores da espessura dos materiais poliméricos preparados sem e com a presença de BT.....	80
Figura 32. Curvas de condutividade dos materiais (a) preparados sem a presença do corante, (b) preparados com a presença do corante.....	83
Figura 33. Comparação dos valores da condutividade dos materiais preparados sem a presença de BT (não híbridos) e com a presença de BT (híbridos). ....	85
Figura 34. Curvas de capacitância (a) do PC desdopado e de suas blendas, (b) valores de corrente do PC desdopado e de suas blendas. Frequência de trabalho fixada em 1000 Hz. ....	87

Figura 35. Curvas de capacitância (a) do PC dopado com CSA e de suas blendas, (b) valores de corrente do PC dopado com CSA e de suas blendas. Frequência de trabalho fixada em 1000 Hz. ....	88
Figure 36 . Curvas de capacitância (a) do PC híbrido dopado com CSA e de suas blendas, (b) valores de corrente do PC híbrido dopado com CSA e de suas blendas. Frequência de trabalho fixada em 1000 Hz.....	89
Figure 37. Comparação dos valores da corrente elétrica, em sistema AC. Frequência fixada em 1000 Hz. ....	89
Figura 38. . Espectro no IV da atrazina. ....	91
Figura 39. Espectros no IV da (a) POMA e (b) do PMAM, antes ( ) e depois ( ) do contato com a atrazina. ....	92
Figure 40. Espectros no IV da POMA/PMAM (a) 5% e (b) 10%, antes ( ) e depois ( ) do contato com a atrazina.....	93
Figura 41. Espectro no IV da POMA/PMAM (a) 25% e (b) 50%, antes ( ) e depois ( ) do contato com a atrazina.....	94
Figure 42. Curvas de capacitância do PC desdopado, nas soluções de atrazina: (a) $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b) $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e (d) $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . ....	95
Figura 43. Curvas de capacitância da blenda PCM 5 desdopada, nas soluções de atrazina: (a) $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b) $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e (d) $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . ....	96
Figura 44. Curvas de capacitância da blenda PCM 10 desdopada, nas soluções de atrazina: (a) $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b) $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e (d) $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . ....	97
Figura 45. Curvas de capacitância da blenda PCM 25 desdopada, nas soluções de atrazina: (a) $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b) $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e (d) $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . ....	98
Figura 46. Curvas de capacitância da blenda PCM 50 desdopada, nas soluções de atrazina: (a) $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b) $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e (d) $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . ....	99
Figura 47. Curvas de capacitância de PMAM, nas soluções de atrazina: (a) $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b) $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e (d) $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . ....	100
Figura 48. Variação da capacitância em função da concentração de pesticida. Frequência de trabalho fixada em 10 KHz. ....	102
Figura 49. Curvas de capacitância da POMA dopada com CSA em ( ) solução alcoólica e ( ) soluções de atrazina: (a) $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b) $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c) $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e (d) $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . ....	103

Figura 50. Curvas de capacitância da blenda PCM 5 dopada com CSA em ( ) solução alcoólica e .....	104
Figura 51. Curvas de capacitância de blenda PCM 10 dopada com CSA em ( ) solução alcoólica e ( ) soluções de atrazina: (a) 2 mg·L <sup>-1</sup> , (b) 5 mg·L <sup>-1</sup> , (c) 10 mg·L <sup>-1</sup> e (d) 20 mg·L <sup>-1</sup> .....	105
Figura 52. Curvas de capacitância da blenda PCM 25 dopada com CSA em ( ) solução alcoólica e .....	105
Figura 53. Curvas de capacitância da blenda PCM 50 dopada com CSA em ( ) solução alcoólica e .....	106
Figura 54. Variação da capacitância do PC dopado com CSA e de suas blendas em função da concentração do pesticida. Frequência de trabalho fixada em 1 KHz. ...	107
Figura 55. Gráfico de PCA dos filmes desdopados imersos em soluções de atrazina com diferentes concentrações (Medidas de capacitância em 10 KHz). ....	108
Figura 56. Gráfico de PCA de filmes dopados imersos em soluções de atrazina com diferentes concentrações (Medidas de capacitância em 1 KHz). ....	109
Figura 57. Curvas de capacitância da POMA hibridizada (PCB) em:( ) água deionizada e ( ) soluções de cloreto de mercúrio II (a) 2 mg·L <sup>-1</sup> , (b) 5 mg·L <sup>-1</sup> , (c) 10 mg·L <sup>-1</sup> e (d) 20 mg·L <sup>-1</sup> . ....	110
Figura 58. Curvas de capacitância da blenda PCMB 50 em: ( ) água deionizada e ( ) soluções de cloreto de mercúrio II (a) 2 mg·L <sup>-1</sup> , (b) 5 mg·L <sup>-1</sup> , (c) 10 mg·L <sup>-1</sup> e (d) 20 mg·L <sup>-1</sup> . ....	111
Figura 59. Curvas de capacitância da blenda PCMB 25 em: ( ) água deionizada e ( ) soluções de cloreto de mercúrio II (a) 2 mg·L <sup>-1</sup> , (b) 5 mg·L <sup>-1</sup> , (c) 10 mg·L <sup>-1</sup> e (d) 20 mg·L <sup>-1</sup> . ....	112
Figura 60. Curvas de capacitância da blenda PCMB 10 em: ( ) água deionizada e ( ) soluções de cloreto de mercúrio II (a) 2 mg·L <sup>-1</sup> , (b) 5 mg·L <sup>-1</sup> , (c) 10 mg·L <sup>-1</sup> e (d) 20 mg·L <sup>-1</sup> . ....	112
Figura 61. Curvas de capacitância da blenda PCMB 5 em: ( ) água deionizada e ( ) soluções de cloreto de mercúrio II (a) 2 mg·L <sup>-1</sup> , (b) 5 mg·L <sup>-1</sup> , (c) 10 mg·L <sup>-1</sup> e (d) 20 mg·L <sup>-1</sup> . ....	113
Figura 62. Curvas de capacitância do PMAM-B em: ( ) água deionizada e ( ) soluções de cloreto de mercúrio II (a) 2 mg·L <sup>-1</sup> , (b) 5 mg·L <sup>-1</sup> , (c) 10 mg·L <sup>-1</sup> e (d) 20 mg·L <sup>-1</sup> . ....	114

Figura 63. Variação da capacitância do PC híbrido, PMAM híbrido e suas blendas e em função da concentração da solução de  $Hg_2Cl_2$ . Frequência de trabalho fixada em 1 KHz. .... 115

Figura 64. Gráfico de PCA dos filmes dopados obtido em soluções de cloreto de mercúrio II com diferentes concentrações (Medidas de capacitância em 1 KHz). . 116

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Nomenclatura dos materiais poliméricos.....	55
Tabela 2. Nomenclatura dos materiais poliméricos híbridos. ....	56
Tabela 3. Atribuições dos picos no IV da POMA dopada com CSA, PMAM e suas blendas.....	65
Tabela 4. Imagens de MFA da (a) POMA desdopada e das blendas (b) PCM 25, (c) PCM 50, (d) PCM 75 e (e) PMAM. ....	72
Tabela 5. Valores de Ra e Rms para superfícies da POMA, PMAM e suas blendas. .....	76
Tabela 6. Valores de Ra e Rms para superfícies da POMA, PMAM e suas blendas híbridas.....	78
Tabela 7. Espessuras dos materiais preparados sem a presença de BT. ....	81
Tabela 8. Espessuras dos materiais preparados com a presença de BT. ....	81
Tabela 9. Valores de condutividade do PC e de suas blendas. ....	84
Tabela 10. Valores de condutividade do PCB e de suas blendas.....	85
Tabela 11. Especificação dos sensores de acordo com os filmes depositados no microeletrodo. ....	107
Tabela 12. Especificação dos sensores de acordo com os filmes depositados no microeletrodo. ....	108
Tabela 13. Especificação dos sensores de acordo com os filmes híbridos depositados no microeletrodo .....	116

## **LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS**

AC – Corrente alternada  
2MBI - 2-mercaptobenzimidazol  
AC – Corrente alternada  
MFA – Microscopia de Força Atômica  
BC – Banda de condução  
BE – Base esmeraldina  
BL – Base leucoesmeraldina  
BP – Base pernigranilina  
BT – 2,1,3–benzotiadiazola  
BV – Banda de valência  
CSA – Ácido canforssulfônico  
DBSA - Ácido dodecilbenzeno sulfônico  
DC – Corrente contínua  
DRX – Difração de Raios X  
DSA - Ácido dodecilsulfúrico  
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier  
FTO – Óxido de estanho dopado com flúor  
ITO – Óxido de estanho dopado com índio.  
IV – Espectroscopia na Região do Infravermelho  
LCST – Temperatura de solução crítica inferior  
LDCI – Laboratório de Dispositivo e Circuitos Integrados  
LED - Diodos Emissores de Luz  
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão  
MSA - Ácido metasulfônico  
NMP – N- metilpirrolidona  
OLED – Diodos Orgânicos Emissores de Luz  
PA - Poliacetileno  
PAH - Hidrocloro de polianilina  
PANI – Polianilina  
PANI-EB – Base esmeraldina da Polianilina  
PC – Polímero condutor  
PC1 – Primeira Componente Principal

PC2 - Segunda Componente Principal  
PCA – Análise de Componente Principal  
PCB – Polímero condutor hibridizado com o corante fotoluminescente  
PCM 10 – Blenda POMA/PMAM com 10% do polímero condutor  
PCM 25 – Blenda POMA/PMAM com 25% do polímero condutor  
PCM 5 – Blenda POMA/PMAM com 5% do polímero condutor  
PCM 50 – Blenda POMA/PMAM com 50% do polímero condutor  
PCMB 10 - Blenda POMA/PMAM com 10% do polímero condutor hibridizado com o corante fotoluminescente.  
PCMB 25 - Blenda POMA/PMAM com 25% do polímero condutor hibridizado com o corante fotoluminescente.  
PCMB 5 – Blenda POMA/PMAM com 5% do polímero condutor hibridizado com o corante fotoluminescente.  
PCMB 50 - Blenda POMA/PMAM com 50% do polímero condutor hibridizado com o corante fotoluminescente.  
PEAD – Polietileno de Alta Densidade  
PEDOT - Poli(2,3-etilenodioxitiofeno)  
PIC - Polímero intrinsecamente condutor  
PL - Fotoluminescência  
PMAM – Poli(metacrilato de metila)  
PMB – Poli(metacritato de metila) hibridizado com o corante fotoluminescente.  
POEA – Poli(o-etoxianilina)  
POMA – Poli(o-metoxianilina)  
PP – Polipropileno  
PPY – Polipirrol  
PSS - Poli(ácido estireno sulfonado)  
PT – Politiofeno  
p-TSA - Ácido p-tolueno sulfônico  
PVA – Poli(vinil álcool)  
PVDF - Poli(fluoreto de vinilideno)  
PVS - Poli(ácido vinil sulfônico)  
Ra – Rugosidade média  
Rms – Desvio da rugosidade média  
SE – Sal esmeraldina

SEBS - Poli(estireno-b-butileno-ran-etileno-b-estireno)

THF - Tetrahidrofurano

TSA – Ácido p-toluenossulfônico

UCST – Temperatura de solução crítica superior

UV-Vis – Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e do Visível.

**Capítulo**  
**1**  
***Introdução e Objetivos***

# 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO

Atualmente, os polímeros são usados em quase todos os segmentos da vida e as pesquisas para produção de novos materiais são intensas e despertam interesse de grandes indústrias mundiais.<sup>1</sup> Os polímeros sintéticos passaram a ter uma forte aplicação pós-segunda guerra mundial e conseqüentemente a produção desses polímeros cresceu bastante.<sup>1</sup> A importância dos polímeros na vida atual é algo difícil de contestar. As propriedades desses materiais, na maioria das vezes, não são encontradas em outros compostos.

Entre as muitas características dos polímeros, é possível citar algumas propriedades não usuais como absorção, fotoluminescência, condutividade e outras. Os polímeros isolantes não possuem como propriedades a luminescência e condutividade elétrica.

Há três décadas, os cientistas descobriram que o poliacetileno, um polímero conjugado, após sofrer modificações estruturais torna-se altamente condutivo.<sup>1a</sup> Com isso, um polímero pode ser transformado em sua forma condutora, quando elétrons são adicionados ou removidos da cadeia polimérica. A remoção de elétrons é responsável pela formação de cátions, enquanto que a adição resulta na formação de ânions. Cátions e ânions agem como carregadores de carga e saltam de um sítio a outro, quando submetidos a um potencial elétrico.<sup>1a</sup>

No futuro, os polímeros condutores poderão substituir os metais inorgânicos em diversas áreas, incluindo proteção para corrosão, radares, baterias, sensores e células eletroquímicas.<sup>1a</sup> A descoberta de polímeros emissores de luz, em 1990, na Universidade de Cambridge (USA), foi um grande passo para o desenvolvimento de 'platronics', isto é, o uso de materiais poliméricos na substituição de metais em dispositivos eletrônicos.<sup>1a</sup> Entretanto, muitas pesquisas precisam ser realizadas, antes das aplicações tornarem-se realidade, isso porque os polímeros condutores apresentam como desvantagens a baixa estabilidade mecânica e insolubilidade em água,<sup>1a</sup> o que dificulta seu processamento em escala industrial.

O avanço na área de blendas poliméricas permitiu desenvolver várias linhas de pesquisas voltadas ao estudo de polímeros condutores. O desenvolvimento de materiais utilizando uma mistura de dois ou mais polímeros pode ser útil para criar

estratégias de baixo custo que poderão corroborar com a produção de novos materiais com diferentes propriedades e aplicações.

No campo de dispositivos eletrônicos baseados em polímeros, há pesquisas básicas e até pesquisas com aplicações industriais. A ideia é produzir materiais poliméricos com novas características por meio de síntese ou por modificações de polímeros já existentes. Apenas com o tempo, os novos polímeros sintetizados e/ou modificados poderão ser produzidos em larga escala como os polímeros isolantes.

## **1.2. OBJETIVO GERAL**

Este trabalho teve como objetivo geral produzir blendas poliméricas condutoras a partir de um polímero condutor (PC), a poli(o-metoxianilina) (POMA), e de um polímero isolante, o poli(metacrilato de metila) (PMAM), com e sem a hibridização do PC com um corante fotoluminescente.

## **1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos deste trabalho foram os seguintes:

Sintetizar a POMA por polimerização oxidativa da o-metoxianilina.

Preparar blendas POMA/PMAM por *spin coating* e caracterizá-las por diversas técnicas.

Avaliar a incorporação da POMA na matriz de PMAM por espectroscopia na região do Infravermelho (IV) e do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Investigar as mudanças morfológicas das blendas por microscopia de força atômica (MFA).

Analisar as propriedades elétricas das blendas por medidas de condutividade pelo método de quatro pontas e capacitância em sistema AC.

Investigar a fotoluminescência (PL) das blendas.

Avaliar uma possível interação das blendas poliméricas não híbridas com pesticida atrazina por meio de análise no IV e medidas de capacitância.

Avaliar uma possível interação dos materiais híbridos com íons mercúrio por medidas de capacitância.

**Capítulo**  
**2**  
***Revisão Teórica***

## 2. REVISÃO TEÓRICA

### 2.1. POLÍMEROS: UMA VISÃO GERAL

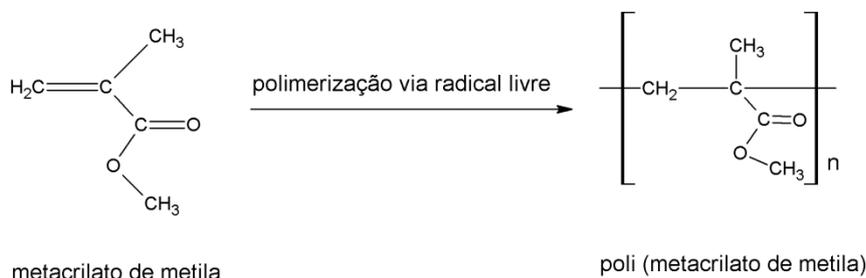
Em 1832, Berzelius designou que a palavra polímero significava muitas partes, para nomear compostos com massa molar múltiplas. Polímeros possuem unidades repetidas ligadas por ligações covalentes, ao longo da cadeia principal. Pode-se dizer que todo polímero é uma macromolécula, mas nem toda macromolécula é um polímero.

Macromoléculas podem ser definidas como moléculas grandes de elevada massa molecular, que podem ou não ter unidades químicas repetidas.<sup>1</sup> Entretanto, para uma molécula originar um polímero, é importante que ela tenha funcionalidade 2. Isso significa que a estrutura precisa apresentar pelo menos dois sítios, que permitam o crescimento da cadeia. Se a substância possuir apenas um ponto para propiciar o crescimento da cadeia, o polímero não é gerado. No entanto, se a substância tiver três ou mais pontos, o polímero poderá apresentar ligações cruzadas, originando uma estrutura reticulada.<sup>1</sup> As ligações cruzadas dificultam o movimento entre as cadeias adjacentes e, desta forma, modificam as propriedades químicas e mecânicas do material resultante.<sup>2</sup> Neste caso, o polímero pode apresentar um comportamento termorrígido,<sup>1</sup> tornando-se infusível e insolúvel (termorrígido químico), ou solúvel em solventes polares, capazes de impedir a formação de ligações hidrogênio entre as cadeias (termorrígido físico).<sup>1</sup> A molécula com funcionalidade 2 terá cadeias lineares, com ramificações e, na maioria dos casos, um comportamento termoplástico.<sup>1</sup> Os polímeros termoplásticos, em um processo reversível, se fundem por aquecimento e solidificam por resfriamento, mas também podem assumir estruturas reticuladas, por aquecimento ou outras formas de tratamento, tornando-se infusíveis.<sup>1</sup>

Os polímeros constituem a segunda categoria mais importante no ramo das pesquisas dos materiais. As suas propriedades dependem do monômero, do tipo de reação empregada e da técnica de preparação.

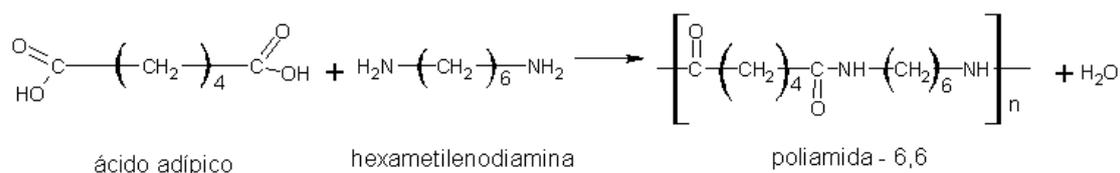
Há três tipos de reações para obter polímeros: poliadição, policondensação e modificação química do polímero. Na poliadição, os monômeros apresentam ligações duplas entre os átomos de carbono e, geralmente, não há formação de subproduto, como pode ser exemplificado pela síntese do poli(metacrilato de metila)

(PMAM) (Esquema 1). O PMAM é também chamado de plástico acrílico, é incolor, transparente e possui uma semelhança ao vidro. Além dessas propriedades, o polímero apresenta resistência ao impacto, boa resistência química, alta resistência às intempéries e capacidade de refletir a luz.<sup>3</sup>



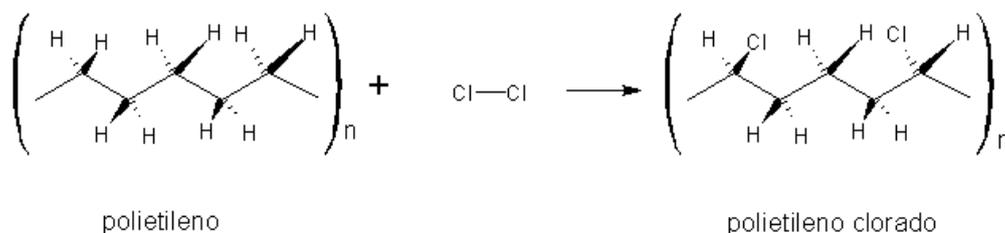
**Esquema 1.** Representação da reação de polimerização do MAM.<sup>3</sup>

Ao contrário da poliadição, na policondensação pode ocorrer formação de subproduto, que precisa ser retirado do meio reacional. A síntese da poliamida-6,6 (Esquema 2) é um exemplo clássico desse tipo de reação.



**Esquema 2.** Representação da reação de obtenção da poliamida-6,6.<sup>3</sup>

A modificação de polímeros é resultado de reações químicas, ou simplesmente misturas físicas com polímeros já existentes, sendo eles sintéticos ou naturais. A cloração do polietileno de alta densidade (PEAD), por exemplo, permite obter um material mais dúctil e de menor custo (Esquema 3).<sup>4</sup> A modificação dos polímeros via reação química é responsável por alterações nas propriedades do novo material como: solubilidade, resistência mecânica e elétrica, permitindo uma ampla diversificação das suas aplicações.<sup>3</sup>



**Esquema 3.** Representação da modificação química do PEAD.<sup>4</sup>

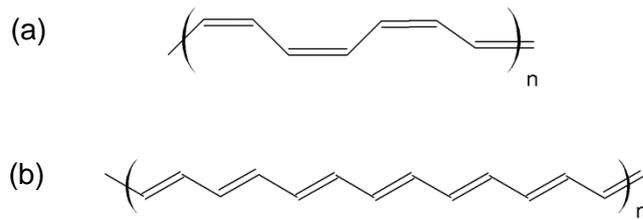
Além da natureza química dos monômeros e do massa molecular dos polímeros, a estrutura macromolecular é um fator que afeta as propriedades do material. Do ponto de vista tecnológico, é importante que o polímero tenha uma boa resistência mecânica. Suas propriedades físicas dependem das ligações covalentes, da rigidez física dos segmentos das cadeias e da resistência das forças intermoleculares.

Desta forma, os polímeros podem ser classificados em amorfos e semicristalinos. A cristalinidade pode ser definida como um arranjo ordenado, com repetição regular de grupos atômicos ou moleculares. As propriedades de um polímero dependem da sua constituição química e do seu tamanho molecular (estrutura primária); da conformação da cadeia (estrutura secundária), que poderá facilitar ou não a formação de estruturas ordenadas (estruturas terciárias). Diferentes formas geométricas, de menor ou maior perfeição cristalina, podem ser geradas de acordo com as condições em que essas estruturas são formadas.<sup>1</sup> O estudo das propriedades poliméricas como a cristalinidade, a tenacidade, solubilidade, entre outras, permite entender melhor o comportamento dos materiais e destiná-los corretamente em aplicações variadas.

Atualmente, os polímeros são usados em quase todos os segmentos da vida e as pesquisas para produção de novos materiais são intensas e despertam interesse de grandes indústrias mundiais. E nessa corrida para o crescimento tecnológico, cientistas desenvolveram uma nova classe de polímeros, capaz de permitir o transporte de carga e, conseqüentemente, esses materiais apresentaram maiores valores de condutividade quando comparado com polímeros convencionais. Esses materiais foram chamados de polímeros condutores e a sua descoberta foi realizada por três cientistas: Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, que dividiram o prêmio Nobel de Química no ano de 2000.

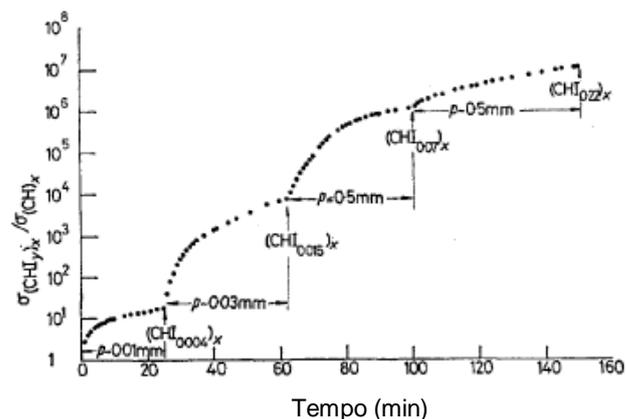
## **2.2. POLÍMEROS CONDUTORES**

A era dos polímeros condutores (PCs) teve início com a descoberta da condutividade elétrica do poliacetileno (PA) dopado com iodo, em 1977.<sup>5,6</sup> O PA é um polímero conjugado com estrutura de cadeia simples (Figura 1) e, nessas estruturas, átomos de carbono são ligados a átomos de hidrogênio por uma ligação sigma e os dois átomos de carbono vizinhos possuem hibridização  $sp^2$ .<sup>5</sup>



**Figura 1.** Representação da estrutura do (a) *cis*-poliacetileno e (b) *trans*-poliacetileno.

Shirakawa e colaboradores<sup>5,6</sup> realizaram uma síntese de alta qualidade de filmes cristalinos de PA ((CH)<sub>x</sub>) na forma *cis/trans*. Ambos os materiais são condutores e o isômero *trans* é termodinamicamente mais estável. A condutividade ( $\sigma$ ) dos isômeros *trans* e *cis* observada por Shirakawa e colaboradores a 273 K foi de  $4,4 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e  $1,7 \times 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.<sup>6</sup> A Figura 2 mostra o aumento da condutividade do PA em função do tempo de exposição em vapores de iodo.<sup>6</sup>



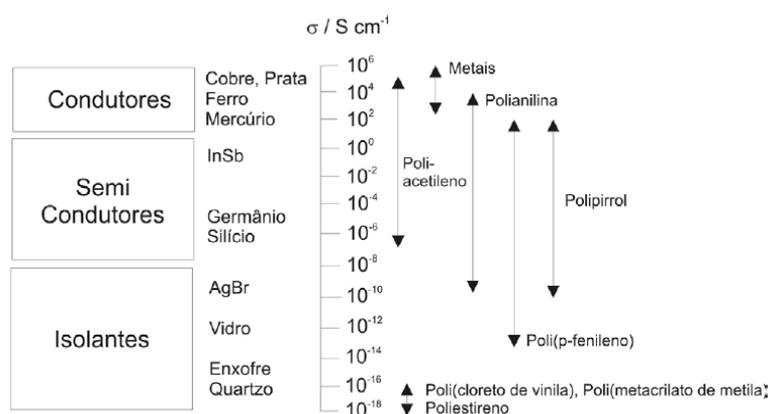
**Figura 2.** Aumento da condutividade do PA em função do tempo de exposição a vapores de iodo.<sup>6</sup>

É possível observar que o polímero condutor pode atingir valores elevados de  $\sigma$ , da ordem de  $10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a  $10^7 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , após a dopagem com iodo. A pesquisa sobre o PA, conduzida pelo grupo de Shirakawa, mostrou que a  $\sigma$  do (CH)<sub>x</sub> é devida, provavelmente, às impurezas ou defeitos em baixa concentração.<sup>5</sup> A alta  $\sigma$  do PC depois de exposto à presença de Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>, segundo os autores, pode ser explicada pela transferência de carga do complexo  $\pi$  que é formado durante a halogenação das olefinas.<sup>6</sup> Contudo, essa elevada  $\sigma$  do PA não pode ser explorada, pois sua instabilidade, frente ao oxigênio do ar, e sua infusibilidade e insolubilidade, restringem as aplicações tecnológicas desse material. Hoje, sabe-se que é possível

dopar determinados polímeros, transformando-os em condutores e, dessa forma, uma nova variedade de PCs e seus derivados tem sido descoberta.

### 2.2.1. Processo de Condução em Polímeros Intrinsecamente Condutores.

Um polímero que possui propriedades ópticas, elétricas e eletrônicas semelhantes a um metal é chamado de “polímero intrinsecamente condutor (PIC)”. As propriedades de um PIC são restritas à sua forma dopada. Esta classe de materiais é diferente dos “polímeros conjugados”, os quais são definidos como uma mistura de um polímero não condutor com materiais condutores (metais e outros) dispersos em sua matriz.<sup>7</sup> A grande maioria dos polímeros isolantes convencionais possuem condutividade inferior a  $10^{-13} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , semicondutores inorgânicos entre  $1$  e  $10^{-6}$  e os metais  $10^2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , como pode ser visto na Figura 3.<sup>8</sup>



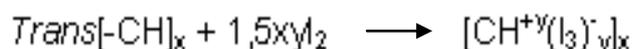
**Figura 3.** Faixas da condutividade elétrica dos materiais isolantes, semicondutores e condutores.<sup>8</sup>

Na Figura 3, pode-se observar que os polímeros orgânicos conjugados são condutores, semicondutores ou isolantes. A condutividade dos polímeros pode ter seu valor aumentado pelo processo chamado de dopagem. Conforme definição de Alan MacDiarmid, a dopagem é um conceito único que distingue os PCs de outros tipos de polímeros.<sup>9</sup> Este processo é reversível e produz pouca ou nenhuma degradação da cadeia polimérica. Tanto a dopagem como a desdopagem envolvem contra-íons do dopante que estabilizam o estado dopado.<sup>7</sup> O dopante é uma substância que, quando adicionada ao PC, modifica suas propriedades estruturais, magnéticas, ópticas e eletrônicas, além do aumento da condutividade do material.<sup>7,9</sup> Controlando o tipo e a quantidade de dopante, pode-se modelar a condutividade do polímero.<sup>7,10</sup>

## 2.2.2. Tipos de Dopagem

### 2.2.2.1. Dopagem química e eletroquímica do tipo-p (doping redox)

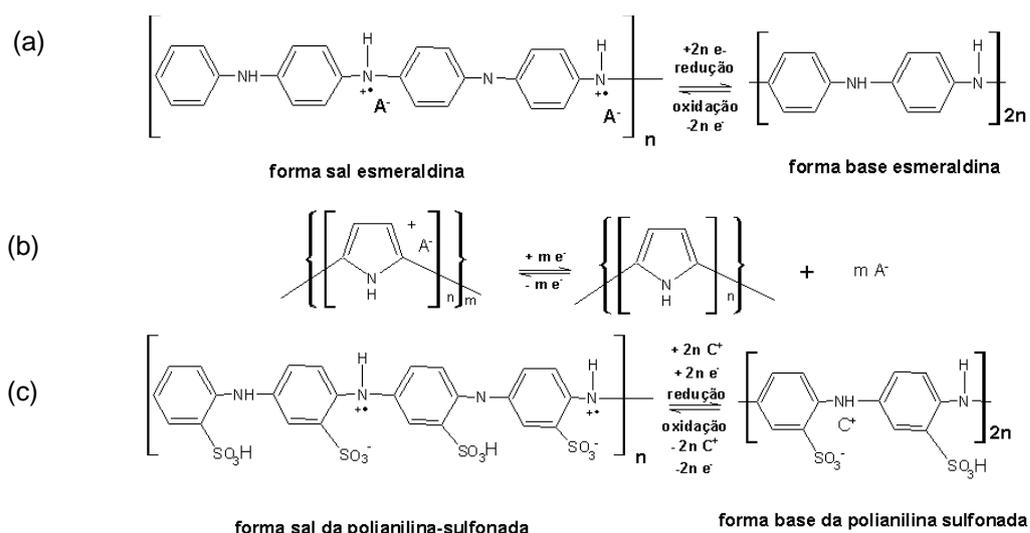
A dopagem do tipo  $p$  é uma oxidação parcial da cadeia do PC. Este tipo de dopagem foi realizado primeiramente com o  $trans\text{-}(CH)_x$  tendo como agente oxidante o iodo (Esquema 4).<sup>7,11</sup>



Esquema 4. Representação da dopagem do tipo  $p$ .

Este processo aumenta a condutividade do PA de  $10^{-5}$  para  $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . A dopagem eletroquímica pode ser realizada mergulhando o PA em uma solução de  $\text{LiClO}_4$ , dissolvido em carbonato de propileno (PP) e submetendo o filme a um potencial oxidativo.<sup>7</sup>

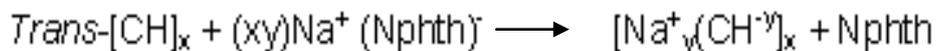
Tallman e colaboradores<sup>12</sup> definem três tipos de PCs dentro do processo de dopagem do tipo- $p$ , que são chamados de tipo 1, 2 e 3. Nos polímeros do tipo 1, a dopagem envolve a incorporação de ânions na cadeia polimérica, após a oxidação. Como exemplo do tipo 1, pode ser citada a polianilina (PANI) (Esquema 5a). O polipirrol (PPY) (Esquema 5b) é exemplo de PC do tipo 2, onde a dopagem ocorre com a transferência de prótons e elétrons na cadeia polimérica. A dopagem realizada com a expulsão de um cátion ou um grupo ácido classifica os PCs do tipo 3, sendo este grupo representado pela PANI sulfonada (Esquema 5c).



Esquema 5. Representação: (a) polímero do tipo 1, mostrando a incorporação do ânion e próton após a oxidação; (b) polímero do tipo 2, mostrando a incorporação do ânion após a oxidação e (c) polímero do tipo 3, mostrando a incorporação do  $C^+$  após a redução.<sup>12</sup>

### 2.2.2.2. Dopagem química e eletroquímica do tipo-n (doping redox)

O processo de dopagem do tipo-*n* envolve a redução parcial do sistema  $\pi$  da cadeia polimérica e, como no processo anterior, foi descoberto tratando o PA com um agente redutor: naftaleto de sódio ou amálgama líquida de sódio (Esquema 6).<sup>7,11</sup>

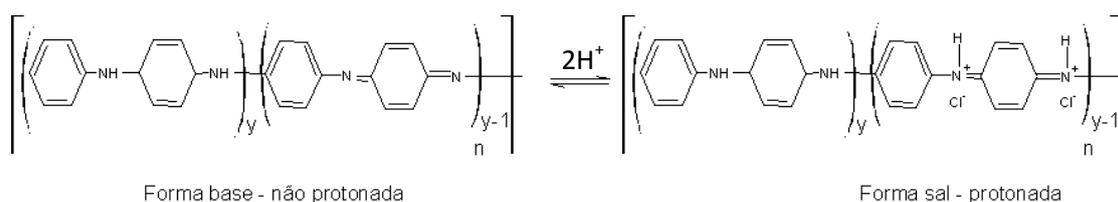


Esquema 6. Representação da dopagem do tipo *n*.

Nesse tipo de dopagem, o sistema  $\pi^*$  antiligante do PA é parcialmente preenchido, provocando um aumento da condutividade para  $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . A dopagem eletroquímica do tipo-*n* foi obtida para PA, colocando-o em uma solução de  $\text{LiClO}_4$ , dissolvido em tetrahidrofurano (THF) e submetido a um potencial redutor.<sup>7</sup>

### 2.2.2.3. Dopagem que não envolve processo redox

Esse processo difere da dopagem redox (tipo-*p* e tipo-*n*) devido ao fato do número de elétrons não se alterar durante a dopagem. Um exemplo para este tipo de dopagem é a reação da PANI com ácidos inorgânicos e orgânicos, após a síntese. Na verdade, apesar da PANI ser classificada por Tallman e colaboradores<sup>12</sup> como polímero do tipo 1, grande parte dos pesquisadores consideram a dopagem da PANI como uma reação ácido-base de Lewis, com protonação dos átomos de nitrogênio imina, produzindo a sua forma condutora, chamada de sal esmeraldina da PANI (Esquema 7).



Esquema 7. Estrutura da PANI na sua forma não dopada e dopada.

Esse tipo de dopagem que ocorre por protonação do átomo de nitrogênio é chamada de dopagem primária. Contudo, MacDiarmid introduz o conceito de dopagem secundária realizada por uma substância “inerte”, que associada à dopagem primária, auxilia no aumento da condutividade.<sup>9</sup> Um exemplo desse processo é um bom solvente que age como dopante secundário, pois aumenta a condutividade via organização estrutural do polímero.<sup>13</sup> Ainda há outros processos

de dopagem que podem ser citados, como por exemplo: *doping* por efeito de um campo elétrico, no qual um semicondutor orgânico fica sujeito a uma polarização positiva ou negativa a partir de um dopante do tipo *n* ou *p*; injeção unipolar de cargas em um sólido orgânico por meio de um eletrodo; injeção bipolar de cargas opostas que podem gerar quasi-partículas com capacidade de migração pela cadeia e a dopagem óptica, onde a fotogeração de pares elétrons-buracos ocorre por meio de excitação da luz.<sup>14</sup>

O processo de condução em materiais orgânicos é diferente dos materiais inorgânicos. Por isso, foi necessário propor novos mecanismos que explicassem a condução nos PCs. A primeira proposta sugeriu que os PCs teriam que possuir cadeias finitas, o que tornaria possível e natural a presença de defeitos estruturais com formação de radicais.<sup>15</sup> Esses defeitos podem surgir através das excitações eletrônicas, que estão relacionadas ao acoplamento das distorções de cadeia.<sup>16</sup>

### **2.2.3. Condutividade Elétrica dos Polímeros.**

Em materiais sólidos, a interação dos elétrons mais externos de seus átomos constituintes resulta na formação de bandas de energia eletrônicas. As propriedades ópticas e elétricas de um material são diretamente dependentes de como as bandas eletrônicas são preenchidas por elétrons e qual a separação de energia entre elas. Em termos de propriedades elétricas, são definidas as bandas de valência (BV) e de condução (BC). A BV é definida como aquela de menor energia e totalmente preenchida de elétrons. A BC é aquela de mais alta energia e completamente ausente de elétrons. A energia que corresponde ao estado preenchido mais alto a 0 K é chamada de energia (ou nível) de Fermi (EF).

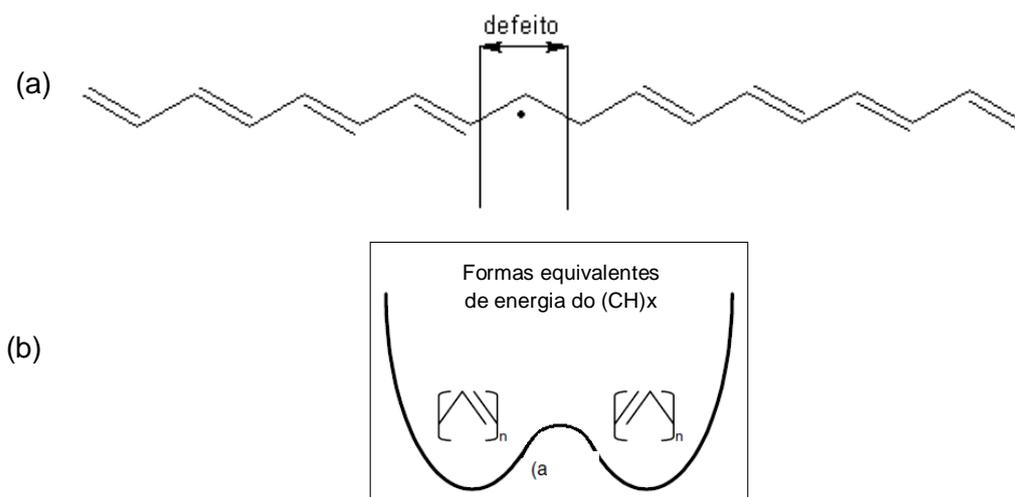
A distância, em energia, que separa BV e BC é chamada de separação entre bandas ou *bandgap* ( $E_g$ ). Em materiais absolutamente puros, a separação é ausente de elétrons e, por isso, é muitas vezes conhecida como faixa de energia proibida. No âmbito da teoria do orbital molecular, os orbitais ocupados de menor energia (HOMO) equivalem-se à BV; já os orbitais desocupados de maior energia (LUMO) equivalem-se à BC. O valor de  $E_g$  discrimina os materiais em termos de propriedades elétricas como condutores, isolantes ou semicondutores. Nos isolantes, como a maioria dos materiais poliméricos (PE, PP, PS, náilon etc),  $E_g > 2$  eV. Nos semicondutores tais como silício,  $E_g \leq 2$  eV. Nos metais, a BV é semipreenchida e a condução ocorre dentro da mesma, sem haver a necessidade

de promoção de elétrons da BV à BC. Por isso, em metais não faz sentido a definição de *bandgap*. Para a maioria dos polímeros conjugados o valor do *bandgap* é compreendido entre 1,5 e 3,0 eV de forma que esses materiais são considerados intrinsecamente isolantes.<sup>17</sup>

Os polímeros conjugados apresentam em suas cadeias poliméricas ligações duplas alternadas (conjugação) onde as ligações simples ou sigma são fortes e com elétrons localizados. Em contrapartida, as ligações  $\pi$  são fracas e apresentam elétrons menos localizados, ou seja, esses elétrons apresentam maior mobilidade.<sup>17b</sup> No entanto, essa estrutura eletrônica não garante a condução elétrica. Para se tornar condutor, o polímero conjugado precisa ser dopado.

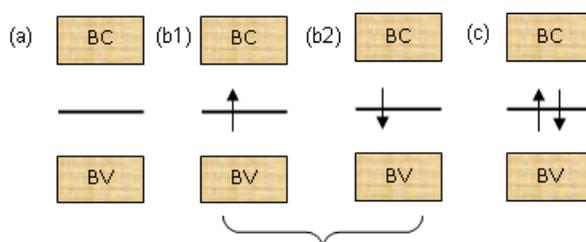
A dopagem, em analogia ao processo que ocorre nos semicondutores convencionais, baseia-se na introdução de portadores de carga. Os portadores podem ser introduzidos tanto por remoção quanto por adição de elétrons à cadeia polimérica. Por exemplo, a remoção de um elétron da cadeia polimérica gera uma vacância ou lacuna que pode ser preenchida por um elétron vizinho sob ação de um campo elétrico externo. O elétron que salta, por sua vez, deixa para trás uma nova lacuna, de forma que esse processo se repete continuamente e permite o movimento dos portadores de carga. De fato, o movimento de portadores justifica a condutividade elétrica em polímeros conjugados dopados.<sup>17b</sup> Muitos modelos foram propostos para explicar o mecanismo de condução dos PCs, sendo o baseado na teoria de bandas o mais aceito. No entanto, algumas adaptações foram necessárias, especialmente aquelas para explicar a existência de portadores de carga com *spin* nulo.<sup>17b</sup>

O *trans*-poliacetileno (*trans*-PA), o protótipo mais simples de polímero conjugado, apresenta em suas cadeias radicais livres que se formam durante a polimerização do acetileno. Em decorrência desse “defeito” há uma isomerização que divide a cadeia em duas estruturas geométricas equivalentes em termos energéticos (Figura 4).<sup>14</sup> Esses defeitos estruturais são chamados de sólitons e são inerentes ao processo de síntese, devido às reações de oxidação e redução.



**Figura 4.** Representação esquemática dos defeitos em isômeros do PA: (a) *trans*-PA; (b) estado degenerado do PA.<sup>14</sup>

No entanto, o *trans*-PA apresenta uma separação energética entre bandas. Essa separação é decorrente da instabilidade de Peierls. Essa instabilidade nada mais é que a degenerescência de estados localizados no meio da separação entre as bandas e devido às diferenças nos comprimentos de ligação  $\sigma$  e  $\pi$ .<sup>14</sup> A condução, no entanto, só ocorre quando sólitons carregados são gerados durante a dopagem do polímero, conforme ilustrado pela Figura 5.<sup>17b</sup>



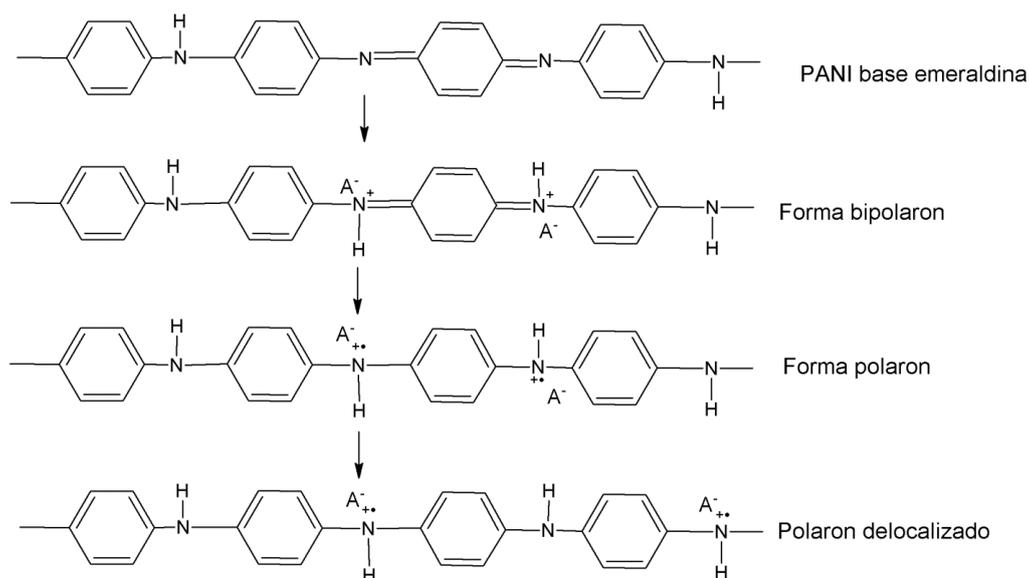
**Figura 5.** Esquema de sólitons (a) positivo; (b1 e b2) neutro e (c) negativo.

O modelo proposto para justificar a condutividade do *trans*-PA dopado não pode ser aplicado para explicar a condução elétrica de polímeros conjugados heteroaromáticos e aromáticos, devido à presença de outros tipos de portadores de carga.<sup>17b</sup> A remoção de um elétron de cadeias poliméricas com grupos aromáticos é acompanhada por uma distorção local da rede, que é representada pela conversão do anel aromático benzóide para a forma quinóide.<sup>17b</sup> Este defeito resultante do acoplamento fônon-elétron é conhecido como polaron. Em uma terminologia

química, o polaron é um íon radical com *spin*  $\frac{1}{2}$  associado com distorção da rede<sup>17</sup> e apresenta como característica dois estados eletrônicos provenientes do resultado da interação entre um sólito neutro e outro carregado.<sup>11</sup> Ambos os estados estão localizados próximo ao nível de Fermi, com estados eletrônicos, abaixo desse nível, ocupados e os estados acima vazios.

Durante o processo de dopagem a acomodação da carga positiva na cadeia do polímero é favorecida pela combinação da distorção da cadeia e reações de oxidação.<sup>17b</sup> Quando ocorre a remoção de um segundo elétron da cadeia polimérica, há formação de um segundo tipo de defeito, o bipolaron, que pode ser definido como um par de cargas positivas, ou seja, um dicátion, associadas a uma forte distorção da rede.<sup>17b</sup> A formação de um bipolaron implica que a energia de interação com rede é maior que repulsão Coulômbica entre duas cargas de mesmo sinal confinadas em um mesmo local e, por isso, os bipolarons são termodinamicamente mais estáveis.<sup>17b-17d</sup> Os bipolarons apresentam duas bandas vazias e, conseqüentemente, o nível de Fermi se aproxima da banda de valência.<sup>17b</sup>

O mecanismo de dopagem da PANI e de seus derivados é diferente de outros polímeros conjugados.<sup>17b</sup> Primeiramente, a PANI pode se apresentar em diferentes estados de oxidação nos quais a proporção de nitrogênios amina e imina varia. A PANI atinge os maiores valores de condutividade quando seu estado esmeraldina é dopado. O estado esmeraldina é formado por quantidades iguais de nitrogênios amina e imina.<sup>17b</sup> A dopagem da forma esmeraldina é uma reação ácido-base de Lewis, em que os átomos de nitrogênio imina, mais básicos, aceitam um próton de um ácido protônico típico, tal como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entre outros, conforme ilustrado na Figura 6. O próton adicionado à cadeia origina cátions radicais de nitrogênio, os portadores de carga que se equivalem aos polarons. Além dessas características, a dopagem da PANI é também única entre os demais polímeros conjugados, pois, não é acompanhada de variação no número de elétrons da cadeia polimérica.<sup>17b</sup>



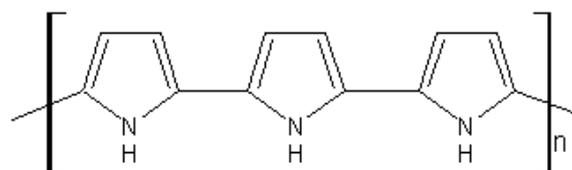
**Figura 6.** Proposta de mecanismo para dopagem da PANi através da protonação.<sup>17b</sup>

Os polarons originados no processo de dopagem são responsáveis pela condutividade elétrica intramolecular da PANi (Figura 6). Sabe-se que em escala microscópica a PANi apresenta ilhas condutoras metálicas, ou seja, frações protonadas que permanecem embebidas em uma matriz isolante. A condução do sólido polimérico também depende do transporte de carga entre as ilhas condutoras. Neste caso, a condução pode ser explicada pela teoria de salto variável (*variable range hopping theory* (VRH)).<sup>14,17b</sup> Esta teoria prediz que um portador com pequena energia térmica está limitado ao salto para níveis energéticos próximos.<sup>14</sup> Em outras palavras, a condução da PANi e seus derivados depende da resistência entre as ilhas metálicas; e os portadores de carga precisam saltar de uma ilha para outra para o polímero adquirir um valor de condutividade apreciável.<sup>17b</sup>

## 2.3. PRINCIPAIS POLÍMEROS CONDUTORES

### 2.3.1. Polipirrol

O polipirrol (PPY) (Figura 7) é um polímero que tem despertado a atenção dos pesquisadores, devido à sua alta condutividade, fácil processo de síntese e estabilidade química.<sup>18</sup> O PPY é facilmente obtido pela oxidação do pirrol, incorporando o ânion do dopante como contra-íon, que neutraliza, parcialmente, a cadeia polimérica carregada.<sup>19</sup>

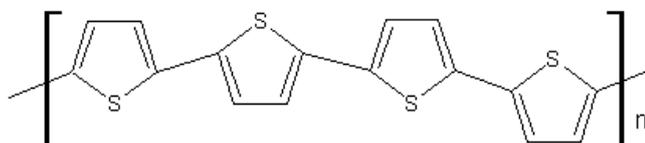


**Figura 7.** Representação da estrutura do PPY.

As propriedades redox, elétricas e ópticas deste polímero fazem com que ele tenha grande potencial para diversas aplicações como baterias,<sup>18</sup> sensores<sup>20,21</sup> e capacitores.<sup>22</sup> Isso permite abrir novas expectativas no ramo da nanociência e nanotecnologia.<sup>18</sup>

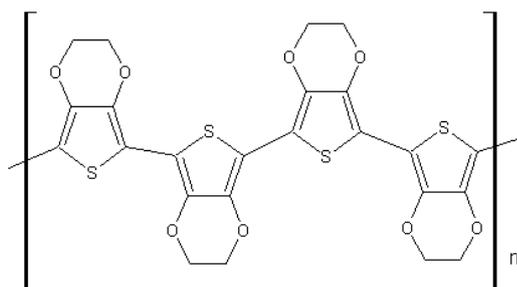
### 2.3.2. Politiofeno e seus Derivados.

O politiofeno (Figura 8) é um polímero que, apesar de possuir limitações tecnológicas como insolubilidade e baixa processabilidade, tem despertado intensas pesquisas, a fim de introduzir substituintes na cadeia polimérica, de modo que, novas propriedades físicas e químicas possam ser observadas.<sup>23</sup> De fato, derivados deste polímero já são encontrados na literatura. O poli(alquiltiofeno) é obtido pela introdução de um grupo alquila na cadeia do polímero, fornecendo um material solúvel em água.



**Figura 8.** Representação da estrutura do politiofeno.

Outro derivado do politiofeno bastante utilizado na eletrônica orgânica é o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT)<sup>24</sup> (Figura 9). Assim como o polímero original, este é insolúvel, mas possui propriedades interessantes, como a alta condutividade ( $300 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 9.** Representação da estrutura do PEDOT.<sup>25</sup>

O problema da insolubilidade foi resolvido quando utilizado o poli(ácido estireno sulfônico) (PSS), polieletrólito solúvel em água, como dopante, durante a polimerização, produzindo o sistema PEDOT/PSS (Figura 10).

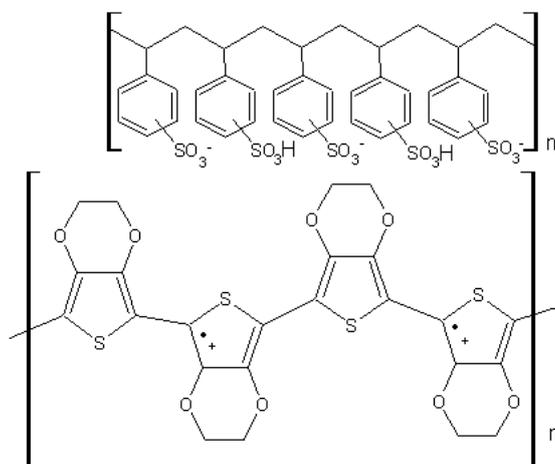


Figura 10. Representação da estrutura do PEDOT/PSS.<sup>25</sup>

Essa combinação resultou em um material transparente, com alta condutividade ( $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), boa estabilidade e transmissível à luz visível.<sup>25</sup> Sob determinadas condições, outros fenômenos são observados em derivados do politiofeno, por exemplo, a luminescência, o que torna esses materiais interessantes para fabricação de diodos emissores de luz (LEDs).<sup>26</sup>

### 2.3.3. Polianilina e seus Derivados

Dentre os PCs, a polianilina (PANI) é a mais estudada, pois possui boas propriedades elétricas e estabilidade química, após a dopagem.<sup>27</sup> A síntese da PANI foi relatada pela primeira vez, em 1862, como negro de anilina. A partir desse momento, vários estudos foram realizados para caracterizar a PANI e seus produtos intermediários.<sup>28</sup> Os motivos pelos quais a PANI desperta tanto interesse no mundo acadêmico são o baixo custo da anilina, fácil processo de produção e estabilidade na forma condutora.<sup>28</sup>

A PANI pode ser sintetizada na forma de pó, utilizando um agente oxidante apropriado, ou na forma de filme por síntese eletroquímica. A síntese química permite obter uma grande quantidade de polímero no estado dopado, além de produzir um material com alta massa molar e elevada pureza. Na síntese eletroquímica, o material é obtido diretamente na forma de filme, sem a necessidade de um agente oxidante ou catalisador. Entretanto, para o estudo das propriedades

físicas e aplicações tecnológicas, a síntese química tem sido mais utilizada.<sup>29</sup> O processo de obtenção da PANI é conduzido pela polimerização oxidativa da anilina,<sup>28,29</sup> portanto, utilizam-se diversos agentes oxidantes, como  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3$ , em meio ácido:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ , ácido canforssulfônico e outros, sendo o procedimento mais comum a utilização do persulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  em solução de  $\text{HCl}$  com pH entre 0 e 2.<sup>29</sup>

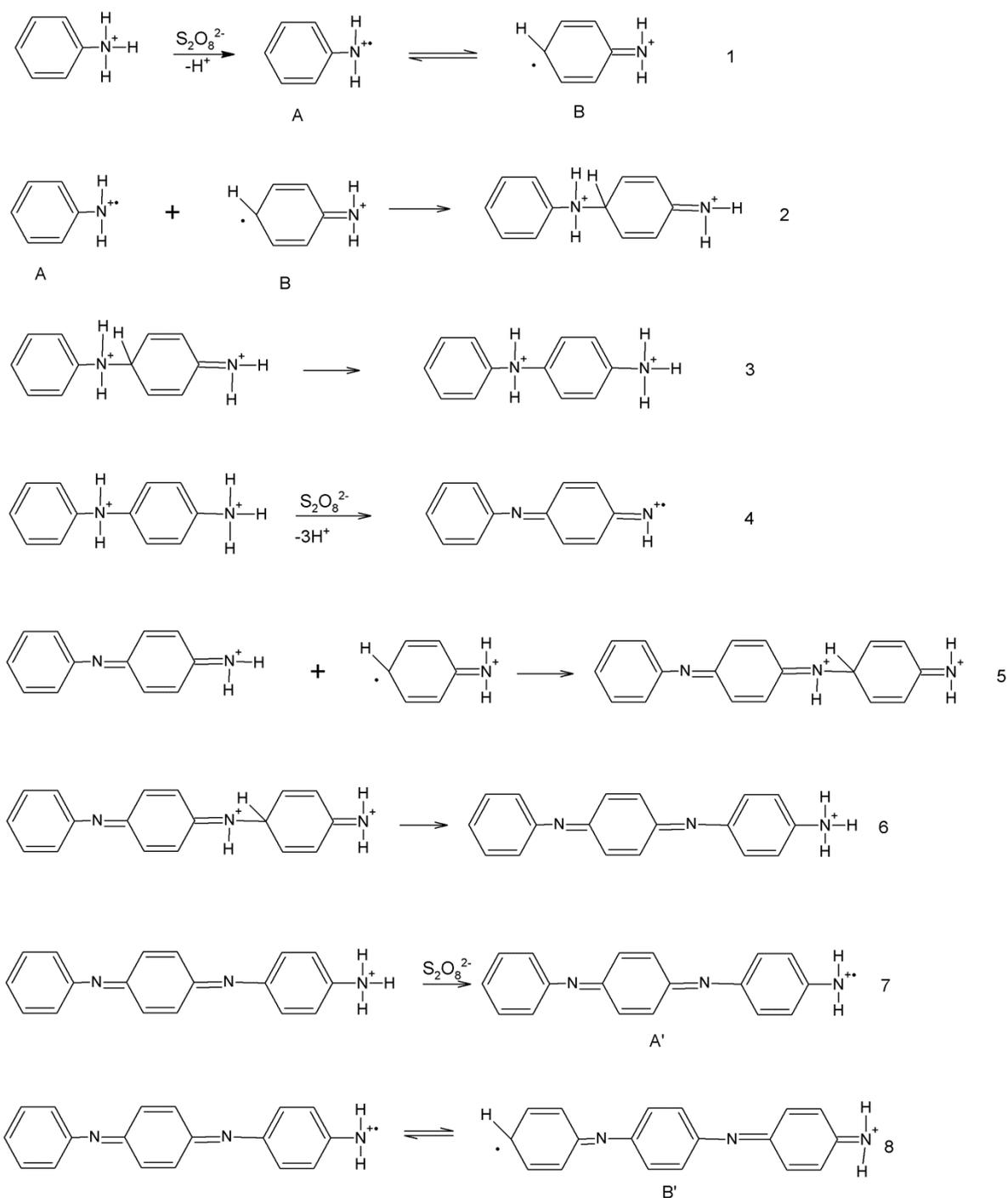
O mecanismo de polimerização oxidativa da anilina (Esquema 8) ainda não é bem compreendido e a afirmação de ser um processo redox tem sido limitada ao estágio inicial da polimerização.<sup>30a</sup> O primeiro passo do mecanismo envolve a oxidação da anilina em cátions radicais levando à formação de espécies diméricas e formas oligoméricas de anilina<sup>30a,30b</sup> (Esquema 8). O radical inicial pode reagir com outro radical catiônico na solução até atingir uma massa molar grande o suficiente para precipitar ou reagir com materiais poliméricos e sólidos oligoméricos para propagar o crescimento da cadeia em reações similares ao que ocorre nos passos 5 e 6.<sup>30b</sup> A propagação da cadeia pode continuar pela reação das espécies B' com A em reações semelhantes ao passo 2.<sup>30b</sup> A fase pernigranilna da PANI nunca foi isolada, mas sabe-se que é um intermediário responsável por polimerizar oxidativamente o excesso de monômero que, por sua vez, são reduzidos ao estado de oxidação esmeraldina.<sup>17b</sup>

A reação de terminação da cadeia pode envolver a deprotonação do íon amônio das espécies apresentadas como, por exemplo, o produto obtido no passo 6 do esquema abaixo.<sup>30b</sup>

Após o fim da polimerização, a PANI é obtida na forma de um precipitado verde escuro, devido sua protonação em meio ácido, durante o processo de síntese.<sup>30b</sup>

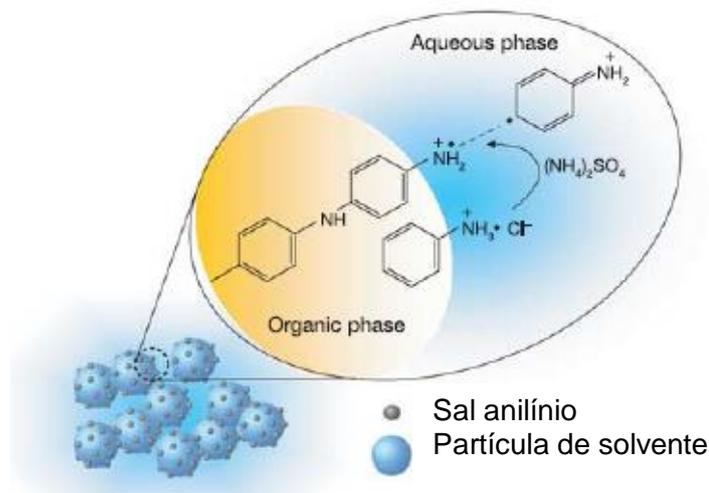
Em determinados procedimentos para síntese da PANI, é possível verificar a adição de cloreto de lítio ( $\text{LiCl}$ ). Esse processo aumenta a massa molecular da PANI, pois o sal favorece a reação interfase dos radicais catiônicos de anilínio com o polímero precipitado, resultando no crescimento da cadeia. Esse fenômeno provocado pelo  $\text{LiCl}$  é chamado efeito Donnan.<sup>31</sup>

Lee e colaboradores<sup>32</sup> relataram uma maneira não convencional de sintetizar a PANI, a reação utilizada foi uma polimerização de dispersão estabilizada. Nesse procedimento, a polimerização foi conduzida em um sistema bifásico (mistura de solvente orgânico e água), sem mistura de estabilizantes (Figura 11).



**Esquema 8.** Esquema da polimerização oxidativa da PANI.<sup>30b</sup>

A fase orgânica separa os monômeros de anilina e o crescimento do polímero ocorre pelas extremidades reativas da cadeia na fase aquosa. A síntese produz amostras da PANI de alta qualidade e com poucos defeitos estruturais.<sup>32</sup>

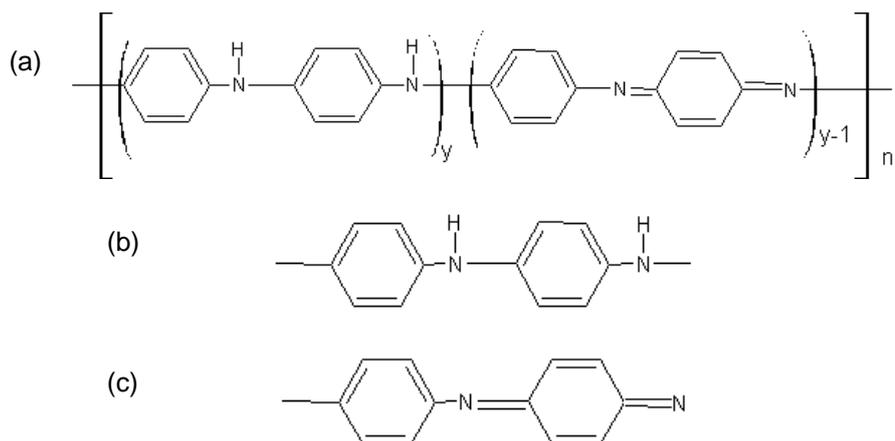


**Figura 11.** Representação do diagrama da polimerização de dispersão estabilizada da PANI.<sup>32</sup>

Sabe-se que a condutividade e as propriedades mecânicas da PANI são melhoradas, quando a síntese é realizada entre 0 °C e 4 °C. Controlando as condições de polimerização, o pH e o nível de dopagem é possível alterar a morfologia do polímero e, conseqüentemente, suas propriedades físico-químicas.<sup>33</sup> A forma base esmeraldina da PANI é constituída por unidades reduzidas ( $y$ ) e unidades oxidadas ( $y-1$ ) (Figura 12a), com  $y$  variando entre 0 e 1,<sup>7,29</sup> onde as unidades reduzidas são as estruturas benzenóides (Figura 12b) e as unidades oxidadas são as estruturas quinóides (Figura 12c).

Dependendo do valor de  $y$ , o polímero pode apresentar os seguintes estados de oxidação:

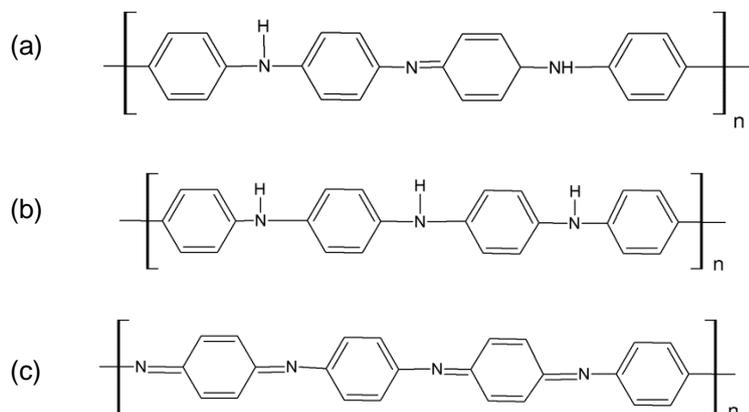
- I.  $y = 1$ ; leucoesmeraldina (forma isolante, completamente reduzida),
- II.  $y = 0,5$ ; esmeraldina, (forma condutora, oxidação intermediária ou 50% oxidada),
- III.  $y = 0$ ; pernigralina (isolante, completamente oxidada).



**Figura 12.** (a) Estrutura da PANI em dois estados de oxidação; (b) unidades reduzidas, (c) unidades oxidadas.<sup>7</sup>

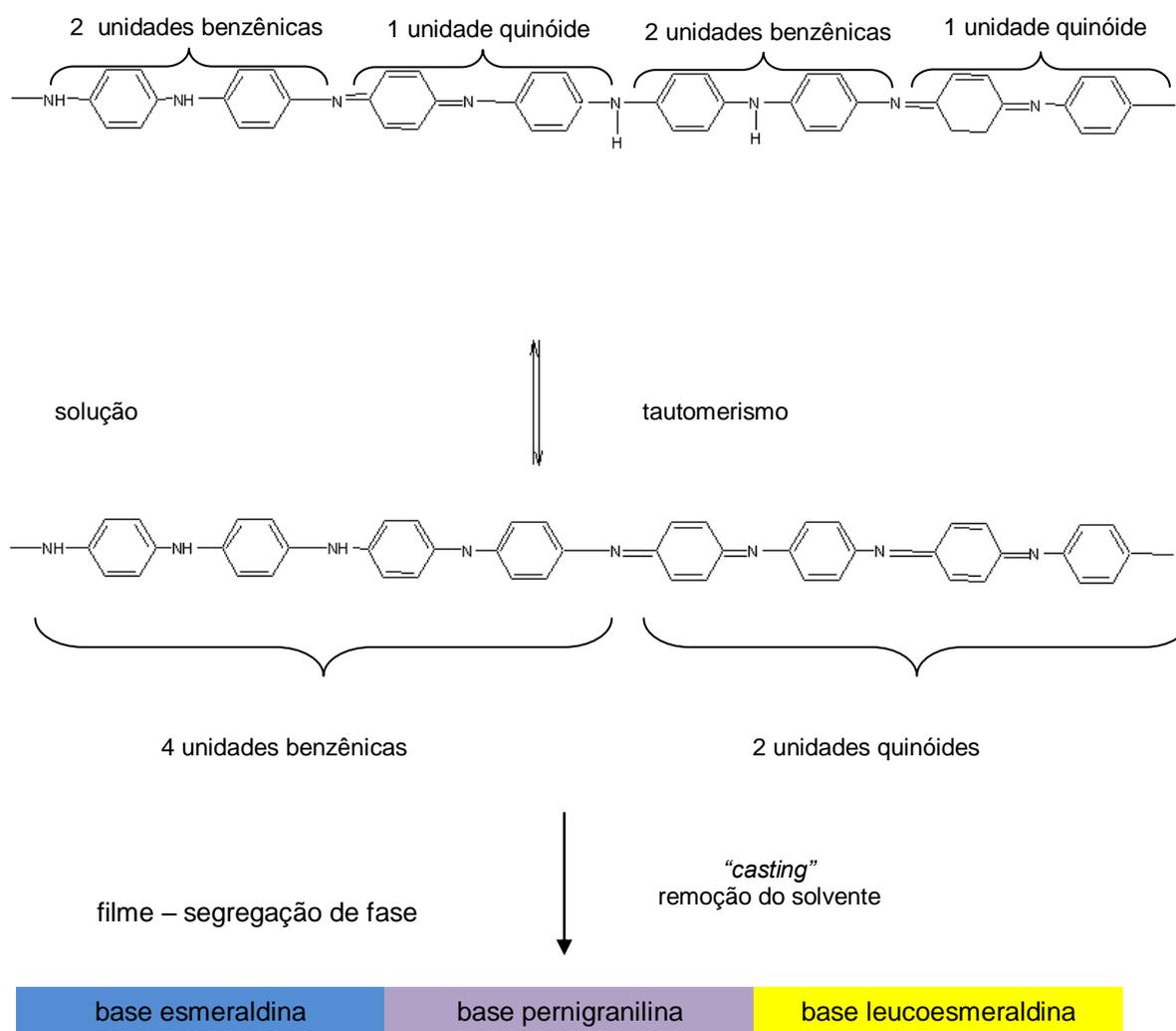
Shimano e colaboradores<sup>34</sup> sugerem que a PANI seja uma mistura de estados de oxidação, composta por unidades benzenóides (reduzidas) e unidades quinóides (oxidadas) (Figura 13) e, além disso, propõe que a média da oxidação da cadeia polimérica seja dada por  $(1-y)$ .

A estrutura da PANI (forma base esmeraldina) (Figura 13a) tem sido escrita com duas unidades benzenóides e uma quinóide, o que não é uma estrutura exata.<sup>34,35</sup>



**Figure 13.** Estrutura da PANI, forma base (a) esmeraldina; (b) leucoesmeraldina; (c) pernigranilina.<sup>35</sup>

Em solução e em filmes, diferentes formas isoméricas da PANI podem existir simultaneamente. Isso porque posições de grupos benzenóides e quinóides, na molécula, podem ser alteradas. Esse processo é bem conhecido em reações químicas e recebe o nome de tautomerismo (Figura 14).<sup>35</sup>



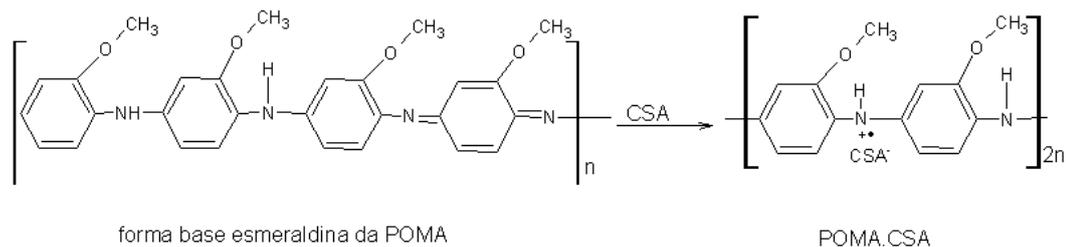
**Figure 14.** Tautomerização e segregação de fase da PANI.

O tautomerismo, ou seja, a migração de átomos de hidrogênio é promovida pelo vapor de água da solução ou vapor de água proveniente da evaporação do solvente, favorecendo a formação de sequências estendidas de base leucoesmeraldina (BL), base esmeraldina (BE) e base pernigranilina (BP). Como resultado final desse processo ocorre segregação de fase.

Leite e colaboradores,<sup>36</sup> utilizando técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de força atômica (MFA) e difração de raios X (DRX), conseguiram observar em um derivado da PANI, a poli(o-etoxianilina) (POEA), regiões de fase, ou seja, ilhas condutoras em um filme ultrafino do polímero.

A desvantagem da PANI é sua baixa solubilidade em solventes orgânicos,<sup>37,38</sup> o que restringe sua aplicabilidade em grande escala.<sup>37</sup> A solubilidade pode ser melhorada de duas maneiras: primeiro, com a incorporação de ácidos protônicos funcionalizados como dopante na cadeia polimérica, por exemplo, ácido *p*-toluenossulfônico, ácido canforssulfônico (CSA), ácido sulfônico dodecil benzeno e ácido fosfórico. A segunda alternativa é introduzir grupos substituintes (alquila, alcoila) na cadeia da PANI, produzindo derivados da PANI.<sup>37,38</sup> A presença de grupos substituintes promove uma distorção da cadeia principal, redução da conjugação- $\pi$  e, conseqüentemente, aumento da flexibilidade da cadeia polimérica. Contudo, a melhoria na solubilidade do polímero em solventes orgânicos é acompanhada pela redução na sua condutividade, quando comparado à PANI.<sup>37</sup>

Dentre os derivados da PANI, a POMA tem sido bastante investigada, pois possui uma boa solubilidade em solventes orgânicos, o que aumenta a sua possibilidade de processamento.<sup>39</sup> Os sais da POMA têm sido obtidos pela dopagem com diversos ácidos orgânicos, ácido trifluoroacético, ácido perclórico, entre outros. Assim como a PANI, a POMA é sintetizada via polimerização oxidativa do seu monômero (*o*-metoxianilina), utilizando o persulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) como agente oxidante em solução aquosa de HCl.<sup>40</sup> Norris e colaboradores<sup>39</sup> afirmam que a dopagem da POMA, utilizando o CSA, produz um sal com propriedades opticamente ativas (Esquema 9).



**Esquema 9.** Representação da estrutura da POMA dopada com CSA.<sup>39</sup>

A quiralidade é induzida pela incorporação de íons (+) ou (-) CSA na cadeia do polímero como dopante.<sup>39</sup> Similar à PANI, a POMA pode ser obtida em cinco estados de oxidação,<sup>17b</sup> sendo que os três estados mais citados são: pernigranilina, esmeraldina, leucoesmeraldina. O estado de oxidação esmeraldina, como já foi comentado para o caso da PANI, pode ser encontrado nas formas: condutora (sal) e base (isolante).<sup>41</sup>

A POMA vem sendo estudada na forma de pó (síntese química),<sup>42,43</sup> ou de filme (síntese eletroquímica),<sup>44,45</sup> com diversas aplicações como: fabricação de filmes automontados,<sup>46</sup> preparação de materiais para inibir a corrosão,<sup>47</sup> dispositivos electrocrômicos,<sup>48</sup> transistores,<sup>49</sup> e outros tipos de dispositivos eletrônicos.<sup>50</sup>

Os PCs, de uma forma geral, têm atraído à atenção de diversos pesquisadores, devido às suas aplicações em optoeletrônica. A família dos PCs é vasta e, por isso, é possível um número imenso de aplicações. Dentre essas aplicações, pode-se citar o uso do politiofeno na construção de supercapacitores redox;<sup>51</sup> a utilização do PPY na fabricação de sensores de umidade;<sup>52</sup> a utilização da PANI em língua eletrônica;<sup>53,54</sup> bem como seu derivado, POEA na fabricação de sensores para pesticidas.<sup>55</sup> A desvantagem dos PCs está no fato de não apresentarem boas propriedades mecânicas e por isso é comum combinar as propriedades de polímeros condutores com materiais isolantes, produzindo novos materiais de interesse.

## 2.4. BLENDA POLIMÉRICAS

O desenvolvimento de materiais utilizando a mistura de dois ou mais polímeros pode criar estratégias para produzir materiais com propriedades únicas de cada componente da mistura a um baixo custo. É por esse motivo, que grande atenção tem sido dada para investigar esses sistemas, permitindo obter novos materiais.<sup>56a</sup>

Quando dois polímeros amorfos são misturados, há possibilidade de produzir uma mistura homogênea em nível molecular, ou uma mistura com separação de fase, isto é, heterogênea.<sup>56a</sup> A miscibilidade é rara na mistura de polímeros<sup>56a</sup> e depende de três parâmetros: compatibilidade, proporção relativa da composição da blenda e das condições de temperatura e pressão em que se encontram.<sup>3</sup>

O termo miscibilidade, normalmente, é usado como sinônimo de compatibilidade. Contudo, na área de materiais, a compatibilidade é uma terminologia geral, usada para descrever se um resultado positivo ocorre quando dois materiais são misturados simultaneamente, ou seja, a compatibilidade está relacionada ao desempenho final da blenda.<sup>56b</sup> A grande maioria das blendas poliméricas são imiscíveis e de acordo com essa terminologia são incompatíveis.<sup>56b</sup>

A miscibilidade de uma mistura polimérica é dada pela equação de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{Equação 1})$$

onde  $\Delta H_m$  e  $\Delta S_m$  são, respectivamente, a entalpia e entropia da mistura e T a temperatura em que ocorre o processo.<sup>3</sup> A miscibilidade ocorre, quando  $\Delta G_m$  é negativa, mas a regra mais importante para miscibilidade dos polímeros é regida pela Teoria de Flory-Huggins. De acordo com essa teoria, a miscibilidade de um polímero de alta massa molecular ocorrerá, se o processo da mistura for exotérmico.<sup>3</sup> Isso significa que as interações intermoleculares entre os polímeros individuais perdem a intensidade, as moléculas se “soltam” e ocorrem interações intermoleculares entre os componentes da blenda, sendo o excesso de energia desse processo liberado para o meio externo, provocando o aquecimento da mistura.<sup>3</sup>

A equação da energia de Gibbs ( $\Delta G_m$ ) pode ser escrita de forma diferente, seguindo o tratamento desenvolvido por Flory e Huggins para misturas de polímeros e solventes. Para misturas poliméricas, o termo entrópico na Equação 1 pode ser expandido em uma entropia combinatória do termo da mistura usando a fração volumétrica  $\Phi_1$  como termo de concentração.<sup>56c</sup>

$$\Delta S_m = -R \left[ \frac{\Phi_1}{r_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{r_2} \ln \Phi_2 \right] \quad (\text{Equação 2})$$

onde,  $\Phi_1$  é a fração de volume do componente 1 e  $r_1$  o número de segmentos do polímero e R é a constante geral dos gases. Nota-se, pela Equação 2, que a entropia da mistura diminui com o aumento da massa molar, pois,  $r_1$  é proporcional ao grau de polimerização. Assumindo as interações na rede polimérica a entalpia da mistura ( $\Delta H_m$ ) pode ser dada pela seguinte equação:

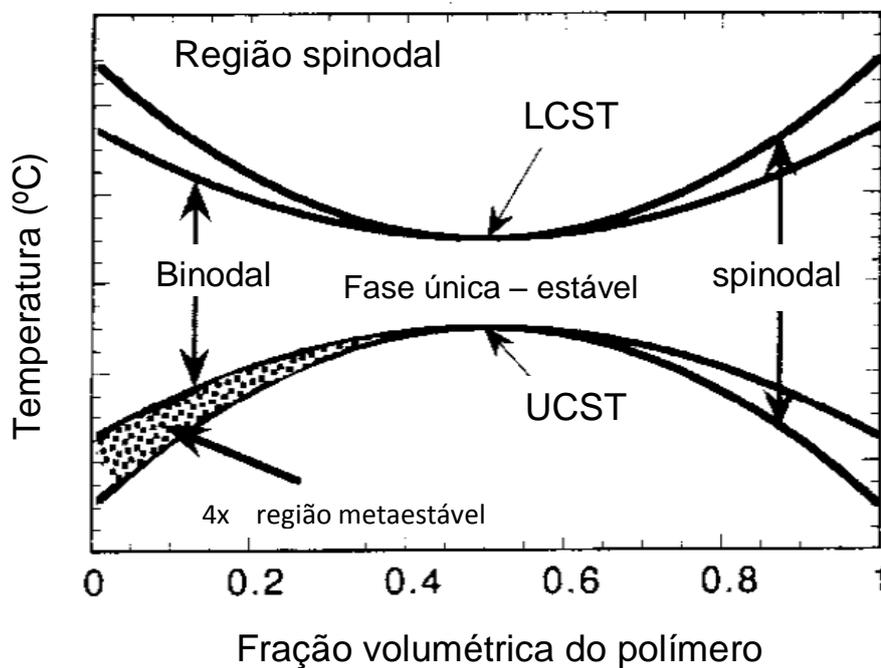
$$\Delta H_m = RT\chi\Phi_1\Phi_2 \quad (\text{Equação 3})$$

Fazendo a combinação das equações 2 e 3, a equação de Flory-Huggins pode ser expressa da seguinte forma:

$$\Delta G_m = RT \left[ \frac{\Phi_1}{r_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{r_2} \ln \Phi_2 + \chi\Phi_1\Phi_2 \right] \quad (\text{Equação 4})$$

onde  $\chi$  é o parâmetro binário de interação Flory-Huggins, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Para polímeros com massa molar infinita, a contribuição entrópica é pequena e a miscibilidade ou imiscibilidade depende do valor da entalpia da mistura. A miscibilidade é obtida somente quando o valor de  $\chi$  for negativo.

A variação da energia livre de Gibbs pode ser plotada em função de um dos componentes da mistura ( $\Phi_1$ ) para diferentes valores de  $\chi$  e, considerando um par de polímeros de massa molares iguais pode se obter várias curvas que podem ser representadas como mostra a Figura 15.<sup>56c</sup>



**Figura 15.** Diagrama de fase para misturas poliméricas.<sup>56c</sup>

A Figura 15 mostra três regiões de diferentes graus de miscibilidade:

- região que indica a miscibilidade entre duas curvas binodais (estável),
- quatro regiões metaestáveis fragmentadas entre as curvas spinodais e binodais,
- duas regiões de separação de fase indicando a imiscibilidade.

O diagrama ainda mostra a temperatura de solução crítica inferior (LCST) e a temperatura de solução crítica superior (UCST). Para misturas de componentes com

baixa massa molar é regra o diagrama apresentar dois pontos críticos, onde a blenda polimérica mostra o LCST ou UCST.<sup>56c</sup>

A UCST é a temperatura máxima na qual a mistura polimérica começa a se separar em duas fases e a curva que define os limites de metaestabilidade na mistura é a binodal. Em blendas miscíveis, a fronteira entre as fases é detectada pela LCST, após o aquecimento da mistura e, nesse momento, ocorre separação da fase dos componentes poliméricos. A curva “binodal” do diagrama separa as regiões estáveis e metaestáveis, enquanto que, a curva “spinodal” representa o limiar entre as regiões metaestável e de instabilidade.<sup>56b</sup>

Quando o sistema polimérico sofre mudanças de variáveis, como temperatura, pressão e composição, há uma separação de fase em regiões metaestáveis e spinodal. A região metaestável ocorre pelo mecanismo de cristalização, enquanto que a região spinodal surge espontaneamente com flutuações através de volume, resultando na formação de morfologia co-contínua,<sup>56</sup> ou seja, uma morfologia onde os componentes da mistura fazem parte de uma única estrutura, com cada fase se apresentando de forma contínua e entrelaçada.<sup>57</sup>

Sabe-se que a energia livre de Gibbs precisa assumir valores negativos para indicar a miscibilidade do sistema, isso é uma condição necessária, mas, não suficiente. A segunda característica termodinâmica responsável pela miscibilidade é a variação da energia livre da mistura ser convexa em  $\Phi_1$ , em outras palavras, a segunda derivada da energia livre de Gibbs em função da composição da mistura precisa assumir valores positivos de acordo com a equação abaixo<sup>56c</sup>:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2}\right)_{T,P} > 0 \quad (\text{Equação 5})$$

Então, não basta que  $\Delta G_m$  seja negativa, é necessário que a derivada segunda da energia livre de Gibbs em função da composição da mistura assuma valores positivos para que um sistema polimérico seja considerado como verdadeiramente miscível<sup>56c</sup>.

Várias tentativas foram feitas para combinar as propriedades mecânicas dos polímeros isolantes com PCs, envolvendo formação de compósitos e blendas, entre elas: blendas de PANI com PMAM para produzir materiais anti-corrosão;<sup>58</sup> mistura de PANI com poli(3-hidroxitbutirato), a fim de preparar um material biodegradável e

ao mesmo tempo semicondutor;<sup>59</sup> e PANI/náilon 6 com o objetivo de introduzir novas propriedades à fibra.<sup>60</sup> A vantagem de misturar PCs com isolantes é a possibilidade de produzir materiais com boas propriedades mecânicas associadas às propriedades de interesse.<sup>61</sup> Dentre essas novas propriedades, encontra-se a expectativa do surgimento de propriedades elétricas que possam ser alteradas em função da presença de um analito. Essas mudanças nas propriedades elétricas podem ser decorrentes de alterações morfológicas advindas da interação com um analito específico.<sup>62</sup>

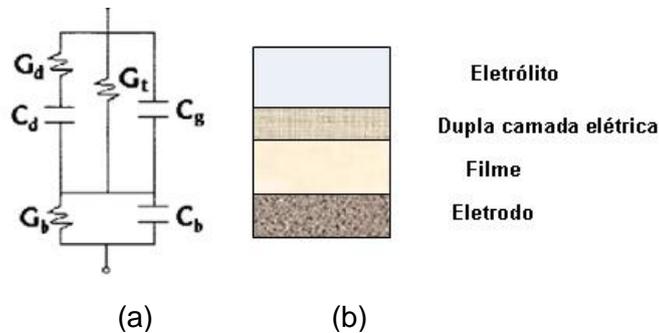
## 2.5. SENSORES QUÍMICOS

Sensores químicos com polímeros conjugados têm sido desenvolvidos nas últimas décadas. Esse tipo de sensor consiste basicamente de um eletrodo apropriado modificado com um filme polimérico, cuja resposta elétrica muda de acordo com as características físico-químicas do meio. Cada característica pode estar relacionada à presença de composto químico, força iônica e pH.<sup>63</sup>

Os PCs são baratos e podem ser processados como filmes, além de serem sensíveis às várias classes de compostos, o que permite a obtenção de novas tecnologias a baixo custo.<sup>63</sup> No caso de sensores químicos e biológicos, o ponto central é a interface do meio com o sensor, isto, porque é nesta região que ocorre a interação do analito com o receptor, para sua detecção.<sup>64</sup> Sensores com PCs possuem uma rápida adsorção e desorção, em temperatura ambiente e alta sensibilidade e são obtidos por diversos métodos de fácil desenvolvimento.<sup>63,65</sup> Devido à alta sensibilidade, os sensores químicos produzidos por esses materiais são pouco seletivos e específicos,<sup>63</sup> no entanto, sua especificidade junto às diferentes classes de compostos pode ser melhorada, alterando o grupo funcional do sensor químico.<sup>66</sup>

Estudo recente<sup>55</sup> demonstrou uma possível interação entre vários pesticidas e um derivado da POMA, permitindo a construção de um sensor que identificou a presença desses compostos em água. Leite e colaboradores<sup>62</sup> revelaram a possibilidade de utilização de materiais orgânicos, incluindo um polímero condutor derivado da PANI na produção de um conjunto de sensores (*arrays sensor*) para determinação de íons de  $\text{Cu}^{2+}$  em água.

Normalmente, os sensores são obtidos pela deposição de camadas de filmes em um eletrodo com pares de interdigitações. Sensores desse tipo são modelados por um circuito equivalente desenvolvido por Taylor<sup>53a</sup> e bastante utilizado por Riul<sup>53b</sup> que pode ser analisado pela Figura 16, onde:



**Figura 16.** Diagrama esquemático de (a) um circuito equivalente para um sistema que representa um eletrodo metálico revestido por um filme fino imerso em um eletrólito e (b) uma vista seccional do sensor.<sup>53</sup>

$G_t$  representa a condutância associada com a transferência de carga através da interface filme/eletrólito.

$C_g$  é a capacitância devido à geometria do eletrodo.

$C_d$  é a capacitância devido à formação da dupla camada elétrica, formada pela adsorção de íons sobre a superfície do polímero que reveste o eletrodo e contra-íons no eletrólito, representado por  $G_d$ . Desta forma, observa-se que a condutância total do eletrólito é dada por  $(G_d+G_t)$ . Este valor se aproxima de  $G_d$ , uma vez que a condutividade do filme é extremamente pequena, comparada com  $G_d$ .

$C_b$  representa a capacitância do filme que recobre os eletrodos.

$G_b$  representa a condutância do filme nos eletrodos.

$C_b$  está paralelo a  $G_b$ , e este, está em série com a solução.

Os valores de capacitância manifestados pela presença do filme são aqueles medidos na faixa de 100 a  $10^4$  Hz. Em baixas frequências, a dupla camada elétrica domina os valores de capacitância, enquanto que em altas frequências a capacitância é dominada pela geometria dos eletrodos.<sup>53b</sup>

A idéia proposta pelos sensores químicos é obter respostas padrões (*fingerprints*) de amostras analisadas e armazená-las em um banco de dados. Essas respostas seriam organizadas em ferramentas computacionais que permitiriam discriminar e classificar o analito na amostra.<sup>63</sup>

A procura de novos materiais, que possam ser modificados, tem sido objetivo de várias pesquisas no mundo inteiro. Estas pesquisas envolvem a utilização de materiais orgânicos com propriedades elétricas, ópticas e magnéticas, tornando-os grandes candidatos para a fabricação de dispositivos eletrônicos inovadores,<sup>67</sup> por exemplo, dispositivos que possam realizar monitoramento ambiental, na determinação de pesticidas e metais pesados em água.

## 2.6. POLUENTES AMBIENTAIS: AGROQUÍMICOS E METAIS PESADOS

O uso intensivo de pesticidas tem causado vários problemas relacionados à saúde pública e ao desequilíbrio ambiental, tais como contaminações de alimentos, água, solos, intoxicações de agricultores e, por fim, resistência de espécies combatidas pelas substâncias empregadas.<sup>68</sup>

O desequilíbrio ecológico ocasionado pelos agrotóxicos gera problemas para a própria agricultura, agravando o aparecimento de doenças e proliferação de pragas, levando a um uso maior de pesticidas. Quando os agrotóxicos são aplicados diretamente no solo, eles podem sofrer degradação por via química, fotólise ou ação de microorganismos. Contudo, moléculas com alta persistência podem permanecer no ambiente sem sofrer alteração. Neste caso, as moléculas podem ser adsorvidas e/ou desorvidas nas partículas do solo, sofrer lixiviação, atingindo lençóis subterrâneos, ou serem levadas para águas superficiais.<sup>68,69</sup>

O pesticida (2-cloro-4-etilenodiamino-6-isopropilamino-triazina), conhecido popularmente como atrazina (Figura 17), pertence ao grupo das triazinas e, é amplamente utilizado na agricultura brasileira.

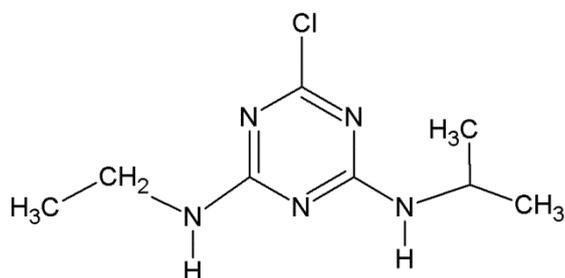


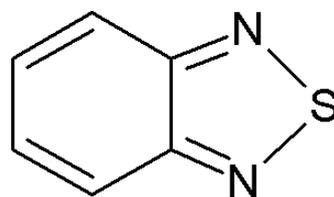
Figura 17. Representação da estrutura da atrazina.

Este pesticida é seletivo e possui a função de controlar o crescimento de ervas daninhas, principalmente em cultura de milho, cana-de-açúcar e soja. A

atrazina é uma base fraca com características polares e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica do anel heterocíclico.<sup>68,70</sup> Ela tem sido encontrada em águas superficiais, subterrâneas, chuvas e água de neblina. Existem várias associações deste pesticida com diversos problemas ambientais, como contaminação do solo e plantas que se tornaram tóxicas, pela concentração absorvida do agrotóxico.<sup>68</sup>

Outro poluente que constitui um risco para o meio ambiente e, conseqüentemente, para a saúde humana é o íon mercúrio ( $\text{Hg}^{2+}$ ). A contaminação pelo mercúrio ocorre pela água e solo, prejudicando a saúde humana e provocando efeitos tóxicos em plantas e animais.<sup>71</sup> O íon mercúrio tem propriedades tóxicas e acumulativas e uma exposição por um grande período causa severo dano ao sistema nervoso central, desordens cognitivas e doença de Minamata. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos recomenda que o nível máximo de íons  $\text{Hg}^{2+}$  encontrado em água potável não seja superior a 2 ppm ou (10 nM).<sup>72,73a</sup>

O íon  $\text{Hg}^{2+}$  pertence aos chamados “íons silenciosos”, pois, ao contrário dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , ele não possui um sinal espectroscópico ou magnético; isso devido a sua configuração eletrônica  $5d^{10}$  e  $6s^0$ .<sup>72,73a</sup> A detecção por fluorimetria é baseada no uso de pequenas moléculas fluorescentes que coordenam seletivamente com o íon, alterando seus níveis eletrônicos e mudando seu perfil fluorescente.<sup>73a</sup> Atualmente, muitos pesquisadores estão utilizando compostos fluorescentes como sondas para determinação de íons mercúrio em ambientes aquáticos.<sup>73b</sup> Dentre esses compostos fluorescentes pode-se citar a 2,1,3-benzotiadiazola (BT) (Figura 18) e seus derivados que nos últimos anos têm sido utilizados na fabricação de sensores para determinação de mercúrio.<sup>73c</sup>



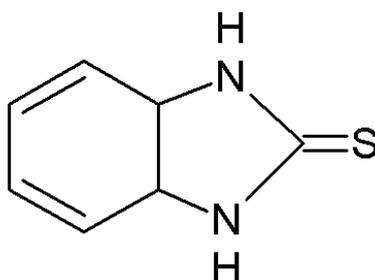
**Figura 18.** Estrutura do núcleo 2,1,3-benzotiadiazola.

O corante fotoluminescente (BT) é utilizado para aumentar a eletroafinidade e o valor do potencial de redução dos candidatos a aplicações em diodos emissores de luz (OLEDs), contudo, devido a forte afinidade tiofílica para íons  $\text{Hg}^{2+}$ , alguns

sensores para determinação de íons  $\text{Hg}^{2+}$  utilizando materiais com núcleos de BT tem sido declarados.<sup>73c</sup>

A BT é um cromóforo doador e receptor (D-A) de transferência de carga intramolecular (ICT) eficiente,<sup>73c</sup> apresenta configuração  $\pi$  estendida de forma que, se apresenta como fluórofo diferenciado. O núcleo de BT auxilia na formação de estruturas ordenadas, onde se destacam as interações intermoleculares do tipo  $\pi$ - $\pi$ . Essa formação de estruturas ordenadas ocorre devido a polarização do anel da tiazola.<sup>73d</sup>

Ligantes macrocíclicos contendo átomos de enxofre reagem pouco com metais alcalis em solução aquosa. Contudo, sua estabilidade aumenta com a presença de íons mercúrio,<sup>73e</sup> uma vez que esses íons mostram uma grande afinidade para realizar coordenação com os átomos de enxofre.<sup>73f</sup> Hana e colaboradores<sup>73g</sup> prepararam um eletrodo eletroquímico contendo três camadas, Pt/PANI/PVC com uma molécula fluorescente, estrutura semelhante a da 2,1,3-benzotiadizola, o 2-mercaptobenzimidazol (2MBI) (Figura 19), para determinação de íons mercúrio em solução aquosa.



**Figura 19.** Estrutura química do 2-mercaptobenzimidazol (2MBI).

A detecção e o monitoramento de íons mercúrio em sistemas biológicos e ambientais apresentam, nos dias atuais, um grande desafio para a comunidade científica. Por isso, há um grande número de investigações com objetivo de preparar materiais que possam ser aplicados em sensores para identificação desse metal pesado.<sup>73a</sup>

Diante desse contexto apresentado, a ideia de preparar materiais poliméricos, por meio de metodologias simples, com aplicações em sensores químicos é algo estimulador e permite criar expectativas quanto a possibilidade de fabricar um dispositivo de baixo custo. Somado a isso, a preparação de blendas

poliméricas híbridas preparadas com corantes fotoluminescentes pode produzir novos materiais com ampla possibilidade de aplicação tanto em sensores químicos como em outros dispositivos eletrônicos.

***Capítulo***

**3**

***Parte Experimental***

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. MATERIAIS

O monômero *o*-metoxianilina, PMAM, BT, clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e o ácido canfor sulfônico (CSA) foram comprados da Sigma-Aldrich Co.

Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

#### 3.2. INSTRUMENTAÇÃO UTILIZADA

- Sistema de deposição de filmes *spin coating*, modelo WS-400B-6NPP/LITE.
- Espectrofotômetro de absorção no infravermelho Bomem & Braun com transformada de Fourier (FTIR).
- Espectrofotômetro de absorção UV-Vis Beckman Du-600.
- Microscópio de Força Atômica (MFA) Veeco Innova (*Instruments*).
- Multímetro Keitley para medidas de corrente vs voltagem.
- Analisador Agilent 4284A para medidas de capacitância.
- Multímetro Keithley 2400 Source Meter para medidas de condutividade.

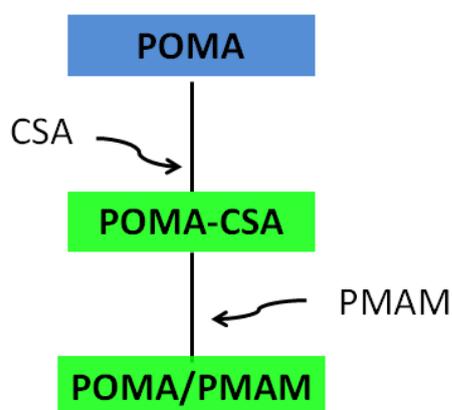
#### 3.3. SÍNTESE DA POMA

Inicialmente, 11,52 g de persulfato de amônio foram dissolvidos em 200 mL de solução aquosa de HCl  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Em outro béquer, 28 mL de *o*-anisidina foram dissolvidos em 300 mL da mesma solução ácida ( $\text{HCl } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Posteriormente, os frascos foram mantidos em um banho de gelo até atingir uma temperatura cujo valor permaneceu em uma faixa de  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  por 10 minutos ou até atingir uma estabilidade. Em seguida, o agente oxidante foi adicionado lentamente ao monômero, sob agitação, e a reação foi mantida a uma temperatura constante durante o processo de polimerização. Após quatro horas de reação, a solução foi filtrada em um funil de *Buchner*, com papel *Whatman* número 41 obtendo um pó verde escuro referente à POMA no seu estado dopado. Em seguida, o polímero foi lavado com acetona, até o filtrado tornar-se incolor e, em uma segunda etapa, o pó resultante da reação foi colocado em 1 L de solução de  $\text{NH}_4\text{OH } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e mantido sob agitação por 16 horas. Novamente, foi realizada uma filtração e o

material foi espalhado sobre placas de Petri para realização da etapa da secagem, sendo essa etapa realizada sob o vácuo por 48 horas.<sup>74</sup>

### 3.4. PREPARAÇÃO DAS BLENDA POMA/PMAM

Para a formação das blendas, primeiramente, a POMA foi adicionada em 20 mL de  $\text{CHCl}_3$ , para uma prévia dissolução, à temperatura ambiente. Após 15 minutos de agitação, o CSA foi adicionado para realização da dopagem. A massa de CSA foi calculada em função do número de tetrâmeros de mol de POMA, de acordo com a literatura.<sup>75</sup> O polímero permaneceu sob agitação por uma hora e nessas condições o sistema POMA-CSA foi completamente solúvel em  $\text{CHCl}_3$ . Posteriormente, foi adicionado o PMAM em quantidade suficiente para obter soluções nas concentrações de 5:95; 10:90; 25:75; 50:50 (m/m) de POMA/PMAM (Esquema 10). Essas soluções foram nomeadas como PCM 5, PCM 10, PCM 25, PCM 50, respectivamente (Tabela 1). Filmes de POMA pura (PC) e PMAM foram preparados como referência.



**Esquema 10.** Esquema para preparação das blendas poliméricas.

**Tabela 1.** Nomenclatura dos materiais poliméricos.

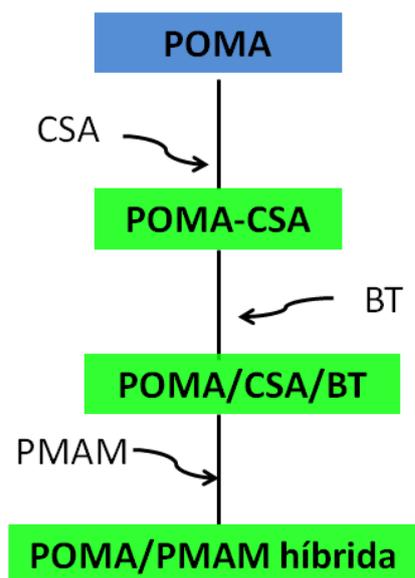
Amostras	Nomenclatura
POMA/PMAM 5%	PCM 5
POMA/PMAM 10%	PCM 10
POMA/PMAM 25%	PCM 25
POMA/PMAM 50%	PCM 50
POMA pura	PC
PMAM	PMAM

### 3.4. PREPARAÇÃO DAS BLENDA HÍBRIDAS

Para produzir os materiais híbridos, 0,05 g de BT foram adicionados na solução de POMA-CSA. Após 15 minutos de agitação, o PMAM foi adicionado para produzir soluções nas concentrações de 5:95; 10:90; 25:75; 50:50 (m/m) (Esquema 11) que foram denominadas PCMB 5, PCMB 10, PCMB 25, PCMB 50, respectivamente, onde a letra B se refere a presença do corante (Tabela 2). Filmes

de POMA híbrida pura (PCB) e PMAM híbrido (PMB) foram preparados como referência. Todas as soluções foram mantidas sob agitação por 4 horas.

**Tabela 2.** Nomenclatura dos materiais poliméricos híbridos.



Amostras híbridas	Nomenclatura
POMA/PMAM 5%	PCMB5
POMA/PMAM 10%	PCMB 10
POMA/PMAM 25%	PCMB 25
POMA/PMAM 50%	PCMB 50
POMA pura	PCB
PMAM	PMB

**Esquema 11.** Esquema para preparação das blendas poliméricas híbridas.

### 3.5. PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS

Para produzir filmes finos, as soluções mencionadas acima foram depositadas em substratos de vidro (1,0 x 2,5 cm) pela técnica de *spin coating* com rotação de 3000 rpm por 15 s.

### 3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS PELA TÉCNICA DE *SPIN COATING*

#### 3.6.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) sob a forma de filmes e gravadas no espectrofotômetro Michelson Bomem & Braun na faixa de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , com precisão de 4  $\text{cm}^{-1}$

### 3.6.2. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As propriedades ópticas por absorção UV-Vis foram analisadas em um espectrofotômetro modelo Beckman DU-600 na faixa de 400-900 nm, localizada no Laboratório de Catálise (LabCat) do Instituto de Química da UnB.

### 3.6.3. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas na temperatura de 300 K, usando um laser de excitação em 405 nm e detectadas por um espectrofotômetro *home-made*, usando fendas de 0,10 mm e velocidade de digitalização  $1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

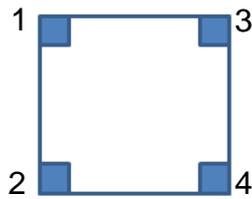
### 3.6.4. Microscopia de Força Atômica (MFA)

A morfologia dos filmes foi analisada por um microscópio de força atômica alocado no LDCI do Departamento de Engenharia Elétrica da UnB. Inicialmente, as imagens foram obtidas pelo modo contato ( $512 \times 512 \text{ pixels}$ ) e, posteriormente, pelo modo *tapping* ( $512 \times 512 \text{ pixels}$ ). Os modos contato e *tapping* foram realizados em um microscópio de varredura de sonda Veeco Innova (Instruments). As imagens topográficas (*height*) e as imagens de fase foram gravadas simultaneamente em condições ambientes. Foi utilizado um *cantilever* comercial de silício dopado com antimônio, que oscilou em sua frequência de ressonância fundamental compreendendo a faixa entre 60 e 100 KHz. Os valores da rugosidade média (Ra) e desvio da rugosidade média (Rms) foram calculados usando SPMLabAnalysis v7.00.

Os dados foram obtidos no LDCI do Departamento de Engenharia Elétrica da UnB.

### 3.6.5. Medidas de Condutividade pela Técnica de Quatro Pontas

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas pela técnica de quatro pontas, método amplamente utilizado na literatura.<sup>75-81</sup> Nesta técnica, as pontas são contatos pontuais que monitoram a corrente e a voltagem em um suporte, onde elas são dispostas em linhas<sup>11,81</sup> ou em quadrados.<sup>11,79,80</sup> A distância das pontas deve ser equivalente a uma das outras.<sup>11,79-81</sup> Por isso, para realização das medidas, os contatos foram dispostos equidistantes entre eles (Figura 20).



**Figura 20.** Desenho esquemático da posição dos terminais de uma amostra para medida de condutividade.

Para obter as duas resistências  $R_a$  e  $R_b$ , necessárias para o cálculo da condutividade, aplica-se uma corrente dc entre os contatos 1 e 2 e mede-se a voltagem em 4 e 3 ( $V_{4,3}$ ). Posteriormente, aplica-se uma corrente entre os contatos 2 e 4 e mede-se a voltagem  $V_{1,3}$ .  $R_a$  e  $R_b$  podem ser calculadas pelas seguintes expressões:

$$R_a = V_{4,3} / I_{1,2} \quad \text{(Equação 6)}$$

$$R_b = V_{1,3} / I_{2,4} \quad \text{(Equação 7)}$$

onde,  $R_a$  e  $R_b$  são valores relacionados à resistência da folha ( $R_s$ ) do material através da equação de van der Pauw (equação 8):<sup>79</sup>

$$\exp(-\pi R_a / R_s) + \exp(-\pi R_b / R_s) = 1 \quad \text{(Equação 8)}$$

Esta equação pode ser resolvida numericamente para  $R_s$  e, finalmente, a resistividade ( $\rho$ ) pode ser calculada usando a equação 9:

$$\rho = R_s d, \quad \text{(Equação 9)}$$

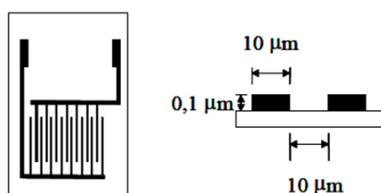
onde,  $d$  se refere à espessura das amostras.<sup>79</sup> Após, o cálculo do valor da resistividade, a condutividade elétrica dos materiais pode ser obtida pela equação:

$$\sigma = 1/\rho \quad \text{(Equação 10)}$$

As medições foram realizadas no LDCI do Departamento de Engenharia Elétrica da UnB.

### 3.6.7. Medidas de Capacitância

Para as medidas de capacitância, com corrente alternada (AC), foi utilizado o equipamento Agilent 4284A, com a varredura de frequência na faixa  $10^2$  a  $10^5$  Hz, para obtenção do espectro de capacitância. Os materiais foram depositados, pela técnica de *dip coating*, realizada manualmente, em um microeletrodo com 25 pares de interdigitações de ouro, cada dígito apresentou 10 *microns* de largura e de distância entre eles conforme ilustrado pela Figura 21. O tempo de deposição foi de 1 minuto para todas as amostras.



**Figura 21.** Ilustração de um microeletrodo interdigitalizado (a) vista frontal e (b) vista de frente de um par de dígitos.<sup>82</sup>

Os primeiros espectros de capacitância foram obtidos no ar e, posteriormente, os filmes poliméricos não híbridos e híbridos foram imersos em soluções de eletrólitos, para verificar as respostas elétricas frente às soluções de pesticida e de cloreto de mercúrio (II), respectivamente. Para esses casos, os filmes ficaram mergulhados em solução aquosa por 45 minutos. Nesse tempo, foram realizadas nove curvas de capacitância, sendo a última curva considerada para análise.

Considerando os materiais poliméricos desdopados, após o contato com a solução de pesticida, os filmes foram lavados com água deionizada, sob agitação por 2 minutos e imersos novamente na solução alcoólica para verificar se o processo de interação entre a cadeia polimérica e o pesticida era um processo reversível. Após a análise dos espectros de capacitância, foram escolhidas duas frequências de trabalho (1 KHz e 10 KHz) e trinta medições de capacitância foram realizadas nessas frequências, sendo que a média desses pontos foi utilizada para construção do gráfico capacitância *versus* concentração de atrazina.

As medições foram realizadas no LDCI do Departamento de Engenharia Elétrica da UnB.

### 3.6.8. Análise de Componente Principal (PCA)

A análise de componentes principais consiste de re-escrever as coordenadas de dados em outro eixo mais apropriado para análise de dados. Isso pode ser melhor compreendido, considerando que  $n$ -variáveis originais ( $X_{ij}$ ) vão gerar por meio de combinações lineares,  $n$ -componentes principais ( $Y_{iz}$ ). As  $n$ -componentes principais apresentam como características, além da sua ortogonalidade, a obtenção em ordem decrescente de máxima variância. Em outras palavras, a componente principal 1 contém mais informação estatística que a componente principal 2 e esta componente, por sua vez, possui mais informação estatística que a componente principal 3 e assim sucessivamente.<sup>82b</sup>

Para gerar uma matriz de  $i$ -componentes principais é necessário encontrar a matriz de variância e covariância  $S$ . Para isso, são calculados, inicialmente, os valores médios de cada coluna da matriz original ( $\bar{X}_j$ ) e, posteriormente, realiza-se a subtração desse valor de cada elemento da matriz, obtendo-se uma matriz centrada na média ( $A_{ij}$ ). A matriz de variância e covariância ( $S$ ) pode ser obtida pelo produto da matriz transposta de  $A$  ( $A'$ ) por  $A$ , dividido pelo grau de liberdade da matriz ( $v$ ), conforme é mostrado pelas equações abaixo:<sup>82c</sup>

$$S = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (A_{ij} - \bar{A}_j)(A_{ik} - \bar{A}_k), \quad \text{Equação 11}$$

Onde,

$$\bar{A}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_{ij}, \quad j = 1, 2, \dots, p. \quad \text{Equação 12}$$

A matriz  $S$  pode ser re-escrita da seguinte forma:

$$S = \frac{1}{n-1} A'A \quad \text{Equação 13}$$

Após o cálculo da matriz de variância e covariância é necessário encontrar os autovalores da matriz  $S$ , dados pela equação:

$$|S - \lambda I| = 0 \quad \text{Equação 14}$$

onde,  $I$  é a matriz identidade e  $\lambda$  são os autovetores procurados.<sup>82b,82c</sup>

A resolução da equação 14 fornece duas raízes ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ) que ao serem somadas fornecem o valor total da variância. Para encontrar os valores de variância das PCs 1 e 2, realiza-se uma regra de três simples, considerando o valor total da variância como 100% e encontrando a porcentagem referente a cada valor das raízes. Os valores em porcentagem das raízes (autovetores)  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são os valores relacionados à quantidade de informação das PCs.

A penúltima etapa para obtenção de um gráfico de PCA consiste em encontrar os eixos perpendiculares (Componentes Principais). De forma resumida, a matriz de autovetores é definida pela equação 15.

$$|S - \lambda x I| x U = 0 \quad \text{Equação 15}$$

Para cada autovalor há dois autovetores que comporão a matriz U e, após a análise das matrizes ( $U_1$  e  $U_2$ ) de autovetores, percebe-se que esses são ortogonais, gerando independência dos eixos principais e garantindo que as informações não sejam redundantes nas componentes. Após a normalização da matriz de autovetores, seus valores tornam-se os cossenos-diretores do ângulo  $\alpha$  que as componentes principais fazem com o sistema de origem.<sup>82c</sup> Considerando, essas informações calcula-se as novas coordenadas dos pontos-amostra com relação ao novo sistema de dados, utilizando a seguinte equação:

$$Y_{n,m} x U_{m,m} = F_n, \quad \text{Equação 16}$$

onde,  $F_{n,m}$  é a matriz das coordenadas da  $n$  amostras sobre  $m$  componentes principais,  $U_{m,m}$  é a matriz de autovetores normalizados e  $Y_{n,m}$  é a matriz dos dados originais centrados na média.<sup>82c</sup>

Após a substituição de valores na equação 16, é possível verificar as informações dos dados experimentais em gráfico de PCA. O gráfico da componente principal 1 *versus* a componente principal 2 permite uma análise estatística dos pontos experimentais no espaço n-dimensional.<sup>82b</sup>

Nesse trabalho, a aquisição dos dados para criação dos gráficos de PCA foi realizada por meio de um programa criado pela plataforma Labview, desenvolvido pelo LDCI. Os gráficos foram gerados no programa Matlab 7.9 pelo Dr. Guilherme de Souza Braga, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). As

frequências de trabalho escolhidas foram 1 KHz para os materiais dopados e 10kHz para os materiais não dopados. A escolha desses valores foi devido ao fato de que nessas frequências obteve-se melhor discrepância entre as curvas de capacitância dos materiais poliméricos após o contato com a solução de analitos. Cada ponto da matriz foi obtido pela média de 30 medições realizadas para cada sensor em diferentes concentrações de solução de pesticida e cloreto de mercúrio (II).

**Capítulo**

**4**

***Resultados e Discussões***

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CARACTERIZAÇÕES DAS BLENDS POMA/PMAM PREPARADAS PELA TÉCNICA DE *SPIN COATING*

#### 4.1.1. Análise por Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A Figura 22 mostra o espectro de transmitância, no IV, da POMA no seu estado desdopado. Foram observados picos em 3395, 2928, 1588, 1503, 1491, 1455, 1338, 1262, 1173, 1024, 835, 602 e 461  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos que aparecem em 1213 e 1262  $\text{cm}^{-1}$  podem ser associados ao estiramento das ligações C-N.<sup>83</sup>

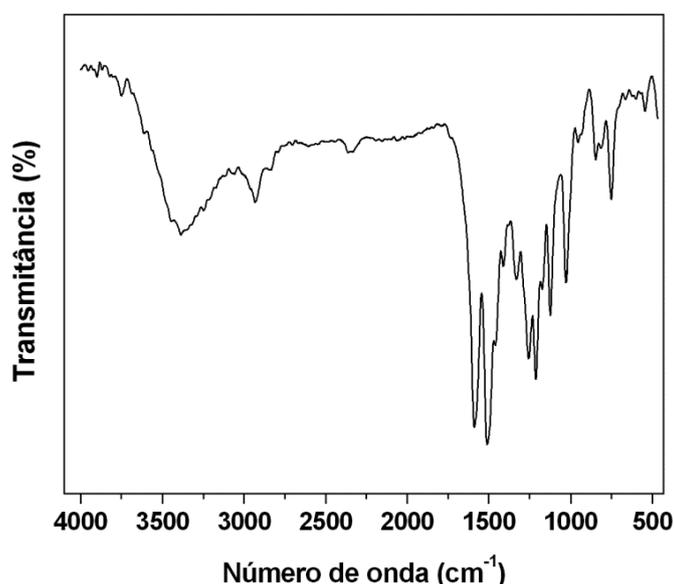
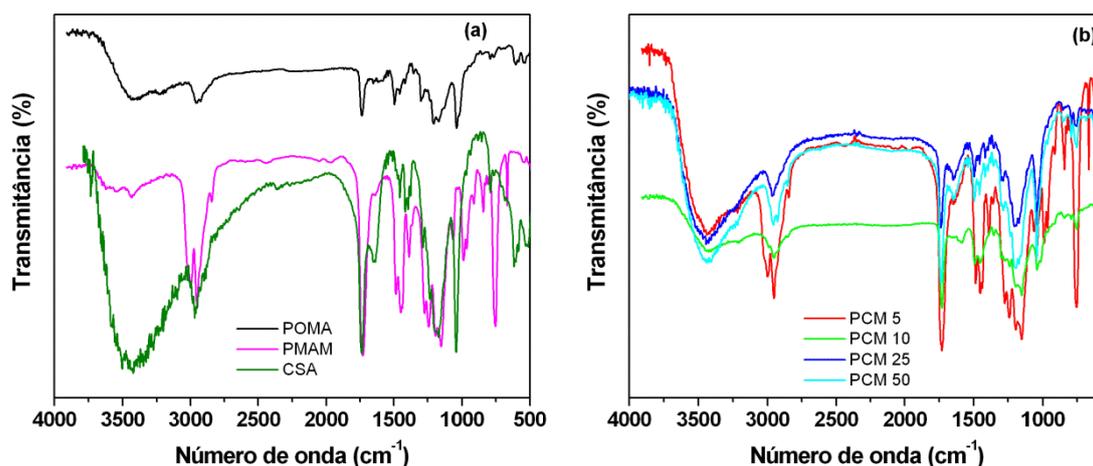


Figura 22. Espectro no IV da POMA desdopada.

A banda em 3395  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração do estiramento N-H do grupo  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}$ , enquanto que a vibração do estiramento  $\text{CH}_3$  do grupo  $\text{OCH}_3$  aparece em 2936  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 1588 e 1503  $\text{cm}^{-1}$  são relacionadas aos anéis quinóides e benzóides, respectivamente. O pico que aparece em 1455  $\text{cm}^{-1}$  é devido ao modo de deformação do grupo  $\text{CH}_3$ . As duas bandas em 1338 e 1262  $\text{cm}^{-1}$  são características de absorções atribuídas ao estiramento do  $\text{-CNH}_2$  da amina aromática.<sup>83</sup>

As blends poliméricas apresentaram absorções similares e características da POMA, do PMAM e do CSA, como era esperado (Figura 23).



**Figura 23.** Espectros no IV da (a) POMA, PMAM, CSA e (b) dos materiais POMA/PMAM 5, 10, 25 e 50%.

As principais absorções desses materiais estão relacionadas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Atribuições das bandas no IV da POMA dopada com CSA, PMAM e suas blendas.<sup>75,83,84</sup>

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
602	deformação fora do plano da ligação C-H da POMA
667 – 960	deformação da ligação C-H do PMAM
1150	deformação assimétrica do C-C=O do PMAM.
1351	estiramento da ligação C-N aromática, indicando grupo amino aromático secundário.
1495	estiramento C-N dos anéis benzóides
1650	estiramento C-N dos anéis quinóides
1728	estiramento do C=O do grupo éster pertencente ao PMAM
1738	estiramento do C=O do CSA
2954	deformação simétrica da ligação C-H do PMAM
2961	estiramento C-H no grupo metoxila substituído
3434	<i>Overtone</i> (2 x 1728) da $\nu_{(CO)}$ do PMAM
3443	estiramento N-H

A frequência de vibração em 1650 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída aos anéis quinóides, enquanto que a vibração em 1495 cm<sup>-1</sup> se refere à presença de anéis benzóides. No entanto, esses picos são descritos na literatura, na região de 1588 e 1500 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.<sup>84,85</sup>

A contribuição dos estiramentos N-H ocorre em 3395 cm<sup>-1</sup> e pode ser mascarada pela presença de pequena quantidade de água na amostra,<sup>85</sup> proveniente do solvente, no momento do preparo da amostra, ou pelo *overtone* do estiramento da carbonila (C=O) do grupo éster do PMAM.<sup>86</sup> As bandas observadas

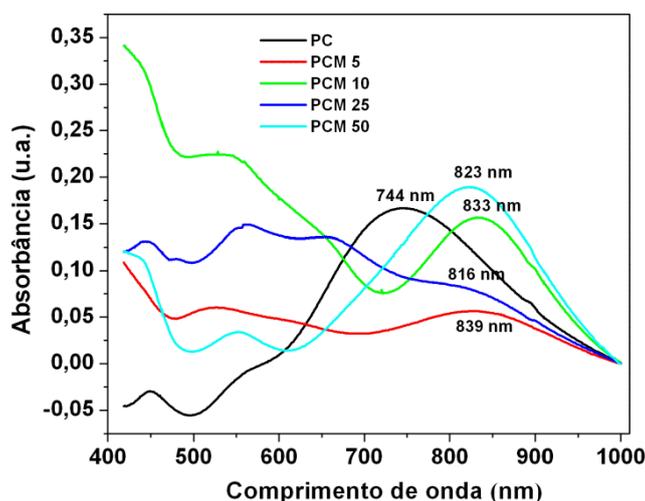
em 1047, 789, 712, 602  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas aos substituintes de anéis aromáticos.<sup>83</sup>

Estudos anteriores relataram que a banda em 1742  $\text{cm}^{-1}$  é contribuição do estiramento da carbonila (C=O) do dopante,<sup>84,85</sup> revelando que o CSA foi incorporado na matriz polimérica.<sup>85</sup> Esta banda aparece forte e bem definida em 1738  $\text{cm}^{-1}$ , no espectro de IV das amostras analisadas e pode ser sobreposta pela banda do éster do PMAM em 1728  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>87</sup> O espectro do polímero isolante mostra um pico em 2954  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído à deformação simétrica da ligação C-H. O pico em 1150  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído à deformação assimétrica do C-C=O<sup>87,88</sup> pertencente ao PMAM. Bandas entre 960 e 667  $\text{cm}^{-1}$  são associadas às deformações das ligações C-H.<sup>89</sup>

Os espectros no IV das blendas híbridas pelo corante (BT) são espectros de difícil interpretação, devido à sobreposição de bandas dos grupos funcionais provenientes dos polímeros e do corante, dificultando a identificação das transições correspondentes a cada componente do material. Então, julgou-se desnecessária a apresentação desses dados, já que não trazem informações relevantes ao trabalho.

#### 4.1.2. Análise por Absorção no UV-Vis

As curvas características da absorção no UV-Vis da POMA dopada com CSA e das blendas são mostradas na Figura 24.



**Figura 24.** Espectro de absorção no UV-Vis da POMA e das blendas POMA/PMAM nas concentrações de 5, 10, 25 e 50%.

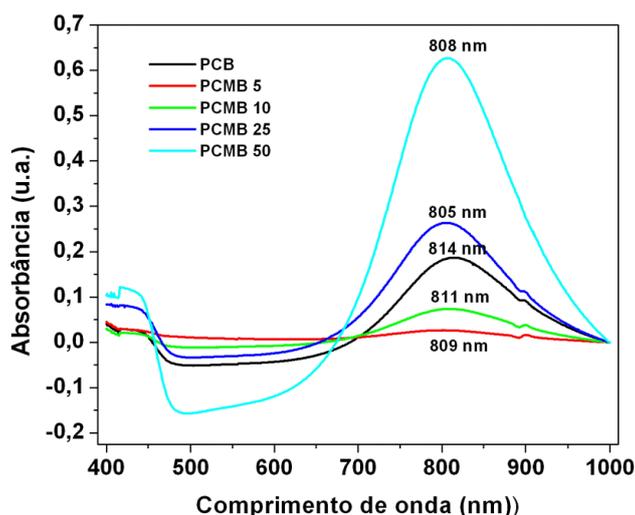
De acordo com a literatura,<sup>38</sup> a POMA pode apresentar três bandas com absorção em, aproximadamente, 324–328; 412-417 e 867-881 nm. A primeira banda é atribuída à transição  $\pi$ - $\pi^*$  dos anéis aromáticos benzóicos; a segunda e terceira bandas são justificadas pelas transições *pólaron*- $\pi^*$  e  $\pi$ -*pólaron*. As bandas em 412-417 e 867-881 nm estão relacionadas à formação de *pólaron* e ao nível de dopagem, respectivamente.<sup>38,85</sup> Patil *et al*<sup>85</sup> descreveram que o alargamento da banda na região de 560 nm sugere a formação da fase pernigranilina, durante o processo de polimerização.

Estudo anterior<sup>42</sup> publicou um espectro no UV-Vis da POMA dopada com CSA e os autores verificaram a presença de bandas em 320, 615 e 820 nm e um pequeno pico em 420 nm. Novamente, os picos em 320 nm correspondem às transições  $\pi$ - $\pi^*$  da cadeia. A banda em 420 nm foi atribuída aos *pólarons* característicos do polímero protonado, enquanto que o pico em 820 nm indica a forma sal esmeraldina da POMA. A absorção em 600 nm representa a fase isolante pernigranilina do PC. Isto indica que a POMA pode ser formada por uma mistura de fases condutoras e isolantes.<sup>42</sup>

Neste trabalho, as blendas preparadas sem o BT e dopadas com CSA apresentaram duas bandas de absorção e um “ombro” em 550 nm (Figura 24). A primeira banda de absorção ocorreu em 450 nm e a banda principal em 744 nm, aproximadamente. Todas as blendas POMA/PMAM apresentaram as três bandas de absorção (incluindo o pequeno “ombro” na faixa de 519-559 nm), correspondentes ao PC, entretanto, com diferentes intensidades. Além disso, a banda principal de absorção foi deslocada para comprimentos de onda maiores, absorvendo na faixa de 816 a 839 nm. Esse deslocamento pode sugerir uma interação do PC com a matriz do PMAM através de interações de van der Waals.<sup>90</sup>

Estes resultados mostraram que a POMA manteve sua capacidade de absorção dentro da matriz de PMAM, polímero que não absorve nesta região do espectro.<sup>91</sup> É importante dizer que a POMA não promoveu nenhuma alteração na transição eletrônica do PMAM. O PC absorveu apenas em sua região característica, após suas possíveis interações, dentro da matriz do polímero isolante.<sup>90</sup>

As blendas preparadas com o PC híbrido (Figura 25) mostraram espectros de absorção no UV-Vis diferentes, comparados aos espectros das blendas POMA/PMAM, sem o PC híbrido, como era esperado.



**Figura 25.** Espectros de absorção no UV-Vis das blendas preparadas com a presença de BT.<sup>90</sup>

As amostras híbridas revelaram uma forte banda de absorção na faixa de 600 a 1000 nm com um máximo em 805-814 nm para todas as amostras. De acordo com a literatura,<sup>92</sup> a BT apresenta duas bandas de absorção: uma em 220 nm e outra em 310 nm, ou seja, o corante não absorve na região de 400-1000 nm, sugerindo a existência de interação entre ele e o PC. Outra característica dos novos materiais foi o desaparecimento das pequenas bandas ('ombros') em comprimentos de ondas menores que 600 nm. Isto também pode ser explicado pelas interações entre a molécula fotoativa (BT) e o PC. Essas interações podem ser do tipo van der Waals, pois, não há formação de novos compostos. Todas as amostras preparadas com o PC híbrido produziram novos materiais com bandas largas de absorção. Pode-se observar que as blendas PCMB 25 e PCMB 50 tiveram uma absorção maior que o PCB, enquanto as blendas com baixa concentração do PC híbrido, mas com a mesma quantidade de BT mostraram uma absorção menos intensa, indicando que a interação do corante ocorre, principalmente, com o PC e não com o PMAM.<sup>90</sup>

Alguns estudos apresentaram a hibridização da POMA com moléculas de DNA e RNA, sendo que o novo material apresentou diferentes propriedades elétricas.<sup>93-95</sup> No caso da molécula de corante eram esperadas novas propriedades ópticas.

Nas últimas décadas polímeros conjugados e moléculas contendo unidades de BT têm chamado a atenção de muitos pesquisadores, devido às suas aplicações em diferentes áreas como diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs),<sup>96</sup> sistemas

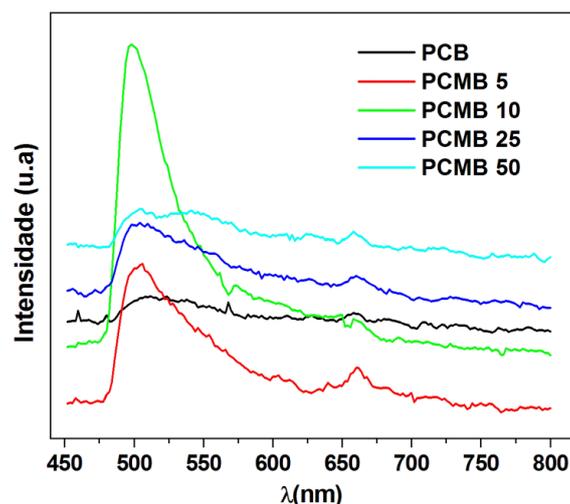
biológicos<sup>97</sup> e células solares.<sup>98</sup> Somado a isso, blendas poliméricas com novas propriedades ópticas têm sido utilizadas na manufatura de dispositivos eletrônicos.<sup>99</sup> Dentro dessas perspectivas, a BT mostrou ser eficiente no aumento da intensidade de absorção no UV-Vis dos materiais poliméricos aqui estudados,<sup>90</sup> permitindo criar expectativas de aplicabilidade desses materiais em dispositivos eletrônicos.

#### 4.1.3. Análise por Fotoluminescência (PL)

Inicialmente, foi realizada uma tentativa, para verificar a PL do PC e das blendas PCM 25 e PCM 50 e nenhuma dessas amostras apresentou ter capacidade para emissão de luz. Shimano e colaboradores<sup>35</sup> relataram que muitos PCs exibem PL somente em sua fase reduzida. Desta forma, a PL na base esmeraldina (BE) é atribuída aos grupos benzenóides/aminas, enquanto que a supressão da PL é promovida pelos grupos quinóides/iminas da cadeia polimérica, em outras palavras, a emissão de luz promovida pelos grupos reduzidos é inibida pelos grupos oxidados da cadeia do polímero.

A forma base da PANI dissolvida em N-metilpirrolidona (NMP) apresenta uma PL em 409 nm, quando excitada com um comprimento de onda de 300 nm. Entretanto, essa PL é drasticamente reduzida, quando os grupos benzenóides são oxidados para grupos quinóides. Nenhum sinal de PL é observado, quando a forma base leucoesmeraldina (BL) é totalmente oxidada para forma BE, utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Contudo, alguns filmes de BE, preparados utilizando NMP, exibem algumas vezes PL e outras não.<sup>35</sup>

Em contrapartida, o PC híbrido e suas blendas apresentaram-se como materiais fotoluminescentes. Os espectros de PL desses materiais podem ser analisados pela Figura 26. É possível observar que os materiais apresentaram uma banda na faixa de 476-550 nm, que pode ser atribuída à presença do corante, pois os materiais sem o processo de hibridização não apresentaram PL.<sup>90</sup> O espectro da molécula de BT em CHCl<sub>3</sub> revela uma banda centrada em aproximadamente 400 nm. O deslocamento desta banda, nos novos materiais, para comprimentos de onda maiores pode ser justificado pela interação da BT com o PC. Essa interação seria responsável por um aumento do comprimento das ligações  $\pi$  do corante e, conseqüentemente, seu deslocamento para comprimento de ondas maiores.<sup>100</sup>



**Figura 26.** Espectros de PL da POMa hibridizada (PCB) e de suas blends (PCMB).<sup>90</sup>

Outra observação feita na Figura 26 é a PL mais intensa da blenda PCMB 10. Uma possível explicação para este comportamento pode ser o fato de que em altas concentrações de PC híbrido, isto é, acima de 10% de PC híbrido, a PL seja suprimida. Isso sugere que há uma concentração ótima do PC híbrido para preparação dessas amostras que pode interagir com a molécula de BT, obtendo materiais com uma melhor eficiência na intensidade da PL.<sup>90</sup> Além disso, a PL é um processo competitivo e é impossível controlar o número de decaimentos eletrônicos com emissão de luz, de forma que, torna-se difícil a comparação de intensidade da PL entre as amostras.

#### 4.1.4. Análise por Microscopia de Força Atômica (MFA)

Atualmente, uma das técnicas utilizadas para o estudo de polímeros é a microscopia de varredura por sonda. A alta resolução da imagem, a disponibilidade de instrumento comercial de alta qualidade, associada com a grande facilidade de preparação da amostra, fazem dessa técnica uma poderosa ferramenta na caracterização dos materiais.<sup>55</sup>

O MFA pertence à classe dos microscópios de varredura por sonda. As principais vantagens da MFA, na análise morfológica e estrutural dos materiais, são a alta resolução da imagem em três dimensões; a não necessidade de revestimento condutivo das amostras, como acontece na análise por MEV; permite quantificar a rugosidade e diferenciar as diferentes fases elastoméricas; bem como determinar a dimensão fractal das superfícies.<sup>55,101</sup>

A separação de fase no polímero é observada por MFA, utilizando o modo *tapping*. Neste modo, a amplitude de vibração do *cantilever* oscila quando a agulha está entre 20 e 100 nm de distância da superfície e somente toca na amostra por um breve período de tempo. A ponteira oscila com frequência de 50.000 a 500.000 vezes por segundo.<sup>55</sup> Como a ponta da agulha fica próxima à amostra, características vibracionais do *cantilever*, como frequência de ressonância, amplitude e ângulo de fase, são alterados, devido à interação ponta-superfície.<sup>102</sup> Quando o deslocamento do ângulo é detectado, há um aumento no contraste da imagem, especialmente para superfícies heterogêneas, e esta interação leva a uma imagem de fase no modo *tapping* do MFA.<sup>102</sup>

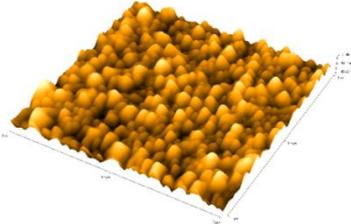
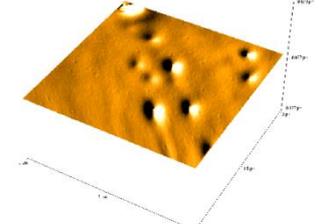
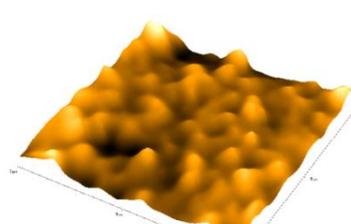
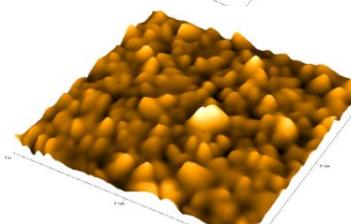
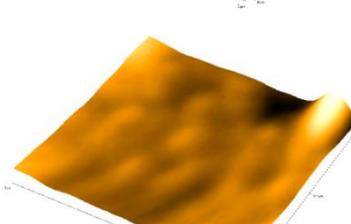
Neste trabalho, as primeiras imagens de MFA foram obtidas, no modo contato, utilizando a POMA desdopada. As características da morfologia da POMA desdopada e de suas blendas estão resumidas na Tabela 4.

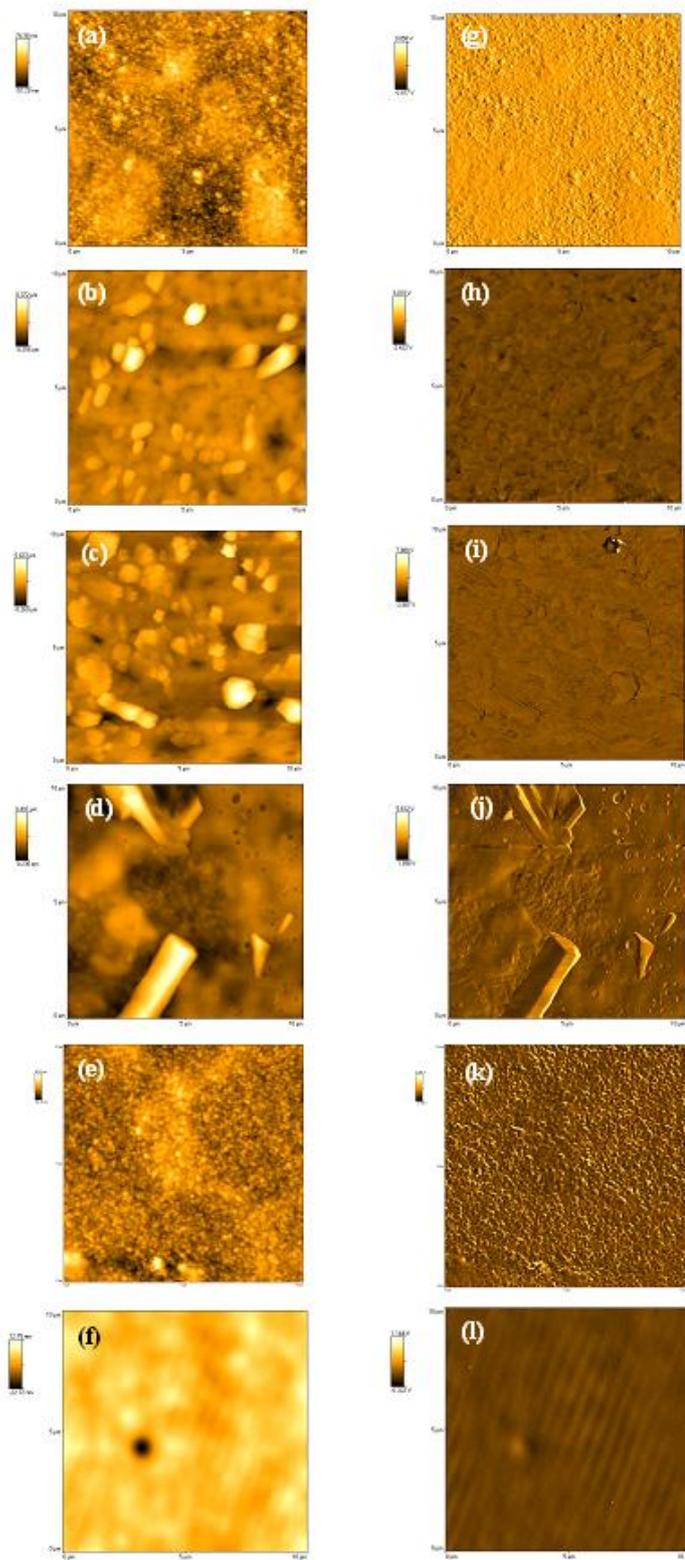
A amostra PCM 75 foi uma blenda preparada com 75% do PC. Com o tempo, percebeu-se que esse material comportava-se como o PC puro e, portanto, esta blenda foi descartada para as demais análises.

A superfície da POMA pura no seu estado desdopado apresentou glóbulos arredondados, similares ao que é descrito na literatura para a PANI e seus derivados.<sup>103,104,105</sup> Percebe-se, nas imagens, que há um incremento dos glóbulos característicos da POMA, nas superfícies das blendas, à medida que aumenta a concentração do PC.

A Figura 27 mostra as imagens topográficas do PC dopado com CSA, de suas blendas e do PMAM. A morfologia do PC, da blenda PCM 50 e do PMAM mostraram pequenos glóbulos sobre sua superfície [Figura 27(a,e,f)], enquanto que as amostras PCM 5, PCM 10 e PCM 25 revelaram estruturas que lembram pequenos cristais [Figura 27 (b-d)]. Esses “cristais” foram originados da recristalização do dopante (CSA) sobre a superfície das blendas poliméricas depois do processo de evaporação do solvente.<sup>90</sup>

**Tabela 4.** Imagens de MFA da (a) POMA desdopada e das blendas (b) PCM 25, (c) PCM 50, (d) PCM 75 e (e) PMAM.

Amostras	Área de Varredura (3 $\mu\text{m}$ )	Características
POMA	(a) 	Superfície formada por glóbulos
POMA/PMAM, 25%	(b) 	Presença de furos na superfície do PMAM
POMA/PMAM, 50%	(c) 	Surgimento de glóbulos na superfície do PMAM
POMA/PMAM, 75%	(d) 	Glóbulos semelhantes aos visualizados na superfície da POMA pura.
PMAM	(e) 	Superfície lisa



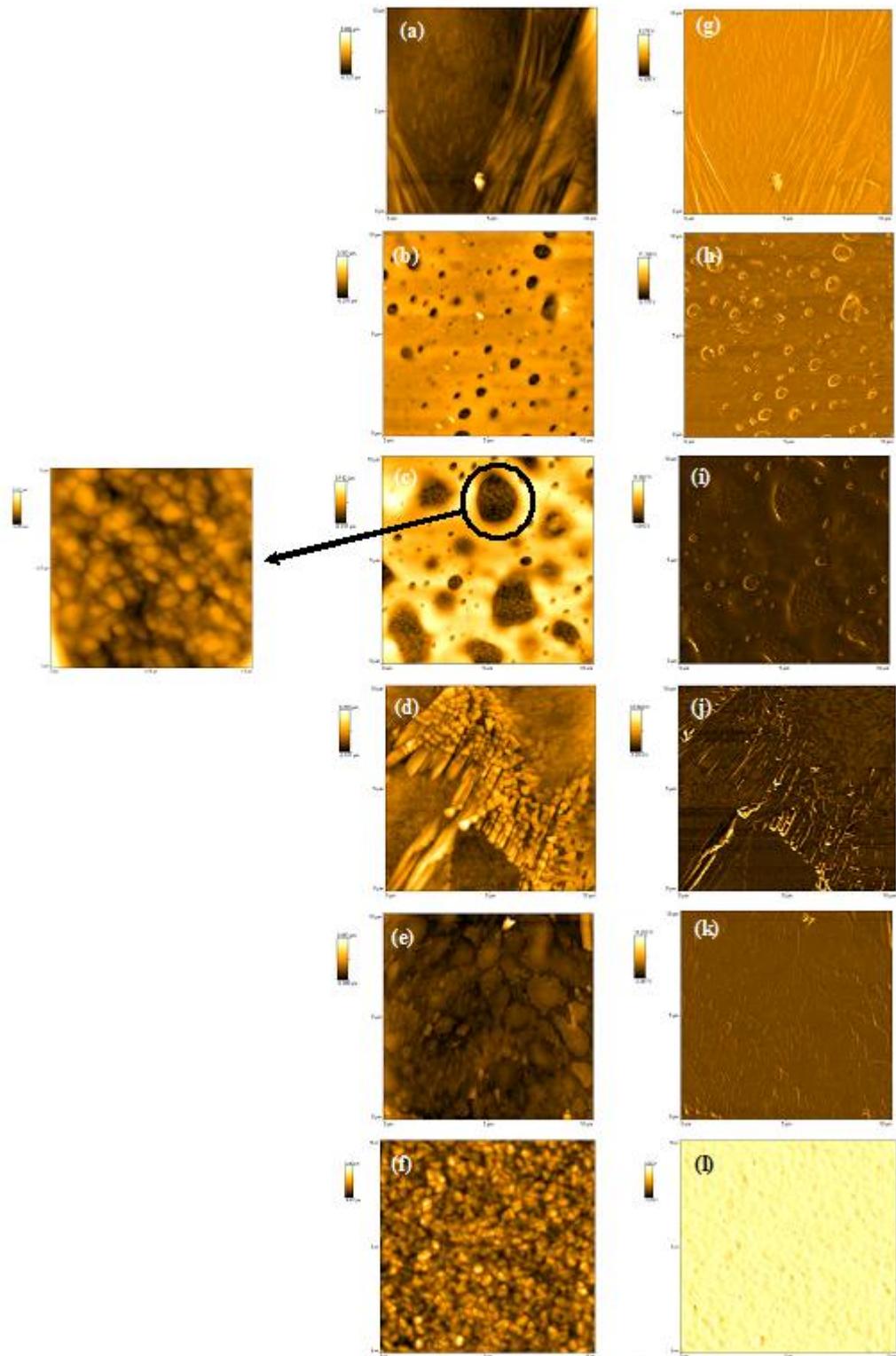
**Figura 27** Imagens topográficas por MFA de (a) POMA (PC); blendas POMA/PMAM (b) PCM 5, (c) PCM 10, (d) PCM 25, (e) PCM 50 e (f) PMAM. Imagens de fase da (g) POMA; blendas POMA/PMAM (h) PCM 5, (i) PCM 10, (j) PCM 25, (k) PCM 50 e (l) PMAM. Área de varredura 10 x 10  $\mu\text{m}$ .

As imagens de fase [Figura 27 (h-k)] das blendas preparadas sem o PC hibridizado não indicaram separação de fase entre os polímeros. As imagens de fase do PC e do polímero isolante [Figura 27 (g,l)] não apresentaram nenhum contraste de cor, pois, são amostras puras.<sup>90</sup>

As imagens de MFA dos materiais obtidos com BT revelaram que o corante modificou a morfologia da POMA e de suas blendas (Figura 28).

Imagens topográficas dos materiais híbridos revelaram que em baixas concentrações de PC há glóbulos da POMA cobertos pela matriz de PMAM [Figura 28 (b,c)]. Blendas com alta quantidade de PC híbrido apresentaram uma superfície com agregados de glóbulos, produzindo estruturas que lembram escovas e ilhas sobre sua superfície [Figura 28 (d,e)]. Enquanto isso, a morfologia do PC híbrido apresentou estrutura aparentemente rígida e alongada [Figura 28 (a)]. Esta morfologia é incomum para PCs.<sup>90</sup> A morfologia do PMAM também foi alterada, conforme pode ser analisada pela [Figura 28 (f)].

Considerando as imagens de fase, pode-se dizer que pela técnica de MFA não foi verificado a separação de fase entre os constituintes das blendas híbridas [Figura 28 (h-k)], pois, não houve contraste de cor nas referidas imagens. Essa é uma importante característica para blendas fotoluminescentes, pois, considerando uma possível aplicação desses materiais em OLEDs, uma separação de fase poderia ser responsável pela baixa eficiência da emissão de luz e mudança no comprimento de luz emitido com a aplicação de uma voltagem.<sup>106a</sup> Novamente, as imagens de fase do PCB [Figura 28 (g)] e do PMAM hibridizado (PMB) [Figura 28 (l)] não mostraram contraste de cor, sugerindo que não há separação de fase entre a BT e as matrizes poliméricas.<sup>90</sup>



**Figura 28.** Imagens topográficas da (a) POMA hibridizada com BT (PCB); blends POMA/PMAM preparadas com a presença do BT (b) PCMB 5, (c) PCMB 10, (d) PCMB 25, (e) PCMB 50 e (f) PMB. Imagens de fase da (g) PCB; blends POMA/PMMA (h) PCMB 5, (i) PCMB 10, (j) PCMB 25, (k) PCMB 50 e (l) PMB. Área de varredura: 10 x 10  $\mu\text{m}$ .

Uma análise quantitativa das imagens topográficas permite comparar a rugosidade entre os materiais. Para isso, é necessário determinar os parâmetros da rugosidade: Rms (*root-mean-square average*) e Ra (*arithmetic average*). Ambas são desvios da altura do nível da superfície e podem ser calculadas, respectivamente, pelas Equações 17 e 18:

$$Rms = 1/N [\sum_{i=1}^N Zi^2]^{1/2} \quad (\text{Equação 17})$$

e

$$Ra = 1/N \sum_{i=1}^N |Zi| \quad (\text{Equação 18})$$

onde, N é o número de pontos dados e Zi a distância do nível de superfície.<sup>106b</sup>

Com os valores de Rms e Ra, é possível, estatisticamente, classificar uma superfície com maior ou menor rugosidade. A rugosidade é definida como: *a razão entre a altura dos “picos” e “vales” sobre a superfície da amostra.*<sup>106b</sup> Diante disso, se a superfície é suave Rms e Ra serão similares. Mas, se a superfície é rugosa, ou seja, se possui um considerável número de ilhas e vazios, o valor de Ra será menor que o de Rms.<sup>106b</sup>

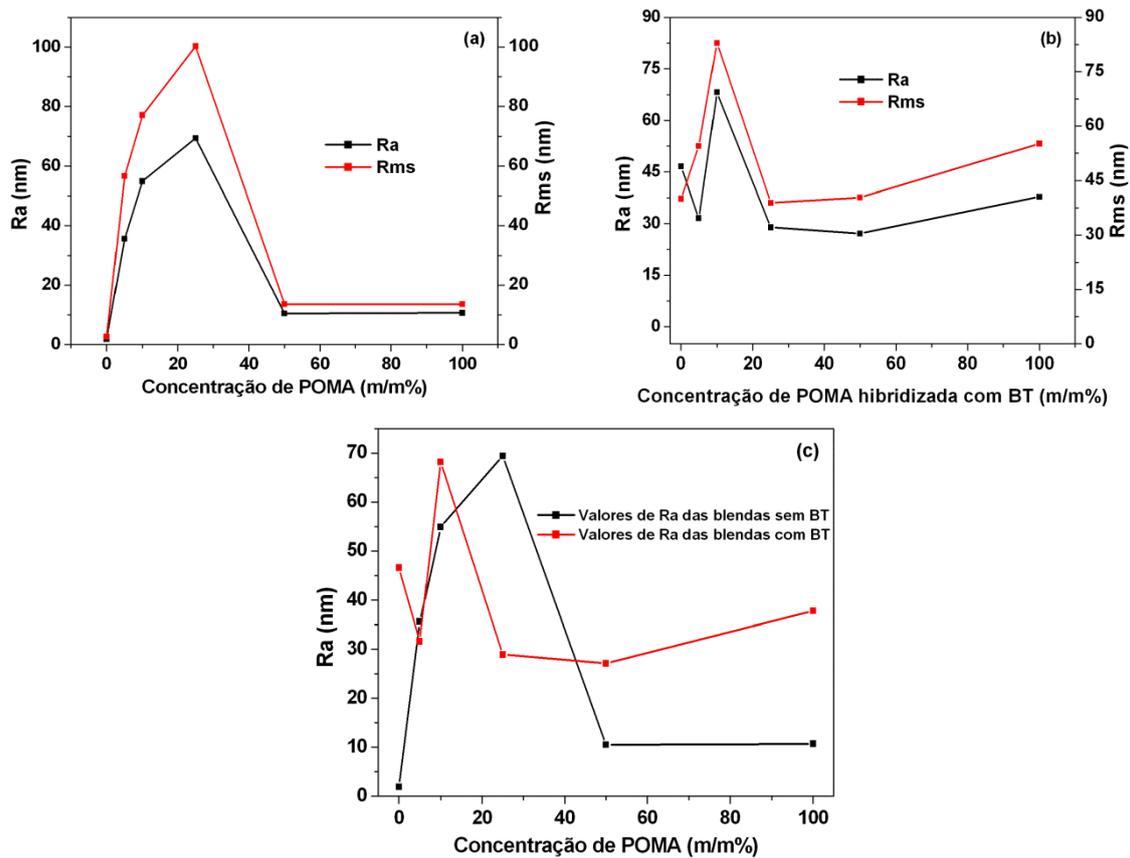
Considerando essas informações, era esperada uma variação da rugosidade, na superfície das blendas, com o aumento da concentração do PC. Pode-se observar que a rugosidade da superfície aumenta continuamente, quando comparada à superfície da POMA, até atingir a concentração de 25% (PCM 25) na matriz polimérica. Após essa concentração, há uma redução da rugosidade registrada pelos valores de Ra e Rms. Os altos valores de Ra e Rms podem ser justificados pela presença de “cristalitos” na superfície dos materiais [Figura 29 (a) e Tabela 5].

**Tabela 5.** Valores de Ra e Rms para superfícies da POMA, PMAM e suas blendas.

Amostras	PC	PCM 5	PCM 10	PCM 25	PCM 50	PMAM
Ra (nm)	10,7	35,6	54,9	69,4	10,5	1,9
Rms (nm)	13,6	56,6	77,1	100,3	13,6	2,6

Pode-se observar que os “cristais” sobre a superfície das blendas PCM 5, PCM 10 e PCM 25 (Figura 27) preparadas sem a presença da BT são responsáveis

peelo aumento da rugosidade dos materiais, de acordo com os valores de Ra e Rms [Figura 29 (a)] e Tabela 5. As blendas PCM 5, PCM 10 e PCM 25 mostraram valores de Ra de 35,6; 54,9 e 69,4 nm e valores de Rms de 56,6; 77,1 e 100,3 nm, respectivamente. Por outro lado, as amostras PC, PCM 50 e PMAM apresentaram valores de Ra de 10,7; 10,5 e 1,9 nm e valores de Rms de 13,6; 13,6 e 2,60, respectivamente.



**Figura 29.** Valores de Ra e Rms de (a) PC e das blendas PCM 5, PCM 10, PCM 25, PCM 50 e PMAM; (b) PCB e das blendas PCMB 5, PCMB 10, PCMB 25, PCMB 50 e PMAM e (c) comparação dos valores de Ra dos materiais preparados sem e com a presença de BT.<sup>90</sup>

As imagens de MFA mostraram que as amostras com cristais sobre a superfície têm uma diferença significativa de valores de Ra e Rms, indicando que nesses casos as superfícies são muito rugosas.<sup>106b</sup> Contudo, a blenda PCM 50 não apresentou “cristais” de CSA sobre a superfície, isso não significa que esta amostra não contenha essas estruturas, mas apenas não foram identificadas nas várias varreduras realizadas para obter a morfologia da amostra.<sup>90</sup>

Os valores de Ra e Rms para os materiais obtidos com a BT [Figura 29 (b)] e Tabela 6 permitiram observar que a blenda PCMB 10 é mais rugosa do que as amostras PCMB 5, PCMB 25, PCMB 50 e PCB (POMA pura hibridizada com BT).

**Tabela 6.** Valores de Ra e Rms para superfícies da POMA, PMAM e suas blendas hibridizadas.

Amostras	PCB	PCBM 5	PCMB 10	PCMB 25	PCMB 50	PMAM-B
Ra (nm)	37,8	31,6	68,2	28,9	27,1	46,6
Rms (nm)	53,2	52,5	82,5	36,9	37,6	37,2

Essa diferença de rugosidade pode estar relacionada à formação de alguns buracos, com diâmetros maiores (1,17 a 2,21  $\mu\text{m}$ ), sobre a superfície da blenda PCMB 10, enquanto a blenda PCMB 5 apresentou buracos com diâmetros menores (1,05 a 0,62  $\mu\text{m}$ ), por exemplo. Buracos com grandes diâmetros na superfície justificariam alto valor de Ra e Rms da blenda PCMB 10.

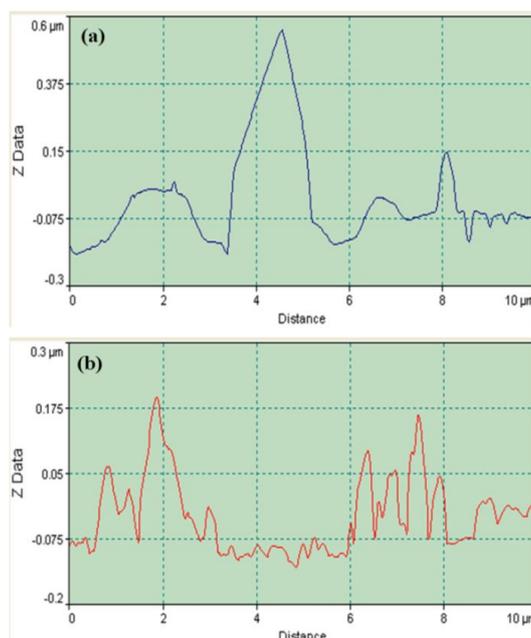
A morfologia desses materiais poderia auxiliar na compreensão do espectro de PL dessas blendas fotoluminescentes. A Figura 26 mostra que as amostras PCMB 5 PCMB 10 possuem uma PL mais intensa. Na morfologia dessas blendas, como já foi mencionado, há glóbulos do PC híbrido recobertos pela matriz de PMAM. Para esse estudo morfológico ajudar a compreender a eficiência da PL seria necessário considerar que a interação da molécula de BT deve ocorrer principalmente com o PC, de forma que a maioria das transições eletrônicas ocorra na cadeia do PC híbrido. Diante dessa hipótese, a morfologia do PC na blenda pode ser fundamental para a eficiência das transições.

As blendas PCMB 5 e PCMB 10 possuem glóbulos de PC híbrido com uma rugosidade menor (13,8 nm, dados não mostrados), comparadas com as superfícies das outras blendas. Regiões não homogêneas, rugosas e com buracos em filmes limitam a eficiência no transporte de carregadores de carga.<sup>107</sup> Em outros casos, quando a superfície é suave, a mobilidade de carregadores de carga é mais eficiente e, conseqüentemente, a PL é mais intensa.<sup>107</sup> Nas regiões dentro dos buracos das blendas PCMB 5 e PCMB 10, isto é, na região onde há glóbulos do PC híbridos, a superfície é menos rugosa e, talvez estas regiões com menor rugosidade seja responsável pela maior eficiência da PL observada.

Ao comparar os valores de Ra das blendas preparadas com e sem o PC hibridizado, foi possível observar que a presença da molécula de BT mudou significativamente a rugosidade das blendas com 10, 25 e 50% do PC e do próprio

PC puro [Figura 29 (c)]. A presença de moléculas de BT nas blendas PCMB 10 e PCMB 50 e no PCB promoveu um aumento nos valores de Ra. As blendas citadas acima mostraram valores de Ra maiores (68,3 e 27,1 nm, respectivamente) do que essas mesmas blendas preparadas sem a presença da BT (54,9 e 10,5 nm, respectivamente). A amostra PCB mostrou um valor de Ra maior (37,8 nm) do que o do PC puro não híbrido (10,7 nm). Por outro lado, foi possível observar que para as blendas PCMB 5 e PCMB 25, a molécula de BT provocou uma redução da rugosidade das amostras. Os valores de Ra para essas blendas preparadas sem a presença do corante (PCM 5 e PCM 25) foram 35,6 e 69,4 nm, respectivamente, enquanto que, após o processo de hibridização das amostras (PCMB 5 e PCMB 25), os valores de Ra encontrados foram 31,6 e 28,9 nm, nesta ordem.

A diferença de rugosidade entre amostras híbridas e não híbridas ocorreu devido ao surgimento de estruturas que possuem relevos topográficos menores que os “cristais” encontrados na superfície de amostras não híbridas, como pode ser visto na Figura 30, para a amostra PCM 25. De uma forma geral, pode-se observar que a molécula de BT altera a morfologia das blendas. Entretanto, essa mudança é aleatória, ou seja, há momentos em que a BT provoca um aumento da rugosidade e há outros, em que o corante promove sua redução. Por isso, não é possível afirmar se o corante facilita e/ou promove um processo de homogeneização dos polímeros envolvidos na composição das blendas.<sup>90</sup>

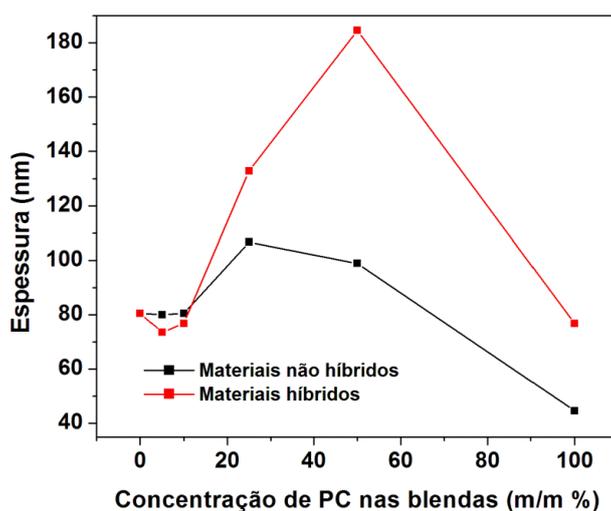


**Figura 30.** Perfil topográfico das blendas (a) PCM 25 e (b) PCMB 25.<sup>90</sup>

#### 4.1.5. Medidas de Espessura por MFA

Entre as diversas vantagens no uso da MFA, encontra-se a possibilidade de medir as espessuras de filmes poliméricos ultrafinos sobre diversos tipos de substrato.<sup>101</sup> Essa técnica consiste em utilizar uma ponteira micromecânica do MFA para arranhar o filme, produzindo um sulco e, posteriormente, medir a altura do sulco.<sup>108</sup> Essa metodologia foi utilizada para medir a espessura de filmes multicamadas da POMA e do poli(ácido vinil sulfônico) (PVS) adsorvido em substratos de vidro e silício.<sup>108</sup> Estudo recente<sup>109</sup> utilizou a técnica de MFA para medir as espessura de filmes de poliestireno sódio sulfonado com nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Há outros estudos que mostram a utilização do MFA para obter espessuras de filmes tanto inorgânicos,<sup>110,111</sup> como orgânicos.<sup>112,113</sup>

A Figura 31 mostra a variação da espessura dos materiais em função da concentração do PC para blendas preparadas sem e com a presença do corante.



**Figura 31.** Valores da espessura dos materiais poliméricos preparados sem e com a presença de BT.

Pode-se observar que a espessura de todas as blendas teve um aumento a partir da concentração de 10%, ou seja, as amostras PCM 25, PCM 50, PCMB 25 e PCMB 50 apresentaram os maiores valores de espessura. Outra observação está relacionada à discrepância da espessura dos materiais PCM 25, PCM 50 e PC, comparados com seus materiais híbridos correspondentes PCMB 25, PCMB 50 e PCB. A presença de BT provocou um aumento de irregularidades no filme, promovendo um desvio padrão maior dos filmes (Tabelas 7 e 8).

**Tabela 7.** Espessuras dos materiais preparados sem a presença de BT.

<b>Amostras</b>	<b>PC</b>	<b>PCM 5</b>	<b>PCM 10</b>	<b>PCM 25</b>	<b>PCM50</b>	<b>PMMA</b>
	35,60	79,00	99,50	66,60	94,10	56,0
	54,10	76,70	77,00	180,50	112,10	60,5
	53,80	85,00	72,40	85,90	59,40	58,7
	49,70	104,20	82,30	94,50	72,80	59,9
	36,60	72,80	79,00	155,70	99,10	61,2
Espressuras (nm)	41,60	89,80	75,10	157,70	76,90	62,2
	35,60	95,20	81,50	70,30	93,50	61,0
	58,60	87,80	87,10	172,10	121,80	57,8
	38,10	79,20	63,30	111,20	148,50	63,0
	58,80	51,60	64,80	38,70	65,70	65,0
	33,30	65,40	92,60	69,70	105,00	60,8
	39,40	73,20	91,50	76,90	137,40	56,5
Média (nm)	<b>44,60</b>	<b>79,99</b>	<b>80,51</b>	<b>106,65</b>	<b>98,86</b>	<b>60,2</b>
Desvio padrão	<b>9,68</b>	<b>13,91</b>	<b>10,99</b>	<b>47,81</b>	<b>27,89</b>	<b>2,64</b>

Os dados da Tabela 7 mostraram que as blendas PCM 25 e PCM 50 tiveram um maior desvio padrão, devido à presença de maiores irregularidades.

**Tabela 8.** Espessuras dos materiais preparados com a presença de BT.

<b>Amostras</b>	<b>PCB</b>	<b>PCMB 5</b>	<b>PCMB 10</b>	<b>PCMB 25</b>	<b>PCMB 50</b>	<b>PMMA-B</b>
	61,80	74,70	84,40	102,00	209,90	72,80
	80,40	81,60	68,20	191,70	170,80	86,10
	62,10	55,70	82,20	229,20	135,10	78,90
Espressuras (nm)	75,60	69,00	94,40	167,80	166,10	72,90
	73,10	72,40	100,80	132,90	259,00	91,80
	96,60	92,70	46,80	153,10	170,90	70,50
	74,70	79,70	90,90	88,30	200,10	80,50
	89,60	65,10	59,60	152,80	186,90	78,60
	89,80	87,60	84,20	48,90	191,70	81,70
	64,40	82,90	63,60	113,80	193,60	85,20
	71,30	38,30	57,60	98,10	142,90	84,50
	82,10	81,80	89,10	114,50	188,20	82,40
Média (nm)	<b>76,79</b>	<b>73,46</b>	<b>76,82</b>	<b>132,76</b>	<b>184,60</b>	<b>80,49</b>
Desvio padrão	<b>11,32</b>	<b>15,01</b>	<b>17,03</b>	<b>49,24</b>	<b>32,30</b>	<b>6,22</b>

Novamente, pode-se observar pela Tabela 8 que as amostras PCMB 25 e PCMB 50 tiveram um maior desvio padrão para cálculo da espessura. Uma possível

explicação para o surgimento dessas irregularidades poderia ser a incapacidade da matriz hospedeira, o PMAM, a partir da concentração de 25%, de alocar o PC e a BT de forma mais organizada em sua cadeia polimérica, de maneira que ocorre o surgimento de aglomerados na estrutura, provocando as irregularidades que podem estar influenciando nos valores das espessuras dos filmes. Notou-se também que a molécula fotoativa influenciou na espessura do PMAM. O filme sem a presença do corante apresentou um valor médio de 60,2 nm, enquanto que após a hibridização o filme mostrou uma espessura média de 80,49 nm (Tabelas 7 e 8).

#### 4.1.6. Medidas Elétricas

##### 4.1.6.1. Medidas de Condutividade: Método de van der Pauw.

Várias técnicas são utilizadas para verificar o comportamento elétrico dos PCs. Dentre elas, pode-se citar a medida de corrente *versus* voltagem,<sup>114</sup> contudo, a técnica de van der Pauw é amplamente utilizada para verificar o comportamento elétrico dos materiais. As propriedades dos PCs, de uma forma geral, são controladas por muitos fatores, tais como: temperatura de síntese, pH e natureza do solvente e, os valores de condutividade desses materiais dependem ainda, da síntese e das técnicas de processamento.<sup>115</sup>

Savale e colaboradores<sup>115</sup> compararam a condutividade da POMA, sintetizada eletroquimicamente, dopada com dois ácidos diferentes, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HCl. No primeiro caso, o filme de POMA apresentou uma condutividade equivalente a 1,72 S·cm<sup>-1</sup>, enquanto, no segundo, a condutividade foi igual a 0,40 S·cm<sup>-1</sup>.

Jiang *et al*<sup>116</sup> relataram que a POMA dopada com CSA em CHCl<sub>3</sub> possui uma condutividade não superior a 7,8 x 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>.

Jamal e colaboradores<sup>38</sup> sintetizaram a POMA pelo procedimento de polimerização no estado sólido e realizaram a dopagem com diversos ácidos orgânicos. Segundo os autores, a POMA dopada com ácido metanosulfônico (MSA) apresentou uma condutividade igual a 1,2 x 10<sup>-2</sup> S·cm<sup>-1</sup>, um valor maior do que quando dopada com ácido *p*-tolueno sulfônico (*p*-TSA) (8,1 x 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>) e ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA) (1,3 x 10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>).

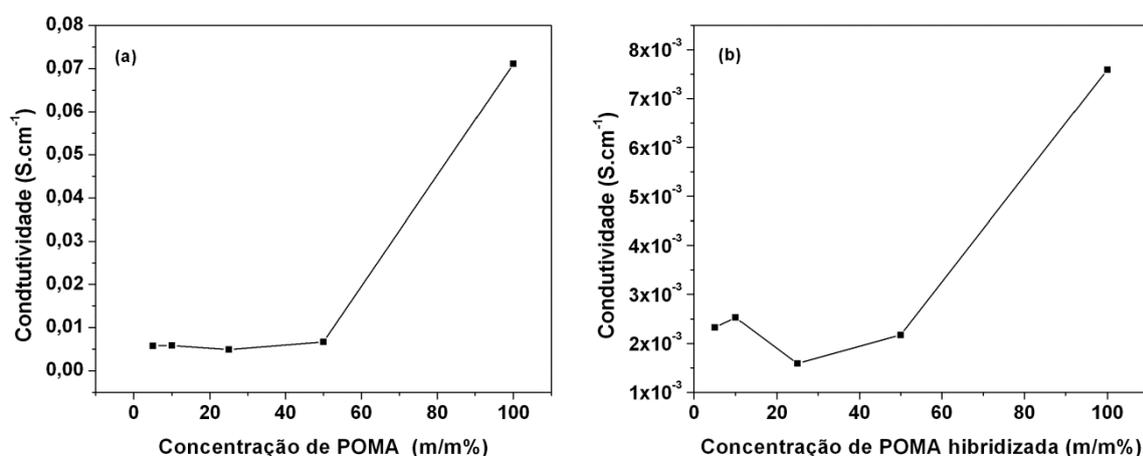
Gazotti e De Paoli<sup>117</sup> sintetizaram a POMA por via química, mantendo a temperatura a -10 °C por 6 horas e fizeram a dopagem com HCl, TSA, DBSA e ácido dodecil sulfúrico (DSA). A condutividade obtida para a POMA dopada com HCl

foi menor ( $4,5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) do que a condutividade da POMA dopada com TSA ( $1,1 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). A POMA dopada com DBSA apresentou uma condutividade igual a  $2,8 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , mas quando dopada com DSA o valor da condutividade foi equivalente a  $1,4 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Nogueira *et al*<sup>118</sup> prepararam filmes por *casting* da POMA, utilizando como solvente o N-metil pirrolidona (NMP). Esses filmes foram dopados com ácido trifluoracético em diferentes níveis e nesse caso, a condutividade variou de  $10^{-10}$  a  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Estudo recente<sup>119</sup> relatou a síntese da POMA, via polimerização oxidativa do monômero e posterior dopagem com MSA, *p*-TSA e HCl. As medidas de condutividade foram realizadas pela técnica de quatro pontas e a condutividade obtida da POMA dopada com *p*-TSA apresentou um valor equivalente a  $8,4 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . A dopagem realizada com HCl proporcionou à POMA um valor de condutividade igual a  $2,5 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , enquanto a dopagem por MSA forneceu um valor de condutividade um pouco menor quando comparada aos demais dopantes ( $1,8 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Assim, pode-se observar que os valores para a condutividade da POMA são bastante variáveis, dependendo do tipo de síntese e do tipo de dopante.

A Figura 32 mostra as curvas da condutividade dos materiais em função da concentração do PC. Sabe-se, que uma pequena quantidade de PC em blendas poliméricas é suficiente para modificar as propriedades elétricas de polímeros isolantes,<sup>120</sup> e esse comportamento foi verificado nas blendas poliméricas.



**Figura 32.** Curvas de condutividade dos materiais preparados (a) sem a presença do corante, (b) com a presença do corante.

A Figura 32(a) mostra que as blendas apresentaram uma condutividade linear com a variação da concentração de PC, exceto para o material PCM 25. A blenda PCM 25 apresentou uma redução do valor da condutividade (Tabela 9). Isso pode ser justificado por três fatores: o primeiro pela morfologia da amostra, pois a blenda PCM 25 apresentou um valor de rugosidade maior que as demais. Amostras com maior rugosidade dificultam o transporte de carregadores e, conseqüentemente, reduzem a condutividade.<sup>107</sup>

**Tabela 9.** Valores de condutividade do PC e de suas blendas.

<b>Amostras</b>	<b>Condutividade (S·cm<sup>-1</sup>)</b>
PC	$7,11 \times 10^{-2}$
PCM 5	$5,76 \times 10^{-3}$
PCM 10	$5,831 \times 10^{-3}$
PCM 25	$4,94 \times 10^{-3}$
PMC 50	$6,7 \times 10^{-3}$
PMAM	Circuito aberto

O segundo fator é a percolação do PC na matriz de PMAM. Soroudi e colaboradores<sup>121</sup> relataram que blendas poliméricas preparadas por meio de agitação lenta proporcionam uma melhor dispersão do PC na matriz isolante. Essa ideia vai ao encontro da chamada Teoria de Percolação onde uma melhor dispersão do PC pode promover um aumento da condutividade, devido ao fato do material condutivo não ficar retido de forma individual e nem em *clusters* na matriz isolante, mas formaria uma rede condutiva que justificaria o motivo de uma condutividade mais elevada do material polimérico.<sup>122</sup> No caso da blenda PCM 25, seria possível conter regiões onde o PC poderia ter ficado retido de forma individual, isto é, a blenda PCM 25 teria uma percolação efetiva menor, reduzindo a quantidade de constituinte condutor disponível, para a formação de uma rede condutora e por isso apresentaria um menor valor de condutividade.<sup>122,123</sup>

O terceiro fator seria a própria configuração da cadeia do PC na blenda polimérica. Por alguma razão, as cadeias poliméricas do PC, nesta blenda, estariam de forma envelopada, ou seja, as cadeias poliméricas da POMA poderiam apresentar um grau de desorganização maior que nas demais blendas. Essa desorganização reduz a cristalinidade do PC e, conseqüentemente, reduz a condutividade.<sup>38</sup>

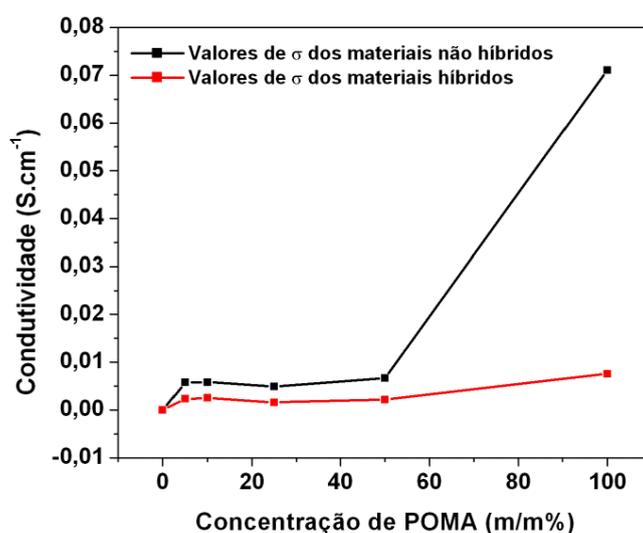
A Figura 32(b) mostra como a molécula de BT alterou a condutividade dos materiais. Novamente, as blendas apresentaram valores crescentes de condutividade, à medida que aumenta a concentração do PC híbrido, exceto para as blendas PCMB 25 e PCMB 50 (Tabela 10), sendo a diminuição da condutividade mais acentuada na PCMB 25. Nesse caso, as teorias que poderiam justificar esse comportamento são o limiar de percolação<sup>122,123</sup> e a configuração da cadeia,<sup>38</sup> conforme discutido anteriormente, uma vez que a rugosidade das blendas não foi grande, comparadas com as rugosidades das demais amostras.

Para uma melhor análise, os valores da condutividade desses materiais estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Valores de condutividade do PCB e de suas blendas.

Amostras	Condutividade (S.cm <sup>-1</sup> )
PCB	7,59.x 10 <sup>-3</sup>
PCMB 5	2,32 x 10 <sup>-3</sup>
PCMB 10	2,53 x 10 <sup>-3</sup>
PCMB 25	1,59 x 10 <sup>-3</sup>
PMCB 50	2,17 x 10 <sup>-3</sup>
PMB	Circuito aberto

Comparando os valores da condutividade dos materiais sem a presença da BT e dos materiais híbridos, observa-se que a presença do corante reduziu o valor da condutividade do PC e de suas blendas, como era esperado (Figura 33).



**Figura 33.** Comparação dos valores da condutividade dos materiais preparados sem a presença de BT (não híbridos) e com a presença de BT (híbridos).

A justificativa para redução da condutividade dos materiais híbridos pode ser embasada em duas hipóteses. A primeira seria o fato da molécula de BT ser um obstáculo no transporte de portadores de carga na cadeia polimérica. A segunda hipótese estaria relacionada a uma característica da molécula de BT. Esse corante é um doador e acceptor de elétrons,<sup>100,124,125</sup> se oxida e reduz simultaneamente, quando é submetido a uma voltagem.<sup>126</sup> Durante esse processo de oxi-redução da molécula do corante, poderá ocorrer transferência de elétrons da molécula de BT para a cadeia do PC. Para um polímero do tipo *p*, como é o caso da POMA, um número maior de elétrons na cadeia do polímero promoverá uma redução da condutividade.<sup>127,128</sup>

De acordo com a literatura,<sup>129</sup> blendas poliméricas preparadas com a POMA e poliuretanas apresentaram uma condutividade variando de  $10^{-6}$  a  $10^{-2}$  S·cm<sup>-1</sup>. Blendas obtidas a partir da PANI e do PMAM, em concentrações baixas de PC, apresentaram uma condutividade relativamente alta ( $1$  S·cm<sup>-1</sup>). Em blendas de PANI com poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) a condutividade variou de  $10^{-6}$  a  $10^{-1}$  S·cm<sup>-1</sup>, dependendo da quantidade de dopante.<sup>130</sup> Isso é esperado, uma vez que a PANI é mais condutora que a POMA. De uma forma geral, as blendas POMA/PMAM preparadas sem e com a presença do corante apresentaram valores de condutividade aceitáveis e em concordância com os resultados encontrados na literatura.

#### **4.1.6.2. Medidas de Capacitância ou Medidas de condutividade AC**

Medidas de capacitância podem dar informações sobre a variação de cargas no interior de um semicondutor.<sup>131</sup> A aplicação da definição de capacitância a um sistema simples de dois condutores de placas paralelas e separados por uma distância “d” pode ser mostrada pela Equação 19:<sup>132</sup>

$$C = \epsilon A/d, \quad \text{(Equação 19)}$$

onde, A = área entre das placas; d = distância entre as placas;  $\epsilon$  = permissividade elétrica.

As respostas de capacitância elétrica (C) estão relacionadas ao potencial aplicado (V) de acordo com a Equação 20:

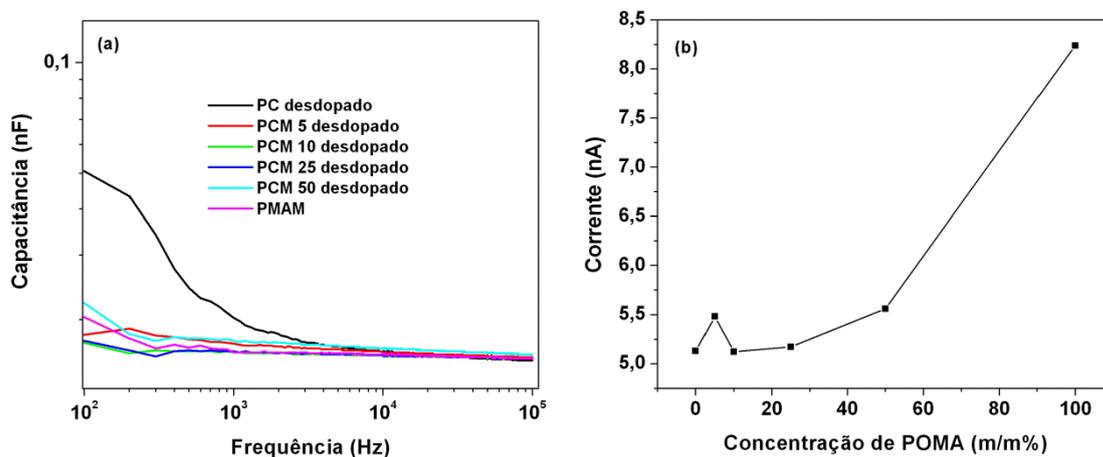
$$C = Q/V$$

(Equação 20)

onde,  $Q$  é a carga armazenada entre as placas do capacitor.

Um aumento de capacitância entre as placas significa um aumento da carga  $Q$ , se o potencial aplicado for constante.<sup>133,134</sup>

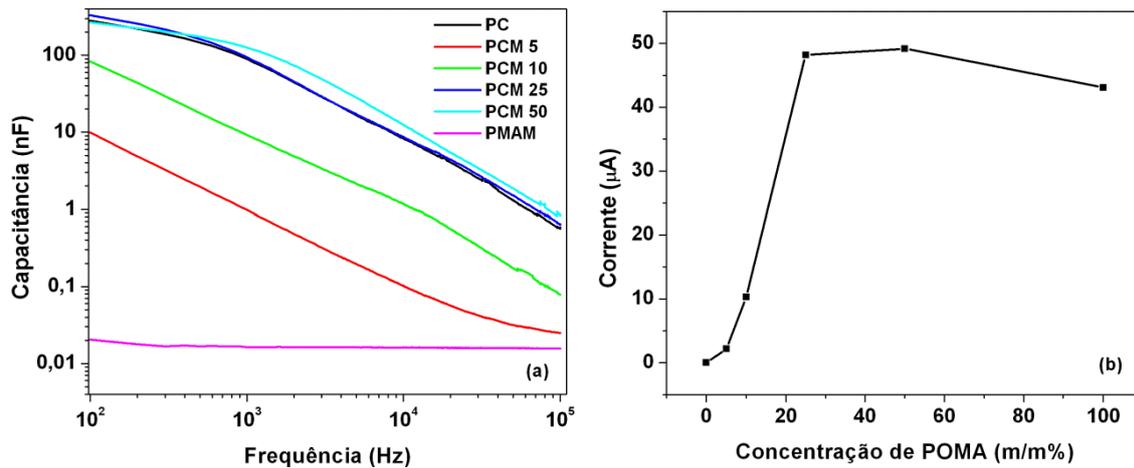
Os materiais poliméricos apresentaram valores de capacitância extremamente pequenos, menores que 0,1 nF (Figura 34). As blendas tiveram um comportamento similar ao polímero isolante em toda faixa de varredura, enquanto o PC desdopado apresentou valores de capacitância mais altos em frequências abaixo de 1000 Hz. Esse comportamento pode ser justificado pelo fato de que o PC puro apresentou uma resistência menor do que a resistência das blendas, ocasionando uma maior polarização e, devido a essa maior polarização, a POMA desdopada assumiu maiores valores de capacitância.



**Figura 34.** Curvas de capacitância (a) do PC desdopado e de suas blendas, (b) valores de corrente do PC desdopado e de suas blendas. Frequência de trabalho fixada em 1000 Hz.

A Figura 34 (b) mostra os valores de corrente em função da concentração do PC no sistema AC. Pode-se observar que a corrente aumenta com o incremento da concentração do PC nos materiais. O comportamento da blenda PCM 5, que foge um pouco do geral, pode ser justificado pelos mesmos motivos já discutidos na seção anterior.

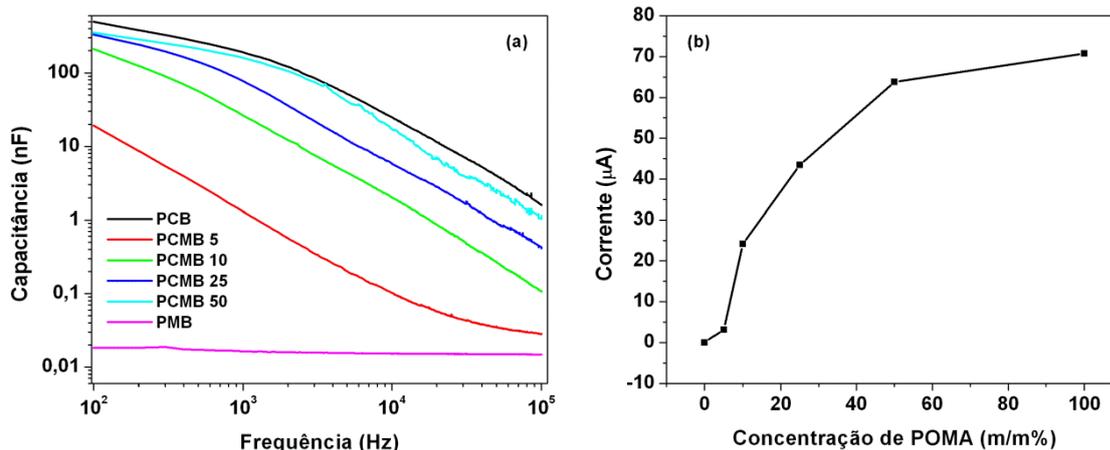
A Figura 35 mostra as curvas de capacitância para as blendas dopadas com CSA e os valores de corrente para uma frequência fixada em 1000 Hz.



**Figura 35.** Curvas de capacitância (a) do PC dopado com CSA e de suas blendas, (b) valores de corrente do PC dopado com CSA e de suas blendas. Frequência de trabalho fixada em 1000 Hz.

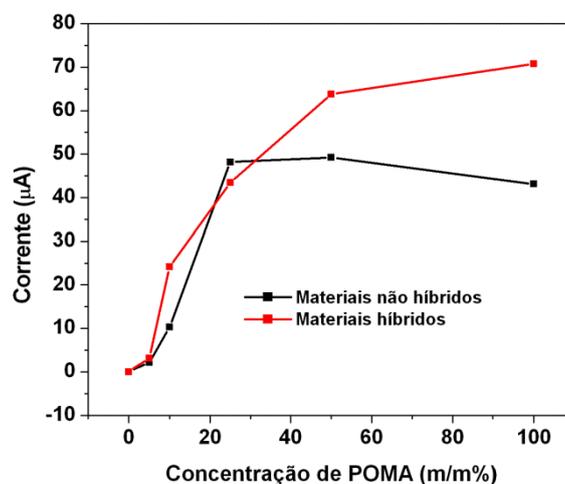
Pode-se observar que as blendas PCM 25 e PCM 50 se comportam de forma similar ao PC, apresentando valores de capacitância ligeiramente maiores que o PC. Os materiais com pequena quantidade de PC apresentaram valores de capacitância menores durante todo o espectro [Figura 35 (a)]. De uma forma geral, as capacitâncias variaram proporcionalmente com a concentração de PC. A Figura 35 (b) mostra que a corrente elétrica das blendas, na frequência de 1000 Hz, também variou linearmente com a concentração do PC, mostrando o processo de dopagem do CSA nos materiais, uma vez que, as blendas não dopadas apresentaram valores menores de capacitância.

As blendas híbridas tiveram valores de capacitância e corrente variando linearmente com a concentração do PCB, enquanto o PMB mostrou valores de capacitância muito pequenos e de corrente desprezíveis, como pode ser analisado pela Figura 36. Foi observado que, em um sistema AC, apenas a partir da concentração de 10% do PC híbrido (PCMB 10) a amostra começou a ter uma variação mais significativa na corrente elétrica [Figura 36 (b)].



**Figure 36.** Curvas de capacitância (a) do PC híbrido dopado com CSA e de suas blends, (b) valores de corrente do PC híbrido dopado com CSA e de suas blends. Frequência de trabalho fixada em 1000 Hz.

No sistema AC, os materiais híbridos apresentaram maiores valores de corrente que os materiais não híbridos (Figura 37). O PC híbrido (PCB) e as blends híbridas na concentração de 10 (PCMB 10) e 50% (PCMB 50) revelaram maiores valores de corrente, comparados aos seus materiais correspondentes não híbridos (PC, PCM 10 e PCM 50, respectivamente).



**Figure 37.** Comparação dos valores da corrente elétrica, em sistema AC. Frequência fixada em 1000 Hz.

Nesse caso, é possível que novos eventos estejam ocorrendo nos materiais híbridos, como por exemplo, transferência de elétrons das cadeias poliméricas para a molécula fotoativa, uma vez que ela é um aceitador de elétrons. A retirada de elétrons da cadeia de um PC do tipo *p* resulta em um aumento da condutividade<sup>127,128</sup> e, conseqüentemente, em um aumento no fluxo de portadores.

## 4.2. INVESTIGAÇÃO DE UMA POSSÍVEL INTERAÇÃO DAS BLENDA POMA/PMAM COM PESTICIDA ATRAZINA: POSSIBILIDADE DE APLICAÇÃO EM SENSORES DE MONITORAMENTO AMBIENTAL

Os PCs oferecem grandes chances de interagir com analitos por interações específicas e não específicas. A principal vantagem de polímeros conjugados está no fato desses materiais mostrarem propriedades que são sensíveis a menor perturbação.<sup>135</sup>

A necessidade de técnicas analíticas consistentes e simples em áreas como medicina, indústria e meio ambiente tem chamado a atenção de vários pesquisadores para desenvolver novos sensores químicos. As aplicações de sensores químicos na área de meio ambiente têm como principais vantagens a detecção *on line* e a miniaturização, trabalhando em concordância com a “química verde”.<sup>136</sup>

Sensores químicos usando filmes de polímeros conjugados têm sido desenvolvidos nos últimos anos para identificar a presença de compostos químicos como herbicidas,<sup>55</sup> produtos de degradação de algas, como o 2-metilisoborneol e gesomina, que podem interferir na qualidade e toxicidade da água,<sup>137</sup> além de adulteração de combustíveis como álcool e gasolina.<sup>138</sup>

Muitos produtos encontrados na água potável podem ser prejudiciais à saúde humana. A União Européia estipulou o limite máximo de  $0,5 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  de pesticidas totais e  $0,1 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$  para pesticidas individuais em água potável.<sup>136</sup> O monitoramento de resíduos ou contaminações em água, solo e ar podem ser realizados de duas maneiras. O primeiro (1) é a técnica diagnóstica, na qual somente a análise qualitativa é requerida, isto é, um “sim” ou “não”; (2) técnicas quantitativas ou semi-quantitativas, nesse caso, a detecção de compostos indesejáveis é requerida de forma que revele se os níveis de contaminantes estão dentro do limite permitido.<sup>139</sup>

Normalmente, os sensores preparados com PCs são simples e de baixo custo. Eles são formados por um eletrodo revestido com um filme polimérico e suas propriedades elétricas mudam com as características físico-químicas do meio em que se encontram.<sup>128</sup>

Apesar do conhecimento de que as propriedades elétricas dos PCs mudam com a presença de analitos e que essas mudanças são as mais exploradas em sensores químicos, a técnica de espectroscopia no IV foi utilizada neste trabalho,

para verificar a possível interação das blendas POMA/PMAM com o pesticida atrazina.

#### 4.2.1. Espectroscopia no IV

Inicialmente, foi realizado o espectro no IV da atrazina para verificar suas principais transições. As vibrações da molécula de pesticida podem ser analisadas pela Figura 38, onde é possível visualizar suas principais absorções.

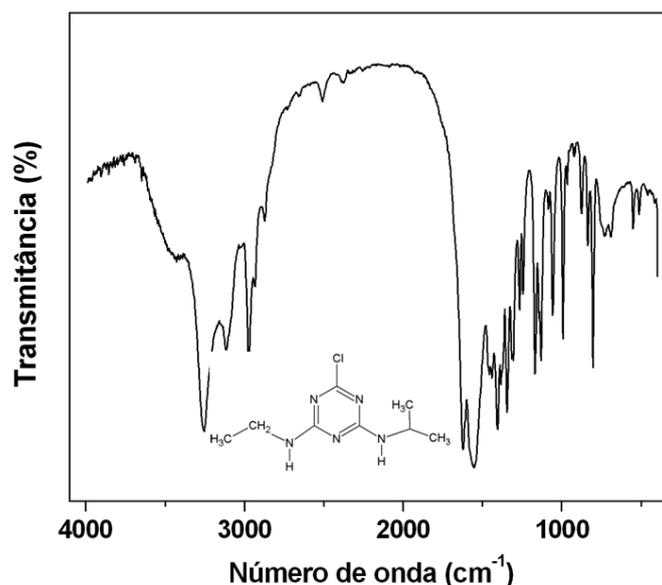
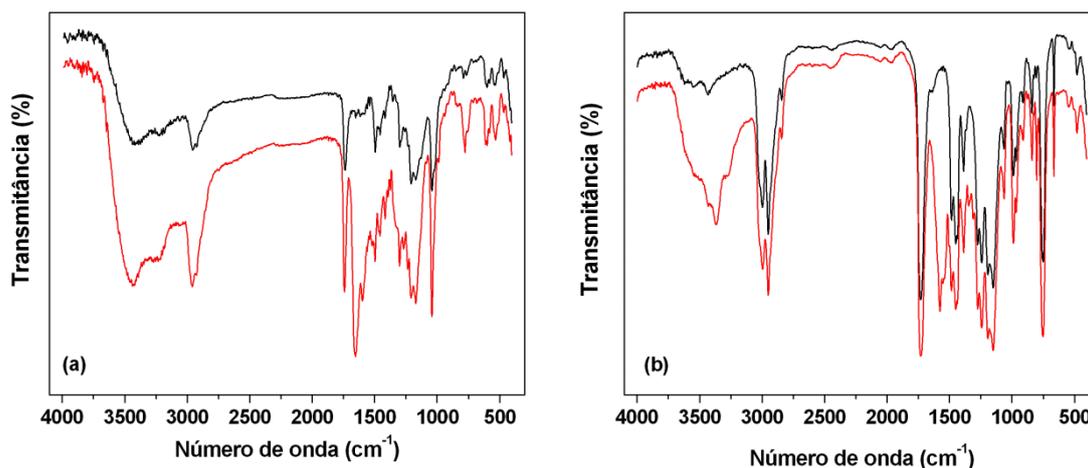


Figura 38. Espectro no IV da atrazina.

A absorção em  $3258\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento NH da amina secundária. A banda em  $1624\text{ cm}^{-1}$  está associada ao estiramento C=N de sistemas cíclicos conjugados e, em  $1552\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída à deformação NH.<sup>140</sup> Skipper e colaboradores<sup>141</sup> relataram que a vibração do esqueleto C=N pode ser observada em uma banda larga de  $1555\text{ a }1580\text{ cm}^{-1}$  e, também, em  $1622\text{ cm}^{-1}$ ; a deformação fora do plano do anel da triazina promove o surgimento de uma banda em  $807\text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 39 apresenta os espectros no IV da POMA e do PMAM, antes e depois do contato com o pesticida. Vale ressaltar que para todas as análises foram utilizadas a mesma quantidade de POMA, PMAM e das blendas e ainda, a mesma massa de atrazina (1 mg). Pelo espectro no IV da POMA, depois do contato com a atrazina (Figura 39a), foi observado o surgimento de uma absorção, em  $1652\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com a literatura,<sup>83-85</sup> essa banda corresponderia à presença de anéis quinóides na cadeia da POMA.



**Figura 39.** Espectros no IV da (a) POMA e (b) do PMAM, antes (—) e depois (—) do contato com a atrazina.

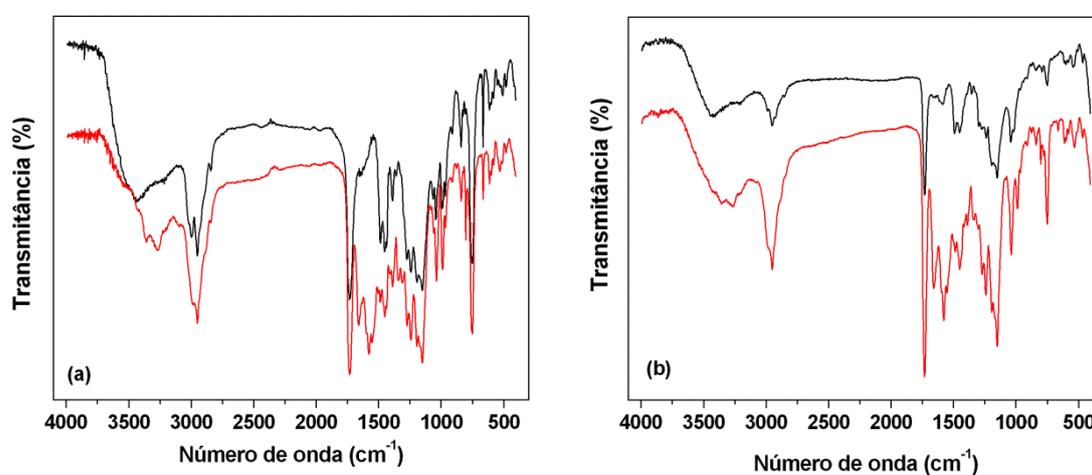
Uma possível explicação para esse fato seria a interação das vibrações do esqueleto C=N da atrazina com a cadeia polimérica, deslocando o pico de 1620 para 1652  $\text{cm}^{-1}$ . Além do surgimento desse pico, o espectro no IV da POMA mostrou um aumento da intensidade das bandas em 3440, 2960, 1741 e 1040  $\text{cm}^{-1}$ . A primeira banda se refere ao estiramento N-H do PC, sugerindo, novamente, uma interação do tipo ligação hidrogênio entre os grupos amina da cadeia polimérica e os átomos de hidrogênio do pesticida. A segunda banda é atribuída ao estiramento da vibração C-H no grupo metoxila substituído, região da cadeia polimérica que permite interação do tipo ligação hidrogênio com a atrazina. O aumento da intensidade do pico em 1741  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído à interação do pesticida com grupos C=O do dopante da POMA, o CSA. A interação da atrazina por ligações hidrogênio e/ou protonações dos grupos C=O e OH de substâncias húmicas foram relatados por Davies e Jabeen.<sup>142</sup>

Sergeyeva e colaboradores<sup>143</sup> relataram que polímeros formados utilizando como monômero funcional o ácido metacrílico são uma boa escolha para preparação de materiais que possam ser aplicados como sensores para atrazina. Isso porque os grupos metacrilatos são capazes de interagir fortemente com o pesticida por ligações hidrogênio. Diante disso, espera-se que o PMAM tenha uma contribuição significativa na interação com a atrazina.

O espectro no IV do PMAM (Figura 39b) revelou o surgimento de um pico em 1580  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser justificado por uma possível interação entre as cadeias do PMAM e o esqueleto C=N da cadeia do pesticida. Outra modificação observada no espectro foi referente às bandas na região de *overtone* do grupo C=O do PMAM,

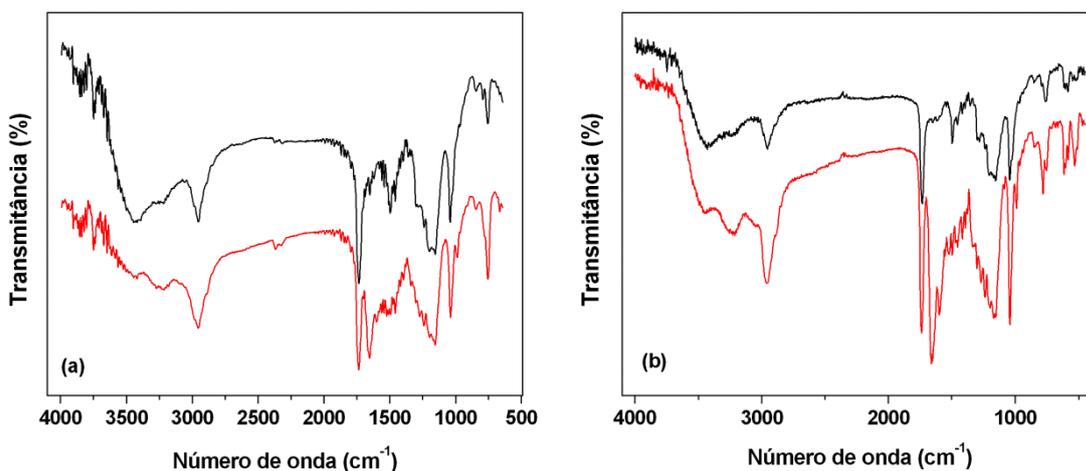
que aparecem alargadas, podendo ser reflexo da interação do grupo C=O do PMAM com o pesticida.

A Figura 40 mostra os espectros no IV das blendas PCM 5 PCM 10 antes e depois do contato com o pesticida. O espectro da blenda PCM 5 após o contato com o pesticida, apresentou os seguintes fenômenos: deslocamento da banda em  $3444\text{ cm}^{-1}$  da mistura polimérica para comprimentos de onda menores ( $3275\text{ cm}^{-1}$ ); redução da intensidade das bandas em  $2990$  e  $2950\text{ cm}^{-1}$  e o surgimento de duas bandas em  $1576$  e  $1660\text{ cm}^{-1}$ . A blenda PCM 10 apresentou comportamento semelhante à blenda PCM 5, sendo possível observar: deslocamento da banda de  $3440$  para  $3290\text{ cm}^{-1}$  e o surgimento de bandas em  $1656$ ,  $1580$  e  $1560\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 40.** Espectros no IV da POMA/PMAM (a) 5% e (b) 10%, antes (—) e depois (—) do contato com a atrazina

A amostra PCM 25 apresentou um comportamento similar às blendas anteriores: deslocamento de  $3440$  para  $3250\text{ cm}^{-1}$  e o aparecimento do pico em  $1660\text{ cm}^{-1}$  (Figura 41a). A mistura polimérica PCM 50 (Figura 41b) não apresentou deslocamento da banda em  $3440\text{ cm}^{-1}$ , mas um aumento da intensidade da banda larga em  $3222$  e  $2965\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, o crescimento da intensidade da banda em  $1737\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao grupo C=O, também foi verificado, e o surgimento de novos picos em  $1656$  e  $1596\text{ cm}^{-1}$ . O aparecimento do pico em  $1656\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$  foi comum a todas as blendas, após o contato com o pesticida.



**Figura 41.** Espectro no IV da POMA/PMAM (a) 25% e (b) 50%, antes (—) e depois (—) do contato com a atrazina.

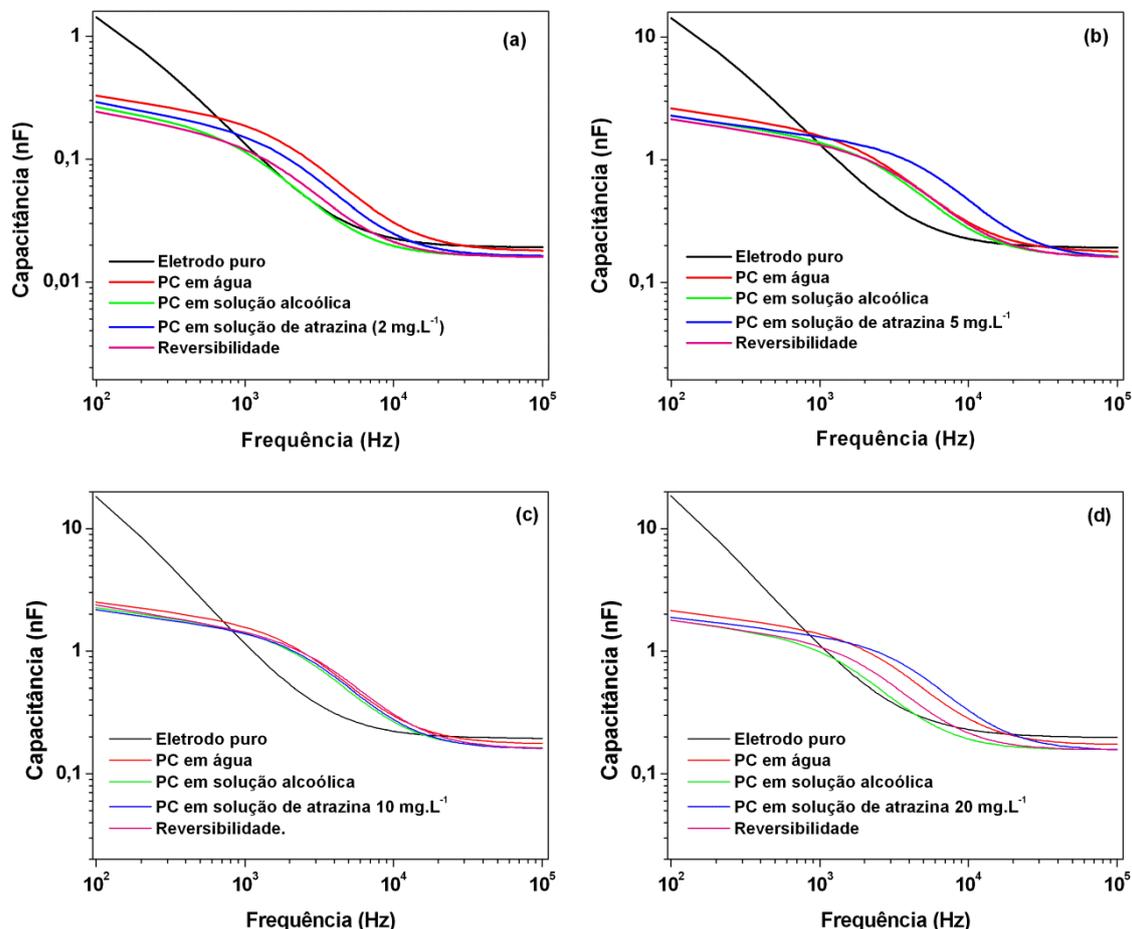
É importante ressaltar que todas as blendas apresentaram um comportamento similar entre si, após o contato com a atrazina. Isso porque as blendas em termos de composição química não são diferentes uma das outras. As amostras apenas diferem entre si na quantidade de PC, de forma que, resultados semelhantes, após o contato com o pesticida, eram esperados. Apesar da análise por espectroscopia no IV constatar uma possível interação do pesticida com as blendas poliméricas, ficou evidente que essa técnica não traz informações fáceis de serem observadas em um primeiro momento, portanto, se faz necessário investir em técnicas mais conclusivas, ou seja, é mais conveniente explorar as respostas elétricas dos materiais.

#### 4.2.2. Medidas de Capacitância: Resposta Elétrica dos Sensores

Visando uma aplicação tecnológica das blendas POMA/PMAM foram realizadas medidas de capacitância dos filmes poliméricos imersos em soluções do pesticida atrazina em diferentes concentrações ( $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

A atrazina apresentou baixa solubilidade em água, de forma que, para solubilizá-la foi necessário preparar solução de etanol 20% v/v. Para uma melhor compreensão do comportamento dos materiais frente às soluções do pesticida, inicialmente, foi realizada a análise da POMA e de suas blendas no estado desdopado. As Figuras 42, 43, 44, 45, 46 e 47 mostram as diferentes respostas elétricas desses materiais desdopados na presença de água, solução alcoólica 20%, solução alcoólica de atrazina e ainda, a capacitância do eletrodo sem filme.

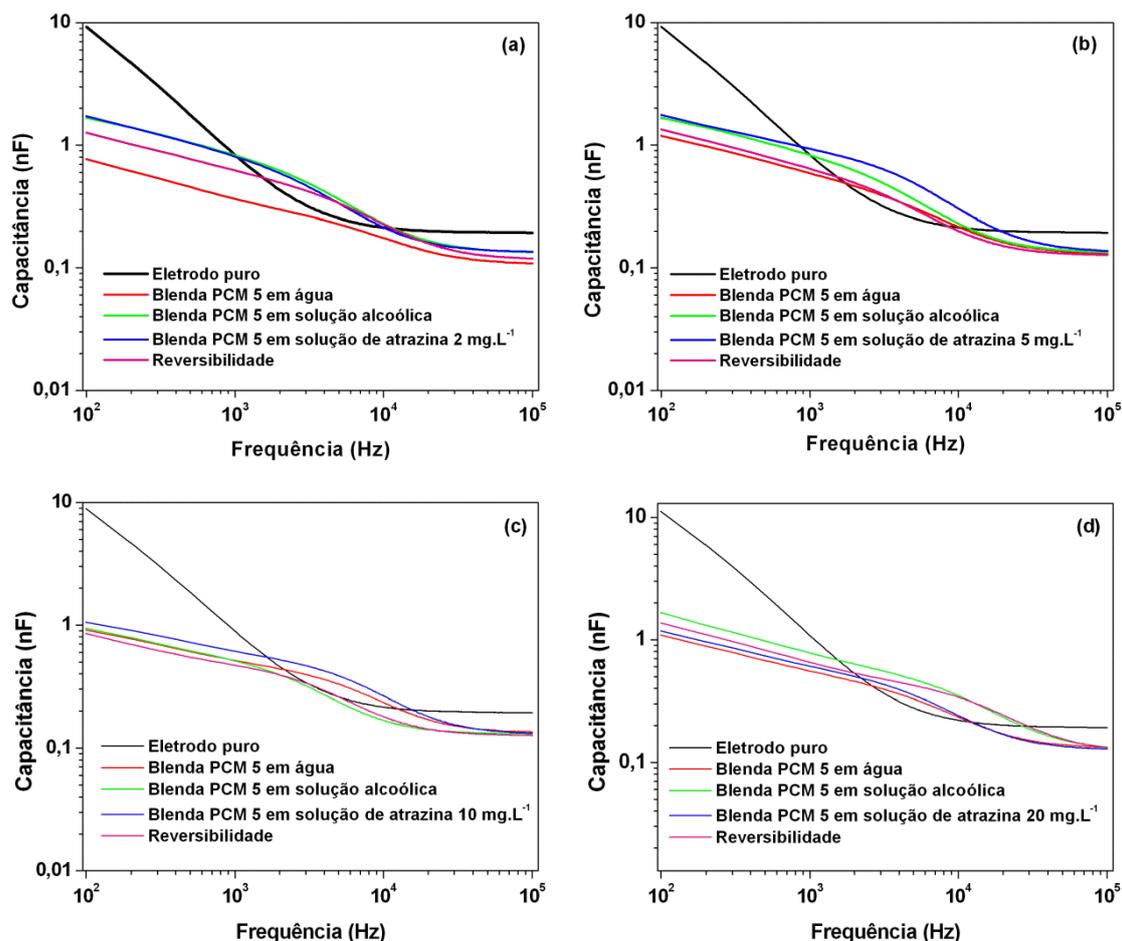
A Figura 42 mostra as curvas de capacitância para o PC desdopado, observando-se diferentes valores de capacitância, quando o PC foi mergulhado em água deionizada e solução alcoólica, sugerindo que o filme reconhece diferentes condições do meio.



**Figure 42.** Curvas de capacitância do PC desdopado, nas soluções de atrazina: (a)  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b)  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c)  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e (d)  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

O PC também mostrou diferentes e significativos valores de capacitância quando exposto às soluções de atrazina nas concentrações de  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [Figura 42 (a), (b) e (d)]. Entretanto, para a concentração de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , a diferença entre as curvas de capacitância, após o contato com a solução de atrazina, foi muito pequena, mostrando que o PC teve uma resposta baixa para essa concentração [Figura 42 (c)]. Para todas as amostras foi observado um aumento de capacitância do filme, após contato com a solução do pesticida.

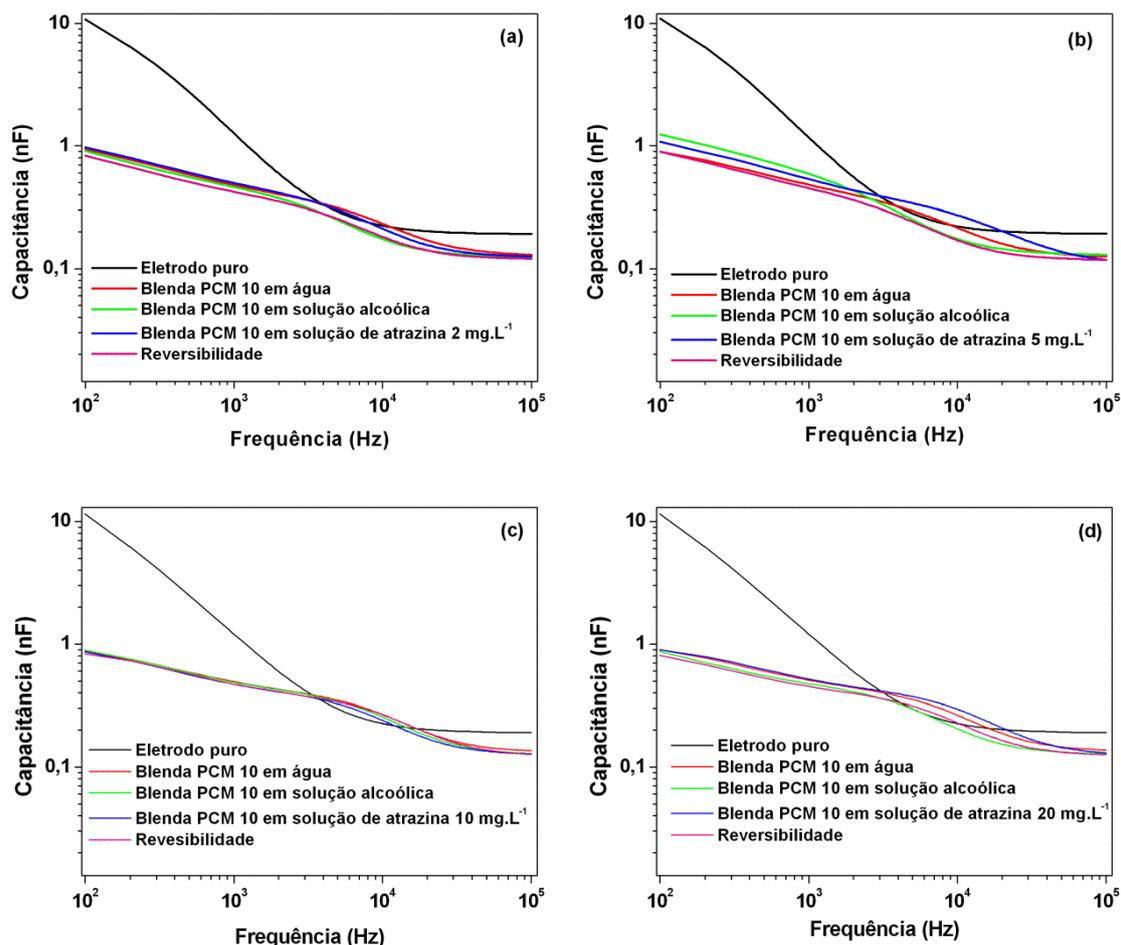
A blenda PCM 5 desdopada mostrou-se sensível à presença de etanol em solução, tendo como resposta a variação de suas propriedades elétricas (Figura 43).



**Figura 43.** Curvas de capacitância da blenda PCM 5 desdopada, nas soluções de atrazina: (a) 2  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b) 5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c) 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e (d) 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A Figura 43 (a) mostrou que a variação entre as capacitâncias da solução alcoólica e da solução de pesticida foi pequena. Entretanto, comparando-se a resposta elétrica da solução alcoólica e da água deionizada a variação do sinal foi significativa. Para as concentrações de 5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  do pesticida [Figura 43 (b) e (c)], foi observado um aumento de capacitância da blenda PCM 5, enquanto para a solução de 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  houve uma redução da capacitância, após contato com a solução do pesticida [Figura 43 (d)]. Depois da lavagem dos filmes, os valores de capacitância aproximaram-se dos valores originais da solução alcoólica sem pesticida, para frequências acima de 5000 Hz.

A blenda PCM 10 (Figura 44) mostrou um aumento de capacitância, após o contato com a solução de pesticida, nas concentrações de 2  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e 20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [Figura 44 (a), (b) e (d)], o que não ocorreu para a solução do pesticida de 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [Figura 44 (c)], onde a blenda apresentou apenas uma pequena variação da curva de capacitância.

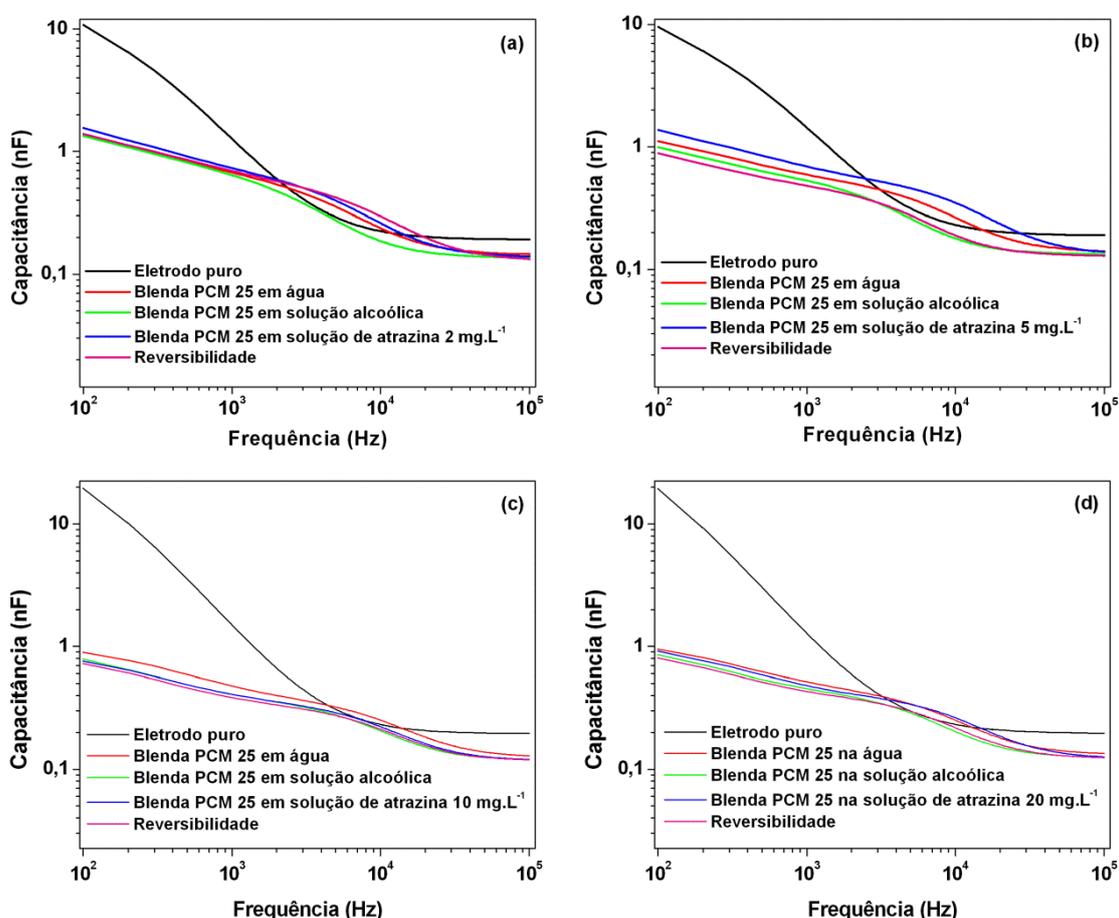


**Figura 44.** Curvas de capacitância da blenda PCM 10 desdopada, nas soluções de atrazina: (a)  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b)  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c)  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e (d)  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

As curvas de capacitância da blenda PCM 10 mostraram que este material, também, consegue diferenciar a presença de etanol na solução pela variação dos sinais elétricos. Para esta blenda, o processo de reversibilidade dos filmes foi observado em todas as concentrações do pesticida, exceto para a solução de  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [Figura 44 (d)], onde a curva de reversibilidade não se sobrepõe à curva da solução alcoólica, sem o pesticida, como ocorre nas demais soluções. Pode-se inferir que, se o tempo de lavagem fosse maior, o processo de reversibilidade referente à interação do material polimérico com o pesticida poderia ser mais eficiente.

A amostra PCM 25 desdopada teve um comportamento similar ao da blenda PCM 10 desdopada em relação à identificação da presença de etanol nas soluções, isto é, houve mudança nos valores de capacitância, quando o filme foi imerso em

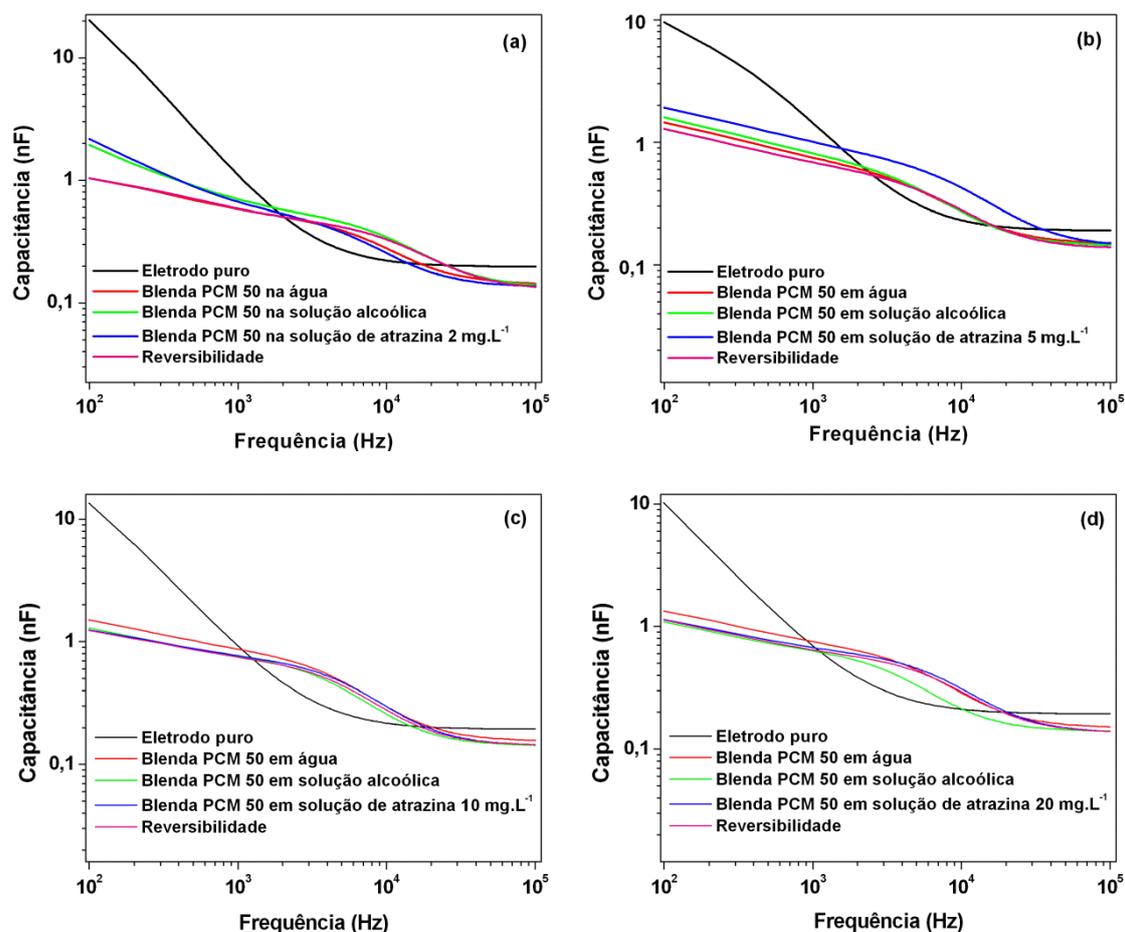
solução alcoólica. A blenda PCM 25 apresentou um aumento no valor da capacitância após o contato com a solução do pesticida (Figura 45).



**Figura 45.** Curvas de capacitância da blenda PCM 25 desdopada, nas soluções de atrazina: (a) 2 mg·L<sup>-1</sup>, (b) 5 mg·L<sup>-1</sup>, (c) 10 mg·L<sup>-1</sup> e (d) 20 mg·L<sup>-1</sup>.

Novamente, para a solução de concentração 10 mg·L<sup>-1</sup>, a variação da resposta elétrica, quando o filme é exposto à solução de pesticida é muito pequena [Figura 45 (c)].

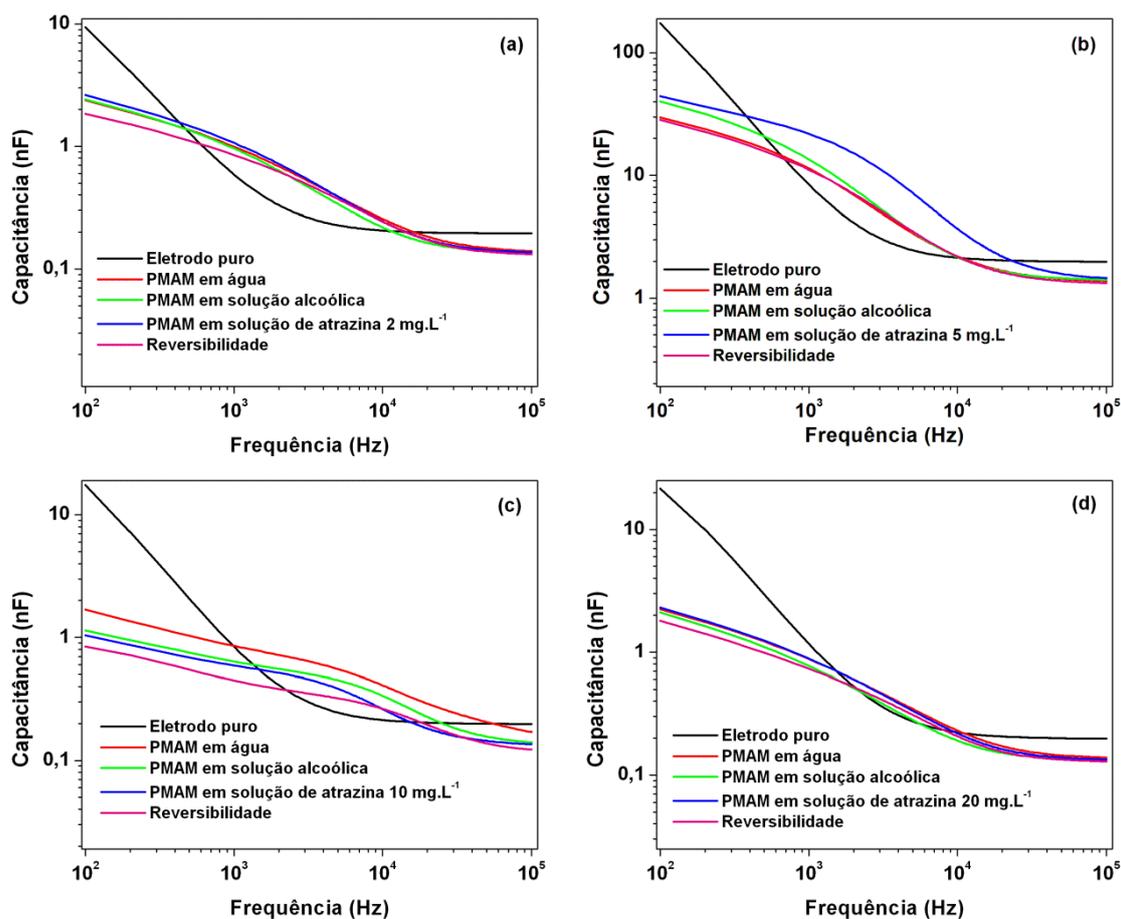
A Figura 46 mostra que a blenda PCM 50 apresentou um aumento no valor da capacitância para todas as concentrações das soluções de pesticida, exceto para concentração 2 mg·L<sup>-1</sup> [Figura 46 (a)], onde pode-se observar uma redução do valor da capacitância.



**Figura 46.** Curvas de capacitância da blenda PCM 50 desdopada, nas soluções de atrazina: (a) 2 mg·L<sup>-1</sup>, (b) 5 mg·L<sup>-1</sup>, (c) 10 mg·L<sup>-1</sup> e (d) 20 mg·L<sup>-1</sup>.

A solução de atrazina que mostrou menor diferença na resposta elétrica para a blenda PCM 50 foi a solução com concentração de 10 mg·L<sup>-1</sup> (Figura 46 (c)), à semelhança do comportamento do PC e das blendas PCM 10 e PCM 25 desdopadas.

O filme de PMAM mostrou variação no valor da capacitância para todas as concentrações da solução de pesticida (Figura 47). Para a solução com 2 mg·L<sup>-1</sup> de atrazina [Figura 47 (a)] houve uma redução nos valores de capacitância do material isolante. Contudo, para as demais concentrações foi verificado um acréscimo nos valores da capacitância após o contato com a solução de atrazina. A variação do sinal elétrico foi mais nítido para as soluções de 5 mg·L<sup>-1</sup> e 10 mg·L<sup>-1</sup> [Figura 47 (b) e (c)].



**Figura 47.** Curvas de capacitância de PMAM, nas soluções de atrazina: (a)  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b)  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c)  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e (d)  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

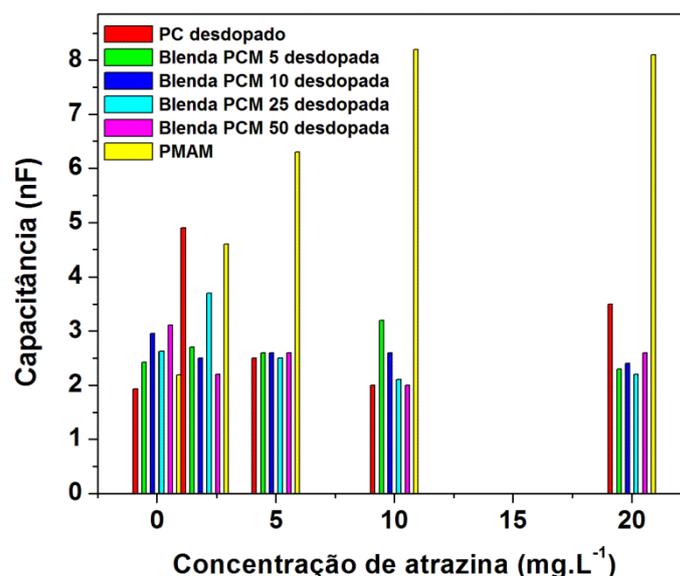
De uma forma geral, estudos anteriores relataram que PCs, incluindo a PANI e seus derivados, respondem à presença de vapores de etanol, alterando sua resistência elétrica.<sup>144,145</sup> A resistência elétrica é reduzida pela presença de pequenas moléculas de etanol, metanol e propanol. As modificações na resistência dos polímeros, após exposição a vapores de etanol, podem ser atribuídas às mudanças nas suas estruturas, como comprimentos da cadeia e natureza dielétrica.<sup>144</sup> Moléculas pequenas podem interagir e difundir de forma mais eficiente na matriz polimérica e moléculas com alta constante dielétrica e de natureza polar, como as moléculas de vapores de álcool, podem interagir com átomos de nitrogênio das polianilinas e, conseqüentemente, de seus derivados, conduzindo a uma expansão das cadeias polimérica.<sup>144,145</sup>

Essa expansão é responsável pelo aumento da cristalinidade do polímero, que promove um crescimento da condutividade do PC.<sup>144,145</sup> Desta forma, se há interação de moléculas de etanol com nitrogênios da cadeia polimérica da PANI, é

possível que uma interação semelhante (ligações hidrogênio) também ocorra entre o pesticida atrazina e o PC, suas blendas e ainda com PMAM, alterando a configuração da cadeia polimérica para uma configuração de cadeia estendida.

Essa mudança de configuração justificaria o aumento de capacitância, após o contato com a solução de pesticida. Entretanto, algumas amostras revelaram uma redução da capacitância e esse comportamento pode ser justificado pela espessura do filme. As amostras foram preparadas utilizando como solvente o  $\text{CHCl}_3$  e como explicado, na seção de procedimento experimental, a deposição por *dipping coating* foi realizada com o tempo de imersão de um minuto. Nesse ínterim, é impossível evitar a evaporação do solvente e, conseqüentemente, filmes mais espessos são produzidos. No caso de sensores químicos, sabe-se que filmes ultrafinos possuem uma alta sensibilidade e um tempo de resposta mais rápido.<sup>146</sup> O fato da capacitância não ter o seu valor aumentado, após a imersão de alguns filmes em solução de pesticida, como se esperava, pode estar relacionado a uma menor sensibilidade dos materiais em função de uma maior espessura originada no processo de deposição. Entretanto, estudo recente registraram redução do sinal elétrico de filmes estáveis de PANI-EB/PVA, PANI-EB/Novolac e PAH/Ni-TS-Pc, quando imersos, alternativamente, em água ultra pura, etanol e gasolina.<sup>138</sup>

A variação da capacitância para todos os materiais nas soluções de atrazina em uma frequência fixa de trabalho pode ser analisada pela Figura 48. A frequência de 10 KHz foi escolhida, devido ao fato de que, nessa frequência, se obteve-se uma melhor discriminação dos sinais elétricos equivalentes aos filmes poliméricos, ou seja, a frequência de 10 KHz forneceu melhores diferenças entre os valores de capacitância das blendas, antes e após o contato com a solução de pesticida.

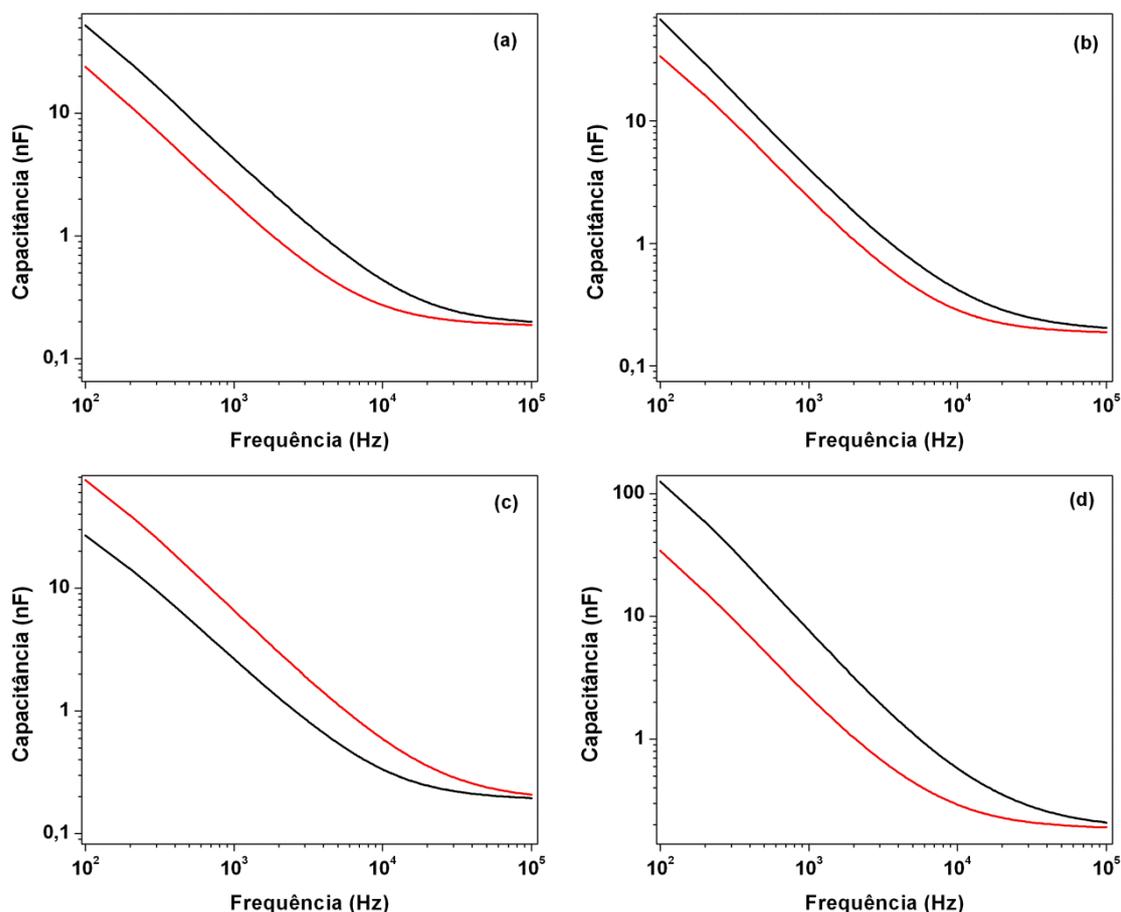


**Figura 48.** Variação da capacitância em função da concentração de pesticida. Frequência de trabalho fixada em 10 KHz.

Analisando a Figura 48, observou-se que a variação da capacitância dos materiais na solução do pesticida não é linear com a concentração da solução de atrazina. Na verdade, processos de adsorção e dessorção são comuns em polímeros e, devido a essas características, a falta de linearidade dos valores da capacitância com a concentração do pesticida pode ser justificada. Notou-se também que, frente às soluções de atrazina, a matriz isolante apresentou uma melhor resposta elétrica, comparada aos demais materiais poliméricos.

O PC dopado com CSA e as blendas preparadas com alto teor do PC dopado mostraram uma grande instabilidade em água. Houve perda de massa e, por isso, apenas duas curvas de capacitância foram realizadas: em solução alcoólica e solução de atrazina.

A Figura 49 mostra as curvas de capacitância do PC exposto às quatro concentrações da solução do pesticida. Pode-se observar que a capacitância do PC dopado foi reduzida, após o contato com a solução do pesticida, ou seja, houve uma diminuição no sinal elétrico [Figura 49 (a), (b) e (d)], exceto para solução com 10 mg.L<sup>-1</sup> de atrazina [Figura 49 (c)].

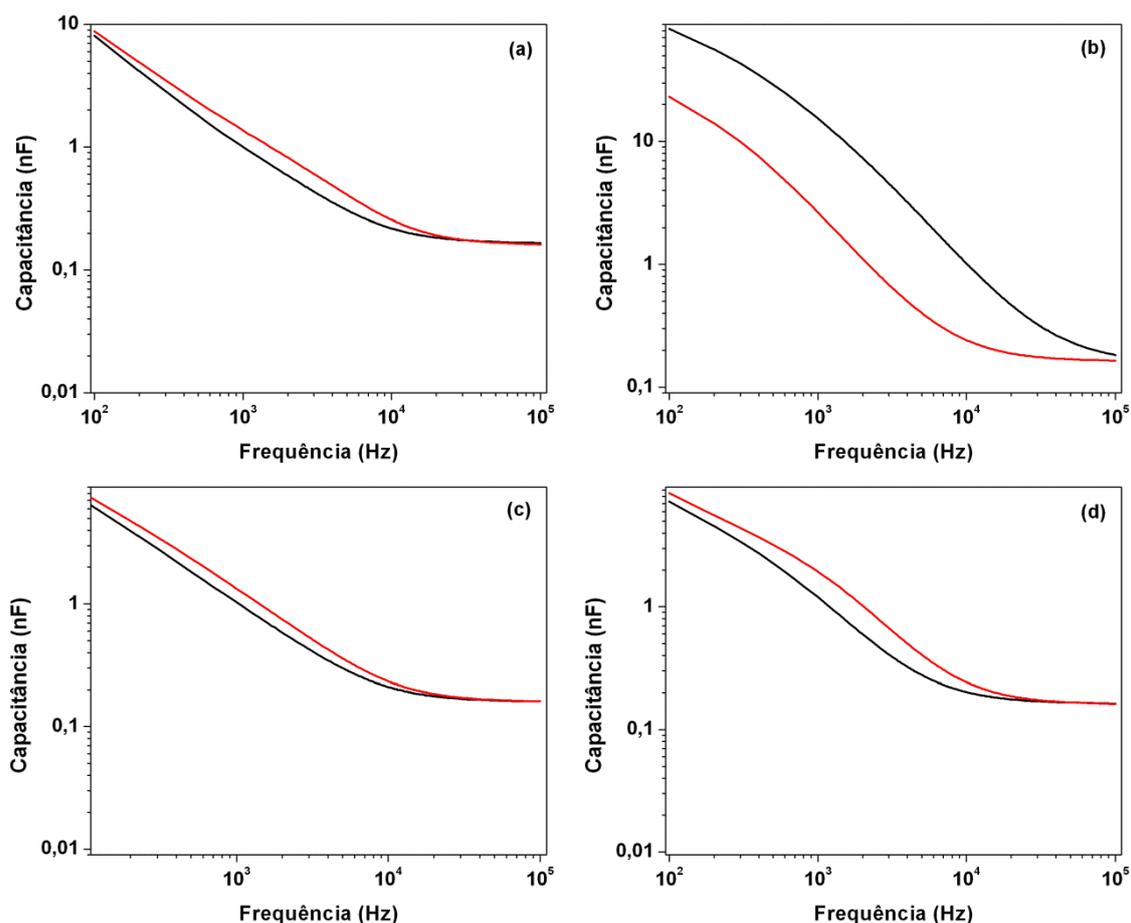


**Figura 49.** Curvas de capacitância da POMA dopada com CSA em (—) solução alcoólica e (—) soluções de atrazina: (a)  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b)  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c)  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e (d)  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A redução no sinal elétrico não pode ser atribuída exclusivamente à presença do pesticida. Acredita-se que a razão para esse comportamento seja a perda de massa do polímero em solução e/ou o processo de desdopagem do PC. Os filmes não suportaram ficar imersos por noventa minutos em água e essa instabilidade afetou a resposta elétrica do material.

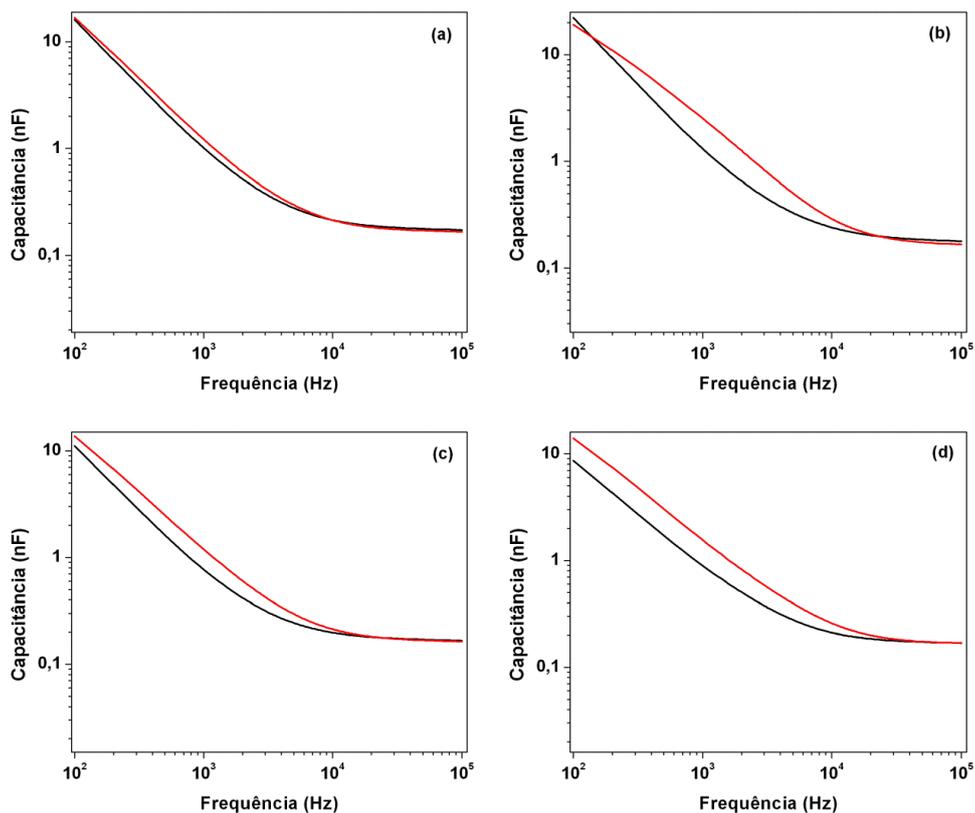
A blenda PCM 5 (Figura 50) mostrou ser mais estável que o PC puro, contudo, após o contato com a solução de  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de pesticida [Figura 50 (a)], a blenda apresentou uma redução nos valores de capacitância. Essa redução pode ser justificada pelo processo de desdopagem do PC. Nas demais concentrações da solução do pesticida, esta blenda apresentou um aumento na resposta elétrica e, nesses casos, o processo de desdopagem não ocorreu. O processo de desdopagem do PC, quando imerso em solução aquosa, é comum. Entretanto, em blendas poliméricas, esse processo é retardado e, às vezes, até inibido, não sendo

possível controlar o tempo em que o processo ocorrerá e se ocorrerá no momento de execução do experimento.

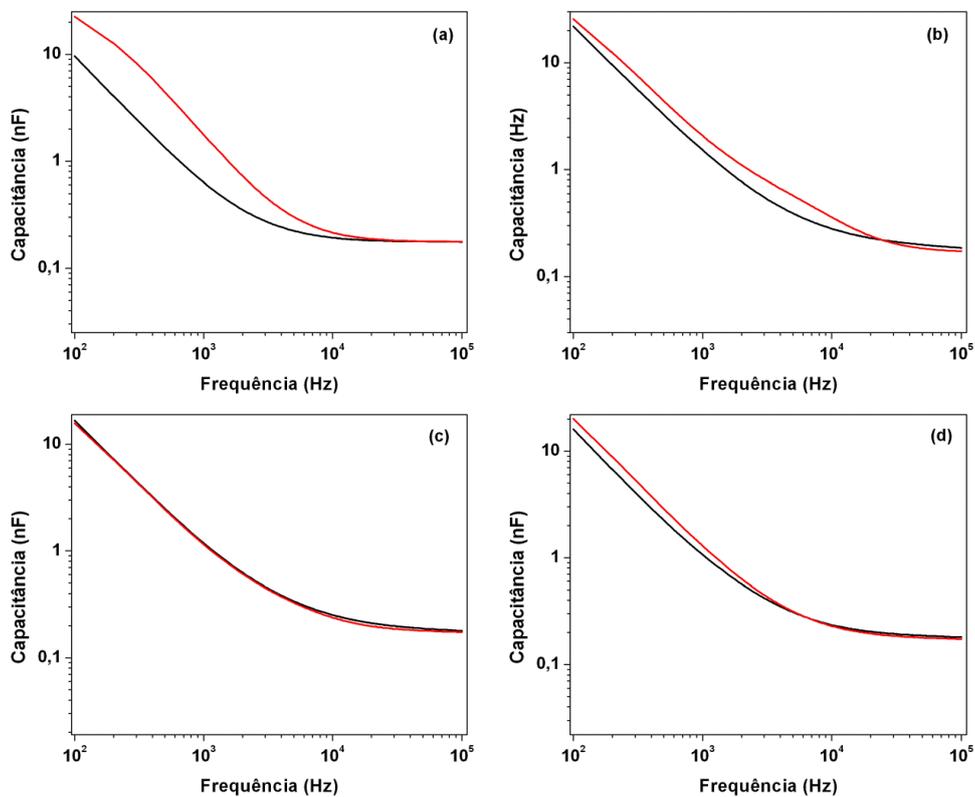


**Figura 50.** Curvas de capacitância da blenda PCM 5 dopada com CSA em (—) solução alcoólica e (—) soluções de atrazina: (a)  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b)  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c)  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e (d)  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

As variações dos valores de capacitância das blendas PCM 10 e PCM 25 podem ser analisadas nas Figuras 51 e 52. Esses materiais mostraram uma estabilidade maior que o PC puro, isto é, não ocorreu perda de massa durante a exposição em água. Nota-se que a blenda PCM 10 apresentou uma menor resposta elétrica, quando imersa na solução de pesticida  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [Figura 51 (a)], comparada às demais soluções. Em todas as concentrações a blenda PCM 10 respondeu como esperado, ou seja, houve um aumento dos valores da capacitância, após a imersão da blenda nas soluções do pesticida.



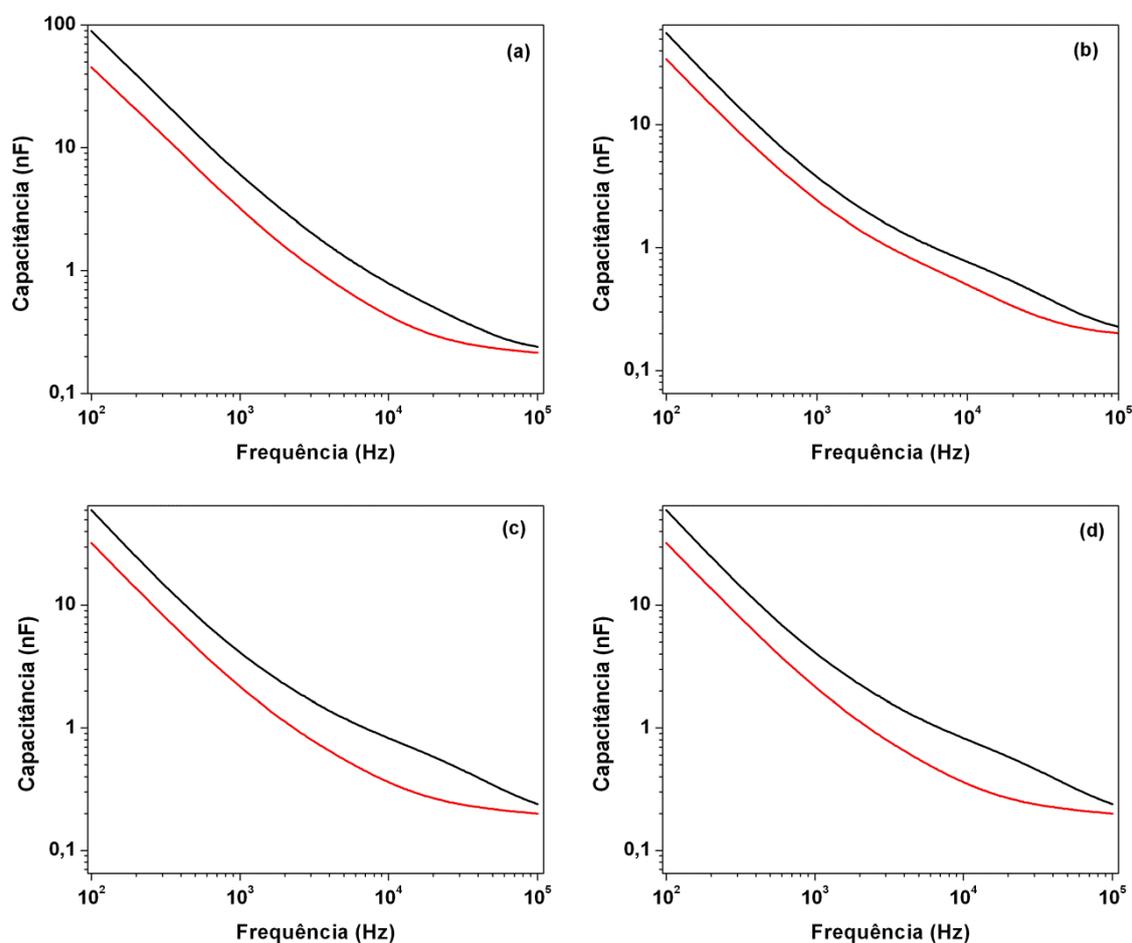
**Figura 51.** Curvas de capacitância de blenda PCM 10 dopada com CSA em (—) solução alcoólica e (—) soluções de atrazina: (a) 2 mg·L<sup>-1</sup>, (b) 5 mg·L<sup>-1</sup>, (c) 10 mg·L<sup>-1</sup> e (d) 20 mg·L<sup>-1</sup>.



**Figura 52.** Curvas de capacitância da blenda PCM 25 dopada com CSA em (—) solução alcoólica e (—) soluções de atrazina: (a) 2 mg·L<sup>-1</sup>, (b) 5 mg·L<sup>-1</sup>, (c) 10 mg·L<sup>-1</sup> e (d) 20 mg·L<sup>-1</sup>.

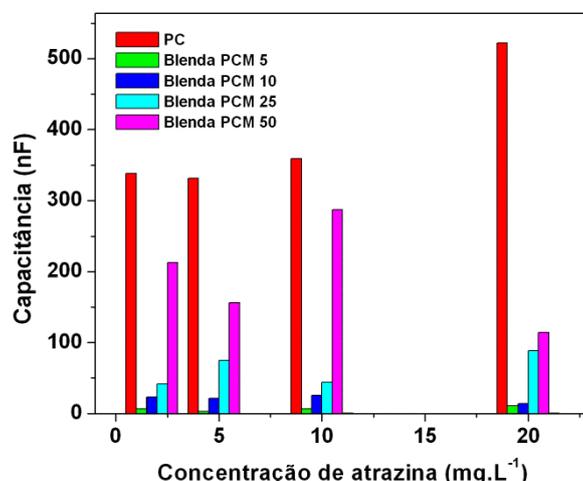
A Figura 52 mostrou que a blenda PCM 25 também apresentou um aumento na sua resposta elétrica, após entrar em contato com a solução do pesticida [Figura 52 (a), (b) e (d)], exceto para a solução com  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de atrazina [Figura 52 (c)]. Nessa concentração não houve discrepância nos sinais elétricos, após o contato com a solução de pesticida. A sensibilidade reduzida da blenda PCM 25 na solução de atrazina  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pode ser justificada por uma razão já mencionada anteriormente: a espessura do filme depositado no microeletrodo interdigitado.

A blenda PCM 50 (Figura 53) teve um comportamento similar ao PC puro. Após imersão em soluções do pesticida, pode-se observar uma redução do sinal elétrico. Novamente, essa redução pode ser justificada pela perda de massa e/ou desdopagem do PC.



**Figura 53.** Curvas de capacitância da blenda PCM 50 dopada com CSA em ( — ) solução alcoólica e ( — ) soluções de atrazina: (a)  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b)  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c)  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e (d)  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A variação da capacitância dos materiais em função da concentração de pesticida em uma frequência fixa de trabalho (1 KHz) pode ser analisada na Figura 54.



**Figura 54.** Variação da capacitância do PC dopado com CSA e de suas blendas em função da concentração do pesticida. Frequência de trabalho fixada em 1 KHz.

Pode-se observar que a variação da capacitância não foi linear como era esperado, exceto para o PC puro. A não linearidade para as blendas poliméricas é ocasionada, provavelmente, pelos processos de adsorção e dessorção já mencionados anteriormente. Além disso, nesse sistema de materiais poliméricos dopados, a melhor resposta elétrica frente às soluções do pesticida foi observada para o PC puro.

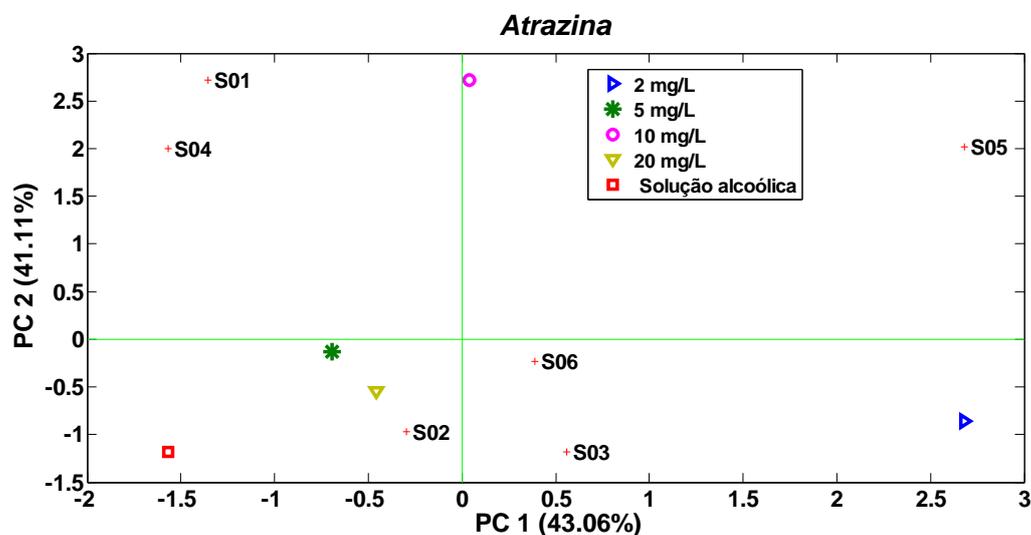
#### 4.2.3. Análise das Componentes Principais (PCA)

Nesse estudo, o objetivo em usar a PCA foi para determinar a capacidade de arranjo de sensores em discriminar amostras de diferentes composições. Para os materiais desdopados o arranjo dos sensores foi montado, conforme a Tabela 11.

**Tabela 11.** Especificação dos sensores de acordo com os filmes depositados no microeletrodo.

Filme	Sensor
PC	S1
PCM 5	S2
PCM 10	S3
PCM 25	S4
PCM 50	S5
PMAM	S6

A Figura 55 apresenta o gráfico de PCA obtido por meio de respostas elétricas, referentes aos filmes poliméricos desdopados que foram imersos nas soluções de atrazina.



**Figura 55.** Gráfico de PCA dos filmes desdopados imersos em soluções de atrazina com diferentes concentrações (Medidas de capacitância em 10 KHz).

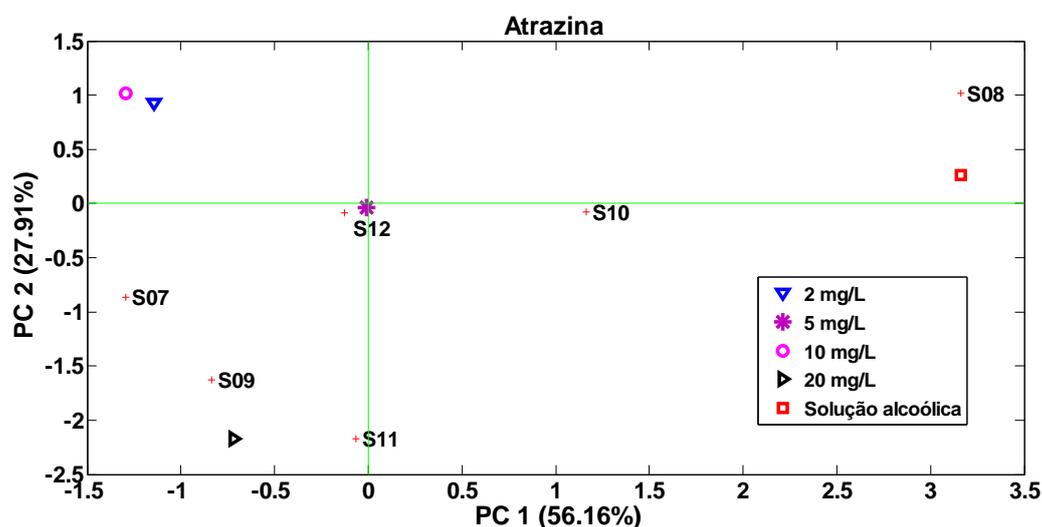
Pode-se observar pela Figura 55 que as amostras estão separadas em diferentes grupos, não havendo sobreposição entre elas. Há discriminação entre a solução alcoólica e as soluções alcoólicas de pesticida. Contudo, os sensores tiveram uma discriminação menor, tanto pela PC1 como pela PC2, para as soluções de  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de atrazina, pois, seus pontos estão próximos. Outra característica que pode ser analisada pelo gráfico da PCA refere-se ao fato das amostras não apresentarem correlação linear, ou seja, não há deslocamento das amostras no sentido crescente, ou decrescente da PC1 ou PC2.

Para os materiais dopados, o arranjo de sensores foi montado de acordo com a Tabela 12.

**Tabela 12.** Especificação dos sensores de acordo com os filmes depositados no microeletrodo.

Filme	Sensor
PC	S7
PCM 5	S8
PCM 10	S9
PCM 25	S10
PCM 50	S11
PMAM	S12

A Figura 56 se refere ao gráfico da PCA para o PC dopado com CSA e suas blendas, além do PMAM. O tempo de imersão das amostras para obtenção dos gráficos da PCA foi menor que o tempo utilizado para obtenção dos espectros de capacitância, de forma que, o processo de desdopagem das amostras não foi evidenciado.



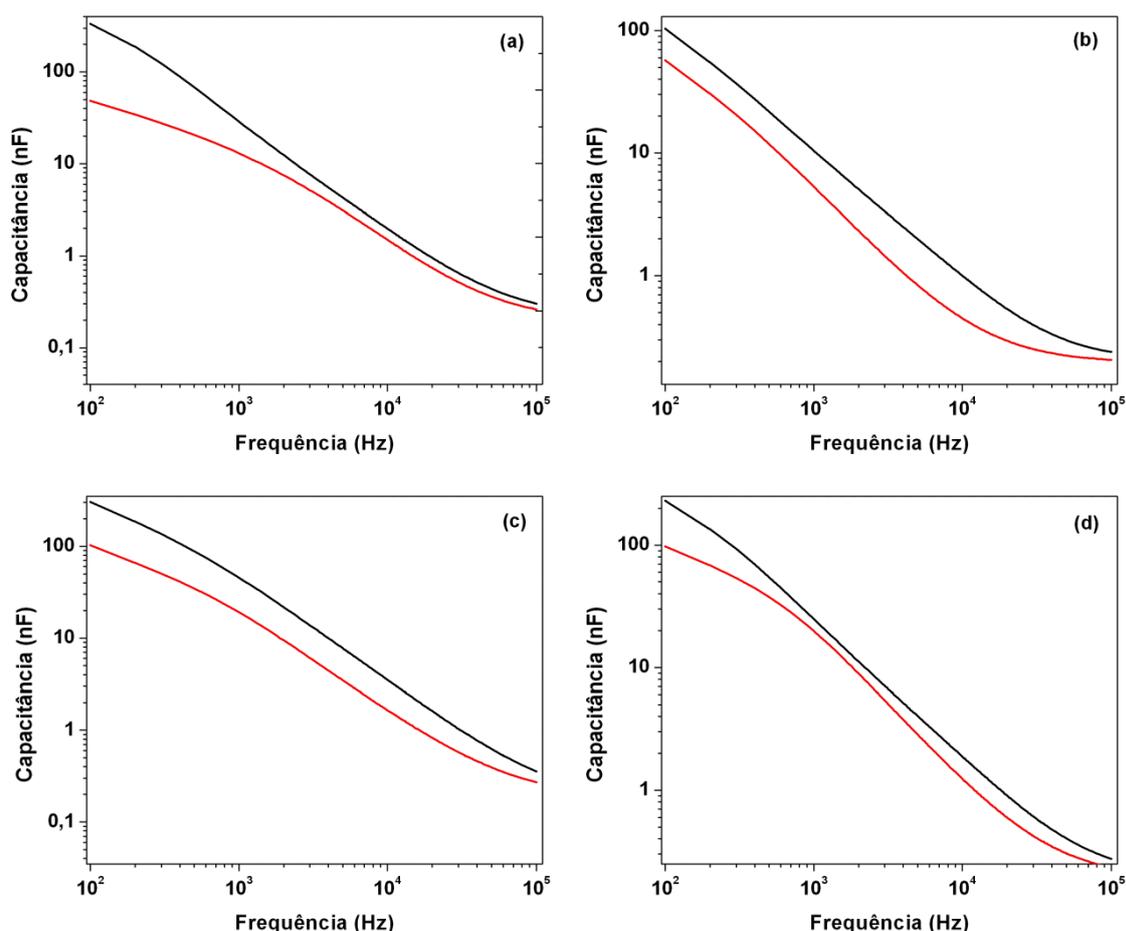
**Figura 56.** Gráfico de PCA de filmes dopados imersos em soluções de atrazina com diferentes concentrações (Medidas de capacitância em 1 KHz).

A análise por PCA dos materiais dopados evidencia uma grande diferença entre a solução alcoólica (referência) e as soluções do pesticida, pois, a amostra relativa à referência está mais deslocada para a direita. Outra observação está no fato de que as amostras não estão correlacionadas com a PC1 e nem com a PC2, tendo em vista que não variam linearmente com os eixos das componentes. Foi notado, ainda, que as amostras estão separadas em regiões distintas e sem sobreposição. Contudo, não há uma boa discriminação entre as soluções com 2 mg·L<sup>-1</sup> e 10 mg·L<sup>-1</sup>, já que os pontos estão bem próximos um do outro. Para as demais soluções, os pontos apresentaram-se em planos diferentes, indicando uma boa discriminação, tanto pela PC1 como pela PC2. Nota-se, também, que a posição do sensor S08 está bem deslocada, comparada à dos outros sensores, ou seja, sua posição é bem distinta. Uma possível explicação para esse comportamento pode ser devido aos valores distintos de capacitância para esse sensor, em relação aos demais.

### 4.3. INVESTIGAÇÕES DE UMA POSSÍVEL INTERAÇÃO DAS BLENDA HÍBRIDAS POMA/PMAM COM ÍONS MERCÚRIO.

#### 4.3.1. Medidas de Capacitância: Resposta Elétrica dos Sensores

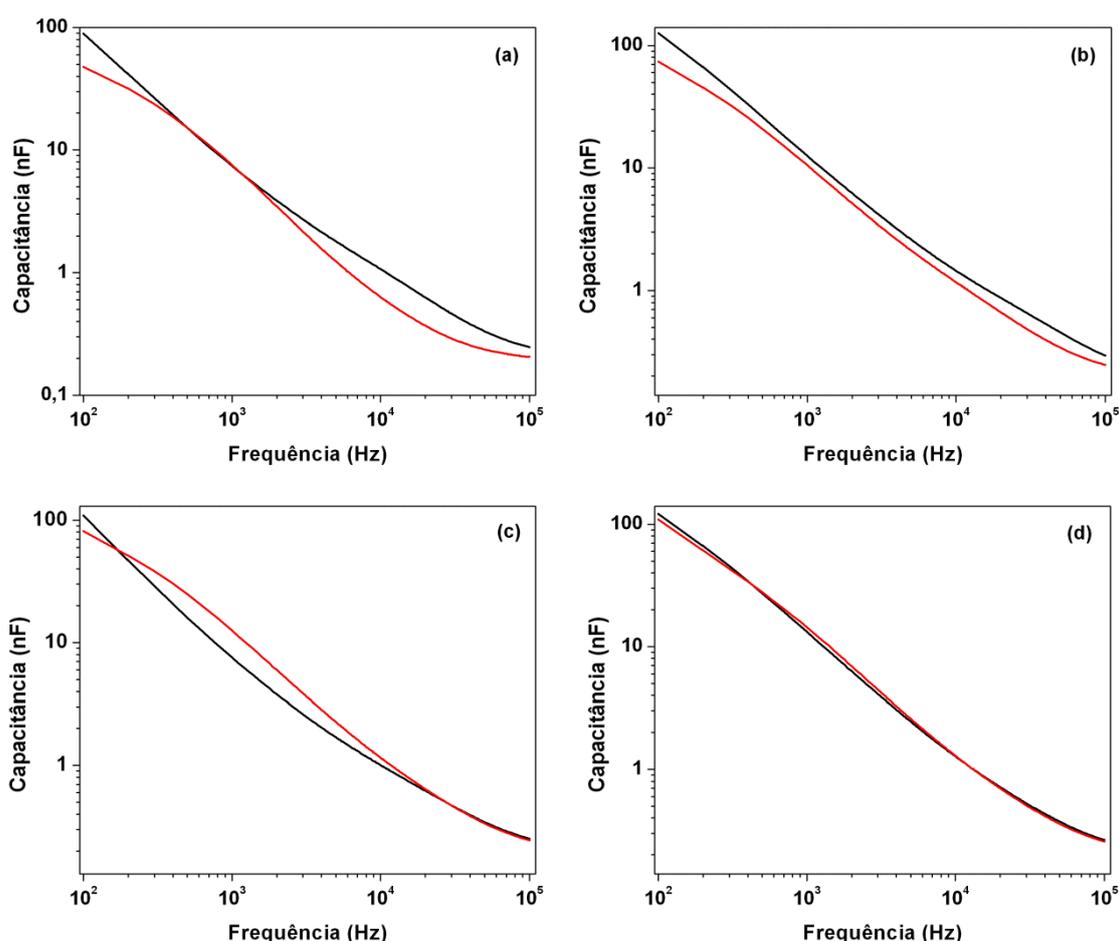
A Figura 57 mostra as curvas de capacitância da POMA com BT, antes e após o contato com as soluções de cloreto de mercúrio (II). É possível observar uma redução da resposta elétrica dos materiais, após o contato com as soluções de mercúrio (II). Isso pode ser explicado por dois motivos: o primeiro, pela desdopagem da amostra na presença da água; e o segundo, por uma possível perda de massa dos materiais. Este mesmo comportamento foi verificado para os materiais poliméricos dopados, quando expostos às soluções do pesticida. Para o PC híbrido não há indícios de que a redução do sinal elétrico seja provocada, exclusivamente, pela interação do íon  $\text{Hg}^{2+}$  com a cadeia polimérica híbrida. Acredita-se que o processo de desdopagem do PC híbrido e a perda de massa do material polimérico tenham influenciado na redução do sinal observado.



**Figura 57.** Curvas de capacitância da POMA híbrida com BT (PCB) em: (—) água deionizada e (—) soluções de cloreto de mercúrio II (a) 2 mg·L<sup>-1</sup>, (b) 5 mg·L<sup>-1</sup>, (c) 10 mg·L<sup>-1</sup> e (d) 20 mg·L<sup>-1</sup>.

Em função da semelhança de comportamento das respostas elétricas do PCB e da PCMB 50, as figuras das curvas de capacitância relacionadas às blendas foram colocadas, neste item, da maior para a menor concentração do PCB, ao contrário da sistemática adotada, até então, nesta tese.

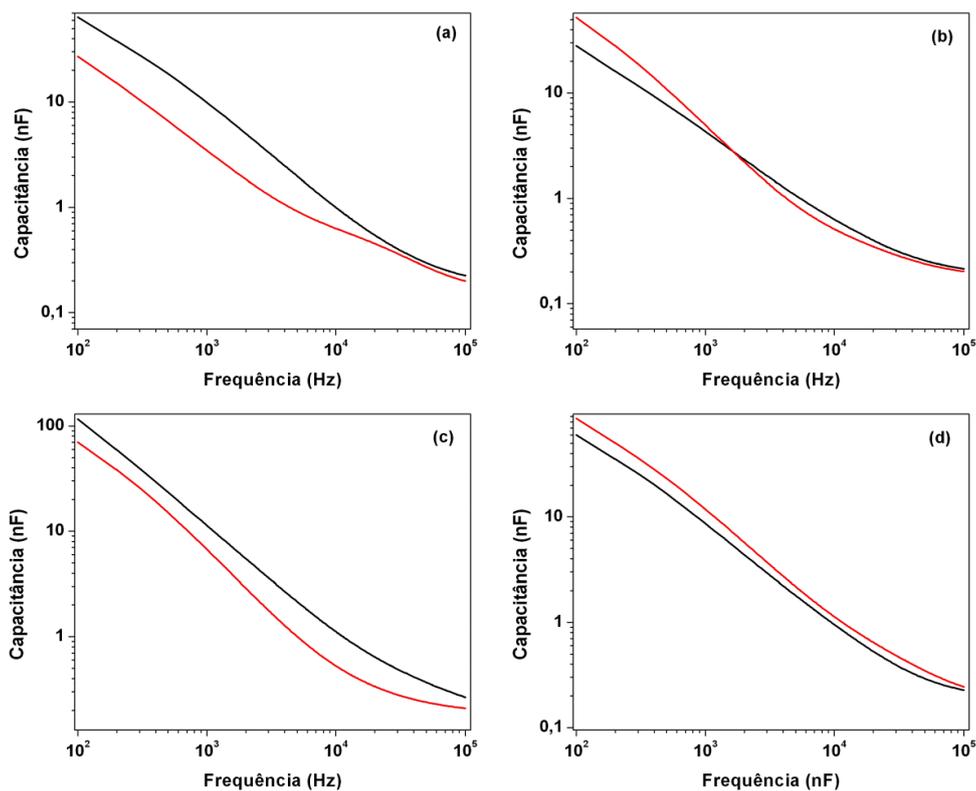
A redução da resposta elétrica para blenda PCMB 50 foi verificada quando o material polimérico foi exposto nas soluções com concentrações de  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de cloreto de mercúrio (II), conforme pode ser analisado pela Figura 58.



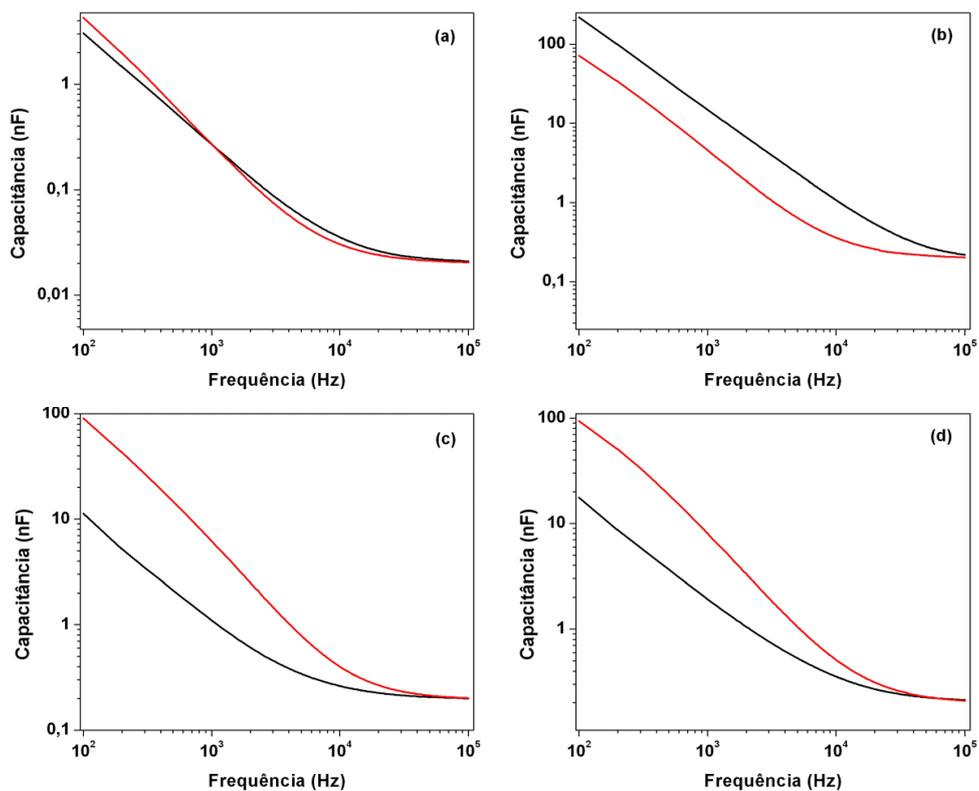
**Figura 58.** Curvas de capacitância da blenda PCMB 50 em: ( — ) água deionizada e ( — ) soluções de cloreto de mercúrio II (a)  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b)  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c)  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e (d)  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A Figura [Figura 58(c)] mostra um incremento da resposta elétrica da blenda PCMB 50, após o contato com a solução de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  do sal. Para a solução de  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de cloreto de mercúrio (II) o aumento na resposta elétrica foi discreto [Figura 58(d)].

As Figuras 59 e 60 apresentam as curvas de capacitância para as blendas PCMB 25 e PCMB 10.



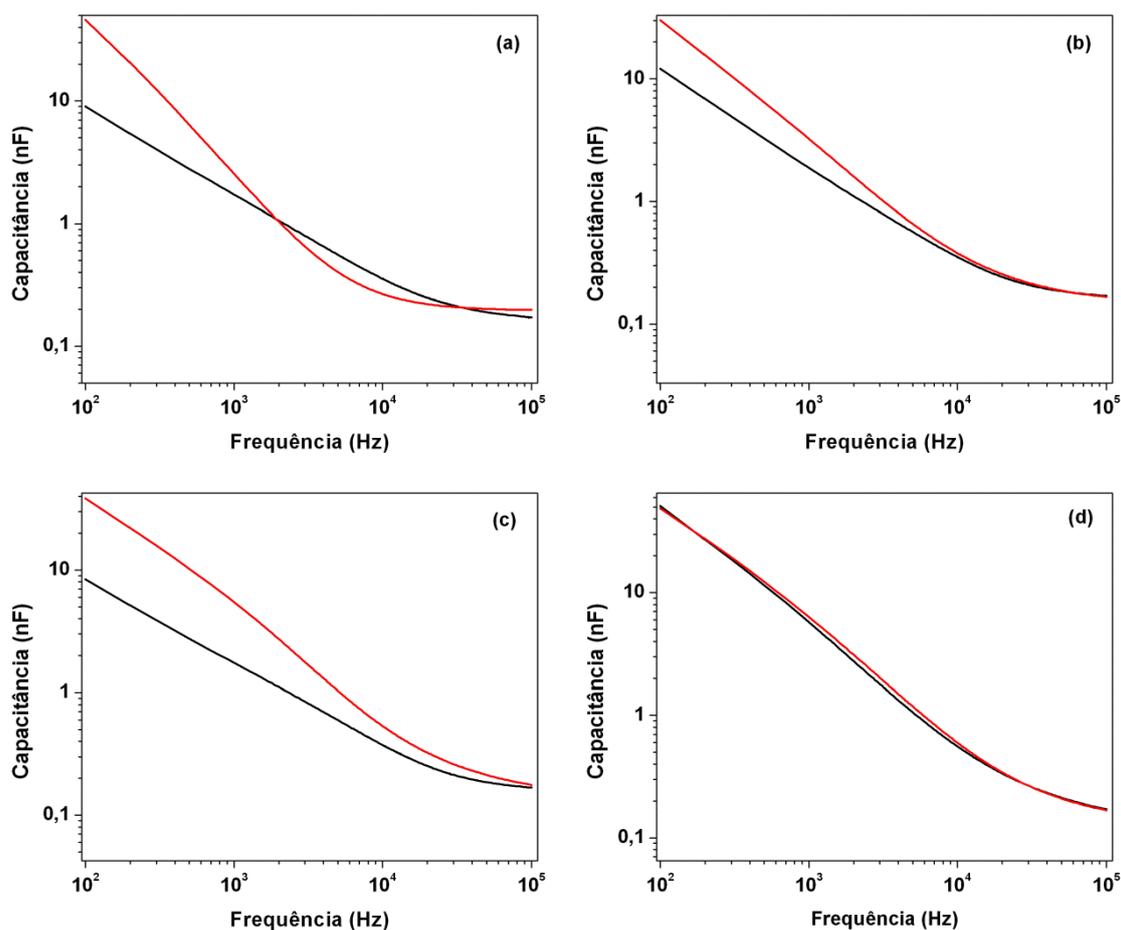
**Figura 59.** Curvas de capacitância da blenda PCMB 25 em: ( — ) água deionizada e ( — ) soluções de cloreto de mercúrio II (a)  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b)  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c)  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e (d)  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Figura 60.** Curvas de capacitância da blenda PCMB 10 em: ( — ) água deionizada e ( — ) soluções de cloreto de mercúrio II (a)  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b)  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c)  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e (d)  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Pela Figura 59, percebe-se que houve um aumento do sinal elétrico da blenda PCMB 25 apenas para a solução com concentração  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [Figura 59 (d)]. No entanto, para o filme da blenda PCMB 10 o incremento do sinal foi verificado nas soluções com concentrações de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  [Figura 60 (c) e (d)].

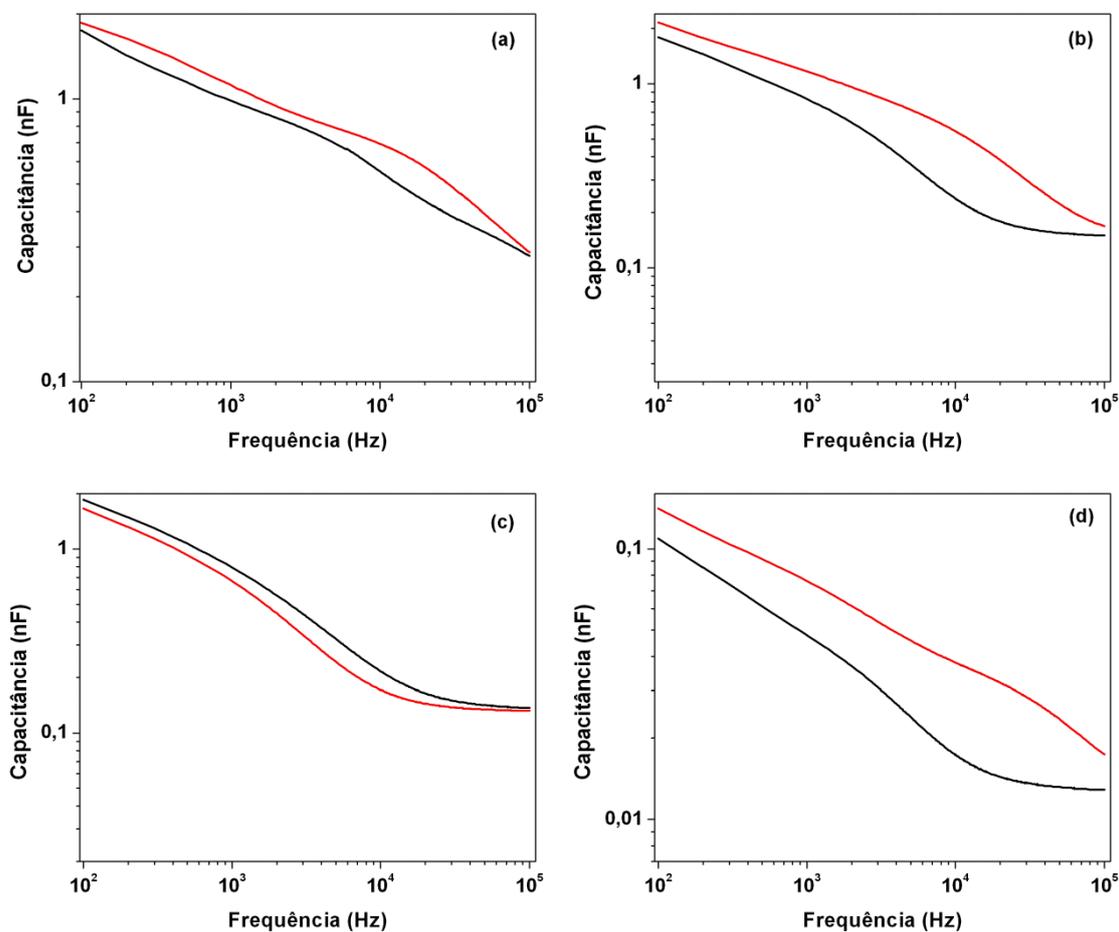
As curvas de capacitância para a blenda PCMB 5 estão apresentadas na Figura 61. Nota-se que para a solução de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  na concentração de  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ocorreu uma redução da capacitância do material polimérico. Porém, essa redução foi verificada a partir de uma frequência específica equivalente a  $1800 \text{ Hz}$  [Figura 61(a)].



**Figura 61.** Curvas de capacitância da blenda PCMB 5 em: (—) água deionizada e (—) soluções de cloreto de mercúrio II (a)  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b)  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c)  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e (d)  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Nas demais concentrações, houve um aumento dos valores da capacitância [Figura 61(b)] e [Figura 61(c)], sendo este aumento bem discreto para a solução com  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  [Figura 61(d)].

Para concluir os ensaios com as soluções de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , foi observada, também, a variação da resposta elétrica do PMAM híbrido com o BT (PMAM-B) (Figura 62). Nesses ensaios, é nítido o aumento do sinal elétrico em quase todas as concentrações da solução, com exceção apenas da solução com  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  do sal de mercúrio [Figura 62 (c)].

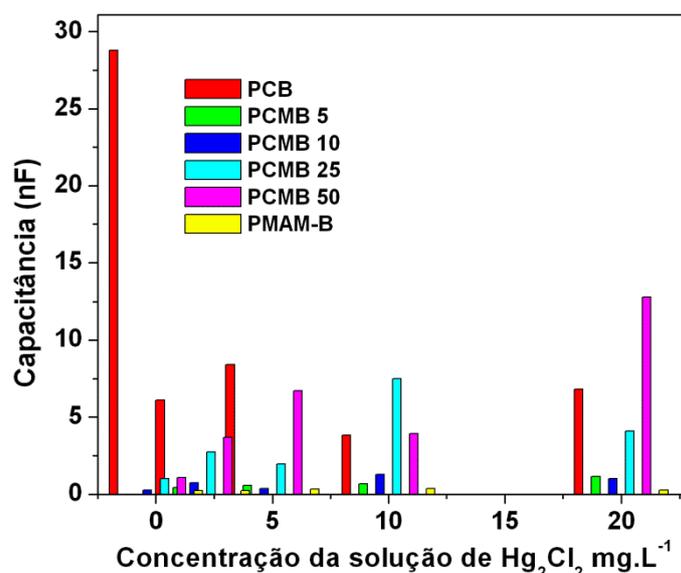


**Figura 62.** Curvas de capacitância do PMAM-B em: (—) água deionizada e (—) soluções de cloreto de mercúrio II (a)  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (b)  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , (c)  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e (d)  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

De uma forma geral, pode-se constatar que os filmes poliméricos híbridos apresentaram redução e incremento da resposta elétrica, após o contato com a solução de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . As hipóteses para justificar esse comportamento podem estar vinculadas aos processos de transferências de elétrons entre os componentes das blendas e/ou a perda de massa dos materiais. O processo de transferência de elétrons entre os componentes da blenda ainda não foi investigado, de forma que são necessários novos estudos para compreender esse mecanismo. Contudo, é possível levantar duas hipóteses: (1) considerar a transferência de elétrons dos filmes poliméricos para os íons  $\text{Hg}^{2+}$ . Caso isso aconteça, haverá uma redução de

elétrons nas cadeias dos polímeros, provocando um aumento do sinal,<sup>127,128</sup> (2) possibilidade de interação do corante (BT) com o íon de mercúrio de forma isolada na matriz. Se isso acontecer, no mínimo, haverá possibilidade de ocorrer uma modificação na morfologia dos polímeros. Então, espera-se que essa modificação na morfologia da blenda polimérica promova um crescimento na rugosidade do material e, possivelmente, uma redução na mobilidade de portadores, ocasionando uma queda no sinal elétrico. Considerando ainda, a redução do sinal elétrico de algumas blendas, outras hipóteses que podem ser levantadas para justificar a queda de sinal elétrico é a perda de massa e o processo de desdopagem dos materiais poliméricos, fenômenos observados em algumas amostras após a permanência de noventa minutos em contato com a solução aquosa.

A Figura 63 apresenta a variação da capacitância dos materiais híbridos, após o contato com a solução de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , em uma frequência de 1000 Hz. Na realização dessas medidas não foi verificado o processo desdopagem, pois, o tempo de permanência do material em água foi menor.



**Figura 63.** Variação da capacitância do PC e PMAM híbridos e suas blendas e em função da concentração da solução de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Frequência de trabalho fixada em 1 KHz.

Nota-se que, novamente, os valores da capacitância não variaram linearmente com a concentração de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . As blendas PCMB 25 e PCMB 50 e o PCB tiveram as variações mais significativas dos valores da capacitância nas soluções de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

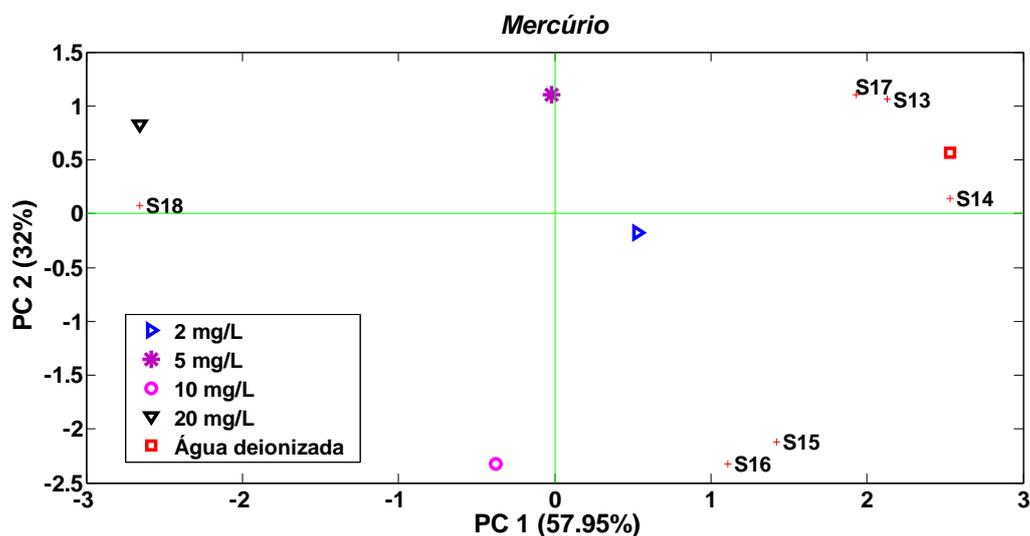
### 4.3.2. Análise da Componente Principal (PCA)

Para investigar a sensibilidade dos filmes híbridos, o arranjo dos sensores foi montado conforme a Tabela 13.

**Tabela 13.** Especificação dos sensores de acordo com os filmes híbridos depositados no microeletrodo

Filme	Sensor
PCB	S13
PCMB 5	S14
PCMB 10	S15
PCMB 25	S16
PCMB 50	S17
PMAM-B	S18

O gráfico da PCA obtido das respostas elétricas para as amostras de solução de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  está apresentado na Figura 64. A análise do gráfico da PCA indica que as amostras estão separadas em regiões distintas e não se sobrepõem. Além disso, observou-se que as amostras tiveram uma tendência de se deslocar para a esquerda, à medida que a concentração da solução de mercúrio aumenta, ou seja, estão correlacionadas com a PC1.



**Figura 64.** Gráfico de PCA dos filmes dopados obtido em soluções de cloreto de mercúrio II com diferentes concentrações (Medidas de capacitância em 1 KHz).

Ficou evidente, na Figura 64, que as amostras foram discriminadas pelos sensores, tanto pela PC1 como pela PC2.

**Capítulo**  
**5**  
***Conclusões e Perspectivas***

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 5.1. CONCLUSÕES

Blendas poliméricas foram preparadas com e sem a presença de um corante fotoluminescente e suas propriedades ópticas, elétricas e morfológicas foram comparadas. Além disso, na tentativa de buscar uma possível aplicação tecnológica, as blendas poliméricas tiveram suas propriedades elétricas analisadas frente às soluções de atrazina e cloreto de mercúrio (II).

Os materiais poliméricos preparados sem a presença do corante, ou seja, os materiais não híbridos apresentaram absorções no IV similares e característica às absorções da POMA, PMAM e do CSA. Para as blendas híbridas, a análise por IV não foi conclusiva, pois houve grande sobreposição de bandas dos grupos funcionais dos polímeros e do corante, tornando-se difícil a identificação das transições correspondentes a cada componente do material.

Nesse trabalho, as blendas preparadas sem a BT e dopadas com CSA apresentaram bandas de absorção no UV-Vis referentes ao PC, mas com diferentes intensidades. Além disso, houve deslocamento da banda principal da POMA para comprimentos de onda maiores, sugerindo uma interação entre o PC e o PMAM. O PC não provocou alteração na transição eletrônica do PMAM, apenas manteve sua capacidade de absorção dentro da matriz do polímero isolante.

A presença da BT na composição da blenda promoveu mudanças nas propriedades ópticas dos materiais. As amostras híbridas revelaram uma forte banda de absorção na faixa de 600 a 1000 nm com um máximo entre 805 nm e 814 nm, para todas as amostras. Além de modificar o espectro de absorção, a BT forneceu uma nova propriedade às blendas: a fotoluminescência. Os materiais preparados sem a presença da BT não apresentaram fotoluminescência, enquanto os materiais híbridos revelaram uma PL na faixa de 476 - 550 nm. Essa emissão ocorreu em comprimento de onda maior que a PL do corante puro, sugerindo que a interação da BT com o PC proporcionou um aumento do comprimento das ligações  $\pi$  da molécula fotoativa e, conseqüentemente, um deslocamento da banda de emissão.

A análise morfológica do PC dopado com CSA da blenda PCM 50 e do PMAM mostrou a existência de glóbulos na superfície. No entanto, nas blendas com

concentrações menores (PCM 25, PCM 10 e PCM 5) foi verificada a presença de “cristais” em suas superfícies, devido à recristalização do dopante, após a evaporação do solvente. Inúmeras varreduras para análise da morfologia das blendas foram realizadas, contudo, não foram localizadas regiões que demonstrassem separação de fase entre os polímeros constituintes das blendas.

A adição da BT na preparação dos materiais poliméricos modificou a morfologia dos materiais, entretanto, novamente, não foi verificada separação de fase entre os constituintes das blendas.

A diferença de rugosidade entre amostras híbridas e não híbridas ocorreu, devido ao surgimento de estruturas que possuem relevos topográficos menores que os “cristais” encontrados na superfície de amostras não híbridas. De uma forma geral, a presença da molécula fotoativa contribuiu para a modificação da morfologia dos materiais, mas de forma aleatória.

A irregularidade dos filmes foi confirmada pelas medidas de espessura. A partir da concentração de 10 % do PC, as amostras híbridas mostraram uma espessura maior que as amostras não híbridas.

Os materiais dopados e não híbridos apresentaram um crescimento da condutividade com o aumento do teor do PC. Entretanto, foi verificada uma discrepância nos valores da condutividade entre as amostras PCM 10 e PCM 25: a blenda PCM 25 apresentou um menor valor de condutividade. Esse mesmo comportamento foi verificado para os materiais híbridos.

Das medidas elétricas no sistema AC, pode-se concluir que as capacitâncias variaram, proporcionalmente, com a concentração do PC, considerando as amostras não híbridas e híbridas.

Em relação à aplicação das blendas como sensores para identificação de pesticida, a técnica de infravermelho não foi uma boa ferramenta para estudar as possíveis interações, pois os espectros não permitiram fácil distinção dos estiramentos e deformações dos grupos funcionais após o contato com o pesticida.

As medidas de capacitância mostraram que os materiais desdopados apresentaram-se mais resistentes à água do que os materiais dopados. Os materiais desdopados tiveram variações nos valores das capacitâncias, quando imersos em água deionizada, solução alcoólica e solução alcoólica com atrazina. Contudo, essa variação não foi linear com a concentração do pesticida.

Os materiais dopados mostraram uma estabilidade bem menor, comparados aos materiais desdopados. Durante as medidas foram verificadas pequenas perdas de massa e ainda processos de desdopagem dos materiais durante os 90 minutos de exposição ao meio aquoso. Os processos de desdopagem interferem na análise dos resultados da capacitância e ocorrem de forma aleatória. Novamente, a variação no valor da capacitância dos materiais dopados não foi linear, em relação à concentração do pesticida, mostrando que o processo de interação não específica ocorre por adsorção e dessorção, fenômenos comuns em PCs.

Os materiais híbridos mostraram pequenas perdas de massa quando expostos ao meio aquoso. Para esses materiais, o processo de desdopagem também foi observado o que dificultou a interpretação do sinal elétrico, após contato com as soluções do íon mercúrio (II).

O tempo de exposição dos materiais dopados (não híbridos e híbridos), em solução aquosa, foi menor para obtenção dos gráficos de PCA, não sendo suficiente para ocorrer o processo de desdopagem. Os gráficos de PCA dos materiais desdopados, dopados e híbridos mostraram que os filmes fizeram uma discriminação das diferentes concentrações das soluções de atrazina (materiais desdopados e dopados) e cloreto de mercúrio (II) (materiais híbridos). Considerando as soluções de atrazina, os filmes não apresentaram correlação com as componentes principais (PC1 ou PC2). Entretanto, essa correlação foi verificada para os materiais híbridos, quando expostos em água deionizada e solução de cloreto de mercúrio (II).

Apesar dos materiais apresentarem capacidade de discriminação das diferentes concentrações de atrazina, ainda não é possível afirmar a existência de um sensor. Novas medidas são necessárias para verificar a sua reprodutibilidade, entre outras evidências. No caso das amostras híbridas, concluiu-se que é melhor trabalhar com amostras desdopadas, onde o sinal elétrico pode ser melhor analisado sem interferências de outros fenômenos. Além disso, é importante utilizar técnicas que permitam estimar a massa de mercúrio capturada pelas blendas, ou seja, o coeficiente de seletividade do material. Diante das inúmeras indagações sobre a interação entre os materiais poliméricos e os analitos (pesticida e íons de mercúrio (II)), é necessário um número maior de experimentos e, por isso, novos estudos devem ser realizados no futuro para melhor compreender o mecanismo de funcionamento dos sensores.

## 5.2. PERSPECTIVAS

As investigações sobre as possibilidades das blendas preparadas a partir da POMA e do PMAM ainda não foram esgotadas. Diante disso, serão descritas a seguir algumas sugestões para trabalhos futuros sobre essa pesquisa:

- Determinar o limite de detecção das blendas não híbridas e híbridas frente às soluções de atrazina.
- Realizar novas medidas de capacitância para obtenção de gráficos de PCA, para verificar a reprodutibilidade das medidas.
- Determinar o coeficiente de seletividade das blendas híbridas, para seleção do íon mercúrio.
- Preparar e caracterizar os materiais híbridos no seu estado desdopado, pois, desta forma será mais fácil analisar suas propriedades de absorção e emissão, a fim de serem exploradas em sensores ópticos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> (a) Mano, L. B.; Mendes, L. C.; Introdução a Polímeros, 2ª Ed. Edgard Blucher: São Paulo, 2004. (b) Harun, M.H.; Saion, E.; Kassim, A.; Yahya, N.; Mahmud, E.; *JASA* **2007**, *2*, 63.  
(b) <http://www.ch.ic.ac.uk/local/organic/tutorial/steinke/4yrPolyConduct2003.pdf>, acessado em julho de 2012.
- <sup>2</sup> Van Vlack, L. H.; Princípios de Ciências dos Materiais, 14ª Ed. Edgard Blucher: São Paulo, 2002.
- <sup>3</sup> Mano, L. B.; Polímeros como Materiais de Engenharia, 1ª Ed. Edgard Blucher: São Paulo, 1991.
- <sup>4</sup> <http://www.abpol.com.br>, acessado em dezembro de 2010.
- <sup>5</sup> Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, *39*, 1098.
- <sup>6</sup> Shirakawa, H.; Louis, E.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, H. K.; Heeger, A. J.; *J. C. S. Chem. Comm.* **1977**, *16*, 578.
- <sup>7</sup> MacDiarmid, A. G.; *Curr. Appl. Phys.* **2001**, *1*, 269.
- <sup>8</sup> Chiacchio, R. S.; Montagem e Caracterização de um Dispositivo Eletrônico usando um Polímero Condutor, Dissertação de Mestrado, 2004.
- <sup>9</sup> MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.* **1995**, *69*, 85.
- <sup>10</sup> Faez, R.; Rezende, M. C.; De Paoli, M. A.; *Polímeros* **2000**, *10*, 130.
- <sup>11</sup> Roth, S.; Carroll, D.; One-Dimensional Metals, 1ª Ed. Wiley-VCH, Germany, 2004.
- <sup>12</sup> Tallman, D. E.; Spinks, G.; Dominis, A.; Wallace, G. G. *J Solid State Electrochem.* **2002**, *6*, 73.
- <sup>13</sup> Tigellar, D. M.; Lee, W.; Bates, K. A.; Saprigin, A.; Prigodin, V. N.; Cao, X.; Nafie, L. A.; Platz, M. S.; Epstein, A. J.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1430.
- <sup>14</sup> Moliton, A.; Hiorns, R.C.; *Polym Int.* **2004**, *53*, 1397.
- <sup>15</sup> Melo, C. P.; *Ciência Hoje* **1987**, *6*, 38.
- <sup>16</sup> Heeger, A. J.; *Polym. J.* **1985**, *17*, 201.
- <sup>17</sup> (a) Bredas, J. L.; Street, G. B.; *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309. (b) Medeiros, E. S.; Paterno, L. G.; Mattoso, L. H. C.; Encyclopedia of Sensors, **2006**, *x*, 1. (c) Epstein, A. J.; Ginder, J. M.; Zuo, F.; Woo, H. S.; Tanner, D. B.; Richter, A. F.; Angelopoulos, M.; Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G.; *Synth. Met.* **1987**, *21*, 63. (d) Pomerantz, Z.; Zaban, A.; Ghosh, S.; Lellouche, J. P.; Belmonte-Garcia, G.; Bisquert, J. J. *Electr. Chem.* **2008**, *614*, 49.
- <sup>18</sup> Arantes, C.; Rocco, M. L. M.; Cruz, A. G. B.; Rocco, A. M.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 61.
- <sup>19</sup> Shaktawat, V.; Sharma, K.; Saxena, N. S.; *J. Ovon. Res.* **2010**, *6*, 239.
- <sup>20</sup> Gen, L. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 1708.
- <sup>21</sup> Yang, M. Z.; Daí, C. L.; Lu, D. H.; *Sensors* **2010**, *10*, 10095.
- <sup>22</sup> Zanga, J.; Konga, L. B.; Caia, J. J.; Luo, Y. C.; Kang, L. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8067.
- <sup>23</sup> Salatelli, E.; Angiolina, L.; Brazzia, A.; Lanzia, M.; Scavetta, E.; Tonelli, D.; *Synth. Met.* **2010**, *160*, 2681.
- <sup>24</sup> Lee, H. J.; Lee, J.; Park, S. M.; *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 2660.
- <sup>25</sup> Groenendaal, L. B.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R.; *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481.
- <sup>26</sup> Souza, J. M.; Pereira, E. C.; *Synth. Met.* **2001**, *118*, 167.

- <sup>27</sup> Gonçalves, D.; Santos, D. S.; Mattoso, L. H. C.; Karasz, F. E.; Akcelrud, L. Faria, R. M.; *Synth. Met.* **1997**, *90*, 5.
- <sup>28</sup> Feast, W. J.; Tsibouklis, J.; Pouwer, K. L.; Groenendaal, L.; Weijer, W.; *Polym.* **1996**, *37*, 5017.
- <sup>29</sup> Mattoso, L. H. C.; *Quím. Nova* **1996**, *19*, 388.
- <sup>30</sup> (a) Wei, Y.; Jagg, G. W.; Chan, C. C.; Hsueh, K. F.; Hariharan, R.; Patel, S. A.; Whitecar, C. K.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7716. (b) Mattoso, L. H. C.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Synth. Met.* **1994**, *68*, 1.
- <sup>31</sup> Pron, A.; Rannou, P.; *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 135.
- <sup>32</sup> Lee, K.; Cho, S.; Park, S. H.; Heeger, A. J. Lee, C. W.; Lee, S. H.; *Nature* **2006**, *44*, 65.
- <sup>33</sup> Rambu, G. A.; Stamatini, I.; Jackson, C. L.; Scott, K.; *J. Opt. Adv. Mat.* **2006**, *8*, 670.
- <sup>34</sup> Shimano, J. Y.; MacDiarmid, A. G.; *Synth. Met.* **2001**, *123*, 251.
- <sup>35</sup> Shimano, J. Y.; MacDiarmid, A. G.; *Synth. Met.* **2001**, *119*, 365.
- <sup>36</sup> Leite, F. L.; Alves, W. F.; Mir, M.; Mascarenhas, Y. P.; Herrmann, P. S. P.; Mattoso, L. H. C.; Oliveira Jr., O. N.; *Appl Phys A* **2008**, *93*, 537.
- <sup>37</sup> Patil, R.; Jiang, X.; Harina, Y.; *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4687.
- <sup>38</sup> Jamal, R.; Abdirvim, T.; Ding, Y.; Nurulla, I.; *J. Polym Res* **2008**, *15*, 75.
- <sup>39</sup> Norris, I. D.; Kane-Maguire, L. A. P.; Wallace, G. G.; Mattoso, L. H. C. *Aust. J. Chem.* **2000**, *53*, 89.
- <sup>40</sup> Norris, I. D.; Kane-Maguire, L. A. P.; Wallace, G. G. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3237.
- <sup>41</sup> Eira, C.; Passos, I. N. G.; Brito, A. C. F.; Santos Jr., J. R.; Zucolotto, V.; Oliveira Jr., O. N.; Kitagawa, I. L.; Constantino, C. J. L.; Cunha, H. N. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1158.
- <sup>42</sup> Kulkarni, M. V.; Viswanath, A. K.; *Sensors Actuat. B* **2005**, *107*, 791.
- <sup>43</sup> Mattoso, L. H. C.; Manohar, S. K.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *J. Polym, Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1227.
- <sup>44</sup> Raouf, J. B.; Jahanshahi, M.; Ahangar, S. M.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2010**, *5*, 517.
- <sup>45</sup> Savale, P. A.; Shirale, D. J.; Datta, K.; Ghoshi, P.; Shirsat, M. D.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, *2*, 595.
- <sup>46</sup> Souza, N. C.; Silva, J. R.; Rodrigues, C. A.; Costa, L. F.; Giacometti, J. A.; Oliveira Jr., O. N. *Thin Solid Films* **2003**, *428*, 232.
- <sup>47</sup> Jadhav, R. S.; Hundiwale, D. G.; Mahulikar, P. P.; *J. Coat. Technol. Res.* **2010**, *7*, 449.
- <sup>48</sup> Quintanilha, R. C.; Dissertação de Mestrado, 2010, Curitiba.
- <sup>49</sup> Bianchi, R. F.; Onmori, R. K.; Faria, R. M. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 74.
- <sup>50</sup> Chinaglia, D. L.; Gozzl, G.; Schmidt, T. F.; Santos, L. F.; Balogh, D. T.; Oliveira Jr., O. N.; Faria, R. M.; *Philos. Magaz. Lett.* **2007**, *87*, 403.
- <sup>51</sup> Gnanakan, S. R. P.; Rajasekhar, M.; Subramania, A.; *Inter. J. Electr. Sci.* **2009**, *4*, 1289.
- <sup>52</sup> Yang, M. Z.; Dai, C. L.; Lu, D. *Sensors* **2010**, *10*, 10095.
- <sup>53</sup> Taylor, D.M.; Macdonald, A.G.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, *20*, 1277. (b) Jr. Riul, A.; Santos, D. S.; Wohnrath, K.; Di Tommazo, R. C. P. L. F.; Fonseca, J. F.; Jr. Oliveira, O. N.; Taylor, D. M.; Mattoso, L. H. C.; *Langmuir* **2002**, *18*, 239.
- <sup>54</sup> Jr. Riul, A.; Malmegrim, R. R.; Fonseca, F. J.; Mattoso, L. H. C. *Biosens. Bioelectron.* **2003**, *18*, 1365.

- <sup>55</sup> Filho, N. C.; Leite, F. L.; Carvalho, E. R.; Venâncio, C. M.; Vaz, C. M. P.; Mattoso, L. H. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 577.
- <sup>56</sup> (a) Horak, Z.; Fortelny, I.; Kolarik, J.; Hlavata, D.; Sikora, A.; Polymer Blends, John Wiley & Sons, New York, 2003. (b) Andrade, M. L.; Tese de Doutorado, Universidade de Campinas, 2003. (c) Disponível em: <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H140/t5.pdf>, acessado em agosto de 2012.
- <sup>57</sup> Moreira, A. C. F.; Cario Jr, F. O.; Soares, B. G.; *Polímeros* **2002**, *12*, 136.
- <sup>58</sup> Silva, J. E. P.; Torresi, S. I. C.; Torresi, R. M.; *Prog. Organ. Coat.* **2007**, *58*, 33.
- <sup>59</sup> Araujo, P. L. B.; Ferreira, C. R. P. C.; Araujo, E. S.; *Polym. Let.* **2011**, *5*, 12.
- <sup>60</sup> Abdolreza, M.; Dariush, S.; Nabavi, R.; *Iran. Polym. J.* **2006**, *15*, 259.
- <sup>61</sup> Jousseau, V.; Morsli, M.; Bonnet, A.; Tesson, O.; Lefrant, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 1205.
- <sup>62</sup> Leite, F. L.; Firmino, A.; Borato, C. E.; Mattoso, L. H. C.; Silva, W. T. L.; Oliveira Jr, O. N.; *Synth. Met.* **2009**, *159*, 2333.
- <sup>63</sup> Brugnollo, E. D.; Paterno, L. G.; Leite, F. L. Fonseca, F. J. L.; Constantino, P. A.; Antunes, P. A.; Mattoso, L. H. C. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 3274.
- <sup>64</sup> Stolyarova, S.; Cherian, S.; Raiteri, R.; Zeravik, J.; Skladal, P.; Nemirovsky, Y.; *Sens. Actuators, B*, **2008**, *131*, 509.
- <sup>65</sup> Bailey, A. L. P. S.; Pisanelli, A. M.; Persaud, K. C. *Sens. Actuators, B* **2008**, *131*, 1.
- <sup>66</sup> Jr. A. R.; Santos, D. S., Jr. K.; Wohnrath, R.; Di Tommazo, R.; Carvalho, A. C. P. L. F.; Fonseca, F. J.; Oliveira, O. N.; Taylor, D. M.; Mattoso, L. H. C.; *Langmuir* **2002**, *18*, 239.
- <sup>67</sup> Strixino-Trivinho, F.; Pereira, E. C.; Lopes, L. R. C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 661.
- <sup>68</sup> Costa, L. L. F.; Sant'ana, E. S.; Suchara, E. A.; Benato, V. S.; Carasek, E. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 79.
- <sup>69</sup> Javaroni, R. C. A.; Landgraf, M. D.; Rezende, M. O. O. *Quim. Nova* **1999**, *22*, 58.
- <sup>70</sup> Regitano, J. B.; Alleoni, L. R. F., Tornisielo, V. L, *Scientia Agrícola* **2001**, *58*, 801.
- <sup>71</sup> Changlong, H., Liguang, X.; Changrui, X., Hua, K., Libing, W.; Chuanlai, X. *Biosens. Bioelectr.* **2012**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2012.04.008>
- <sup>72</sup> Yamin, L.; Xiaoling, Z.; Baocun, Z.; Juan, X.; Jilin, Yan.; *J. Fluoresc.*, **2011**, *21*, 1343.
- <sup>73</sup> (a) Styliani, V.; George, K. T.; Emmanuel, K.; George, E. F.; Haralambos, E. K.; *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3292. (b) Voutsadaki, S.; Tsikalas, G. K.; Klontzas, E.; Froudakis, G. E.; Katerinopoulos, H. E.; *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3292. (c) Zou, Q.; Tian, H.; *Sens. Actuators B* **2010**, *149*, 20. (d) Neto, B. A. S, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006. (e) Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Nielsen, S. A.; Lamb, J. D.; Christensen, J. J.; *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 271. (f) Casabó, J.; Flor, T.; Romero, M. I.; Teixidor, F.; Perez-Jimenez, C.; *Anal. Chin. Act.* **1994**, *294*, 207. (g) Hana, W.; Wia, K.; Park, W. S.; Honga, T. K.; *Elektrokhimiya* **2012**, *48*, 576.
- <sup>74</sup> Bianchi, R. F. Tese de Doutorado, UFSCar, 2002.
- <sup>75</sup> Malmonge, L. F.; Mattoso, L. H. C.; *Polímero*, **1998**, *8*, 72.
- <sup>76</sup> Shanmugan, S., Mutharasu, D. *Chalc. Lett.* **2010**, *7*, 581.
- <sup>77</sup> Wu, B., Huang, X., Han, Y., Gao, C., Peng, G., Liu, C., Wang, Y. Cui, X., Zou, G., *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 104903.
- <sup>78</sup> [http://www.nist.gov/pml/div683/hall\\_effect.cfm](http://www.nist.gov/pml/div683/hall_effect.cfm), The van der Pauw Technique, acessado em março de 2012.
- <sup>79</sup> Malmonge, L. F.; Lopes, G. A.; Langiano, S. C.; Malmonge, J. A.; Cordeiro, J. M.M.; Mattoso, L. H. C.; *Europ. Polym. J.* **2006**, *42*, 3108.

- <sup>80</sup>Santana, E. Dissertação de Mestrado, UFBA, 2009.
- <sup>81</sup>Giroto, E. M.; Santos, I. A.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 639.
- <sup>82</sup> (a) Alves, W. F.; Dissertação de Mestrado, UNESP, 2005. (b) Neto, J. M. M.; Moita, G. C.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 467. (c) Jolliffe, I. T.; *Principal Component Analysis*, 2<sup>a</sup> Ed. New York, 2002, (d) Borato, C. E.; Tese de Doutorado, 2007, Universidade de São Paulo.
- <sup>83</sup> Ram, M. K.; Carrara, S.; Paddeu, S. Maccioni, E.; Nicolini, C.; *Langmuir* **1997**, *13*, 2760.
- <sup>84</sup>Kulkarni, M. V.; Viswanath, A. K.; *Sens. Actuators, B.* **2005**, *107*, 791.
- <sup>85</sup>Patil, R. c. Ahmed, S. M.; Shiigi, H.; Nakayama, M.; Ogura, K.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4596.
- <sup>86</sup> Araujo, S. C.; Kawano, Y. *Polímeros* **2001**, *11*, 213.
- <sup>87</sup> Oliveira-César, M. A. F.; Zoioncz, S.; Oliveira, A. R. S.; Almeida, M. C. R.; Zawadzki, S. F.; Akcelrud, L.; Aguiar, M.; Tabak, D.; Lucas, E. F. *Polímeros* **1999**, *9*, 157.
- <sup>88</sup> Oliveira, C. M. F.; Amorim, M. C. V.; Lucas, E.F. *Polímeros* **1992**, *2*, 29.
- <sup>89</sup> Balamurugan, A.; Kannan, S.; Selvaraj, V.; Rajeswari, S.; *Trends Biomater. Artif. Organs* **2004**, *18*, 41.
- <sup>90</sup>Pereira, N. S., Monte, A. F. G., Ceschin, A. M., Araújo, M. J. S., *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, DOI: 10.1002/APP.37869
- <sup>91</sup> . Durães, J. A.; Drummond, A. L, Pimentel, T. A. P. F.; Murta, M. M. ; Bicalho, F da S.; Moreira, S. G. C.; Sales, M. J. A. *Eur Polym J* **2006**, *42*, 3324.
- <sup>92</sup>Watanabe, M.; Goto, K.; Fujitsuka, M.; Tojo, S.; Majima, T.; Shinmyozu, T. *Bull Chem Soc Jpn.* **2010**, *83*, 1155.
- <sup>93</sup> Routh, P.; Mukherjee, P.; Nandi, A. K. *J Mater Chem.* **2010**, *20*, 7214.
- <sup>94</sup> Dawn, A.; Nandi, A. K. *Langmuir* **2006**, *22*, 3273.
- <sup>95</sup>Dawn, A.; Nandi, A. K.; *J Phys Chem C.* **2007**, *111*, 6268.
- <sup>96</sup>Chen, L.; Li, P.; Cheng, Y.; Xie, Z.; Wang, L.; Jiang, X.; Wang, F. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1.
- <sup>97</sup>Priyanka, P. N.; Sharma, N. K.; Jha, K. K. *Int. J. Cur. Pharm. Res.* **2010**, *2*, 1.
- <sup>98</sup>Zhou, M.; Shen, P.; Zhao, B.; Jiang, P.; Deng, L.; Songting, T.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2685.
- <sup>99</sup>Lee, H. K.; Kim, T.; Park, J. H.; Kim, J.; Park, O. O.; *Org. Elect.* **2011**, *12*, 891.
- <sup>100</sup> Xu, E.; Du Zhong, H.; Zeng, J.; Ren, S.; Sun, J.; Fang, Q. *Dyes Pigment.* **2009**, *80*, 194.
- <sup>101</sup> Herrmann, P. S. P.; Silva, M. A. P.; Bernades, R. F.; Job, A. E.; Colnago, L. A.; Frommer, J. E.; Mattoso, L. H. C.; *Polym. Cienc. Tecnol.* **1997**, *7*, 57.
- <sup>102</sup> Neto, L. M.; Vieira, E. N.; Sposito, G.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 1067.
- <sup>103</sup>Travain, S.; Souza, N. C.; Balogh, D. T.; Giacometti, J. A.; *J. Coll. Interf. Sci.* **2007**, *316*, 292.
- <sup>104</sup>Sengupta, P. P.; Kar, P.; Adhikari, B.; *Bull. Mater. Sci.* **2011**, *34*, 261.
- <sup>105</sup>Paterno, L.G.; Fonseca, F. J.; Alcantara, G. B.; Soler, M. A. G.; Morais, P. C., Sinnecker, J. P.; Novak, M. A.; Lima, E. C. D.; Leite, F. L.; Mattoso, L. H. C.; *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 1753.
- <sup>106</sup> (a) Lee, H. K.; Kim, T. H.; Park, J. H.; Kim, J. K.; Park, O. O.; *Organ. Elect.* **2011**, *12*, 891. (b) Leite, F. L.; Paterno, L. G.; Borato, C. E.; Herrmann, P. S. P.; Oliveira Jr.; O. N.; Mattoso, L. H. C.; *Polymer* **2005**, *46*, 12503.
- <sup>107</sup>Capelli, R.; Toffanin, S.; Generali, G.; Usta, H.; Facchetti, A.; Muccini, M. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 496.

- <sup>108</sup>Lobo, R. F. M.; Silva, M. A. P.; Raposo, M., Faria, R. M.; Oliveira Jr. O. N.; *Nanotechnology* **1999**, *10*, 389.
- <sup>109</sup>Alcantara, G. B.; Paterno, L. G.; Afonso, A. S.; Faria, R. C.; Pereira-da-Silva, M. A.; Morais, P. C.; Soler, M. A. G.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 21233.
- <sup>110</sup>Solina, D. M.; Cheary, R. W.; Lupscha, F. A.; Swift, D. P.; *Internat. Cent. Diffract.*, **2007**, disponível em [http://www.icdd.com/resources/axa/VOL40/V40\\_164.pdf](http://www.icdd.com/resources/axa/VOL40/V40_164.pdf), acessado em 10 de junho de 2012.
- <sup>111</sup>Solookinejad, G.; Rozatian, A. S. H.; Habibi, M. H.; *Austral. J. Bas. Appl. Sci.* **2011**, *5*, 1199.
- <sup>112</sup>Nemes-Incze, P.; Osváth, Z.; Kamará, S.; Biró, L. P.; *Carbon* **2008**, *46*, 1435.
- <sup>113</sup>Kane, S. R.; Ashby, P. D.; Pruitt, L. A. J.; *Biom. Mat. Res. B: Appli. Biomat.* **2009**, DOI: 10.1002/jbm.b.31436.
- <sup>114</sup>Paul, A.; Misra, T. N.; Talukdar, D.; *Solid State Commun.* **1996**, *99*, 633.
- <sup>115</sup>Savale, P. A.; Shirale, D. J.; Dattai, K.; Ghoshi, P.; Shirsati, M. D.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, *2*, 595.
- <sup>116</sup>Jiang, H.; Geng, Y.; Xiabin, J. L.; Wang, F.; *Synth.Met.* **1997**, *84*, 125.
- <sup>117</sup>Gazotti, W. A.; De Paoli, M. A.; *Synth. Met.* **1996**, *80*, 263.
- <sup>118</sup>Nogueira, J. S.; Mattoso, L. H. C.; Lepienski, C. M.; Faria, R. M.; *Synth. Met.* **1995**, *69*, 259.
- <sup>119</sup>Wang, X.; Ray, S.; Gizdavic-Nikolaidis, M.; Eastal, A. J.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 353.
- <sup>120</sup>Rocha, I. S.; Mattoso, L. H. C.; Malmonge, L. F.; Gregório, Jr R.; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1999**, *37*, 1219.
- <sup>121</sup>Soroudi, A.; Skrifvars, M.; Liu, H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119*, 558.
- <sup>122</sup>Grossiord, N.; Kivit, P. J.J.; Loss, J.; Meuldijk, J.; Kyrylyuk, A. V.; Schoot, P.V.; Koning, C. E.; *Polymer* **2008**, *49*, 2866.
- <sup>123</sup>Price, A. D.; Kao, V. C.; Zhang, J. X.; Naguib, H. E.; *Synth. Met.* **2010**, *160*, 1832.
- <sup>124</sup>Beaujuge, P. M.; Vasilejeva, S. V.; Ellinger, S.; McCarley, T. D.; Reynolds, J. R.; *Macromolecules* **2009**, *42*, 3694.
- <sup>125</sup>Sun, M.; Yong Cao, L.; *Synth. Met.* **2009**, *159*, 556.
- <sup>126</sup>Neto, B. A. S.; Tese de Doutorado, UFRGS, **2006**.
- <sup>127</sup>Janata, J.; Josowicz, M.; *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 19.
- <sup>128</sup>Bai, H.; Shi, G.; *Sensors* **2007**, *7*, 267.
- <sup>129</sup>Gonçalves, D.; Waddon, A.; Karasz, F. E.; Akcelrud, L.; *Synth. Met.* **1995**, *74*, 197.
- <sup>130</sup>Malmonge, L. F.; Lopes, G. A.; Langiano, S. C.; Malmonge, J. A.; Cordeiro, J. M. M.; Mattoso, L. H. C.; *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 3108.
- <sup>131</sup>Maria, A. C. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2010.
- <sup>132</sup>Hayt Jr., W. H.; *Eletromagnetismo*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 3ª Ed. São Paulo, 1983.
- <sup>133</sup>Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J.; *Fundamentos de Física* 3, 4 th ed.; Wiley: New York, 1993.
- <sup>134</sup>Wiziack, N. K. L.; Paterno, L.G.; Fonseca, F. J.; Mattoso, L. H.C.; *Sens. Actuators B* **2007**, *122*, 484.
- <sup>135</sup>McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M.; *Chem. Rev.* **2011**, *100*, 2537.
- <sup>136</sup>Ibanez, G. A.; Escandar, G. M.; *Sensor* **2011**, *11*, 11081.
- <sup>137</sup>Braga, G.; Paterno, L. G.; Fonseca, F. J.; *Sens. Actuators B-Chem.* **2012**, 10.1016/j.snb.2012.02.092.
- <sup>138</sup>Garçom Jr, A. L.; Fonseca, F. J.; Paterno, L. G.; *Sensor Letters* **2012**, *10*, 1.
- <sup>139</sup>Sadik, A. O.; Mulchandani, A.; American Chemical Society: Washington, DC, Chapter 1, 2000; 1, doi: 10.1021/bk-2000-0762.ch001.

- <sup>140</sup> Cea, M.; Cartes, P.; Palma, G.; Mora, M. L. R. C.; *Suelo Nutr. Veg.* **2010**, *10*, 62.
- <sup>141</sup> Skipper, H. D.; Volk, V. V.; Mortland, M. M.; Raman, K. V.; *Weed Science* **1978**, *26*, 46.
- <sup>142</sup> Davies, J. E.; Jabeen, N.; *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2003**, *46*, 57.
- <sup>143</sup> Sergeeva, T. A.; Piletsky, S. A.; Broyko, A. A.; Slinchenko, E. A.; Sergeeva, L. M.; Panasyuk, T. L.; El'skava, A. V.; *Analyst* **1999**, *124*, 331.
- <sup>144</sup> Athawale, A. A.; Kulkarni, M. V.; *Sens. Actuators B* **2000**, *67*, 173.
- <sup>145</sup> Svetlicic, V.; Schmidt, A. J.; Miller, L. L.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3305.
- <sup>146</sup> Xie, D.; Jiang, Y.; Pan, W.; Li, D.; Wu, Z.; Li, Y.; *Sens. Actuators B* **2002**, *81*, 158.

# ***ANEXOS***