

TESE DE DOUTORADO

Espectroscopia de impedância aplicada
a sistemas nanoestruturados e
polímeros condutores

HELINANDO PEQUENO DE OLIVEIRA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA - CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA APLICADA A SISTEMAS
NANOESTRUTURADOS E POLÍMEROS CONDUTORES

por

HELINANDO PEQUENO DE OLIVEIRA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento
de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutor em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Celso Pinto de Melo (DF-UFPE-Orientador)

Prof. Antônio Azevedo da Costa (DF-UFPE)

Prof. Mário Engelsberg (DF-UFPE)

Prof. Antônio Figueiredo Neto (IF-USP)

Prof. Roberto M. Faria (IFSC-USP)

Recife - Pernambuco - Brasil

Novembro de 2004

Hoje e sempre meu trabalho será dedicado àqueles que me ensinaram e ensinam a nunca desistir, meus pais: Fernando Alves de Oliveira e Maria Helena Pequeno de Oliveira.



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (++) 55 81) 3271-8449/3271-8450 - Fax (++) 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: df@ufpe.br
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: df@ufpe.br
e-mail: df@ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Tese de Doutorado

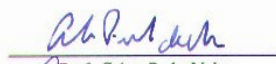
Helinando Pequeno de Oliveira

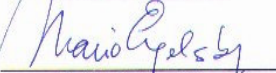
Espectroscopia de Impedância Aplicada a Sistemas Nanoestruturados e Polímeros Condutores

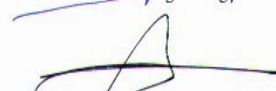
A Banca Examinadora composta pelos Professores Celso P. de Melo (Presidente e Orientador), Antônio Azevedo, Mario Engelsberg, todos da Universidade Federal de Pernambuco, Roberto M. Faria do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo e Antônio Figueiredo Neto do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, consideram o candidato:

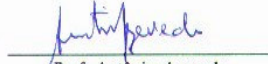
(X) Aprovado com Distinção () Aprovado () Reprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco aos trinta dias do mês de novembro de 2004.


Prof. Celso P. de Melo
Presidente e Orientador


Prof. Mario Engelsberg


Prof. Antônio Figueiredo Neto


Prof. Antônio Azevedo


Prof. Roberto M. Faria

AGRADECIMENTOS

Inicialmente a Deus e aos meus pais, pela vida e por tudo.

À minha irmã Ariadne por partilhar todos os momentos sendo a minha maior irmã-amiga.

À toda minha família, apesar da distância serei eternamente grato: tios Elmanoel, Hélio, Manoel, João Bandeira, Heliane e minha avó Nevinha.

Ao prof. Celso, por seu profissionalismo e pela sensatez a toda prova.

Ao grupo de Polímeros Não Convencionais: ao César e ao Jayme pela colaboração em vários trabalhos, ao Alexandro pela assessoria didática providencial, a Elisângela pelo apoio no árduo trabalho com o retinal, enfim a todos que contribuíram de alguma forma com a realização desse trabalho.

A todos que fazem o Departamento de Física, em especial à secretária Ana, pela sua eficiência e amizade.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

“Onde quer que Deus o tenha colocado, essa é a sua vocação.
Não é o que fazemos, mas o amor com que o fazemos que conta. ”

Madre Teresa de Calcutá.

Resumo

A organização molecular representa um parâmetro estrutural de fundamental importância na determinação das propriedades mecânicas, físicas e químicas de um dado material. A partir da existência de um momento de dipolo associado a um dado arranjo molecular temos como conectar a resposta dielétrica do sistema a parâmetros estruturais. Baseado nessa correlação, introduzimos perturbações de diversas naturezas em sistemas-teste e, com a informação referente à relaxação dielétrica, os parâmetros decorrentes da interação molecular puderam ser obtidos.

Dessa forma, com o uso da espectroscopia de impedância ao longo desta tese nos foi possível determinar *i*) a concentração crítica de formação de micelas em solução (cmc) para diferentes surfactantes, *ii*) a concentração de agregação e a região de viragem (pKA) do alaranjado de metila, *iii*) os mecanismos de condução em nanopartículas com a presença de cadeias de polímero condutor e ferro, *iv*) os processos de fotoisomerização em derivados de retinal encapsulados nessas mesmas nanopartículas, *v*) a percolação de cadeias de polipirrol ao longo de outra matriz polimérica além da interação entre substâncias relacionadas às sensações de sabor (*vi*).

Abstract

The molecular organization represents a fundamental structure parameter to the mechanical, physical and chemical properties determination of one specific material. From the existence of a dipole moment related with the molecular arrangement we can correlate the dielectric response of a system with structural parameters. Based on this correlation we introduced the systems under test of several nature and with the dielectric relaxation information was possible extract the molecular interactions parameters.

Then, in this thesis with the use of the dielectric spectroscopy was possible determine the critical micellar concentration (cmc) of the micelles to different surfactants, the aggregate concentration and the pKA transition region of methyl orange, the conduction mechanisms of nanoparticles with the presence of polymer and iron, the percolation of the polymer chains into another polymer matrix beyond the interaction among substances related with the taste sensations.

Sumário

1	A espectroscopia de impedância	1
1.1	Introdução	1
1.2	Estímulos elétricos em espectroscopia de impedância (EI) . . .	2
1.3	Funções relacionadas à impedância	6
1.4	Análise de espectros de impedância	8
1.4.1	Impedância em circuitos elétricos	9
1.4.2	Modelo de Debye	13
1.4.3	Representação gráfica	19
1.4.4	O elemento de fase constante - (CPE)	22
1.5	A espectroscopia de impedância aplicada a polímeros condutores	27
1.6	Tipos de transições em polímeros	28
	Referências Bibliográficas	31
2	Organização molecular de surfactantes em meio aquoso	33
2.1	Classificação dos surfactantes	35
2.1.1	Quanto à carga do grupo-cabeça	35
2.1.2	Quanto ao número de cabeças e caudas	37
2.2	Interação surfactante-água	39
2.3	Interações hidrofóbicas	40

2.4	A concentração micelar crítica - cmc	40
2.5	Agregação típica de surfactantes	41
2.5.1	Micelas esféricas	44
2.5.2	Micelas tipo bastão	44
2.5.3	Vesículas	45
2.6	Outros parâmetros que afetam a agregação	46
2.6.1	Natureza do contra-íon	47
2.6.2	Adição de surfactantes de cargas opostas	47
2.6.3	A influência da concentração do surfactante	48
2.6.4	A influência da temperatura	48
2.7	Técnicas para a determinação da cmc	49
2.8	Interação surfactante-polímero	51
Referências Bibliográficas		54
3	Uso da espectroscopia de impedância na determinação da cmc	56
3.1	Introdução	56
3.2	Modelo dielétrico para uma micela esférica carregada	57
3.3	Determinação da cmc por espectroscopia de impedância	67
3.4	O alaranjado de metila	79
3.5	Determinação da concentração de agregação do alaranjado de metila	81
3.6	Influência do pH e da temperatura sobre a impedância do AM	88
3.6.1	O papel do pH	88
3.6.2	O papel da temperatura	91
3.7	Interação surfactante - alaranjado de metila	95
3.7.1	Preparação das soluções	95

Referências Bibliográficas **101****4 Caracterização de blendas de polímeros condutores** **104**

- 4.1 Introdução 104
- 4.2 O polipirrol 105
- 4.3 Preparação das amostras 106
- 4.4 Determinação da cinética de polimerização pelo uso da EI . . 107
- 4.5 Álcool polivinílico 108
- 4.6 Poliacetato de vinila 118
- 4.7 Poliestireno sulfonato 122
- 4.8 Polimetil metacrilato 126
- 4.9 Difração de raios X por ângulo rasante 129
- 4.10 Propriedades dielétricas de compósitos de PVA-alaranjado de metila 133

Referências Bibliográficas **142****5 Espectroscopia de impedância em nanopartículas de polipirrol e ferro** **145**

- 5.1 Introdução 145
- 5.2 Nanopartículas de PPY 148
 - 5.2.1 Preparação das amostras 148
 - 5.2.2 Resultados experimentais 149
- 5.3 Nanopartículas de PPY com núcleo de ferro 158
 - 5.3.1 Preparação das amostras 158
 - 5.3.2 Resultados experimentais 161

Referências Bibliográficas **173**

6 Espectroscopia de impedância de nanoestruturas fotossensíveis 176

- 6.1 Introdução 176
- 6.2 O retinal 178
- 6.3 Anisotropia em filmes finos de derivados de retinal 180
 - 6.3.1 Preparação das amostras 181
 - 6.3.2 Espectroscopia de impedância de filmes finos de retinal 184
- 6.4 Propriedades dielétricas de partículas de retinal em PVA . . . 192
 - 6.4.1 Preparação das amostras 192
 - 6.4.2 Análise quimiométrica 196
 - 6.4.3 Influência dos parâmetros de preparação sobre a im-
pedância de emulsões de PVA/ácido retinóico 198
- 6.5 Propriedades dielétricas e óticas de nanopartículas de retinal . 205
 - 6.5.1 Preparação das amostras 206
 - 6.5.2 Caracterização ótica 206
 - 6.5.3 Caracterização dielétrica 212
- 6.6 Interação das partículas de retinal com a luz 216

Referências Bibliográficas 222

7 Aplicações da espectroscopia de impedância - a língua eletrônica 225

- 7.1 Introdução 225
 - 7.1.1 Análise por componentes principais - PCA 226
- 7.2 Adulteração da gasolina 230
- 7.3 Adulteração do leite 233
- 7.4 A EI e a química da sensação do sabor 243
 - 7.4.1 Preparação das amostras 245

Referências Bibliográficas 255

Prefácio

A nanotecnologia, pela primeira vez anunciada em 1959 por Richard Feynman¹ tem-se mostrado uma revolução tecnológica profunda, na medida em que as técnicas de manipulação em nível nanoscópico permitem com que tenhamos a construção de dispositivos nessa escala. A caracterização de observáveis sensíveis ao rearranjo em nível molecular é um passo de fundamental importância para o entendimento dos processos físicos em escala nanoscópica.

O objetivo central desta tese de doutorado é o de mostrar a importância da técnica de espectroscopia de impedância (EI) no estudo de sistemas nanoestruturados, permitindo com que a partir do levantamento dos processos de transporte elétrico e polarização seja possível inferir sobre a estrutura a nível molecular dos sistemas analisados.

Para esse fim apresentamos o trabalho em um texto contendo sete capítulos com a seguinte seqüência:

No Cap. 1 desenvolvemos os conceitos necessários para o entendimento da EI em termos do modelo de Debye e pela introdução do elemento de fase constante (CPE).

¹É considerado como marco do nascimento da nanociência e nanotecnologia a palestra “There’s plenty of room at the bottom” (Há mais espaço lá embaixo) proferida por Richard Feynman no Caltech, Califórnia, quando foi sugerida a possibilidade de ser possível condensar todas as páginas da Enciclopédia Britânica em uma área equivalente a uma cabeça de alfinete.

No Cap. 2 fazemos uma revisão dos principais conceitos envolvidos na ciência de colóides, quando da definição da concentração micelar crítica (cmc) e dos parâmetros que afetam a agregação de moléculas anfifílicas, além dos processos de interação surfactante-polímero.

No Cap. 3 mostramos que a EI pode ser usada tanto para a determinação da cmc em surfactantes iônicos e não-iônicos quanto para estimar o valor da concentração de agregação crítica para o alaranjado de metila (AM), sendo também mapeada a influência da temperatura e do pH sobre a resposta dielétrica de tal corante.

No Cap. 4 é mostrado o mapeamento dielétrico da cinética de polimerização do polipirrol em matrizes dielétricas distintas, com o intuito de definir uma estrutura mista com resposta elétrica sintonizável, determinada pela introdução de um polímero condutor na matriz dielétrica.

A introdução do polipirrol no interior de estruturas micelares, discutida no Cap. 5, representa a aplicação direta dos conceitos explorados no Cap. 2 e dos experimentos retratados nos Caps. 3 e 4. Além da interação polímero-surfactante é feito também o estudo dos processos de interação das micelas com o polímero condutor contendo nanopartículas de ferro, sendo analisados os efeitos dielétricos desse sistema composto.

No Cap. 6 analisamos a interação de derivados de retinal com sistemas micelares e como a resposta dielétrica (e a própria absorção ótica no UV-vis) podem mapear o processo de fotoisomerização nesses sistemas nanoestruturados.

Finalmente, no Cap. 7 é feita uma síntese das possíveis aplicações da EI para o reconhecimento de padrões. Para tanto estudamos como a adulteração de combustíveis e do leite podem ser mapeados pela resposta dielétrica de uma dada solução. A aplicação da análise por componentes principais, tendo

como variáveis de saída os parâmetros da EI, nos permitirá correlacionar as variáveis responsáveis pela sensação do sabor, de forma a estruturar o uso da caracterização dielétrica como ferramenta fundamental no desenvolvimento de uma língua eletrônica.

Capítulo 1

A espectroscopia de impedância

1.1 Introdução

A espectroscopia de impedância (EI) é fundamentada na interação de uma radiação eletromagnética com os momentos de dipolo de um dado material sob teste [1]. A faixa usual de frequências investigada situa-se entre 10^{-6}Hz até cerca de 10^{10}Hz . Acima de 10^{10}Hz (região de infravermelho ótico e ultravioleta) a absorção e a emissão de radiação passa a ser controlada por mudanças no momento de dipolo induzido, que é dependente da polarizabilidade de átomos ou moléculas. Em frequências mais baixas a contribuição para o momento de dipolo induzido torna-se pequena quando comparada com o momento de dipolo permanente do sistema [1]. Portanto, em primeira aproximação, podemos afirmar que a espectroscopia de impedância é usada para estudar moléculas polares em um dado estado físico, onde a absorção de radiação se deve significativamente apenas à reorientação dos dipolos permanentes. O processo de reorientação dos dipolos é caracterizado por um fenômeno típico descrito como relaxação dielétrica [2].

A relaxação é um processo que se aplica a sistemas lineares onde o

estímulo e a resposta são proporcionais um ao outro na condição de equilíbrio [2]. Tipicamente é caracterizada pelo atraso na resposta quando o estímulo é alterado. A relaxação dielétrica ocorre predominantemente em materiais com desprezível ou quase nenhuma condução elétrica.

O estímulo externo é geralmente um campo elétrico, que é responsável pela polarização. O intervalo de tempo entre o processo de polarização e a aplicação do campo implica em transferência da energia livre sob a forma de calor [2].

A interpretação estrutural da relaxação dielétrica é um problema difícil do ponto de vista da mecânica. Isso decorre do fato de que além da magnitude e orientação dos dipolos flutuarem espontaneamente é necessário considerar a interação eletrostática entre os mesmos. Para simplificar o entendimento desses processos, modelos considerando sistemas de dois estados são usados correntemente, levando a conjuntos de equações diferenciais lineares que descrevem o comportamento global do sistema. Analogia com circuitos elétricos é feita no sentido de se reproduzir tais equações e permitir com que se faça conexão direta entre a resposta do sistema sob teste e a de elementos com resposta bem definida como resistores e capacitores ideais. Nessa direção, para modelarmos dielectricamente um dado sistema se faz necessário analisarmos a natureza da excitação elétrica aplicada.

1.2 Estímulos elétricos em espectroscopia de impedância (EI)

O princípio fundamental da espectroscopia de impedância é a aplicação de um estímulo elétrico (tensão ou corrente conhecida) entre os eletrodos dispostos em regiões distintas da amostra de interesse e a observação da resposta (cor-

rente ou tensão resultante). É considerado a priori que as propriedades do sistema eletrodo-material são invariantes no tempo, sendo essa uma premissa básica do uso da EI para determinar como as propriedades de um material dependem de variáveis controláveis, como temperatura, pressão, polarização estática de corrente ou tensão [3].

Uma grande variedade de processos microscópicos passa a ser observada quando da aplicação de um estímulo elétrico a um sistema, o que leva a uma alteração da resposta elétrica do conjunto. Esses efeitos incluem transporte de elétrons através de materiais condutores, sua transferência nas interfaces eletrodo-eletrólito, fluxo de átomos carregados ou aglomeração de partículas a partir de defeitos no eletrólito. O fluxo de partículas carregadas (corrente) depende da resistência ôhmica dos eletrodos e do eletrólito (em solução), além das reações nas interfaces eletrodo-eletrólito. Esse fluxo pode ser impedido por anomalias, como a presença de grãos e por defeitos pontuais no volume dos materiais [3]. Várias propriedades intrínsecas que influenciam a condutividade de um sistema material-eletrólito podem ser estudadas pela EI. Esses parâmetros podem ser divididos em duas categorias:

1. aqueles que caracterizam o material: condutividade, constante dielétrica, mobilidade das cargas, concentração de equilíbrio de espécies carregadas e razões de combinação e recombinação no volume;
2. aqueles que caracterizam a interface eletrodo-material, como as constantes de razão reação-adsorção, capacitância na região de interface e coeficiente de difusão de espécies neutras no eletrodo.

Podemos resumir em três tipos os estímulos elétricos que são usados em EI. O primeiro deles é usado em medidas de transitórios, a partir da aplicação

de uma função degrau para o potencial

$$V(t) = V_0\theta(t) \quad (1.1)$$

sendo $\theta(t)$ a função degrau, definida como $\theta(t) = 1$ para $t > 0$ e $\theta(t) = 0$ para $t \leq 0$.

Definindo $i(t)$ como uma corrente elétrica dependente do tempo podemos escrever a razão $V_0/i(t)$ como equivalente a uma resistência variante no tempo, que mede a impedância resultante de uma perturbação tipo função degrau para o potencial aplicado na interface. Essa quantidade não é a impedância típica que é referida na EI. Para obter essa última, é necessário que seja feita uma transformada de Fourier de modo a obter a impedância dependente da frequência. No entanto essa transformação é apenas válida quando $|V_0|$ for suficientemente pequeno para que a resposta do sistema seja linear, associado ao fato de o espectro de frequências não ser diretamente controlado [3].

A segunda técnica de EI consiste em aplicar um sinal $v(t)$ composto por um ruído branco e medir a corrente resultante no sistema sob teste. Novamente se faz necessário aplicar a transformada de Fourier aos resultados para passar os mesmos ao domínio da frequência e obter a impedância. A vantagem desse processo é o tempo extremamente curto para a aquisição do espectro, uma vez que o sinal é aplicado em um pequeno intervalo de tempo. A desvantagem é a necessidade de um sinal branco real, além da dificuldade computacional da análise de Fourier dos dados. Tipicamente a faixa de frequências atingida com essa técnica é de 50Hz–100kHz.

A terceira técnica, considerada como padrão na área (e utilizada ao longo do trabalho descrito nesta tese) é a medida da impedância diretamente no domínio da frequência. Para isso, um potencial elétrico oscilante no tempo com frequência bem definida é aplicado na interface e mede-se o deslocamento

da fase e amplitude, ou seja, partes real e imaginária da corrente resultante na mesma frequência. A vantagem dessa técnica decorre do fato de se ter o controle das faixas de frequência para analisar o domínio de interesse. Um sinal monocromático $v(t) = V_m \sin(\omega t)$ de frequência $f \equiv \omega/2\pi$ é aplicado ao sistema, resultando em uma corrente $i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$. Por definição, θ é a diferença de fase entre a tensão e a corrente, sendo zero no caso de resposta de um elemento puramente dissipativo.

A impedância convencional é definida portanto como $Z(\omega) = v(t)/i(t)$. Tal conceito foi introduzido em 1880 por Oliver Heaviside e em seguida desenvolvido em termos de diagramas vetoriais e representação complexa por A. E. Kenelly e C. P. Steinmetz [3]. Podemos propor que a impedância funciona como um conceito mais generalizado que a resistência porque adiciona à análise as diferenças de fase, permitindo com que se tenha a decomposição dos termos referentes à dissipação e polarização. A grandeza impedância é assim mapeada em um sistema ortogonal de eixos de forma que a soma fasorial das componentes ao longo do eixos reproduz a grandeza medida, ou seja,

$$Z = a + jb \quad (1.2)$$

com $j \equiv \sqrt{-1} \equiv \exp(j\pi/2)$.

Uma impedância $Z(\omega) = Z' + jZ''$ é portanto uma grandeza passível de representação em um plano de coordenadas cartesianas, com a parte real $\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos \theta$ e a parte imaginária dada por $\text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin \theta$, sendo $\theta = \tan^{-1}(Z''/Z')$ o ângulo de fase respectivo. Em geral, Z é dependente da frequência, de forma que em uma varredura de $Z(\omega)$ versus ω é possível obter informações sobre as propriedades elétricas do sistema completo (interfaces e volume). Para sistemas não-lineares, a EI tem significado físico apenas para sinais de excitação cuja resposta do sistema seja eletri-

camente linear. (Isso significa que a resposta para a soma de duas entradas aplicadas simultaneamente deve ser a mesma que a obtida com a entrada dos dois sinais separadamente). Diversos sistemas na natureza tendem a mostrar forte comportamento não-linear quando o potencial ou corrente aplicados são elevados. No entanto, se a diferença de potencial for inferior ao limite estabelecido pela tensão térmica $V_T = KT/e$ (em torno de $25mV$ a $25^{\circ}C$, sendo K a constante de Boltzmann e e a carga do elétron), pode ser mostrado que as equações diferenciais que regem a resposta do sistema tornam-se lineares com uma ótima aproximação.

1.3 Funções relacionadas à impedância

Como vimos, a impedância é uma quantidade complexa e se torna puramente real apenas quando $\theta = 0$, o que faz com que $Z(\omega) = Z'(\omega)$, isto é, para um sistema puramente resistivo, $Z'(\omega) = cte = R$. Quando Z' apresenta alguma dependência com a frequência, vemos que as relações de Kramers-Kronig [4] (que conectam parte real e imaginária de $Z(\omega)$) levam Z'' a ser diferente de zero para qualquer frequência.

Há um conjunto de outras grandezas que podem ser derivadas da impedância e exercem importante papel dentro da espectroscopia de impedância (EI) [3, 5]. De forma genérica, essas grandezas são conhecidas como imitâncias. A mais conhecida é a admitância, cuja definição é

$$Y \equiv Z^{-1} \equiv Y' + jY'' \quad (1.3)$$

No domínio complexo, quando v , i e Z são todos considerados variáveis complexas, podemos escrever que $v = Zi$ ou alternativamente $i = Yv$. Costumeiramente, a impedância e a admitância são expressas em termos

de capacitâncias e resistências como $Z = R_S(\omega) - jX_S(\omega)$ e susceptâncias $Y = G_P(\omega) + jB_P(\omega)$, sendo $X_S \equiv (\omega C_S(\omega))^{-1}$ e $B_P \equiv (\omega C_P(\omega))$. Os subscritos referem-se a circuitos do tipo série (S) e paralelo (P). As outras quantidades são definidas como função módulo

$$M \equiv j\omega C_C Z \equiv M' + jM'' \quad (1.4)$$

e a constante dielétrica complexa ou permissividade dielétrica

$$\epsilon \equiv M^{-1} \equiv Y/(j\omega C_C) \equiv \epsilon' - j\epsilon''. \quad (1.5)$$

Nas Eqs. 1.4 e 1.5, $C_C = \epsilon_0 A_C / l$ é a capacitância da célula de medida vazia com área de eletrodo A_C e separação de eletrodo l . A quantidade ϵ_0 é a permissividade dielétrica do espaço livre dada por $8,854 \times 10^{-12} F/m$. A constante dielétrica é geralmente escrita como ϵ^* ou $\hat{\epsilon}$. A medida e o uso da constante dielétrica $\epsilon(\omega)$ são particularmente indicadas para materiais dielétricos com condutividade muito baixa ou desprezível. Em nosso caso é apropriado trabalharmos diretamente com a impedância, uma vez que tratamos de polímeros com razoável nível de condutividade elétrica. Podemos então resumir as relações anteriormente citadas na forma mostrada na Tabela 1[3].

	M	Z	Y	ϵ
M	M	μZ	μY^{-1}	ϵ^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \epsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \epsilon$
ϵ	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ϵ

Tabela 1 - Relação entre as imitâncias características.

com $\mu = j\omega C_C$.

Dadas as correlações entre as imitâncias e a natureza da excitação elétrica, temos a possibilidade de inferir sobre os processos físicos retratados em um espectro de impedância.

1.4 Análise de espectros de impedância

Um modelo físico-elétrico detalhado para os processos que ocorrem quando da aplicação de um estímulo elétrico a um material pode ser extremamente complexo (como por exemplo ao se tratar de sistemas como proteínas [6]). A possibilidade adotada para contornar tal problema é aproximar a impedância medida $Z_e(\omega)$ por outra $Z_{ce}(\omega)$ que caracteriza a resposta de um circuito elétrico equivalente formado por resistores, capacitores e muito raramente indutores [3]. Em tal circuito, o resistor passa a representar os caminhos condutores, podendo expressar a condutividade de volume de um dado material ou efeitos de interação com as interfaces. De modo similar, o capacitor passa a representar os efeitos de orientação dipolar induzidos por campo elétrico, assim como os efeitos de polarização global [7].

Existem basicamente dois tipos de distribuição de elementos representando a extensão finita de um sistema real. A primeira delas é associada diretamente com a não-localidade de processos como a difusão [8], que pode ocorrer em um material completamente homogêneo, aquele cujas propriedades físicas (tal como a mobilidade de portadores) é a mesma em qualquer região sob análise. O segundo tipo de distribuição [9], exemplificada pela introdução de elementos de fase constante (CPE), descreve melhor sistemas sem invariância espacial, em que há o surgimento de defeitos superficiais, ou no volume, mas em regiões isoladas.

Iniciaremos nossa análise tratando de circuitos elétricos simples (RC série

e paralelo) para em seguida estudarmos o modelo de Debye, introduzindo a modificação sugerida por R. S. Cole e K. S. Cole, na definição do elemento de fase constante (CPE) [3].

1.4.1 Impedância em circuitos elétricos

Determinaremos então analiticamente a impedância para as duas configurações mais simples de circuitos (RC série e paralelo) que apresentam relaxação simples (apenas um máximo no espectro da parte imaginária da impedância), uma vez que esses dois sistemas serão usados como referência para associação com o modelo de Debye e Cole-Cole, ao traçarmos os paralelos entre a descrição da impedância e da constante dielétrica.

Circuito RC série

Para um circuito RC série (Fig. 1.1), a diferença de potencial observada entre os terminais é

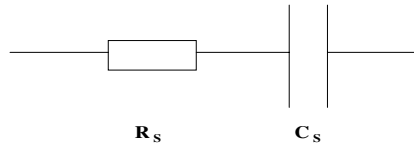


Figura 1.1: Circuito RC série.

$$V = V_{C_S} + V_{R_S}, \quad (1.6)$$

sendo a corrente no capacitor dada por

$$I = \frac{dQ}{dt} = C_S \frac{dV_{C_S}}{dt}, \quad (1.7)$$

e com a lei de Ohm sendo satisfeita no resistor

$$V_{R_S} = IR_S. \quad (1.8)$$

Substituindo as Eqs. 1.8 e 1.7 em 1.6, e lembrando que $V_{C_S} = Q/C_S$, obtemos

$$IR_S + \frac{Q}{C_S} = V. \quad (1.9)$$

De outra forma,

$$R_S \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C_S} = V. \quad (1.10)$$

Multiplicando a Eq. 1.10 por C_S , e definindo $\tau = R_S C_S$, obtemos

$$\tau \frac{dQ}{dt} + Q = VC_S. \quad (1.11)$$

Para um potencial aplicado do tipo $V(t) = V_0 \cos \omega t$, a Eq. 1.10 pode ser resolvida pelo uso de variáveis complexas. Considerando o potencial como uma grandeza complexa,

$$V^*(\omega, t) = V_0 e^{j\omega t} = V_0 (\cos \omega t + j \sin \omega t), \quad (1.12)$$

podemos escrever $V(\omega, t) = \Re(V^*(\omega, t))$. Analogamente, podemos definir a quantidade complexa carga elétrica

$$Q^*(\omega, t) = C^*(\omega) V^*(\omega, t), \quad (1.13)$$

onde a quantidade $C^*(\omega)$, independente do tempo, é conhecida como capacitância complexa. Substituindo as grandezas complexas definidas em 1.12 e 1.13 na Eq. 1.10, obtemos por fim

$$R_S C^*(\omega) \frac{dV^*(\omega, t)}{dt} + \frac{C^*(\omega) V^*(\omega, t)}{C_S} = V^*(\omega, t). \quad (1.14)$$

A solução para a equação diferencial em 1.14 é dada por

$$C^*(\omega) = \frac{C_S}{1 + j\omega\tau}, \quad (1.15)$$

sendo importante ressaltar que o potencial, considerado como de natureza periódica, é aplicado por um tempo infinito.

O significado da capacitância complexa torna-se mais claro quando representamos em um plano complexo tensões e cargas na forma $Z^* = x + jy$, com os eixos x e y em coordenadas ortogonais.

Separando as partes real e imaginária da Eq. 1.15 obtemos

$$C^*(\omega) = \frac{C_S}{1 + \omega^2\tau^2} - j \frac{C_S\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (1.16)$$

Substituindo a Eq. 1.16 em 1.13, vem

$$Q^*(\omega, t) = C_S V_0 \left(\frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} - j \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right) e^{j\omega t}. \quad (1.17)$$

Por sua vez, a corrente complexa é dada por

$$I^*(\omega, t) = \frac{dQ^*(\omega, t)}{dt} = j\omega C^*(\omega) V^*(\omega, t), \quad (1.18)$$

e da aplicação da lei da Ohm na forma complexa ($V^*(\omega, t) = Z^*(\omega) I^*(\omega, t)$) obtemos então

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{j\omega C^*(\omega)}. \quad (1.19)$$

Separando a impedância $Z^*(\omega)$ obtida acima em suas partes real e imaginária, utilizando a Eq. 1.15 e lembrando que $\tau = R_S C_S$, chegamos por fim à conhecida equação para a impedância de um circuito RC série

$$Z^*(\omega) = R_S - \frac{j}{\omega C_S} = R_S + jX_C, \quad (1.20)$$

com X_C definido como sendo a reatância capacitiva do circuito.

Circuito RC paralelo

Para um circuito RC paralelo (como mostra a Fig. 1.2), a corrente total que circula é dada pela soma das correntes que passam pelo resistor R_P e pelo capacitor C_P , ou seja,

$$I = I_{R_P} + I_{C_P} = \frac{V}{R_P} + C_P \frac{dV}{dt}. \quad (1.21)$$

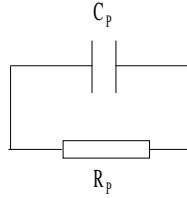


Figura 1.2: Circuito RC paralelo.

Aplicando um potencial elétrico periódico de frequência ω , similar ao mostrado na Eq. 1.12, podemos reescrever a Eq. 1.21 como

$$I = V^*(\omega, t) \left(\frac{1}{R_P} + jC_P\omega \right). \quad (1.22)$$

Daqui obtemos que

$$Z^*(\omega, t) = \frac{R_P}{1 + jR_P C_P \omega}. \quad (1.23)$$

Separando as partes real e imaginária da impedância obtemos enfim

$$Z^*(\omega, t) = \frac{R_P}{1 + R_P^2 C_P^2 \omega^2} - \frac{j R_P^2 C_P \omega}{1 + R_P^2 C_P^2 \omega^2}. \quad (1.24)$$

Os resultados obtidos para a impedância dos circuitos série e paralelo nos fornecerão a base necessária para elaborarmos uma analogia direta com o modelo de Debye, descrito a seguir.

1.4.2 Modelo de Debye

Consideramos um capacitor cuja capacitância seja completamente independente do tempo, de forma que a carga armazenada em seu interior passa a depender da tensão aplicada como

$$Q = \epsilon C_0 V, \quad (1.25)$$

com C_0 sendo um fator geométrico e ϵ uma grandeza independente do tempo. Em sistemas reais, quando ocorre variação na tensão aplicada tem-se que a carga sempre responde com um certo ‘atraso’, de forma que se faz necessário expressarmos a constante dielétrica como sendo dependente do tempo $\epsilon = \epsilon(t)$. Esse retardo na resposta do sistema é o responsável pelo crescimento da capacitância do material.

No sentido de elaborarmos uma formulação mais adequada para a constante dielétrica, é conveniente trabalharmos em termos de campos e densidades de cargas. Para um capacitor de placas paralelas (desprezando-se os efeitos de borda), definimos o campo elétrico como

$$E = \frac{V}{d}, \quad (1.26)$$

onde d é a distância entre as placas e V a diferença de potencial entre elas.

A densidade de carga é definida como

$$\sigma = \frac{Q}{A}, \quad (1.27)$$

onde A a área dos eletrodos. A eletrostática nos mostra [2] que densidade de carga e campo elétrico estão relacionados na forma

$$E = 4\pi\sigma_0, \quad (1.28)$$

onde σ_0 é a densidade de carga do capacitor no vácuo. Quando um dielétrico é introduzido em um capacitor e uma tensão externa constante é aplicada, mais cargas fluem para dentro do capacitor, que tem sua capacidade de armazenamento incrementada pela presença do dielétrico. Considerando um tempo infinito entre a introdução do dielétrico e a penetração de toda carga extra, podemos escrever a nova densidade de carga como

$$\sigma = \epsilon_S \sigma_0, \quad (1.29)$$

com ϵ_S sendo a constante dielétrica estática, considerando-se que o equilíbrio é obtido após um tempo infinito.

Em teoria de dielétricos é comum introduzirmos o deslocamento elétrico como

$$D = 4\pi\sigma, \quad (1.30)$$

onde σ é a densidade de carga total sobre as placas pela ação combinada do campo externo e da polarização.

A polarização passa então a ser definida como

$$\sigma_0 + P = \sigma. \quad (1.31)$$

Usando as Eqs. 1.28, 1.29 e 1.30, e multiplicando a Eq. 1.31 por 4π , obtemos diretamente as igualdades

$$\vec{E} + 4\pi\vec{P} = \vec{D} \quad (1.32)$$

e

$$D = \epsilon_s E. \quad (1.33)$$

Combinando as Eqs. 1.32 e 1.33, definimos a constante dielétrica estática em termos da polarização também estática P_S

$$\epsilon_s - 1 = \frac{4\pi P_S}{E}, \quad (1.34)$$

com P_S definido como sendo o momento de dipolo por unidade de volume. Note que a Eq. 1.34 fornece a relação entre o campo elétrico e a polarização no equilíbrio. Se o campo elétrico tiver dependência temporal então a polarização P em algum momento poderá diferir de $P_S(E)$. A tendência para se atingir o equilíbrio ocorre quando P tende a P_S , e a razão com que essa mudança ocorre no tempo nos leva a uma equação diferencial para $P(t)$. Considerando que a velocidade de aproximação para o equilíbrio é proporcional ao tempo de equilíbrio, temos que [2]

$$\tau \frac{dP(t)}{dt} = P_S - P(t) \quad (1.35)$$

com τ constante. Antes de procedermos com os cálculos é importante introduzirmos uma modificação na Eq. 1.35. Entre os mecanismos de polarização que operam em um dielétrico temos a polarização eletrônica, que é a responsável pelo índice de refração ótico. Essa polarização responde em um tempo extremamente curto a alterações no campo e não é perceptível em medidas elétricas. Podemos portanto interpretar a polarização P_S como sendo composta pela contribuição de 2 termos, de forma que a Eq. 1.34 torna-se

$$\epsilon_S - 1 = \frac{4\pi}{E}(P_D + P_\infty), \quad (1.36)$$

onde P_D pode ser interpretado como a polarização dipolar, enquanto que P_∞ é a polarização ótica, que define a constante dielétrica ótica ϵ_∞ como

$$\epsilon_\infty - 1 = \frac{4\pi P_\infty}{E} = n^2 - 1, \quad (1.37)$$

onde n é o índice de refração. Quando um campo elétrico $E(t)$ é aplicado no dielétrico, $P_\infty(E)$ responde “instantaneamente” (se levarmos em conta a escala de tempo da ordem de μs - que é o domínio da EI), enquanto P_D segue a Eq. 1.35, de modo que

$$\tau \frac{dP_D(t)}{dt} = P_S - P_D(t). \quad (1.38)$$

Explicitando o valor de P_∞ em 1.37, e substituindo em 1.36, obtemos que

$$P_S = (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \frac{E}{4\pi}. \quad (1.39)$$

Note que este é o valor de equilíbrio para P_D a um dado campo $E(t)$, isto é, o valor da polarização para um dado campo elétrico aplicado por um tempo infinito. Substituindo o resultado da Eq. 1.39 na Eq. 1.38 obtemos

$$\tau \frac{dP_D(t)}{dt} + P_D(t) = (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \frac{E(t)}{4\pi}. \quad (1.40)$$

Considerando portanto um campo elétrico periódico do tipo

$$E^*(t) = E_0 e^{j\omega t}, \quad (1.41)$$

temos como solução para a Eq. 1.40

$$P_D^*(t) = K e^{\frac{-t}{\tau}} + \frac{1}{4\pi} \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty)}{1 + j\omega\tau} E_0 e^{j\omega t}, \quad (1.42)$$

onde o primeiro termo é referente ao regime transitório (com K representando uma constante) e o segundo termo ao regime permanente.

Definiremos portanto que

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{4\pi P_D^*(\omega, t)}{E^*(\omega, t)}. \quad (1.43)$$

Substituindo a Eq. 1.43 em 1.42 e considerando $K=0$ (desprezando o efeito transitório e observando a resposta em regime permanente)

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty)}{1 + j\omega\tau}. \quad (1.44)$$

Separando a Eq. 1.44 em suas partes real e imaginária

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = \left(\frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \right) - j\omega\tau \left(\frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \right). \quad (1.45)$$

Se $\epsilon^*(\omega)$ é definido como uma grandeza complexa, podemos escrever

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega), \quad (1.46)$$

o que permite com que tenhamos

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.47)$$

e

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_S - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (1.48)$$

Note que se fizermos uso da relação indicada na Eq. 1.5 ($\epsilon^* = \frac{Y^*}{j\omega C_C}$) e substituirmos na admitância o valor calculado (Eq. 1.49) para o circuito mostrado na Fig. 1.3 podemos traçar relações diretas entre as duas representações.

$$Y = \frac{R_S C_S^2 \omega^2}{1 + R_S^2 C_S^2 \omega^2} + j \left(\omega C_P + \frac{\omega C_S}{1 + R_S^2 C_S^2 \omega^2} \right). \quad (1.49)$$

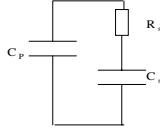


Figura 1.3: Circuito elétrico equivalente ao modelo de Debye.

Dessa forma verificamos que entre os dois modelos tem-se satisfeitas as seguintes relações:

$$\tau = R_S C_S \quad (1.50)$$

$$\epsilon_\infty = \frac{C_P}{C_C} \quad (1.51)$$

$$\epsilon_S - \epsilon_\infty = \frac{C_C}{C_S} \quad (1.52)$$

Esse resultado justifica o uso da constante dielétrica na descrição de sistemas altamente isolantes (sabemos que em um circuito RC série conectado paralelamente a um capacitor a condução em regime DC tende a zero).

Uma forma relativamente comum de se expressar a dependência entre a parte imaginária e real da constante dielétrica é esboçar em um sistema de eixos ortogonais tais grandezas como função da frequência, tema discutido a seguir.

1.4.3 Representação gráfica

Manipulando as Eqs. 1.47 e 1.48 obtemos

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.53)$$

e

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_S - \epsilon_\infty)^2 \left(\frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right)^2. \quad (1.54)$$

Subtraindo de ϵ_S a Eq. 1.47 obtemos

$$\epsilon_S - \epsilon'(\omega) = \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty) \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (1.55)$$

Multiplicando a Eq. 1.55 pela Eq. 1.53, verificamos a igualdade

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_S - \epsilon_\infty)^2 \left(\frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right)^2 = (\epsilon_S - \epsilon'(\omega))(\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty), \quad (1.56)$$

que pode ser escrita como

$$\epsilon'^2 - \epsilon'(\epsilon_\infty + \epsilon_S) + \epsilon''^2 + \epsilon_S \epsilon_\infty = 0. \quad (1.57)$$

Por sua vez, completando o quadrado na Eq. 1.57, obtemos

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_S + \epsilon_\infty}{2} \right)^2 + \epsilon''^2 = \frac{1}{4}(\epsilon_S - \epsilon_\infty)^2. \quad (1.58)$$

Verificamos portanto que ao usarmos o resultado da Eq. 1.58 ao traçarmos a curva que relaciona ϵ' com ϵ'' obtemos um semi-círculo característico (definido como diagrama de Nyquist ou diagrama de Cole Cole [2]), como mostra a Fig. 1.4.

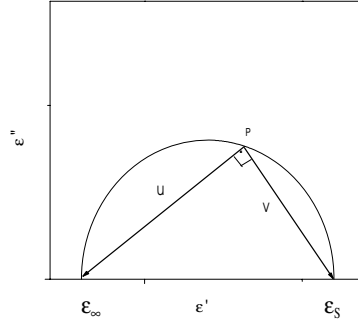


Figura 1.4: Diagrama de Cole-Cole.

Escolhendo um ponto arbitrário P (Fig. 1.4) na superfície do semi-círculo do diagrama de Cole-Cole, e definindo dois vetores que conectam tal ponto às interseções com o eixo x , temos a igualdade

$$|\vec{u} - \vec{v}| = \epsilon_S - \epsilon_\infty, \quad (1.59)$$

com

$$|\vec{u}| = |\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty + j\epsilon''(\omega)|. \quad (1.60)$$

Aplicando nas Eqs. 1.59 e 1.60 os resultados das Eqs. 1.47 e 1.48 obtemos

$$|\vec{u} - \vec{v}| = (\epsilon' - \epsilon_\infty)(1 + \omega^2\tau^2) = \epsilon_S - \epsilon_\infty \quad (1.61)$$

e

$$\vec{u} = \left(\frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \right) + j \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (1.62)$$

Substituindo a Eq. 1.61 na Eq. 1.62

$$\vec{u} = \frac{\vec{u} - \vec{v}}{1 + \omega^2 \tau^2} + j \frac{(\vec{u} - \vec{v})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1.63)$$

ou, escrevendo de outra forma,

$$\vec{u}(1 + \omega^2 \tau^2) = \vec{u} - \vec{v} + j\vec{u}\omega\tau - j\vec{v}\omega\tau. \quad (1.64)$$

Note que é possível reescrever a Eq. 1.64 de modo a obter a igualdade

$$\vec{u}(1 - j\omega\tau)(1 + j\omega\tau) = (\vec{u} - \vec{v})(1 + j\omega\tau), \quad (1.65)$$

o que nos fornece a relação

$$\vec{v} = j\omega\tau\vec{u}. \quad (1.66)$$

Note que o termo imaginário que surge na Eq. 1.66 reflete a quadratura característica dos dois vetores (planos perpendiculares retratando os efeitos de perdas e polarização elétrica). Apesar de ser o modelo de Debye extremamente usado para descrever processos de dispersão dielétrica e absorção, em alguns sistemas surgem desvios do semi-círculo perfeito [10], seja pelo fato de se trabalhar em elevadas frequências, ou pela própria estrutura do material, como no caso de polímeros como aqueles tratados ao longo dessa tese. Uma das possibilidades para descrever sistemas complexos desse tipo é o de compor blocos de circuitos elétrico RC paralelo [11], permitindo assim com que tenhamos malhas cuja resposta elétrica seja similar àquela do sistema analisado [12, 13, 14]. Outra possibilidade é a de introduzirmos os conceitos do elemento de fase constante [15], que nos permitirão entender bem mais sobre a natureza de condução e da polarização de carga nos materiais de interesse. Trabalhos recentes [16, 17] já consideram modelos que mesclam a teoria de Debye e o elemento de fase constante para descrever os processos de transporte no meio e nas interfaces de um sistema polimérico.

1.4.4 O elemento de fase constante - (CPE)

A origem do termo elemento de fase constante (CPE) se deve ao fato de ser esse um bloco que (como o capacitor) tem resposta elétrica bem definida ao fazer com que corrente e tensão permaneçam defasadas por um ângulo bem determinado, ou seja, uma fase constante. No caso do capacitor ideal esse ângulo tem sempre módulo de 90° . O elemento CPE pode ter esse ângulo fixado em qualquer dos valores entre 0° e 90° , o que vem a tornar este um elemento cuja resposta elétrica caracteriza-se por apresentar tanto efeitos de perda ôhmica quanto de polarização.

Sua definição foi realizada por R. S. Cole e K. S. Cole, quando generalizaram a representação de Debye para o arco circular no plano complexo, introduzindo um termo adicional α na Eq. 1.66. Assim passamos a ter

$$\vec{v} = \vec{u}(j\omega\tau)^{1-\alpha}, \quad (1.67)$$

onde τ e α são constantes.

Graficamente podemos representar tal sistema como mostrado na Fig. 1.5.

Como podemos perceber, para qualquer ponto do arco de semi-círculo o ângulo entre $\vec{u}$ e $\vec{v}$ é dado por $\frac{(1-\alpha)\pi}{2}$.

Analogamente ao que foi obtido na Eq. 1.44 podemos introduzir o parâmetro α de forma a termos

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty)}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}. \quad (1.68)$$

(Note que com $\alpha = 0$ a Eq. 1.68 é reduzida à Eq. 1.44). Para separarmos as partes real e imaginária da Eq. 1.68 basta lembrarmos que $j = e^{j\pi/2}$. Definindo $\omega\tau = e^x$ podemos reescrever:

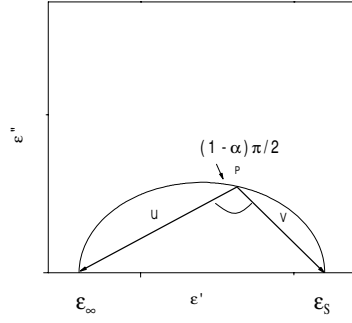


Figura 1.5: Diagrama de Cole-Cole com deformação introduzida pelo parâmetro α .

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + e^{(j\pi/2+x)(1-\alpha)}}. \quad (1.69)$$

Desenvolvendo a Eq. 1.69 obtemos

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \text{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)e^{x(1-\alpha)} + j\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)e^{x(1-\alpha)}}. \quad (1.70)$$

Separando mais uma vez as partes real e imaginária obtemos

$$\Re \left[\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} \right] = \frac{1 + \text{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)e^{x(1-\alpha)}}{1 + e^{2x(1-\alpha)} + 2\text{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)e^{x(1-\alpha)}} \quad (1.71)$$

e

$$\Im \left[\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} \right] = \frac{-\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)e^{x(1-\alpha)}}{1 + e^{2x(1-\alpha)} + 2\text{sen}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)e^{x(1-\alpha)}} \quad (1.72)$$

As Eqs. 1.71 e 1.72 podem ser reescritas de maneira mais simplificada

$$\Re \left[\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} \right] = \frac{1}{2} \left(\frac{e^{-x(1-\alpha)} + \text{sen}(\frac{\pi\alpha}{2})}{\cosh(1-\alpha)x + \text{sen}(\frac{\pi\alpha}{2})} \right) \quad (1.73)$$

e

$$\Im \left[\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} \right] = -\frac{1}{2} \left(\frac{\cos(\frac{\pi\alpha}{2})}{\cosh(1-\alpha)x + \text{sen}(\frac{\pi\alpha}{2})} \right). \quad (1.74)$$

Fazendo $\alpha = 0$ nas Eqs. 1.73 e 1.74 e lembrando que $\omega\tau = e^x$, obtemos as mesmas equações para ϵ' e ϵ'' indicadas nas Eqs. 1.47 e 1.48.

Cole e Cole observaram que a resposta dielétrica correspondente à da Eq. 1.68 poderia ser decomposta em um circuito elétrico, conforme indica a Fig. 1.6.

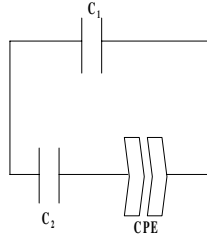


Figura 1.6: Análogo elétrico para o modelo de CPE.

Para tanto, o elemento indicado como CPE é uma função impedância empírica do tipo

$$Z_{CPE}^* = A(j\omega)^{-\alpha}. \quad (1.75)$$

Note que se fizermos $\alpha = 1$ e definirmos que $A = \frac{1}{C}$ verificamos que a impedância Z_{CPE} se resume à reatância capacitiva ($X_C = 1/\omega C$), definida para circuitos elétricos convencionais. Tomando o limite oposto (fazendo $\alpha = 0$), vemos que a impedância Z_{CPE} representa uma grandeza real, associada diretamente a um termo dissipativo. Podemos então concluir que a introdução do elemento de fase constante permite com que possamos ‘ajustar’ (a partir

do valor de α) o grau de polarizabilidade do bloco armazenador de energia, ou seja, a partir de tal elemento temos como modelar um circuito elétrico com um componente reativo não perfeito (permitindo o surgimento de eventuais correntes de fuga). Isso se adapta bem à realidade de um polímero condutor [18], uma vez que os processos de rearranjo estrutural envolvem não apenas polarização mas também perdas devido ao transporte ao longo das cadeias poliméricas na estrutura sob análise. Dessa forma, com o modelo de CPE podemos melhor reproduzir os dados experimentais de uma amostra de resposta elétrica mais complexa, de forma a ressaltar não apenas os parâmetros pré-definidos pelo modelo de Debye, mas também as interações com as interfaces e os processos de condução. De fato, em vários sistemas poliméricos não existe a invariância espacial (uma vez que defeitos espaciais bem localizados podem afetar a resposta global), o que é tipicamente bem mapeado pela introdução do elemento CPE. Um fenômeno bem conhecido [19] no qual também a introdução de um CPE se faz necessária é a dispersão da resposta elétrica em baixas frequências, que é determinada pela resposta das maiores cadeias poliméricas no material, com frequência característica típica de regime quase estacionário.

Tendo em vista as considerações feitas acima, podemos utilizar o elemento de fase constante em um circuito que se aproxime ao máximo do sistema de interesse. Por exemplo, sabemos que o nível de condutividade para a grande maioria dos polímeros condutores não vai a zero no regime estático (quando $f \rightarrow 0$) [20]. É necessário portanto a introdução de um elemento puramente resistivo que permita o fluxo de corrente em regime DC. No entanto, à medida em que a frequência do campo elétrico passa a variar, podem surgir efeitos de polarização. O bloco de armazenamento de energia (Z_{CPE}) passa a ser um termo adicional a caracterizar a resposta do sistema. A confi-

guração proposta é apresentada na Fig. 1.7. Note que comparativamente ao circuito da Fig. 1.6 para adequarmos à realidade dos processos de condução em polímeros condutores adicionamos um canal condutivo via resistor, o que permite com que o sistema venha a apresentar condutividade não-nula no regime D.C.

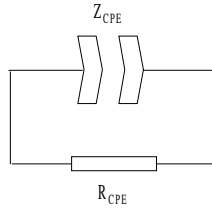


Figura 1.7: Circuito elétrico modelo para sistema com perdas.

A impedância para esse circuito é dada por

$$Z^* = \frac{R_{CPE} A (j\omega)^{-\alpha}}{R_{CPE} + A (j\omega)^{-\alpha}}. \quad (1.76)$$

Procedendo da mesma forma com que foi realizado o cálculo de ϵ' e ϵ'' , obtemos para as partes real e imaginária da impedância

$$Z' = \frac{R_{CPE}^2 A \omega^{-\alpha} \cos(\frac{\pi\alpha}{2}) + R_{CPE} A^2 \omega^{-2\alpha}}{A^2 \omega^{-2\alpha} + R_{CPE}^2 + 2 A R_{CPE} \omega^{-\alpha} \cos(\frac{\pi\alpha}{2})} \quad (1.77)$$

e

$$Z'' = -\frac{R_{CPE}^2 A \omega^{-\alpha} \sin(\frac{\pi\alpha}{2})}{A^2 \omega^{-2\alpha} + R_{CPE}^2 + 2 A R_{CPE} \omega^{-\alpha} \cos(\frac{\pi\alpha}{2})}. \quad (1.78)$$

Se tomarmos o limite de $\alpha \rightarrow 1$, as Eqs. 1.77 e 1.78 se reduzem àquelas conhecidas para um circuito RC paralelo, ou seja,

$$Z' = \frac{R_{CPE}}{1 + R_{CPE}^2 \omega^2 C^2} \quad (1.79)$$

e

$$Z'' = -\frac{R_{CPE}^2 \omega C}{1 + R_{CPE}^2 \omega^2 C^2}, \quad (1.80)$$

com $A \equiv \frac{1}{C}$.

A discussão acima nos fornece modelos adequados para a interpretação dos espectros de impedância. Analisemos então a informação que a EI pode oferecer ao estudo de polímeros condutores.

1.5 A espectroscopia de impedância aplicada a polímeros condutores

O comportamento dielétrico de um polímero é determinado pela distribuição de carga e também pelo movimento termicamente induzido nos grupos polares. Evidentemente a estrutura química do material é de partida um fator determinante, e assim em polímeros que têm ligações polares na cadeia principal ou nos grupos laterais poderíamos a princípio esperar elevada permissividade dielétrica. Já para polímeros no estado sólido ou líquido viscoelástico, a estrutura física, isto é, a forma de empacotamento das moléculas, é um parâmetro de fundamental importância na determinação do comportamento dielétrico. Em sistemas condensados, a resposta global do material obtida pela aplicação de um campo elétrico externo é determinada por defeitos locais na estrutura, que permitem com que dipolos passem a existir em materiais não-polares.

Considerando tais fatores, podemos compreender o fato experimental de que transições estruturais em polímeros sejam geralmente acompanhadas por mudanças na permissividade dielétrica. Dessa forma, vemos que ao lado de outros métodos, como por exemplo calorimetria por varredura diferencial, RMN, difração de raios X e espalhamento de neutrons [1], a espectroscopia

de impedância torna-se uma importante ferramenta no estudo de transições estruturais e mobilidade molecular em polímeros [3].

1.6 Tipos de transições em polímeros

Um polímero pode existir em estado sólido, viscoelástico ou fluido viscoso [1]. Normalmente esses compostos formam cristais muito pobres (sem planos cristalinos bem definidos), embora seja possível crescer cristais simples em muitos polímeros, para os quais os espectros de difração de raios X revelam a existência de uma considerável linha de base amorfa, como apresentado nos próximos capítulos. Um sólido polimérico real é usualmente uma mistura de fases cristalinas e amorfas, sendo a heterogeneidade bem caracterizada por microscopia eletrônica e pela técnica de difração de elétrons. Moléculas poliméricas podem também formar agregados de diferentes formas e tamanhos (estruturas supramoleculares), extremamente dependentes da forma de preparação e da história térmica do material. Os principais tipos de transições em polímeros são as estruturais e aquelas que envolvem movimento molecular local, sendo o enfoque da espectroscopia de impedância centrado nessa última classe.

Transições estruturais

Transições estruturais em polímeros são definidas como fenômenos nos quais uma estrutura ordenada se torna desordenada ou menos ordenada. A transição vítrea, caracterizada por uma temperatura T_g (temperatura na qual obtemos a passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural) é um exemplo típico de uma transição estrutural, induzida por temperatura. Abaixo da T_g , o material não tem energia interna

suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia com relação a outra por mudanças conformacionais. Portanto, quanto mais cristalino for o material, menor será a importância da transição vítrea, uma vez que a contribuição de tal processo é considerável sobre a parte amorfa do sistema. Tais processos são extremamente dependentes do pré-tratamento térmico dado à amostra.

Transições envolvendo movimento molecular

Além das transições estruturais (longo alcance) podem ocorrer rearranjos estruturais de curto alcance (movimento local de algumas partes das moléculas). Essa transição é dada pela rotação de grupos laterais conectados à cadeia polimérica principal. O movimento térmico dos grupos laterais é evidentemente diferente do observado para a cadeia principal, o que implica o surgimento de uma distribuição de tempos de relaxação. Se as ligações polares contêm grupos laterais, a liberação para a rotação é representada por uma mudança significativa na permissividade dielétrica, e o processo correspondente é geralmente referido como relaxação grupo-dipolo. Um exemplo para esse tipo de reorientação é a isomerização conformacional de segmentos da cadeia principal para polímeros hidrocarbonados. Essas transições são caracterizadas pelos seguintes processos:

1. O volume específico do material não é significativamente alterado durante a transição.
2. Calorimetria diferencial não mostra mudanças significativas na entalpia, e apenas alterações no calor específico podem ser detectados nessas transições.
3. As transições envolvendo movimento local não são sensíveis a pré-tratamentos térmicos.

A técnica de EI é extremamente sensível quando da detecção de reorientação (movimento molecular) induzida ou não por campo elétrico. Nos próximos capítulos examinamos sistemas orgânicos, de natureza molecular ou polimérica, submetidos a estímulos externos de naturezas diversas (luz, potencial químico e elétrico, variação de pH e temperatura) que alteram o rearranjo estrutural. O uso da EI nos permitirá um melhor entendimento dos processos microscópicos, o que nos fará partir das observáveis macroscópicas e inferir sobre propriedades pouco conectadas tradicionalmente às características elétricas da matéria.

No próximo capítulo apresentamos os principais conceitos envolvidos no estudo da formação de micelas, fundamentais para o entendimento do porquê do uso da EI na determinação de transições como movimento molecular de surfactantes para a formação de agregados micelares.

Referências Bibliográficas

- [1] P. Hedvig, *Dielectric Spectroscopy of Polymer*, John Wiley & Sons, Nova York, (1977).
- [2] V. Daniel, *Dielectric Spectroscopy*, Academic Press, Londres, (1967).
- [3] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Nova York, (1987).
- [4] G. Láng, L. Kocsis e G. Inzelt, *Electrochimica Acta*, **38-7**, 1047, (1993).
- [5] P. Kurzweil e H. -J. Fischle, *Journal of Power Sources*, **127**, 331, (2004).
- [6] A. Bonincontro e G. Risuleo, *Spectrochimica Acta Part A*, **59**, 2677, (2003).
- [7] H. S. Majumdar, A. Bolognesi e Amlan J. Pal, *Thin Solid Films*, **446**, 296, (2004).
- [8] J. Bisquert, G. G. Belmonte, F. F. Santiago e P. R. Bueno, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **475**, 152, (1999).
- [9] J. Bisquert, G. G. Belmonte, F. F. Santiago, N. S. Ferriols, M. Yamashita e E. C. Pereira, *Electrochemistry Communications*, **2**, 601, (2000).

- [10] Y. Onodera, *Journal of the Physical Society of Japan*, **62-11**, 4104, (1993).
- [11] J. Jamnik, J. Maier e S. Pejovnik, *Electrochimica Acta*, **44**, 4139, (1999).
- [12] B. Derrida, J. G. Zabolitzky, J. Vannimenus e D. Stauffer, *Journal of Statistical Physics*, **36**, 31, (1984).
- [13] J. S. Andrade Jr., Y. Shibusa, Y. Arai e A. F. Siqueira, *Synthetic Metals*, **68**, 167, (1995).
- [14] X. Ren e P. G. Pickup, *Electrochimica Acta*, **46**, 4177, (2001).
- [15] Y.-Z. Wei e S. Sridhar, *J. Chem. Phys.*, **99**, 3199, (1993).
- [16] G. Schön e U. Simon, *Colloid. Polym. Sci.*, **273**, 101, (1995).
- [17] G. Schön e U. Simon, *Colloid. Polym. Sci.*, **273**, 202, (1995).
- [18] J. Mostany e B. R. Scharifker, *Synthetic Metals*, **87**, 179, (1997).
- [19] G. Láng, M. Ujvávi e G. Inzelt, *Electrochimica Acta*, **46**, 4159, (2001).
- [20] H. P. de Oliveira e C. P. de Melo, *Physical Review B*, **65**, 165404, (2002).

Capítulo 2

Organização molecular de surfactantes em meio aquoso

Ácidos graxos de cadeia longa contendo sais de potássio ou sódio fazem parte de uma classe de substâncias chamadas anfifílicas. As moléculas de substâncias desse tipo têm duas regiões com características químicas bem definidas e opostas: enquanto uma delas é hidrofóbica, isto é, insolúvel em água, a outra é solúvel e portanto hidrofílica. A parte hidrofóbica é não-polar e usualmente constituída de caudas hidrocarbonadas de natureza alquílica. Já a extremidade hidrofílica consiste de grupos polares (especialmente a hidroxila, carboxila e grupos iônicos) que podem interagir fortemente com a água. Na Fig. 2.1 é mostrada a estrutura do dodecil sulfato de sódio (SDS).

A mais importante característica de sistemas anfifílicos é sua tendência de serem absorvidos muito fortemente na interface entre a água e o ar; nessa

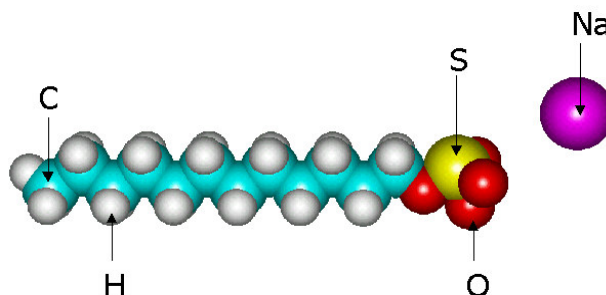


Figura 2.1: Monômero do surfactante SDS.

situação a parte hidrofóbica da molécula pode escapar do meio aquoso, permanecendo a cabeça hidrofílica imersa na sub-fase aquosa. Essas substâncias são conhecidas por sua elevada atividade superficial, capaz de alterar a tensão superficial da água, sendo usados portanto como agentes dispersantes [1], daí o nome surfactante.

Possíveis aplicações comerciais desses materiais são as mais diversificadas, uma vez que encontram uso como agentes de limpeza (detergentes) [2], estabilizadores químicos coloidais e agentes de molhagem.

Para criarmos uma melhor intuição da interação entre as moléculas de surfactante em solução aquosa analisemos o efeito do aumento de sua concentração (sendo as moléculas dispersas no volume da solução aquosa e não na interface água-ar). Em muito baixa concentração, os agentes surfactantes são solúveis em água para formar soluções simples; se eles forem iônicos serão dissociados como eletrólitos. Algumas das moléculas passam a ser preferencialmente adsorvidas na superfície da solução (paredes internas do recipiente e interface ar-água na situação de baixa concentração). Com o aumento na concentração, a adsorção do surfactante na interface ar-água cresce até que se atinja a saturação, com as moléculas sendo empacotadas juntas uma às outras, com uma forte interação lateral ocorrendo entre as cadeias hi-

drofóbicas, que tendem a se alinhar na interface ar-água. Um outro processo de agregação, que ocorre no mesmo nível de concentração que o descrito acima é a formação de micelas. Essas são estruturas em que as porções hidrofóbicas da molécula do surfactante se juntam para formar regiões em que o solvente, a água, é excluído. As cabeças dos grupos hidrofílicos permanecem na camada externa para maximizar sua interação com a água e com os íons de carga opostas (contra-íons). Como resultado, uma fração significativa dos contra-íons permanece fortemente ligada aos grupos-cabeça, fazendo com que a força repulsiva lateral entre esses grupos seja diminuída. O formato final do agregado é extremamente dependente de fatores variados, como a temperatura da solução e a concentração do surfactante. Evidentemente a estrutura molecular do surfactante (tamanho do grupo-cabeça, comprimento e número de cadeias hidrocarbonadas, número de grupos-cauda por monômero e etc) influencia de maneira determinante a formação do agregado. Para entendermos melhor essa interação, faremos inicialmente uma descrição das classes de surfactantes.

2.1 Classificação dos surfactantes

Tipicamente os surfactantes são classificados de acordo com os seguintes parâmetros [3]:

2.1.1 Quanto à carga do grupo-cabeça

A classificação primária dos surfactantes é feita com base na carga do grupo-cabeça. É comum dividir os surfactantes em três diferentes classes: iônicos, não-iônicos e zwitteriônicos [3] (nesta última, sob condições normais coexistem cargas aniônicas e catiônicas). Discutiremos brevemente cada uma dessas

classes.

Surfactantes aniônicos

Carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos são grupos polares encontrados em surfactantes aniônicos. Devido ao baixo custo de produção tais sistemas são intensamente utilizados como detergentes, sendo o sódio, potássio, amônia, cálcio e várias aminas alquílicas protonadas os mais comuns exemplos de contra-íons usados. Entre todos os surfactantes sintéticos o sulfonato de alquilbenzeno tem sido tradicionalmente o mais empregado, como agente de limpeza e em uma variedade de aplicações industriais.

Surfactantes catiônicos

A grande maioria de surfactantes catiônicos é baseada na presença de átomos de nitrogênio transportando cargas positivas (íons amônio ou azônio), sendo comum o uso tanto de grupos amina quanto de produtos à base de amônia quaternária. Como as aminas apenas funcionam como surfactante no estado protonado, surfactantes que as contenham não podem ser usados para valores altos de pH.

Surfactantes não-iônicos

Os surfactantes não-iônicos usualmente apresentam tanto o poliéter quanto o polihidroxil como grupo polar. Na grande maioria dos casos o grupo polar é constituído por unidades de oxietileno, obtido pela polimerização do óxido de etileno. A compatibilidade com outros tipos de surfactantes é alta, e de forma contrária aos surfactantes iônicos, as propriedades físico-químicas dos agentes tenso-ativos não são fortemente afetadas pelo eletrólito. Uma de

suas maiores aplicações é no estudo da estrutura e função da membranas de proteínas [4].

Surfactantes zwitteriônicos

Tais surfactantes contêm ao menos 2 grupos carregados com cargas de sinais contrários. Enquanto que a carga positiva é normalmente a amônia, a natureza da carga negativa pode variar, sendo o grupo carboxilato o mais comumente encontrado. Embora esses compostos sejam geralmente referidos como anfóteros (isto é, de caráter misto ou duplo), ressalte-se o fato de que tal característica deve ser predominante apenas em uma determinada faixa de pH. Tipos comuns de surfactantes zwitteriônicos são os derivados de aminoácidos simples, como a glicina, betaína e ácido amino propinóico.

2.1.2 Quanto ao número de cabeças e caudas

Os tipos de surfactante mais conhecidos são os de cauda simples e dupla, ilustrado na Fig. 2.2. No entanto, outros tipos de surfactante que mostram

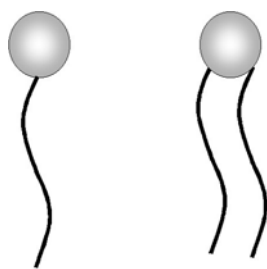


Figura 2.2: Monômeros de surfactante com cauda simples (esquerda) e cauda dupla (direita).

propriedades interessantes vêm sendo também desenvolvidos. Como primeiro exemplo poderíamos citar os surfactantes tipo “*bolaform*”, que consistem em

2 grupos de cabeça hidrofílica conectados por um longo espaçador hidrocarbonado, como mostra a Fig. 2.3.



Figura 2.3: Surfactante tipo *bolaform*.

Outro tipo de surfactante bastante utilizado é o *gemini*, que consiste em duas caudas hidrocarbonadas, sendo cada uma delas conectada a uma cabeça hidrofílica, conectadas entre si por um espaçador rígido. Todos os surfactantes contendo dois grupos-cabeça hidrofílicos, duas caudas hidrocarbonadas e um plano de simetria C_2 são chamados *geminis* ou surfactantes diméricos. Tais estruturas são mostradas na Fig. 2.4 [3]. Quando compa-

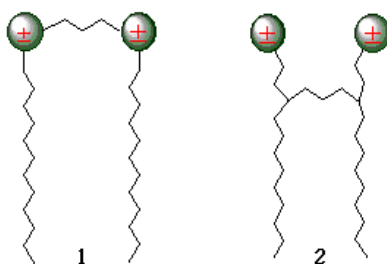


Figura 2.4: Estrutura de surfactantes diméricos.

rados com surfactantes monoméricos os *geminis* sofrem agregação em mais baixa concentração e apresentam alta redução na tensão superficial e melhor solubilidade em solução aquosa. Os surfactantes diméricos têm melhor desempenho do que os surfactantes convencionais na solubilização de óleo.

2.2 Interação surfactante-água

Já há muitos anos [5], a interação de grupos alquílicos com as moléculas de água tem chamado a atenção de físicos e químicos devido a relevância de tais processos para o entendimento de conceitos biológicos elementares, em que a água pode atuar tanto como solvente ou soluto, uma vez que suas moléculas podem ser envolvidas por ou envolver sistemas apolares.

Um dos primeiros trabalhos descrevendo a interação entre a água e solutos hidrofóbicos foi escrito em 1945 por Frank e Evans [5], quando foi estabelecido o modelo Iceberg. Desse trabalho decorreu a explicação de que a introdução de um soluto apolar em uma solução aquosa (hidratação hidrofóbica) é caracterizada por uma mudança desfavorável na energia livre de Gibbs à temperatura ambiente. No entanto a entalpia do processo é pequena e favorável para que a mudança na entropia seja negativa e grande.

A entropia de hidratação é reduzida devido a efeitos de ordenamento do solvente, para os quais se admite que sejam acompanhados pelo acréscimo no número de ligações de hidrogênio. Isso ocorre devido a uma maior estruturação da água na camada de hidratação hidrofóbica que no volume.

Desde então muitas publicações têm discutido efeitos hidrofóbicos [3, 5]. Embora as opiniões tenham mudado continuamente, estabeleceu-se no entanto um consenso de que a inserção de uma partícula não-polar em solução aquosa pode ser tratada como a conjunção de dois processos: a formação de uma cavidade na solução aquosa e a subsequente interação do soluto com as moléculas de solvente.

A criação da cavidade restringe o movimento das moléculas do solvente na camada de hidratação do soluto não-polar. Essa restrição leva a uma diminuição na entropia, que é grande em solução aquosa devido ao reduzido tamanho das moléculas de água. Por sua vez, a interação entre os surfactantes

que delimitam as cavidades leva à formação de estruturas micelares, mediadas pelo surgimento de interações hidrofóbicas.

2.3 Interações hidrofóbicas

Define-se como interação hidrofóbica a tendência exibida por moléculas apolares de se agregarem em solução aquosa. O ganho de entropia pela interação de compostos apolares advém da substituição das moléculas de água na região mais estruturada pela formação de camadas de hidratação hidrofóbicas [3]. Quando a concentração de soluto é baixa as interações hidrofóbicas entre pares são do tipo 1:1 (individualmente entre monômeros) entre partículas não-polares hidratadas em solução aquosa. Nessa concentração de agregação o soluto é envolvido por uma camada de hidratação. Em solução aquosa as interações hidrofóbicas ocorrem via ‘encontros hidrofóbicos’, indicando que as moléculas apenas se associam transientemente. Das interações hidrofóbicas passam a surgir estruturas ordenadas a partir de um processo cooperativo que surge com o aumento na concentração do surfactante.

2.4 A concentração micelar crítica - cmc

A agregação de surfactantes em estruturas micelares é um processo cooperativo que reflete um balanço entre repulsões eletrostáticas das cabeças iônicas e a interação hidrofóbica entre as caudas alquílicas. À medida em que se adiciona um número crescente de moléculas de surfactante à solução obtém-se um comportamento não-isodésmico para a energia livre de Gibbs (as micelas passam a ser formadas quando se tem um mínimo energético bem definido, sendo este um processo entropicamente dirigido [3]).

A concentração micelar crítica (cmc) corresponde a uma faixa estreita de concentração na qual as soluções contendo surfactantes sofrem uma mudança brusca em suas propriedades físicas, tal como a condutividade elétrica [6], tensão superficial, pressão osmótica, densidade, espalhamento de luz [7] ou índice de refração [8] como decorrência de uma profunda mudança na forma de organização das moléculas do surfactante. A cmc pode ser determinada pela interseção das duas linhas retas que refletem a variação das propriedades da solução com concentração abaixo e acima do valor crítico; no entanto, a precisão é dependente de quão fina se faz a varredura em torno da região de transição e da natureza da técnica empregada para a medida. Phillips [9] definiu a cmc como a concentração em que ocorre a máxima variação no gradiente de alguma propriedade medida da solução versus sua concentração, de forma que

$$\left(\frac{d^3\phi}{dC_T^3} \right)_{C_T=cmc} = 0, \quad (2.1)$$

onde ϕ representa a grandeza física sob análise e C_T é a concentração total da molécula anfifílica ou surfactante.

2.5 Agregação típica de surfactantes

A morfologia de agregados formados por surfactantes em soluções aquosas pode ser classificada nas seguintes variedades [1, 3]:

1. Micelas
2. Vesículas
3. Bicamadas
4. Estruturas invertidas

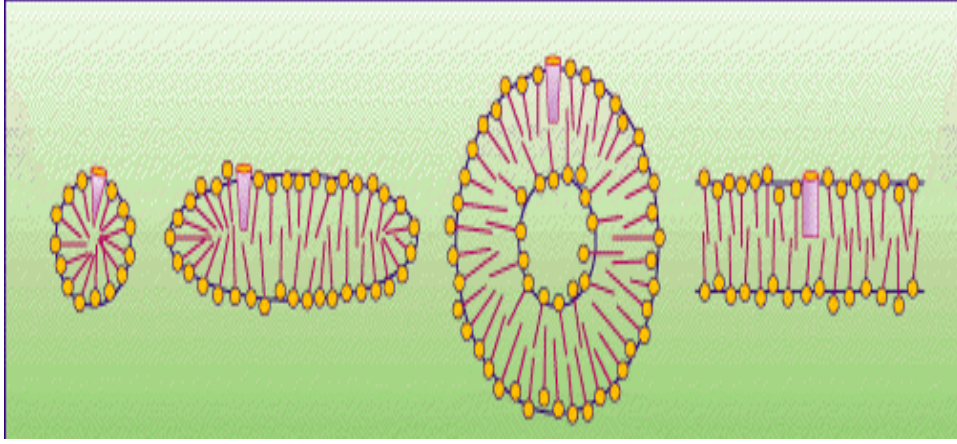


Figura 2.5: Formas distintas de agregação de surfactante (da esquerda para a direita - micela, micela alongada, vesícula e bicamada).

Na Fig. 2.5 são mostrados esquematicamente tais classes de agregação.

A morfologia de agregação é significativamente determinada por um delicado balanço entre as interações hidrofóbicas entre as caudas do surfactante e as repulsões eletrostáticas dos grupos-cabeça polares. Em adição à interação repulsiva de origem eletrostática, contribuições entrópicas e energéticas estão associadas à hidratação dos grupos-cabeça.

A arquitetura molecular de um dado surfactante determina o tipo de agregação em sua associação com a solução aquosa. A relação entre o formato do monômero do surfactante e a morfologia de agregação pode ser representado pelo assim chamado parâmetro de empacotamento (P),

$$P = \frac{V}{a_0 l}, \quad (2.2)$$

onde V é o volume da parte hidrocarbonada do surfactante, l o comprimento da cadeia e a_0 a área da seção transversal efetiva do grupo-cabeça. Definiu-se então um conjunto de limites dentre os quais teríamos divididas as classes de

agregação [1]:

- $0 < P < \frac{1}{3} \Rightarrow$ estruturas do tipo micela.
- $\frac{1}{3} < P < \frac{1}{2} \Rightarrow$ micelas do tipo bastão.
- $\frac{1}{2} < P < 1 \Rightarrow$ vesículas.
- $P > 1 \Rightarrow$ estruturas invertidas.

Graficamente podemos representar a delimitação espacial dos monômeros como mostrado na Fig. 2.6.

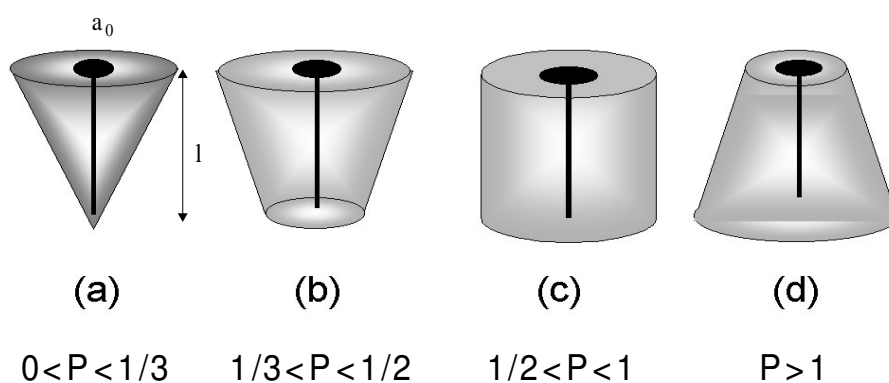


Figura 2.6: Delimitação espacial dos monômeros que implicam na formação de micelas do tipo: (a)esféricas, (b)tipo bastão, (c)vesículas e (d)invertidas.

Vários autores têm criticado o caso do parâmetro de empacotamento para prever a morfologia do agregado. Por exemplo, o dodecil sulfato de sódio (SDS) forma micelas em solução aquosa e, no entanto, estruturas do tipo

bastão são observadas quando cloreto de alquil-metal é adicionado ao meio. Podemos dizer portanto que o formato do agregado depende não só da interação entre os monômeros do surfactante mas também da natureza do solvente utilizado. Analisemos então separadamente os diferentes formatos de agregação anteriormente citados:

2.5.1 Micelas esféricas

De forma geral, surfactantes de cauda simples possuem um formato cônico (Fig. 2.6-a) e se agregam formando micelas esféricas em solução aquosa a partir da cmc. Na maior parte das vezes o interior das micelas consiste das caudas alquílicas, das quais apenas os dois primeiros átomos de carbono (contando a partir do grupo cabeça)[1] têm contato com a solução aquosa. As micelas esféricas usualmente resultam da agregação de 40 a 100 monômeros e têm um diâmetro de 5nm [1]. Na Fig. 2.7 é mostrada a representação esquemática da configuração dos monômeros do surfactante quando da formação da micela esférica.

2.5.2 Micelas tipo bastão

Esse é o tipo de micela adotado por surfactantes cujos volumes de exclusão no empacotamento têm formato que lembra um cone truncado (Fig. 2.6-b). Estudos teóricos mostram que as micelas são longas (dezenas de micrometros), flexíveis e sofrem transformações em escalas de tempo curtas. A presença de micelas desse tipo em solução é geralmente refletido no aumento da viscosidade da mesma. Soluções viscoelásticas são obtidas com o acréscimo na concentração do surfactante, indicando o entrelaçamento da rede e que micelas tipo bastão estão sendo formadas. Para induzir o surgimento de bastões pode-se adicionar contra-íons em surfactantes iônicos em soluções aquosas.

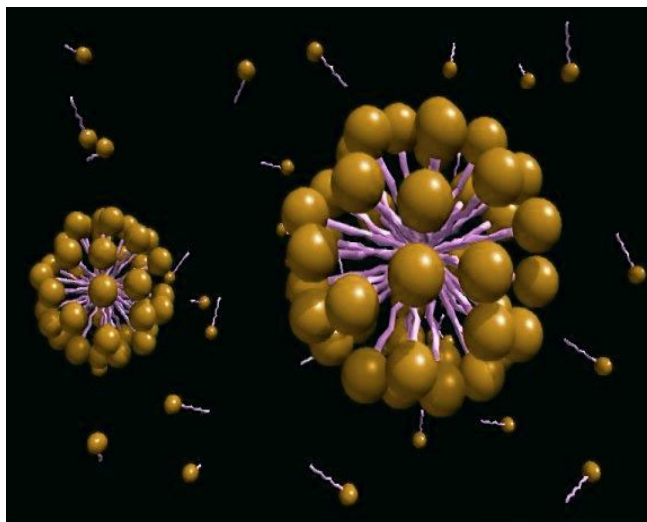


Figura 2.7: Representação de micelas esféricas em solução.

2.5.3 Vesículas

Normalmente moléculas de surfactantes que possuem um único grupo-cabeça e duas caudas alquílicas formam vesículas em solução aquosa. Ao dissolver o surfactante em água, fragmentos de bicamada formada podem se fechar em uma estrutura mais complexa, como mostra a Fig. 2.8.

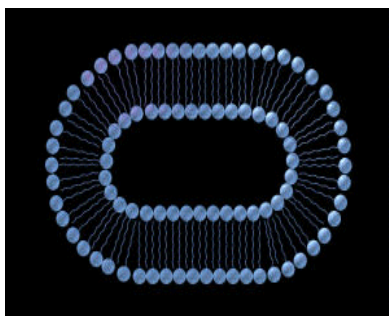


Figura 2.8: Estrutura de uma vesícula.

O diâmetro das vesículas varia desde 20nm até alguns μm , e elas podem

ser classificadas como unilamelares ou multilamelares. Vesículas formadas por surfactantes puros são metaestáveis e eventualmente reverterem para um estado de bicamadas, finalmente levando a precipitação sob forma de materiais cristalinos [3]. Espacialmente podemos visualizar as vesículas como indicado na Fig. 2.9. Essas estruturas teriam portanto porções hidrofílicas tanto na superfície externa quanto na interna, permitindo com que moléculas que também sejam hidrofílicas possam ser capturadas em seu interior.

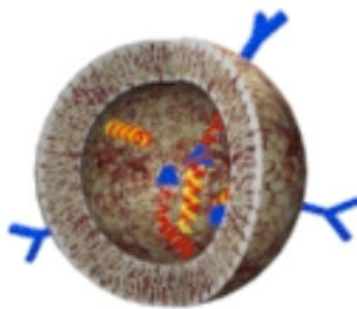


Figura 2.9: Representação espacial de uma vesícula capturando porções químicas.

2.6 Outros parâmetros que afetam a agregação

Vimos que a estrutura de um dado monômero do surfactante é fator determinante na morfologia do agregado resultante. No entanto, alterações nos parâmetros da solução podem também ter grande influência na morfologia do agregado, como por exemplo:

- Natureza do contra-íon
- Adição de surfactantes de cargas opostas

- A variação da concentração do surfactante
- Mudanças na temperatura do meio

Analisemos então a influência de alguns desses parâmetros sobre a morfologia do agregado.

2.6.1 Natureza do contra-íon

O contra-íon tem grande influência sobre a morfologia que os agregados de surfactante adotam em solução aquosa [10]. Para os surfactantes iônicos, a alteração no tamanho e natureza do contra-íon proporciona uma efetiva mudança na área efetiva do grupo-cabeça. Contra-íons aromáticos do tipo tosilato, benzoato ou salicato são efetivos na indução do crescimento micelar. Com a diminuição de a_0 (área da seção transversal do grupo cabeça), a penetração de anéis aromáticos entre as moléculas de surfactante leva a um acréscimo no volume do monômero do surfactante [11]. A combinação de ambos os efeitos resulta em um acréscimo de P (Eq. 1.2), e conseqüentemente, os monômeros se auto-organizam em um agregado menos encurvado. Esse caso corresponde a uma mudança de micelas esféricas para o tipo bastão. Com o aumento na concentração relativa, as micelas bastão podem vir a formar uma rede 3-D que mostra uma viscoelasticidade mensurável [3]. A orientação dos substituintes no anel aromático é extremamente importante no aumento da viscoelasticidade.

2.6.2 Adição de surfactantes de cargas opostas

Soluções aquosas mistas contendo surfactantes catiônicos e aniônicos (definidos como catanoiônicos) podem ter propriedades que diferem das soluções

aquosas de surfactantes individuais. A área do grupo cabeça decresce devido à interação eletrostática entre os grupos-cabeça iônicos enquanto que a área das caudas alquílicas permanece a mesma. O resultado é um formato cilíndrico para o surfactante cataniônico, o que por conseguinte altera o formato da micela [12].

2.6.3 A influência da concentração do surfactante

O acréscimo na concentração do surfactante em uma solução contendo micelas esféricas leva à formação de mais micelas. Para acomodar maior número de moléculas de surfactante, micelas esféricas podem se transformar em micelas do tipo bastão [13], aumentando assim a distância entre os agregados. O sistema então se rearranja em agregados de mais alta ordem. Com o crescimento progressivo, estruturas cristalinas podem vir a ser formadas. Duas fases comuns são a hexagonal (formadas por infinitos agregados cilíndricos empacotados em um arranjo 2-D) e a fase lamelar.

2.6.4 A influência da temperatura

A variação na temperatura da solução permite com que se tenha uma clara distinção entre surfactantes iônicos, uma vez que para muitos deles a solubilidade é extremamente dependente da temperatura. Como regra geral, para esses compostos a solubilidade é muito pequena em baixas temperaturas e cresce por várias ordens de grandeza a partir de uma dada faixa de temperaturas. O fenômeno é conhecido como efeito Krafft e a temperatura em que se tem o aumento na solubilidade é a temperatura Krafft (T_K). O valor de T_K não apenas cresce bastante quando o tamanho da cadeia alquílica é aumentado, como também depende da natureza do grupo-cabeça e dos contraíons introduzidos com os monômeros. É sabido que a adição de sal tipicamente

aumenta o ponto Krafft, enquanto que para outros co-solutos a tendência é inversa [3].

Já no caso de surfactantes não-iônicos, a temperatura exerce papel oposto ao observado para os agentes tensoativos iônicos, e assim, quando a temperatura é aumentada pode ser alcançado um ponto em que grandes agregados mantêm-se separados em uma fase distinta: a temperatura em que isso ocorre é conhecida como ponto de nuvem.

2.7 Técnicas para a determinação da cmc

Técnicas que exploram os mais diversos princípios físicos têm sido utilizados para a determinação da cmc [14]. Entre as mais comuns estão as técnicas espectroscópicas baseadas tanto em absorção quanto emissão de luz a partir de moléculas de teste [14, 15]. Entre as mais difundidas dessas técnicas podemos destacar:

Solubilização de aditivos

O fato de as micelas poderem solubilizar uma quantidade relativamente grande de compostos em água tem sido usado para a medida do valor da cmc. O método consiste em medir a concentração de uma dada substância (que possua uma quantidade conveniente de cromóforos mensurável na região do UV-vis), na presença de quantidades crescentes de surfactante. Abaixo da cmc a concentração que solubiliza em solução é a mesma que em solução aquosa na ausência do surfactante. Acima da cmc, a quantidade total de moléculas do aditivo livres em solução decresce nitidamente quando a concentração de micelas é aumentada. Isso significa que, com a formação das micelas, parte do aditivo é capturado da solução para o interior das mesmas,

o que causa a pseudo-redução de sua concentração na solução (uma vez que a interação direta entre moléculas de mesma espécie é reduzida).

Mudança espectral de aditivos

Quando solubilizado por micelas, alguns corantes como a rodamina 6G apresentam mudanças em seu espectro de absorção. Outras moléculas como naf-taleno e o antraceno apresentam mudanças similares (além de alterações em seu espectro de fluorescência [16]) quando associados com micelas. Essas mudanças espectrais têm sido usadas para monitorar a cmc, assim como no procedimento de solubilização [14].

Potenciais eletrostáticos das micelas usando indicadores de pH solubilizados

Para determinar o potencial elétrico na interface de uma micela carregada é adequado o uso de indicadores de pH. É observado então a existência de um deslocamento no pK do indicador em soluções micelares, quando comparadas com a solução aquosa pura.

Polaridade da interface micela-água

Moléculas localizadas na interface água-ar não podem ser consideradas como completamente hidrofílicas ou hidrofóbicas. Uma descrição completa da interface é extremamente complexa, de forma que utiliza-se a medida da permissividade dielétrica para relacionar a polaridade do meio com suas características originais. Para isso, moléculas que apresentam mudanças em seu espectro de absorção ou nas bandas de emissão (quando envoltas pelas micelas) são comumente usadas. Esse método consiste em obter o espectro (ótico) como função da permissividade dielétrica conhecida do solvente. A posição

da banda no espectro para o solvente padrão com as micelas é comparada com a posição do solvente de calibração, sendo obtida assim uma permissividade efetiva. Tal valor é usado na determinação da cmc.

Deve ser observado que no conjunto de técnicas espectroscópicas (ópticas e de fluorescência) anteriormente citadas, temos como empecilho comum na determinação da cmc a introdução dos aditivos. A presença do material em solução influencia no valor da cmc do surfactante, especialmente no limite de mais alta concentração das moléculas sob teste, de maneira que essas técnicas sofrem da deficiência de serem todas elas métodos invasivos, no sentido de que a presença dos aditivos afeta o tamanho das micelas e por conseguinte desloca o valor medido para a cmc.

2.8 Interação surfactante-polímero

Como vimos, um dos mais significantes aspectos de um surfactante é sua capacidade de reduzir a tensão interfacial entre uma solução aquosa e outra fase. A presença de um polímero em solução afeta a tensão superficial induzida pelo surfactante. Os efeitos correspondentes, no entanto, dependem da concentração do surfactante. Normalmente a concentração em que ocorre a formação de micelas (aqui definido como cac - concentração de associação crítica) se dá em valores inferiores à cmc para a solução contendo apenas o surfactante (dados os efeitos de interação surfactante-polímero). Pictoriamente a interação entre as cadeias poliméricas e surfactante podem ser visualizadas de duas formas:

1. Ligação (interação cooperativa forte) do polímero com o surfactante.
2. Micelização do surfactante na vizinhança das cadeias poliméricas.

Polímeros contendo grupos hidrofóbicos comportam-se como que obedecendo a interação do tipo (1), enquanto que para polímeros hidrofílicos a representação do tipo (2) é a mais apropriada. A presença do polímero em solução reduz o potencial químico do surfactante[3], o que vem a justificar o fato de o valor da cac ser inferior à cmc .

Para exemplificar a interação do surfactante com polímeros contendo porções hidrofóbicas, imaginemos a distribuição indicada na Fig. 2.10, com a cadeia principal do polímero contendo grupos laterais hidrofóbicos.

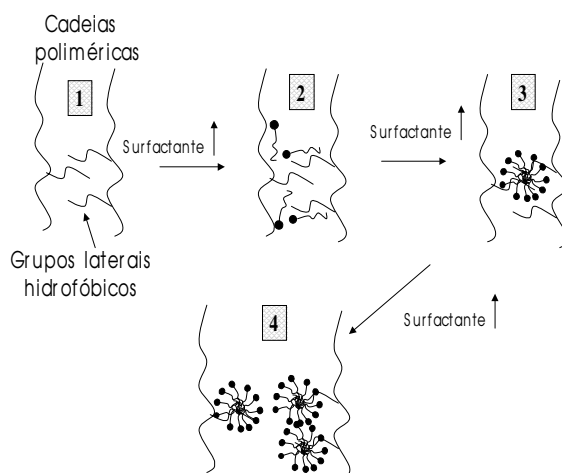


Figura 2.10: Interação surfactante-polímero em função da concentração de surfactante no meio (passos de 1 a 4).

Como mostra o passo 2, para uma quantidade pequena de surfactante disperso em solução (contendo o polímero) a influência da interação entre monômeros sobre a estrutura é mínima. No entanto quando aumentamos a quantidade de surfactante ao ponto de obtermos a formação de micelas (passo 3), tem-se o surgimento de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas, o que faz com que a viscosidade do meio passe a ser elevada. Com o aumento

na concentração além desse limite verifica-se que as ligações cruzadas são quebradas e a viscosidade volta a diminuir (passo 4). Tais características (propriedades de interação polímero-surfactante) são usadas como princípio para aplicação em produtos como cosméticos, tintas, medicamentos e pesticidas.

Do que vimos ao longo do capítulo, a grande maioria das técnicas para a determinação da cmc requer a presença de uma moléculas-teste, tipicamente um corante. Considerando a potencialidade da EI na detecção de reorientação molecular, percebemos então a possibilidade de propor essa técnica como uma maneira alternativa para a determinação da cmc sem a necessidade de introdução de moléculas-teste, o que torna mais direta a quantificação da grandeza, sendo esse o tema do próximo capítulo.

Referências Bibliográficas

- [1] R. J. Hunter, *Foundation of Colloid Science*, **Vol. 1**, (1989).
- [2] T. Shikata, H. Hirata e T. Kotaka, *Langmuir*, **4**, 354, (1988).
- [3] B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg e B. Kronberg, *Surfactants and polymers in aqueous solution*, John Wiley & Sons New York, (1998).
- [4] K. S. Rosenthal e F. Koussale, *Anal. Chem.*, **55**, 1115, (1983).
- [5] H. S. Frank e M. W. Evans, *J. Phys. Chem.*, **13**, 501, (1945).
- [6] M. P.-Rodríguez, G. Prieto, C. Rega, L. M. Varela, F. Sarmiento e V. Mosquera, *Langmuir*, **14**, 4422, (1998).
- [7] N. V. Sushkin, D. Clomenil, J. Ren e G. D. J. Phillies, *Langmuir*, **15**, 3492, (1999).
- [8] X. Huang, J. Yang, W. Zhang, Z. Zhang e Z. An, *Journal of Chemical Education*, **76**, 93, (1999).
- [9] J. N. Phillips, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 561, (1955).
- [10] M. Benrraou, B. L. Bales e R. Zana, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13432, (2003).

-
- [11] M. De Vrijlder, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, **174**, 119, (1991).
- [12] S. R. Raghavan, G. Fritz e E. W. Kaler, *Langmuir*, **18**, 3797, (2002).
- [13] M. De Vrijlder, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, **168**, 225, (1990).
- [14] H. Nakamura, A. Sano e K. Matsuura, *Analytical Sciences*, **14**, 379, (1998).
- [15] S. K. Ghosh, P. K. Khatua e S. C. Bhattacharya, *Int. J. Mol. Sci.*, **4**, 562, (2003).
- [16] N. Baden, O. Kajimoto e K. Hara, *J. Phys. Chem.*, **106**, 8621, (2002).

Capítulo 3

Uso da espectroscopia de impedância na determinação da cmc

3.1 Introdução

Como vimos no Cap. 2, o entendimento das propriedades de sistemas resultantes da agregação de moléculas anfifílicas em solução aquosa é relevante para muitos campos da ciência pura e aplicada. Em especial, agregados micelares de surfactantes têm atraído considerável interesse nas últimas décadas, principalmente pelo seu papel em sistemas farmacológicos e bioquímicos [1]. Nosso interesse em trabalhar com esses sistemas decorreu da possibilidade de aplicarmos a espectroscopia de impedância ao estudo da formação de micelas e de procurar associar os resultados obtidos a modelos predominantes na teoria de dielétricos [2]. Uma vantagem adicional de tais sistemas decorre do fato de que essas estruturas quase sempre caracterizam-se por terem simetria inerentemente esférica. Neste capítulo apresentamos os modelos de

polarização adequados para a descrição de micelas esféricas carregadas e os resultados de EI que permitem determinar a cmc de surfactantes padrão e a agregação de moléculas de corantes como o alaranjado de metila.

3.2 Modelo dielétrico para uma micela esférica carregada

Os modelos dielétricos de colóides são usados para racionalizar o comportamento desses sistemas em sua interação com um campo elétrico externo. Uma micela carregada pode ser tipicamente representada pelo esquema mostrado na Fig. 3.1 [2]. Como havíamos visto no Cap. 2, as caudas hidrofóbicas

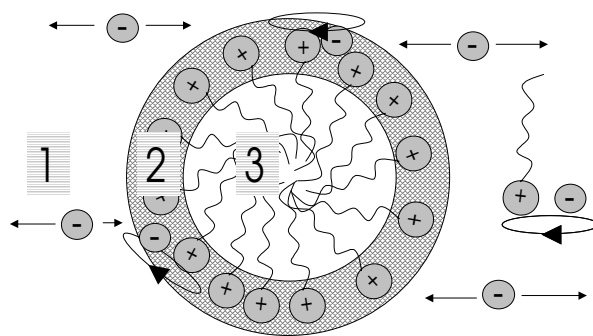


Figura 3.1: Representação esquemática da formação de uma micela subdividida em três regiões, de acordo com a interação surfactante/contra-íon.

tendem a se agrupar, repelindo a água do interior da micela. Por sua vez, as

cabeças hidrofílicas (carregadas) ficam voltadas para a superfície da esfera, o que permite com que passe a haver uma atração eletrostática líquida pelas cargas livres de sinal contrário dissolvidas na solução. Dessa forma, passa então a ser formada uma dupla camada elétrica que se deforma ao interagir com o campo elétrico. Podemos portanto separar a estrutura micelar em três regiões, como mostra a Fig. 3.1.

Na região 1 tem-se uma nuvem de contra-íons móveis e pares de íons/contra-íons ligados. A região 2 corresponde à camada superficial polar formada por íons adsorvidos e contra-íons carregados envolvendo a esfera, enquanto que na região 3 encontramos o núcleo hidrofóbico não-polar.

Os modelos dielétricos predizem dois processos básicos de relaxação para essa configuração micelar [3, 4]:

1. Relaxação devido à polarização da nuvem de contra-íons difundidos em torno da micela.
2. A rotação (em uma frequência mais elevada de excitação) de pares de íons na superfície da micela.

Considerando que a relaxação (por rotação) de pares de íons formados por unidades monoméricas do surfactante ocorre em uma escala de tempo extremamente curto para ser detectada pela espectroscopia de impedância (no caso da molécula da água esse tempo é da ordem de $2,5 \times 10^{-12} s$), de forma que a EI pode ser usada apenas para examinar a relaxação da distribuição de cargas em torno de uma micela esférica.

Para tanto, podemos simplificar a descrição do sistema como apresentado na Fig. 3.1 para uma outra em que as partículas coloidais são carregadas eletricamente por íons adsorvidos e contra-íons que recobrem toda a superfície da esfera dielétrica, de modo a formar uma dupla camada elétrica ou atmosfera

iônica, como mostra a Fig. 3.2. Nesse caso, as partículas livres no eletrólito passam a ser as responsáveis pelo transporte de carga na direção perpendicular à superfície da esfera [3]. Como os contra-íons na superfície da partícula

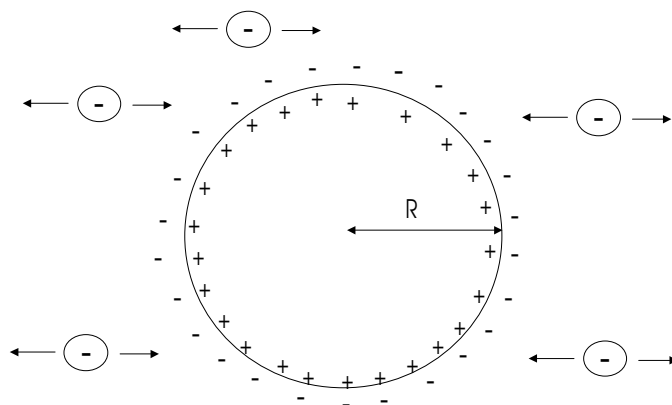


Figura 3.2: Representação modelo para a esfera carregada.

coloidal altamente carregada são extremamente ligados à esfera (devido à atração eletrostática), eles precisariam ultrapassar uma elevada barreira de potencial para conseguir escapar da superfície e alcançar a solução livre. No entanto, os contra-íons podem se mover muito mais facilmente ao longo da superfície. Temos portanto a possibilidade de que eles se movam tangencialmente quando da aplicação de um campo elétrico externo, polarizando a atmosfera iônica e induzindo um momento de dipolo na partícula [3].

Nesse modelo consideraremos a partícula coloidal como sendo uma esfera de raio R e condutividade complexa (na presença de um campo alternado de frequência ω)

$$K_i = \chi_i + i\omega\epsilon_r\epsilon_i, \quad (3.1)$$

imersa em uma solução de eletrólito de condutividade também complexa

$$K_a = \chi_a + i\omega\epsilon_r\epsilon_a, \quad (3.2)$$

onde χ_i e χ_a , (ϵ_i e ϵ_a) são respectivamente as condutividades (as constantes dielétricas) para a partícula e o eletrólito.

Assim, passamos a considerar a esfera carregada e circulada por contra-íons de carga e_0 e mobilidade μ , que podem se mover apenas na superfície da esfera e nunca em uma direção perpendicular à ela. Admitimos que a dupla camada elétrica seja infinitamente fina (ao menos em comparação com o raio da partícula), com a carga total da micela igual a zero. Quando a partícula não é afetada por forças externas, os contra-íons são aleatoriamente distribuídos, sendo a densidade superficial (isto é, o número de íons por unidade de área) uma constante σ_0 . Com a aplicação de um campo elétrico externo $\vec{E}$ tem-se um deslocamento dos contra-íons ao longo da superfície, alterando a distribuição aleatória. A densidade de contra-íons superficial pode então ser escrita como

$$\sigma = \sigma_0 + \bar{\sigma}, \quad (3.3)$$

onde $\bar{\sigma}$ é a densidade de contra-íons superficial em excesso ao valor de σ_0 . Considerando a simetria do problema, vemos que as coordenadas esféricas são as mais adequadas para a sua descrição. Para tanto, escolheremos $r = 0$ no centro da esfera e $\theta = 0$ na direção do campo elétrico $\vec{E}$. Se ψ_S corresponde ao potencial elétrico na superfície da esfera, o campo elétrico pode ser escrito como

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\psi, \quad (3.4)$$

e em coordenadas esféricas, temos que

$$\vec{\nabla}\psi = \hat{r}\frac{\partial\psi}{\partial r} + \hat{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \hat{\phi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\phi}. \quad (3.5)$$

Com o campo elétrico apontando na direção de θ obtemos

$$\vec{E}_S = -\hat{\theta}\frac{1}{R}\frac{\partial\psi_S}{\partial\theta}. \quad (3.6)$$

O campo elétrico dá origem a um fluxo superficial de contra-íons

$$\vec{j}_S = \frac{-e_0\sigma\mu}{R}\frac{\partial\psi_S}{\partial\theta}\hat{\theta}. \quad (3.7)$$

Em adição a esse fluxo induzido pelo campo elétrico, há ainda um fluxo de difusão com valor

$$\vec{j}_D = -\frac{\mu kT}{e_0 R}\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}\hat{\theta}, \quad (3.8)$$

que tende a restabelecer a distribuição aleatória.

Da equação de continuidade para a densidade de carga e densidade de corrente [3], podemos escrever

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0, \quad (3.9)$$

onde $\vec{j} = \vec{j}_D + \vec{j}_S$.

Substituindo as Eqs. 3.7 e 3.8 na Eq. 3.9 obtemos

$$\frac{\partial\sigma}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(-\frac{e_0\sigma\mu}{R}\frac{\partial\psi_S}{\partial\theta}\hat{\theta} - \frac{\mu kT}{R}\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}\hat{\theta} \right) = 0. \quad (3.10)$$

Sabemos que em coordenadas esféricas para um vetor $\vec{A} = A_1\hat{r} + A_2\hat{\theta} + A_3\hat{\phi}$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 A_1) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta A_2) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial A_3}{\partial\phi}, \quad (3.11)$$

Então, na superfície da esfera ($r = R$)

$$\frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \left(-\frac{e_0 \sigma \mu}{R} \frac{\partial \psi_S}{\partial \theta} - \frac{\mu k T}{R} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} \right) \right] + \frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0. \quad (3.12)$$

Reorganizando os termos acima obtemos

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{\mu k T}{R^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} + \sin \theta \frac{e_0}{k T} \sigma \frac{\partial \psi_S}{\partial \theta} \right). \quad (3.13)$$

Para compararmos a energia da resposta do contra-íon à aplicação de um campo elétrico externo com a energia associada ao movimento térmico, definiremos a quantidade

$$\vec{\gamma} = \frac{e_0 R \vec{E}}{k T}. \quad (3.14)$$

Como consideramos que nos casos de interesse o campo elétrico $\vec{E}$ funciona como uma perturbação, então $|\vec{\gamma}| \ll 1$.

Da Eq. 3.6 obtemos que

$$\frac{\partial \psi_S}{\partial \theta} = -R E_S. \quad (3.15)$$

Assim, para $|\vec{\gamma}| \ll 1$, vemos que o segundo termo da Eq. 3.13 pode ser simplificado na forma

$$\frac{e_0 \sigma}{k T} \frac{\partial \psi_S}{\partial \theta} = -\frac{e_0 \sigma}{k T} R E_S = \sigma \gamma \ll 1. \quad (3.16)$$

Isso significa que a densidade de contra-íons irá se desviar apenas um pouco da distribuição aleatória, de modo que

$$\sigma - \sigma_0 = \bar{\sigma} \ll \sigma_0. \quad (3.17)$$

Podemos portanto considerar que na Eq. 3.13, $\sigma_0 \approx \sigma$. Considerando que o campo elétrico tem uma dependência temporal do tipo

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j\omega t}, \quad (3.18)$$

teremos então que

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial t} = j\omega \bar{\sigma}. \quad (3.19)$$

Substituindo o resultado de 3.19 em 3.13, obtemos enfim

$$j\omega \bar{\sigma} = \frac{\mu k T}{R^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\bar{\sigma}}{d\theta} + \sin \theta \frac{e_0 \sigma_0}{k T} \frac{d\psi_s}{d\theta} \right). \quad (3.20)$$

Dois vínculos físicos para o problema são que tanto o potencial do eletrólito ψ_a quanto aquele no interior da esfera ψ_i satisfaçam a equação de Laplace, ou seja,

$$\nabla^2 \psi_a = 0 (r > R) \quad (3.21)$$

e

$$\nabla^2 \psi_i = 0 (r < R). \quad (3.22)$$

Além das Eqs. 3.21 e 3.22, devem ser obedecidas as condições de contorno

1. Existe continuidade dos potenciais na superfície da esfera

$$\lim_{r \rightarrow R} \psi_a = \lim_{r \rightarrow R} \psi_i = \psi_s \quad (3.23)$$

2. O campo elétrico deve ser uniforme a grandes distâncias

$$\psi_a \longrightarrow -E r \cos \theta, (r \longrightarrow \infty) \quad (3.24)$$

3. ψ_i deve permanecer finito quando $r \longrightarrow 0$ (ou seja, deve haver não-divergência do potencial no núcleo da micela)

4. a mudança temporal na densidade superficial total de carga depende do fluxo de cargas nas direções perpendicular e paralela à superfície. O fluxo paralelo é dado pelo movimento dos contra-íons livres, enquanto que na direção perpendicular o fluxo de partículas na superfície da esfera predomina, de forma que

$$K_a \frac{\partial \psi_a}{\partial r} - K_i \frac{\partial \psi_i}{\partial r} = -j\omega e_0 \bar{\sigma}. \quad (3.25)$$

Dadas essas condições de contorno, resolvamos inicialmente em coordenadas esféricas as Eq. de Laplace em (Eqs. 3.21 e 3.22)

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi_{a,i}) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin\theta \frac{\partial \psi_{a,i}}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 \psi_{a,i}}{\partial \phi^2} = 0. \quad (3.26)$$

Para resolvermos a Eq. 3.26 utilizaremos a solução por separação de variáveis, na forma

$$\psi_{a,i} = \frac{U_{a,i}(r)}{r} P_{a,i}(\theta) Q_{a,i}(\phi). \quad (3.27)$$

Obtendo a solução em termos de ϕ , vem

$$Q_{a,i}(\phi) = e^{\pm jm\phi}, \quad (3.28)$$

enquanto que para a parte radial temos como solução particular

$$U_{a,i}(r) = Ar^{l+1} + Br^{-l}. \quad (3.29)$$

Finalmente, para o termo dependente de θ , podemos escrever

$$P_{\alpha_{a,i}}(\cos\theta) = (\cos\theta)^\alpha \sum_{j=0}^{\infty} a_j (\cos\theta)^j, \quad (3.30)$$

com $P_l(\cos\theta)$ conhecido como polinômio de Legendre.

A solução completa para o problema (no caso de simetria azimutal, isto é, $m=0$) é dada por

$$\psi_{a,i} = \sum_{l=0}^{\infty} (A_{l_{a,i}} r^l + B_{l_{a,i}} r^{-(l+1)}) P_l(\cos\theta). \quad (3.31)$$

Dessa forma, para resolvermos a Eq. 3.20 iremos propor a solução para $\bar{\sigma}$ e ψ_s em termos de polinômios de Legendre

$$\bar{\sigma} = \sum_n \alpha_n P_n(\cos\theta) \quad (3.32)$$

e

$$\psi_s = \sum_n \beta_n P_n(\cos\theta). \quad (3.33)$$

Substituindo as Eqs. 3.32 e 3.33 na Eq. 3.20 obtemos

$$j\omega \sum_n \alpha_n P_n(\cos\theta) = \frac{\mu kT}{R^2 \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d}{d\theta} \sum_n \alpha_n P_n(\cos\theta) + \sin\theta \frac{e_0 \sigma_0}{kT} \frac{d}{d\theta} \sum_n \beta_n P_n(\cos\theta) \right). \quad (3.34)$$

Ocorre porém que das relações de recorrência para o polinômio de Legendre, sabemos que

$$(1 - x^2)P'_l(x) = lP_{l-1}(x) - lxP_l(x). \quad (3.35)$$

Utilizando a Eq. 3.35 em 3.34, obtemos a relação entre α_n e β_n , que é dada por

$$\alpha_n = -\frac{1}{1 + j\omega \frac{R^2}{n(n+1)\mu kT}} \frac{e_0 \sigma_0}{kT} \beta_n. \quad (3.36)$$

Da aplicação das condições de contorno ao problema tem-se que todos os termos no somatório vão a zero, com exceção de $n=1$. Teremos então que

$$\alpha_1 = -\frac{1}{1 + j\omega \frac{R^2}{2\mu kT}} \frac{e_0 \sigma_0}{kT} \beta_1, \quad (3.37)$$

e para as equações envolvendo $\bar{\sigma}$ e ψ_s , vemos que

$$\bar{\sigma} = \alpha_1 \cos \theta \quad (3.38)$$

e

$$\psi_S = \beta_1 \cos \theta, \quad (3.39)$$

de forma que

$$\bar{\sigma} = \frac{\alpha_1 \psi_S}{\beta_1}. \quad (3.40)$$

Substituindo a Eq. 3.37 na Eq. 3.40 obtemos

$$\bar{\sigma} = \frac{-1}{1 + j\omega\tau} \frac{e_0 \sigma_0}{kT} \psi_S, \quad (3.41)$$

com $\tau = e_0 \frac{R^2}{2\mu kT}$.

Note que da relação entre a densidade superficial (ou seja, o número de íons por unidade de volume) e o potencial superficial tem-se o surgimento de uma relaxação com tempo característico diretamente proporcional a R^2 e inversamente proporcional à mobilidade dos íons e temperatura no eletrólito. Isso significa que, uma vez formada a micela, a acomodação das cargas elétricas sobre sua superfície (formando a dupla camada elétrica) ocorre em um tempo característico [5, 6], cuja determinação nos permite estimar o raio da micela formada. Como poderíamos esperar, quanto maior o raio da micela maior o tempo necessário para afetar a distribuição de cargas na superfície da mesma. Em contrapartida, a mobilidade dos íons tende a reduzir o valor desse tempo, uma vez que a resposta à aplicação do campo tende a ser mais rápida para portadores com maior liberdade de movimento.

Dada a existência desse processo de relaxação dielétrica na presença de micelas [7, 8], temos a possibilidade de usar a técnica de espectroscopia de impedância para discernir entre a presença ou não de micelas em meio ao eletrólito. Como vimos no Capítulo 2, ao aumentarmos sistematicamente a

concentração de surfactante em uma dada solução, um reordenamento molecular deve acompanhar a formação de micelas [9]. Vejamos então como a EI pode contribuir no estudo do problema de formação de micelas [10, 11, 12].

3.3 Determinação da cmc por espectroscopia de impedância

A determinação da cmc em surfactantes por EI consiste basicamente em um experimento capaz de caracterizar simultaneamente as partes real e imaginária da impedância de uma solução com quantidade crescente do surfactante de interesse. Isso é conseguido através de sucessivos experimentos em que uma solução padrão recebe em intervalos de tempo iguais alíquotas de uma solução-mãe do surfactante (ou seja, uma solução aquosa do material com uma concentração ordens de grandeza superior à cmc estimada). Com isso, a concentração de surfactante na solução sob teste é progressivamente incrementada até atingir e ultrapassar o valor da concentração micelar crítica. Para a realização das medidas dielétricas introduzimos em um béquer de 25mL duas lâminas de aço com área de 20x25mm separadas por uma distância média de 19mm, em uma configuração semelhante à de um capacitor de placas paralelas, como mostra a Fig. 3.3. O analisador de impedância utilizado para a realização dos experimentos foi o Solartron 1260 (Reino Unido). Inicialmente, a resposta dielétrica de uma quantidade fixa de água pura deionizada (10mL) é determinada, após o que alíquotas de 100 μ L de solução-mãe são introduzidas no meio. Após cada alíquota ser adicionada, e da espera de um determinado tempo (de tipicamente alguns minutos) para que ocorra a adequada mistura e estabilização, a impedância da solução é novamente checada. Como esperado, uma redução do valor da impedância da

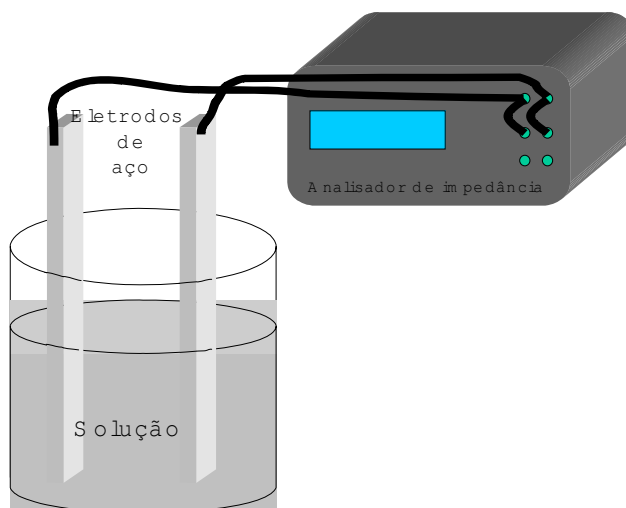


Figura 3.3: Montagem experimental para medida da cmc.

solução é observada (Fig. 3.4), como consequência da introdução de íons e de monômeros de surfactante. Cada patamar na sequência de ‘degraus’ da curva acima representa a introdução de uma alíquota fixa do surfactante (dodecil sulfato de sódio) no meio, o que leva ao aumento do nível de condução iônica no meio. Na verdade, temos diversas outras variáveis a explorar para cada concentração específica de surfactante em solução aquosa. De uma varredura completa no espectro de impedância (na faixa de 1Hz a 1MHz) obtemos as partes real e imaginária da impedância, o que fornece a resposta referente ao transporte dos íons e aos efeitos de interação entre os monômeros do surfactante. Na Fig. 3.5 é apresentada a parte real da impedância das soluções com concentrações distintas de SDS. Como podemos ver, para frequência f inferior a 20 Hz existe uma dependência de Z' com f (em todas as curvas), refletindo a polarização dos eletrodos que surge essencialmente em baixas frequências. Para frequências maiores que essa, no entanto, tem início uma

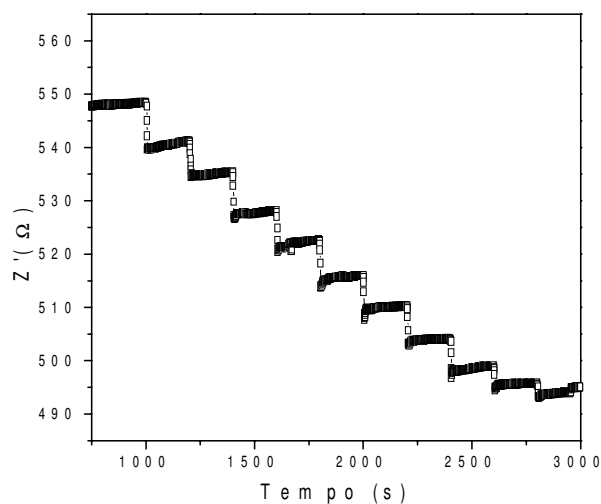


Figura 3.4: Resposta dielétrica (para $f=1\text{kHz}$) a sucessivas inserções de alíquotas de solução-mãe de SDS.

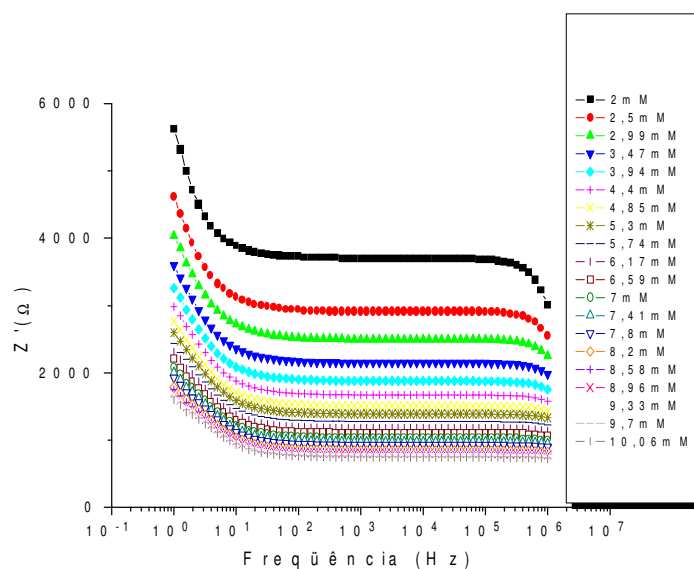


Figura 3.5: Parte real da impedância de soluções contendo concentrações distintas de SDS.

larga região em que é percebida a predominância de cargas livres, quando Z' passa a ser tipicamente uma constante. Apenas para mais altas frequências Z' volta a depender de f ; esse é o limite para o qual existe uma relaxação na solução sob teste. Quão mais concentrada for a solução do surfactante, mais deslocada para frequências maiores é a região de relaxação observada, ou seja, maior a predominância de cargas livres (íons) no material, o que é refletido também na diminuição no valor de Z' na região de cargas livres (Z' constante).

Na Fig. 3.6 é apresentado um mapa 3D para o inverso de Z'' da amostra considerada no experimento. Nesse mapa é possível perceber que na região

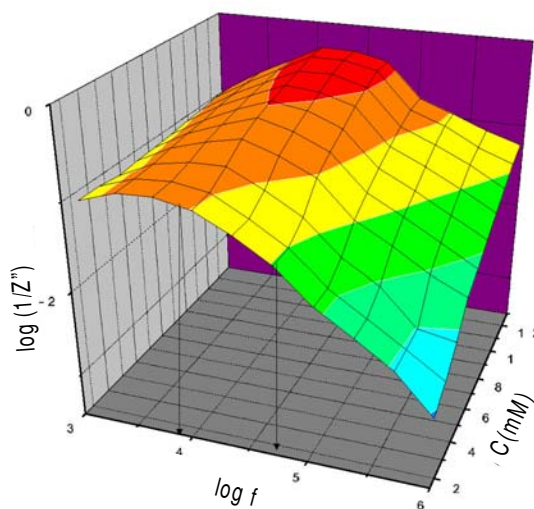


Figura 3.6: Mapa do inverso de Z'' como função do logaritmo da frequência para solução aquosa de SDS a diferentes concentrações.

de interseção entre concentrações superiores a 8mM e frequência do campo elétrico entre 10^4 e 10^5 Hz tem-se a formação de uma região de máximo para o valor de $(1/Z'')$, o que pode ser encarado como um indicativo da existência de

um deslocamento na frequência de relaxação quando da formação das micelas. A consequência imediata desse máximo é o deslocamento mais intenso do tempo de relaxação característico a partir de um dada concentração que coincide com a cmc do material.

É possível ver mais claramente esse processo de relaxação a partir do diagrama RX para o sistema, como mostra a Fig. 3.7. Embora na extremidade

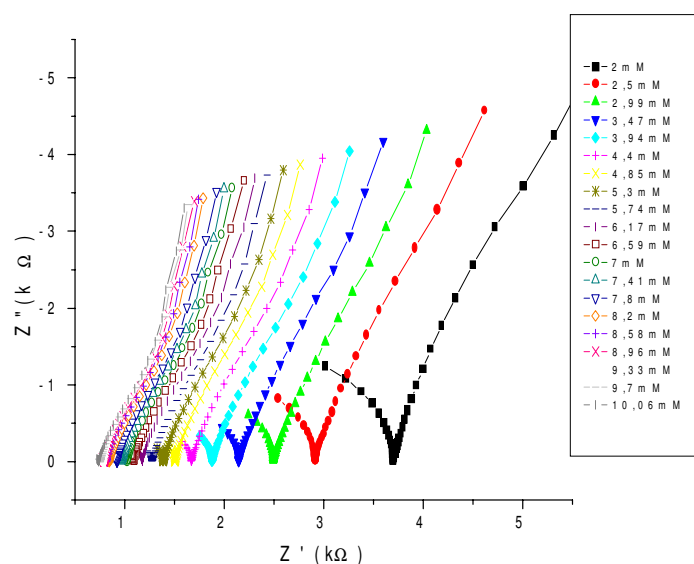


Figura 3.7: Diagrama RX para solução aquosa contendo SDS em diferentes concentrações.

direita de cada curva (limite de baixas frequências) possa ser identificada a resposta devido à polarização dos eletrodos (tipicamente a mesma para todas as amostras), para as mais altas frequências vemos que a diminuição no raio do semi-círculo característico acompanha o aumento da concentração do surfactante no meio, o que é associado a uma elevação na frequência de relaxação. Para as concentrações mais elevadas, a relaxação é deslocada para as frequências superiores a 1MHz, e o semi-círculo não é mais observado,

dado que esse é o limite operacional em nosso experimento.

Caracterizado o material, resta-nos definir uma variável que venha a exibir uma transição bem definida no limite em que a concentração do surfactante chegue ao valor da cmc. Para tanto, passamos a ajustar os resultados com os obtidos para um circuito elétrico específico [13], obtendo um parâmetro para cada concentração trabalhada. Com isso, o problema de interesse é reduzido a duas dimensões, pois do mapa 3-D apresentado extraímos um único parâmetro de relevância que varia como função da concentração do surfactante. Dentre as possíveis escolhas por nós analisadas, a mais apropriada para o ajuste do sistema estudado corresponde a um circuito paralelo contendo um elemento dissipador de energia e um elemento CPE [14, 15] (representativo dos efeitos de polarização), mostrado na Fig. 3.8. Enquanto o

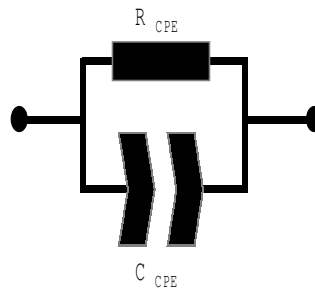


Figura 3.8: Circuito CPE para modelar a resposta da solução com o surfactante.

resistor permite o fluxo de corrente no regime DC, o elemento CPE possibilita mapear os processos de polarização, além daqueles em que $\alpha \neq 1$, (quando mecanismos de transporte de massa passam a ocorrer - como visto no Cap.1, o parâmetro α permite o ajuste adicional de deformações no semi-círculo,

verificadas quando do aumento na concentração de surfactante). Para cada concentração do surfactante, podemos então expressar a resposta dielétrica do sistema em termos de sua capacitância C_{CPE} , do parâmetro α_{CPE} (que reproduz o modelo de Debye quando assume valor 1) e da resistência R_{CPE} . Definimos $C(F)$ (numericamente igual a $1/A$) como o valor da capacitância que para $f = \frac{1}{2\pi}Hz$ produz a mesma reatância que Z_{CPE} . Nas Figs. 3.9 e 3.10 são mostradas a resposta da capacitância C_{CPE} e o parâmetro α_{CPE} como função da concentração de surfactante para o experimento modelo (Figs. 3.4 - 3.7). Como podemos verificar, surgem dois regimes bem definidos na curva

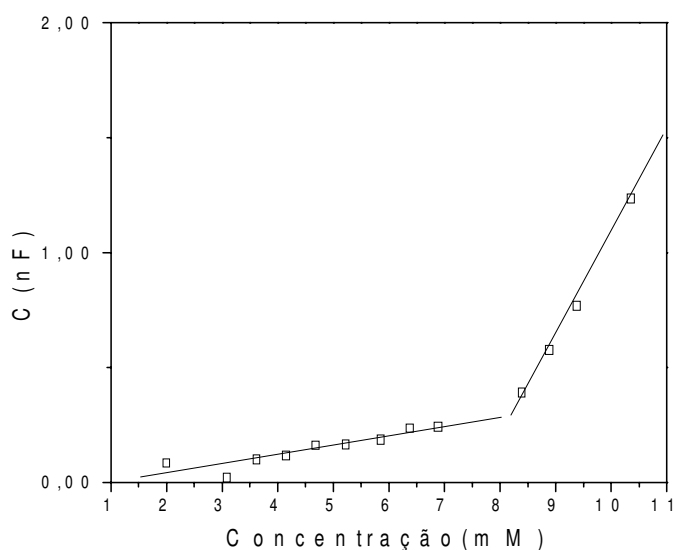


Figura 3.9: Capacitância C_{CPE} da solução de SDS como função da concentração do surfactante.

referente à capacitância, um antes e outro depois da região em que se sabe ocorrer a cmc para o surfactante em estudo (concentração típica de 8mM) [16]. Antes da cmc, a taxa em que a capacitância cresce é menor que a observada após a formação das micelas. Isso significa que o efeito cooperativo

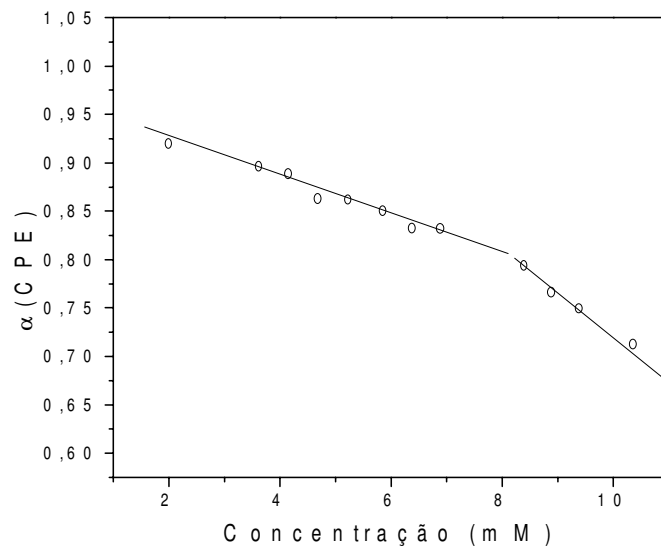


Figura 3.10: Parâmetro α ajustado para a solução do SDS como função da concentração do surfactante.

dos dipolos elétricos é reforçado quando as moléculas do surfactante se organizam em micelas; nessa situação, a existência de estruturas com uma certa ordem definida faz com que o momento de dipolo total passe a ser alterado. Lembrando do modelo de relaxação em estruturas micelares, vemos que a elevação na derivada da curva C_{CPE} versus concentração pode ser entendida pelo fato de que, sem micelas, o único fenômeno que contribui no processo de relaxação dielétrica é a polarização dos contra-íons dispersos na solução. Com a formação das micelas, além do processo anteriormente citado, passamos a ter também a polarização dos íons na superfície das micelas, o que vem a elevar a taxa de variação da capacitância.

Por sua vez, à medida em que mais contra-íons são inseridos em solução, o parâmetro α tende a se distanciar do valor unitário, o que reforça nossa hipótese inicial de que apenas o modelo de Debye não seria suficiente para

descrever o processo de formação das micelas. Sabemos que os elementos de fase constante descrevem sistemas sem invariância espacial (típicos de amostras com defeitos superficiais ou no volume), o que justifica portanto a maior variação em α_{CPE} quando passam a surgir micelas isoladas em solução. À medida em que mais surfactante é inserido em solução, a deformação progressiva dos semi-círculos característicos nos mostra também que mecanismos adicionais de condução passam a coexistir quando da formação de micelas. A existência de processos adicionais à relaxação de Debye se torna mais evidente acima da cmc do material: isso se deve ao fato de que nessa situação estão presentes na solução não apenas os monômeros de surfactante mas também as micelas, o que faz com que a introdução de defeitos localizados espacialmente (agregados) maximize a condução nessa situação. Dessa forma, podemos separar em duas regiões relativamente lineares a resposta do parâmetro α como função da concentração de surfactante. O terceiro parâmetro do circuito proposto é justamente a resposta do termo referente às perdas R_{CPE} no sistema. O resultado é apresentado na Fig. 3.11. A comparação entre os resultados mostrados das Figs. 3.9 a 3.11 nos revela que em todas as variáveis analisadas tem-se uma transição bem definida quando da passagem pela cmc. Dada a característica iônica fornecida pelo surfactante à solução centralizaremos nossa análise no termo dissipativo - Fig. 3.11. Na vizinhança da região de transição a resistência varia linearmente com a concentração, mas uma abrupta mudança em sua derivada ocorre quando da formação das micelas. Separamos então os dois trechos e por regressão linear definimos as equações das duas retas, cuja interseção ocorre para uma concentração de 8,09mM [16]. Definimos assim o ponto de interseção entre essas retas com o valor da cmc medida pela técnica de espectroscopia de impedância.

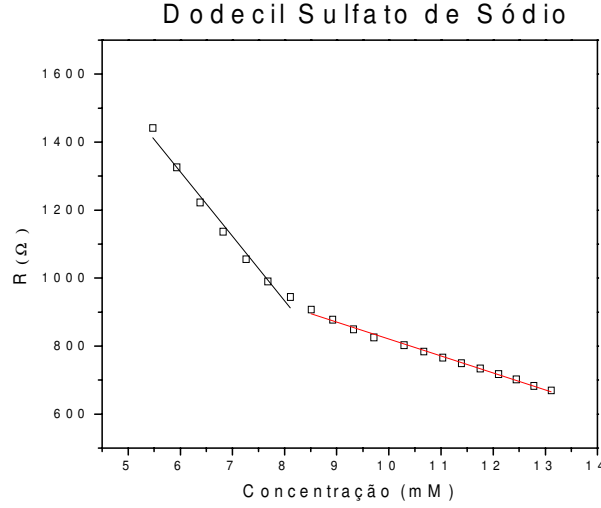


Figura 3.11: Resistência do circuito R_{CPE}/C_{CPE} ajustado para a resposta da solução de SDS como função da concentração do surfactante.

Como apresentado no Cap. 2, da definição formal de uma grandeza que caracteriza o valor da cmc é necessário que a condição

$$\left(\frac{d^3\phi}{dC_T^3} \right)_{C_T=cmc} = 0 \quad (3.42)$$

seja satisfeita. Como em nosso caso $\phi \equiv R_{CPE}$, ao calcularmos a segunda derivada da resistência R_{CPE} versus a concentração do surfactante devemos ter que na cmc deve ser atingido um ponto de extremo (máximo ou mínimo). Como mostra a Fig. 3.12 o mínimo é verificado na região em que se tem a mudança na derivada da curva de R_{CPE} , caracterizando assim o valor da cmc medida [17], como previsto anteriormente. É oportuno considerar se tal procedimento seria válido para a caracterização tanto de surfactantes iônicos quanto de não-iônicos. Tendo explorado a técnica de EI para a medida da cmc do SDS, um surfactante iônico, resolvemos examinar o comportamento

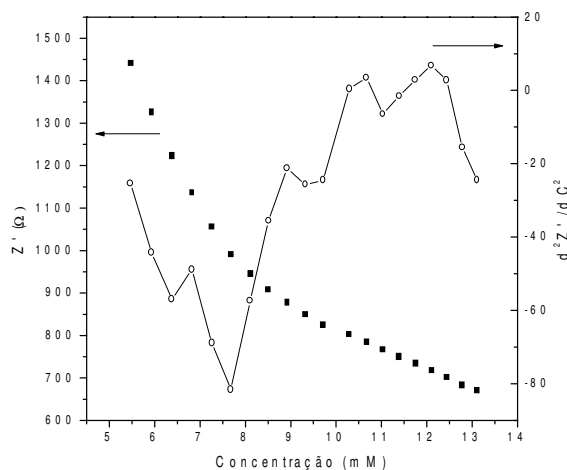


Figura 3.12: Resistência do circuito paralelo para SDS e de sua segunda derivada como função da concentração do surfactante.

do TRITON X-100, surfactante padrão não-iônico bastante estudado. O resultado correspondente para a resistência R_{CPE} versus concentração é mostrado na Fig. 3.13. Note que a variação entre as inclinações antes e após a formação das micelas é bem mais suave no caso de surfactantes não-iônicos (o que reflete a menor quantidade de íons livres em solução, passíveis de serem capturados pelas micelas), o que no entanto não inviabiliza a determinação da cmc para essa classe de surfactantes.

Para entendermos como se processa a resposta elétrica quando da interação entre os monômeros analisemos toda a etapa de dispersão de alíquotas da solução mãe na solução teste. Introduzindo alíquotas fixas de um mesmo surfactante, passamos a inserir uma dada taxa fixa de íons, permitindo com que tenhamos definida uma derivada na curva que relaciona impedância versus concentração de surfactante (o que entre outros parâmetros, reflete a

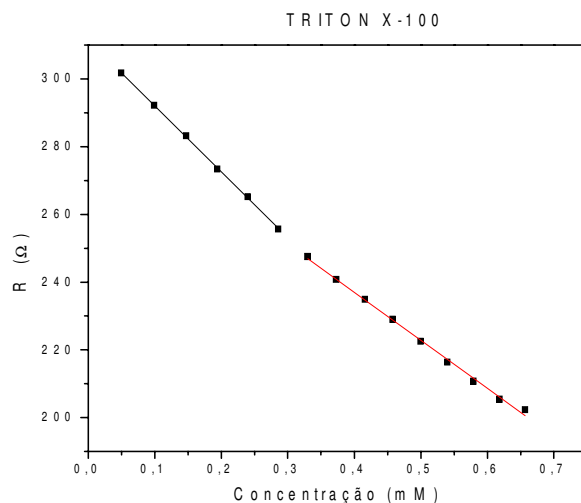


Figura 3.13: Resistência do circuito paralelo para TRITON X-100 com relação como função da concentração do surfactante.

influência da densidade de íons na resposta elétrica do conjunto).

Na fase inicial do experimento, quando a densidade de monômeros do surfactante na solução aquosa é extremamente baixa, a adição das alíquotas iniciais faz com que a dispersão das moléculas do surfactante possa ocorrer sem que haja interação entre suas caudas. Conseqüentemente, para esses valores de concentração o nível de impedância deve ser progressivamente reduzido dada a elevação no caráter iônico da solução (no caso de surfactantes iônicos).

Quando o valor da cmc é atingido, porém, tem-se a formação de esferas que - como vimos no começo do capítulo - propiciam a formação de uma dupla camada elétrica, dada a necessidade da neutralização da carga total em sua superfície. Grupos de íons passam assim a ficar ligados com as micelas, tendo liberdade para se moverem apenas tangencialmente em resposta ao campo

elétrico aplicado, uma vez que a interação eletrostática é bem mais intensa, o que cria um potencial difícil de ser superado, inibindo que tais íons sejam arrancados da superfície das micelas e circulem em solução. Dessa forma é compreensível que a contribuição iônica para o transporte elétrico seja alterada quando da passagem pela cmc.

O reflexo imediato no espectro de impedância é a diminuição na derivada característica, o que significa que do total de íons imersos em solução apenas uma fração passa a contribuir efetivamente como cargas livres. Dessa forma, passamos a ter duas regiões bem definidas em torno da cmc, havendo contribuição de todos os íons imersos em solução antes da cmc e apenas uma fração após a agregação, do que decorre a mudança na derivada observada nos experimentos. A característica não-iônica do surfactante TRITON X-100 usado nos experimentos é refletida na pequena variação da derivada (dR_{CPE}/dC) após a formação das micelas. Em se tratando de um surfactante não-iônico, a interação entre cabeças e caudas prevalece diante do transporte das cargas livres. Temos portanto que o uso da EI possibilita a determinação da cmc de surfactantes sem a necessidade da introdução de moléculas de prova, como comumente requerido pelas diversas técnicas espectroscópicas (Cap. 2). Para entendermos o papel desses sistemas (tipicamente corantes) na interação com surfactantes, passamos a estudar como molécula padrão o alaranjado de metila.

3.4 O alaranjado de metila

O alaranjado de metila (dimetilaminoazobenzenossulfonato de sódio) é um composto azo [18]. Compostos azo são definidos como grupos orgânicos conectados a átomos de nitrogênio que são duplamente ligados um ao outro.

Uma vez que no alaranjado de metila cada nitrogênio envolvido na ligação dupla é conectado a uma molécula orgânica, dizemos que esse é um composto do tipo diazo. Tipicamente os compostos azo absorvem luz na região do azul, apresentando cor na região do laranja ou amarelo.

O alaranjado de metila é bastante usado na indústria de tintas, e também como indicador ácido-base [19, 20]. Sua coloração depende do pH do meio, assumindo o espectro indicado na Fig. 3.14.

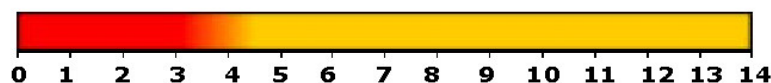


Figura 3.14: Faixa de cores do alaranjado de metila como função do pH.

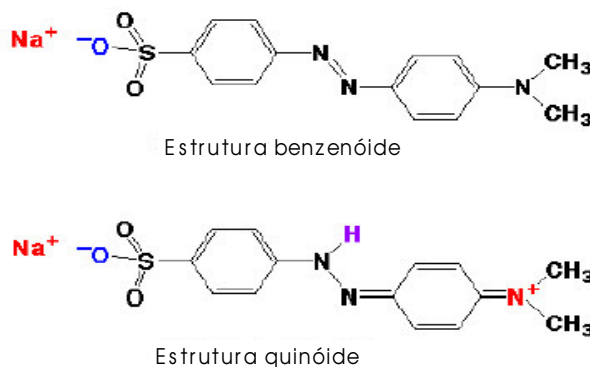


Figura 3.15: Estrutura química do alaranjado de metila como função do pH do meio.

Para variações de pH entre 3,7 e 5,0, o alaranjado de metila (AM) adota a estrutura definida como benzenóide; no entanto quando o pH decresce para a faixa entre 3,1 e 4,4 a estrutura do composto muda drasticamente (assumindo a forma quinóide), como mostra a Fig. 3.15.

3.5 Determinação da concentração de agregação do alaranjado de metila 81

Note que com a acidificação do meio um átomo de hidrogênio é adicionado à estrutura, fazendo com que a ligação dupla entre os nitrogênios seja quebrada. Como consequência, a estrutura de ligações no anel benzênico é alterada, o que faz com que o nitrogênio na extremidade da cadeia torne-se quaternário. Essa mudança é refletida diretamente na cor observada para o composto. Na forma benzenóide o sistema é completamente conjugado, enquanto que na forma quinóide verificamos a quebra de conjugação a partir da ligação simples entre os nitrogênios na parte central da molécula.

Dada a propriedade singular dessa classe de moléculas de serem sensíveis às condições de iluminação [21] e à acidez do meio [19], elas se constituem em um sistema promissor para aplicação das técnicas de caracterização dielétrica, não apenas no sentido de analisar os efeitos acima citados mas também os processos de agregação [22] e efeitos da temperatura [23] sobre a resposta elétrica. Munidos do ferramental retratado neste capítulo, podemos então iniciar essa investigação de modo mais sistemático.

3.5 Determinação da concentração de agregação do alaranjado de metila

Corantes azo com comportamento iônico se constituem em uma importante classe de eletrólitos que receberam historicamente menos atenção do que os surfactantes convencionais [24]. Formalmente, os compostos do tipo azo são anfifílicos no sentido de que grupos não-iônicos são anexadas a grupos-cabeça iônicos. Há no entanto uma diferença significativa entre a natureza de corantes anfifílicos e os grupos anfifílicos de surfactantes-padrão. Estruturalmente, esses corantes consistem em anéis aromáticos em formato de disco que são terminados por grupos polares contendo heteroátomos que podem ser fraca-

mente hidratados [24]. Dessa maneira, as moléculas dos corantes se associam formando pilhas ao invés de estruturas micelares de formato esférico ou elipsoidal. Como resultado, o crescimento desses agregados não é limitado pelo balanço entre interações hidrofóbicas de quantidades não-iônicas e a repulsão coulombiana dos grupos iônicos, como nas micelas de surfactantes iônicos. A agregação em água de corantes procede de uma maneira em que inicialmente são formados os dímeros, trímeros, etc., sem a evidência de que exista uma concentração micelar crítica [24].

Nós decidimos então verificar se, em um procedimento similar ao adotado com os surfactantes, seria possível acompanhar o processo de agregação no alaranjado de metila (AM) pela utilização da EI. No entanto, pelo exposto anteriormente, o processo de agregação em corantes não se caracteriza pela existência de uma transição única (caso da cmc) mas sim de uma série de etapas. Resolvemos então fazer uma varredura na concentração do corante em uma faixa bastante extensa; assim, ao invés de introduzir alíquotas de solução-mãe em água realizamos diluições a partir de uma solução inicial de AM extremamente concentrada.

No caso do AM, é sabido na literatura que a dimerização ocorre em torno de 0,1mM, enquanto que a formação de oligômeros começa em 2mM [25]. Utilizamos portanto uma solução aquosa de partida com uma concentração de 10mM de AM. Por diluições sucessivas na relação de 1 para 2 a cada experimento, passamos a caracterizar soluções com metade da concentração da anterior. Dessa forma, ao final de 11 experimentos temos caracterizado o comportamento de agregação desse azobenzeno em uma larga faixa de concentrações em que os processos de dimerização e formação de oligômeros devem ser possíveis de ocorrer. Realizamos então experimentos em que a concentração do AM foi variada entre 10mM e $9,7\mu\text{M}$, quando as partes real

3.5 Determinação da concentração de agregação do alaranjado de metila 83

e imaginária da impedância para essas dadas concentrações foi determinada. Os resultados são mostrados nas Figs. 3.16 e 3.17.

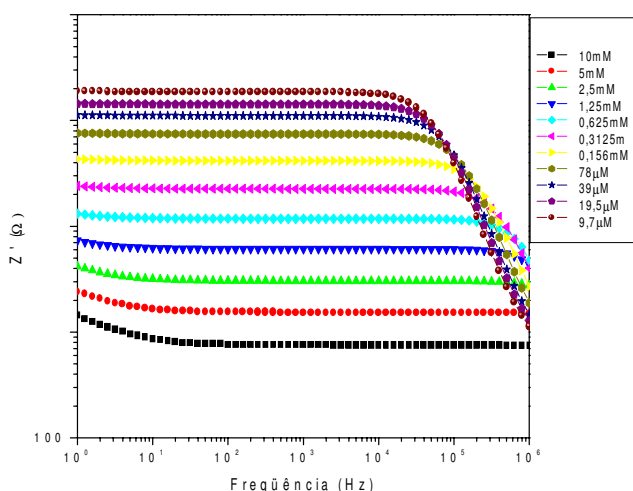


Figura 3.16: Parte real da impedância de solução aquosa de AM com concentração variando de 10mM a 9,7 μ M.

Como podemos verificar, para essa faixa de concentrações do cromóforo em solução aquosa algumas ordens de grandeza na impedância medida foram variadas, migrando do limite em que a parte real independe da frequência do campo elétrico (solução altamente iônica) a um outro em que a característica dielétrica da água passa a predominar. Esse processo é acompanhado de um deslocamento no pico de relaxação (ver o espectro de Z'' versus frequência), que tende a ocorrer em uma frequência característica cada vez maior à medida em que mais corante é introduzido em solução, o que é uma consequência imediata da elevação na característica iônica da solução.

A partir dos diagramas RX característicos na faixa de 1Hz a 1MHz (Fig. 3.18), ajustamos os parâmetros elétricos aos de um circuito-resposta

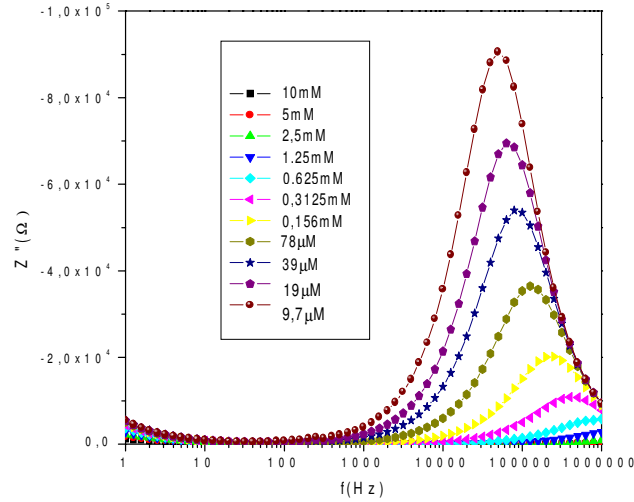


Figura 3.17: Parte imaginária da impedância de solução aquosa de AM com concentração variando de 10mM a 9,7 μ M.

do tipo $R//C_{CPE}$ paralelo, de forma similar ao descrito na seção anterior, quando do estudo da cmc. Na Fig. 3.19 é apresentada a resistência calculada para o circuito paralelo como função da concentração de AM em solução aquosa. Do resultado, vemos que existe também uma mudança na derivada da resistência como função da concentração em torno de 0,1mM, o que mostra que a formação de dímeros pode ser caracterizada por uma mudança no espectro de impedância da solução analisada. Conceitualmente, temos uma mudança com relação ao que foi visto para a determinação da cmc. Quando da formação das micelas, (pela formação da dupla camada elétrica) tínhamos uma redução na densidade de cargas livres em solução, do que resultava a diminuição da derivada para concentrações superiores à cmc. Aqui vemos que a formação de dímeros leva a um aumento na dependência que a resistência R_{CPE} tem com a concentração, o que é refletido por sua maior derivada para

3.5 Determinação da concentração de agregação do alaranjado de metila 85

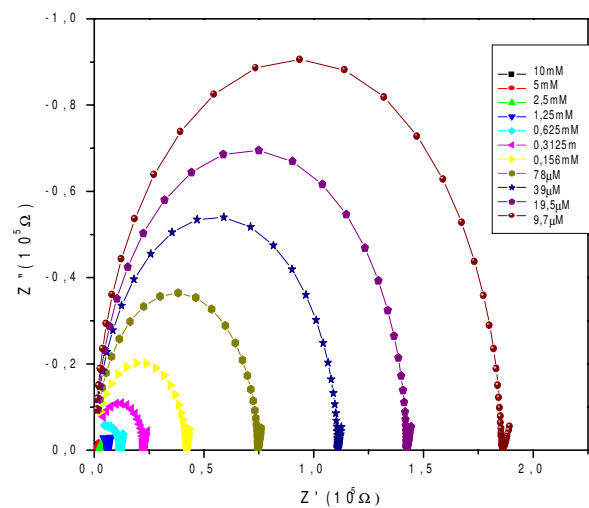


Figura 3.18: Diagrama RX de solução aquosa de AM com concentração variando de 10mM a 9,7 μ M.

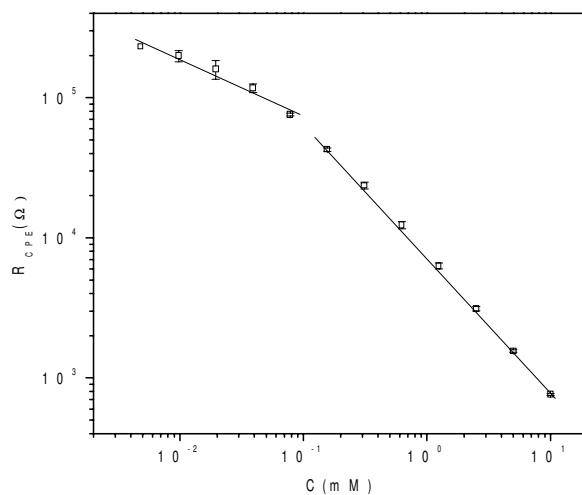


Figura 3.19: Resistência CPE da solução de alaranjado de metila como função da concentração.

concentrações acima do valor em que tem início os processos de dimerização.

O modelo de empacotamento do azobenzeno descreve a agregação desses materiais pelo empilhamento das moléculas consideradas como monômeros. Podemos então associar o processo de formação do dímero como aquele em que a área do aglomerado formado pelas moléculas de AM é aumentada, o que faz com que a densidade de ‘defeitos’ na estrutura seja elevada, permitindo assim que os processos de condução por percolação sejam maximizados. Uma consequência imediata desse fato é a redução de R_{CPE} a uma taxa mais elevada após a agregação. Note, no entanto, que nenhuma outra quebra na derivada é observada para concentrações superiores a tal valor, não sendo observado nenhum indício da formação de oligômeros. A variação dos parâmetros referentes à polarização do circuito-modelo com a concentração, mostra uma estrutura bastante peculiar na região próxima à concentração de 2mM (a curva correspondente à evolução dos parâmetros α pode ser vista na Fig. 3.20). Por sua vez, a resposta da capacitância CPE como função da concentração (Fig. 3.21) apresenta um mínimo na região em torno de 2mM, que é exatamente o valor da concentração na qual passam a ser formados os oligômeros de AM.

A existência de um mínimo no valor da capacitância pode ser entendida como a resposta a um rearranjo estrutural quando da formação dos oligômeros, o que faz com que pontualmente (na concentração em que ocorre a formação das cadeias) tenhamos uma redução no momento de dipolo das unidades (oligômeros), levando a uma diminuição marcante na capacitância do conjunto. É importante percebermos que na mesma concentração em que a capacitância passa por um mínimo, o parâmetro α tende ao valor unitário, ou seja, melhor reproduz o modelo de Debye e aproxima-se da situação em que se tem invariância espacial, o que pode ser caracterizado pela desordem

3.5 Determinação da concentração de agregação do alaranjado de metila 87

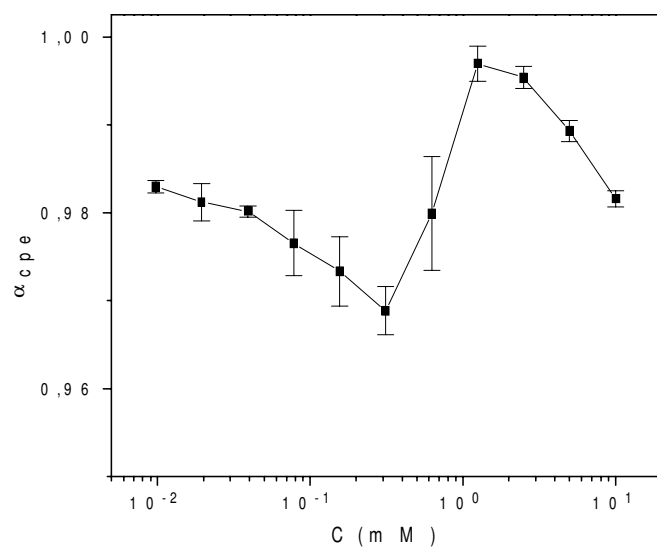


Figura 3.20: Dependência do parâmetro α com concentração de AM.

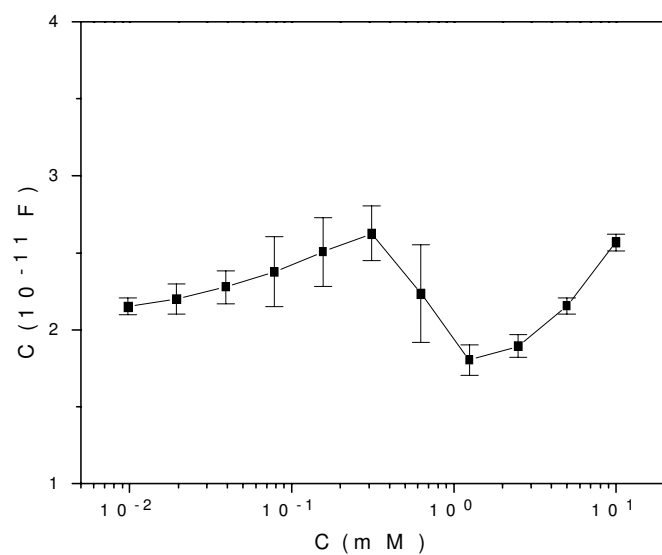


Figura 3.21: Capacitância da solução de AM como função da concentração.

estrutural nessa dada concentração.

Dessa forma, vemos que com o uso do circuito $R//C_{CPE}$ para a modelagem da resposta elétrica do sistema é possível detalhar separadamente os fenômenos de dimerização e formação de oligômeros, sendo um dos fenômenos (formação de dímeros) melhor visualizado no espectro de perdas (R_{CPE}) (Fig. 3.19) enquanto que o outro se fez mais evidente no espectro de polarização (C_{CPE}) (Fig. 3.21). O primeiro deles (dimerização) se refere a uma transição em que os caminhos de percolação para a corrente tendem a ser maximizados, e o decorrente do primeiro (oligomerização) quando a densidade chega a um ponto tal que a desordem afeta no momento de dipolo total do sistema, minimizando assim a capacitância. Temos assim o indicativo de que com o uso da espectroscopia de impedância é possível quantificar as concentrações nas quais ocorrem os processos de dimerização e oligomerização (a partir da ordem e/ou desordem estrutural introduzida quando das transições respectivas).

Como visto na seção anterior, além dos processos de agregação, o AM apresenta a característica peculiar de alterar sua estrutura de acordo com o nível de protonação do meio. A seguir apresentamos a assinatura dielétrica de tal processo de chaveamento químico.

3.6 Influência do pH e da temperatura sobre a impedância do AM

3.6.1 O papel do pH

Para analisarmos a influência do pH [26] sobre a resposta dielétrica de soluções contendo alaranjado de metila levantamos os espectros de impedância das

soluções variando o pH do meio, a partir da introdução de alíquotas de ácido sulfúrico, o que permite com que seja progressivamente obtida uma solução com pH próximo de zero. Nas Figs. 3.22 e 3.23 são apresentados sob forma de mapa os valores de Z' e Z'' tendo como variáveis a frequência do campo elétrico e o pH da solução.

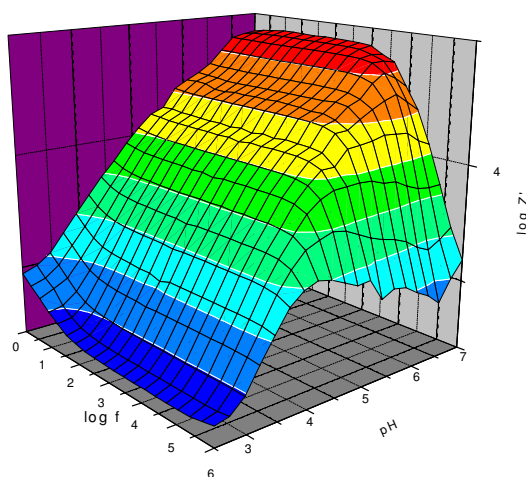


Figura 3.22: Mapa da dependência da impedância de solução de AM como função do pH do meio.

Como podemos ver, à medida em que o meio é acidificado passamos a ter um aumento na característica condutora da solução, o que faz com que para a solução com pH no limite inferior tenhamos a parte real da impedância não mais variando com a frequência. Por sua vez, quando analisamos a parte imaginária da impedância vemos que a acidificação do meio tem como resultado a minimização do pico de relaxação em frequências elevadas, um reflexo imediato da protonação do meio. Se tomarmos a impedância da solução a uma frequência de 1kHz e verificarmos sua dependência com o pH da solução

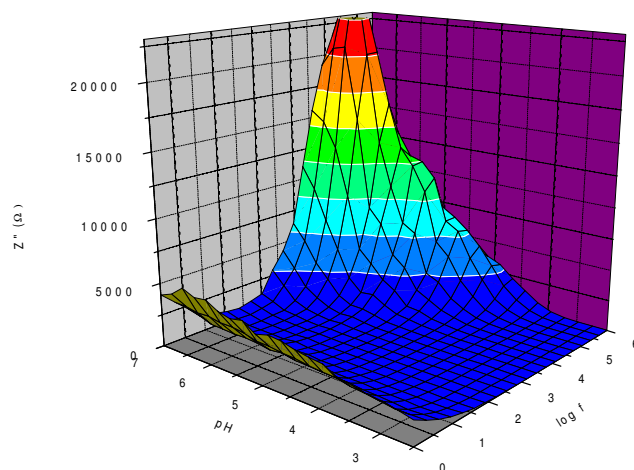


Figura 3.23: Mapa da dependência da parte imaginária da impedância de solução de AM como função do pH do meio.

temos a resposta indicada na Fig. 3.24. Dessa forma, a curva que relaciona o logaritmo da parte real da impedância com o pH da solução pode ser aproximada pela composição de duas regiões com comportamento linear, sendo a derivada mais elevada para baixos valores de pH. A interseção ocorre para $pH = 4,27$, um valor que está contido na faixa em que a transição da forma benzenóide para a forma quinóide é observada, (e que corresponde visualmente a uma mudança de cor no composto sob análise. Chegamos assim a um importante resultado que o espectro dielétrico permite identificar a transição estrutural do composto referente à passagem pelo ponto de equilíbrio ácido-base (pKA) (também conhecido como “ponto de viragem” do corante). Ou seja, a transição estrutural sofrida pelo sistema afeta também suas propriedades de transporte dependentes da frequência, o que vem a permitir o uso da espectroscopia de impedância na determinação do pH de

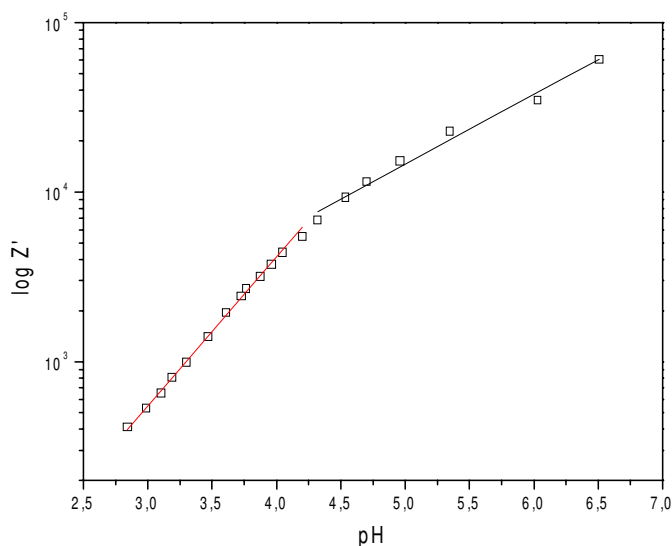


Figura 3.24: Logaritmo da impedância da solução de AM à frequência de 1 kHz como função do pH do meio.

viragem desse composto.

3.6.2 O papel da temperatura

Para analisarmos a influência da temperatura sobre a resposta dielétrica da solução contendo alaranjado de metila introduzimos a célula de medição em um banho térmico, de modo que a temperatura pudesse ser controladamente variada desde as condições ambientes até valores próximos a 0°C. Ajustada a temperatura para um dado valor, foi esperada sua estabilização por no mínimo 5 minutos quando então foi levantado o diagrama de relaxação dielétrica da amostra sob teste. Para analisarmos o efeito conjunto da temperatura e da concentração fizemos tais medidas em dois sistemas, estando um deles com concentração acima do limite de formação de dímeros ($4 \times 10^{-4} \text{M}$) e o outro abaixo de tal limite ($5 \times 10^{-5} \text{M}$). Os resultados para o diagrama

RX da solução com $4 \times 10^{-4} \text{M}$ são mostrados na Fig. 3.25. Ao elevarmos a

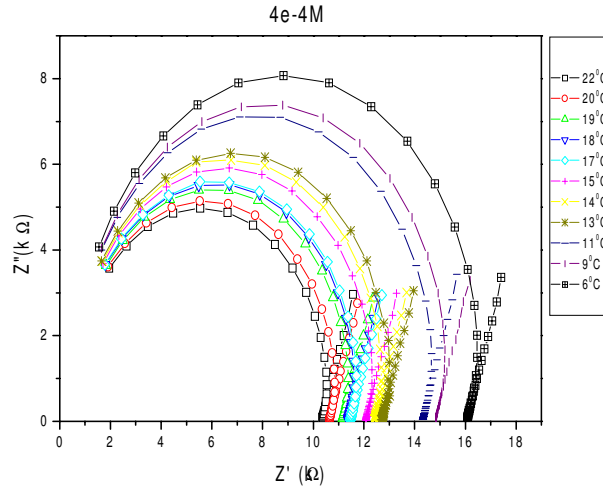


Figura 3.25: Diagrama RX de solução de AM com $C=4 \times 10^{-4} \text{M}$ como função da temperatura.

temperatura, o grau de desordem na solução é aumentado, o que leva a uma redução no raio característico do diagrama característico RX. Inversamente, podemos imaginar que a redução na temperatura faz com que os processos de relaxação passem a dominar no limite de frequências mais baixas. Isso pode ser visto também a partir da curva que relaciona a parte imaginária da impedância como função da frequência do campo elétrico a diferentes temperaturas, como mostra a Fig. 3.26.

Como vemos, com o aumento na temperatura ocorre um deslocamento para direita na frequência no pico de relaxação para a direita, o que mostra uma tendência de que os efeitos de transporte passem a dominar em uma faixa mais larga no domínio da frequência. Em termos do tempo de relaxação, temos um aumento em seu valor absoluto à medida em que a tem-

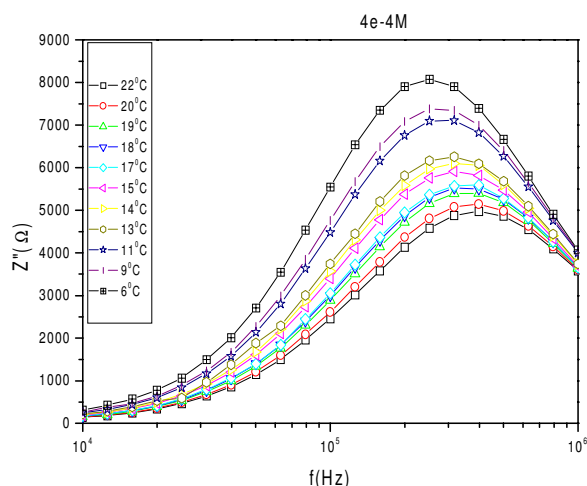


Figura 3.26: Diagrama RX de solução de AM com $C=4 \times 10^{-4} \text{M}$ como função da temperatura.

peratura é reduzida, sendo esse efeito associado a uma estruturação maior do sistema, com conseqüente redução da entropia, permitindo-se assim com que tenhamos um efeito de polarização mais perceptível com a redução nos graus de liberdade do sistema como um todo.

Para compararmos a dependência com a temperatura das soluções analisadas, selecionamos um valor específico de frequência (1kHz) e, a partir de então, traçamos seu perfil versus o valor da temperatura medida, como mostra a Fig. 3.27.

Dos resultados apresentados, vemos que a inclinação de ambas as curvas é no mesmo sentido (derivada de mesmo sinal), o que deveria ser a priori aguardado. No entanto, ao fazermos uma regressão linear da dependência da impedância como função da temperatura, vemos que a inclinação para a solução com concentração inferior é muito maior que a obtida para a solução

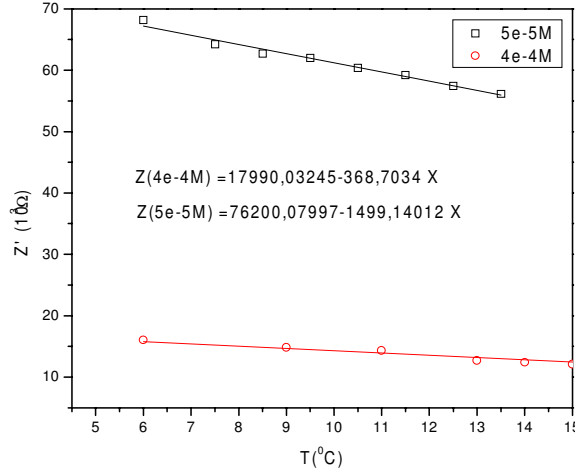


Figura 3.27: Parte real da impedância a 1kHz de duas diferentes soluções de AM como função da temperatura.

mais concentrada ($4 \times 10^{-4} M$). Expressando numericamente a taxa de decréscimo das duas curvas, obtemos que a razão entre as derivadas é

$$\frac{\frac{dZ_{5 \times 10^{-5} M}}{dT}}{\frac{dZ_{4 \times 10^{-4} M}}{dT}} = \frac{-1499,1}{-368,7} = 4,06, \quad (3.43)$$

do que podemos concluir que ao reduzir a concentração do corante em solução passamos a ter uma maior dependência de sua resposta elétrica com a temperatura. Essa situação pode ser relacionada com o fato de se ter um acréscimo na capacidade calorífica do meio ao se introduzir o corante em solução. A introdução de dímeros em solução ressalta ainda mais esse último aspecto, permitindo com que seja conferida à solução uma dada ‘inércia’, no sentido de se minimizar a variação da impedância com a temperatura, o que de fato é verificado quando relacionamos os dois espectros.

3.7 Interação surfactante - alaranjado de metila

Tendo em vista os resultados anteriores, em que estabelecemos a espectroscopia de impedância como uma técnica competitiva para a determinação tanto da concentração micelar crítica de um surfactante quanto da concentração em que ocorre a formação de dímeros e de oligômeros em corantes, decidimos explorar a possibilidade do uso dessa técnica para examinar a interação entre corantes e surfactantes [27, 28].

O objetivo desse estudo [29, 30] foi o de tentar determinar como a introdução de moléculas de surfactante em uma solução aquosa de AM afetaria o processo de agregação do corante. A priori, poderíamos esperar que a adição de monômeros de surfactante ao meio levasse a um deslocamento no valor da concentração de agregação do AM, uma vez que o processo de interação entre as moléculas passa a ser perturbado pela presença do surfactante. No entanto, uma vez que as micelas comecem a se formar no meio, temos a possibilidade de que ocorra o encapsulamento do cromóforo em seu interior, o que tenderia a reduzir ainda mais o processo de interação entre cromóforos introduzidos na solução aquosa.

3.7.1 Preparação das soluções

O solvente utilizado nesses experimentos foi uma solução aquosa de SDS a uma dada concentração com uma quantidade fixa de alaranjado de metila. Como nosso objetivo inicial era o de analisarmos a influência da quantidade de corante interagindo com as micelas em soluções precisávamos variar apenas a quantidade de AM, mantendo fixa a concentração de SDS. Para tanto resolvemos diluir a solução-mãe em uma solução auxiliar com mesma

concentração do surfactante padrão (SDS) de forma a permitir com que em diluições sucessivas tivéssemos mesma concentração do surfactante e concentração variável do corante azo. Realizamos então diluições da solução padrão na razão de 1 para 2 partindo com uma solução inicial de AM com concentração de 10mM, e prosseguindo até chegarmos a valores da ordem de 10^{-2} mM.

Uma vantagem de serem feitas varreduras independentes das duas componentes (surfactante e corante) foi a de que tivemos a possibilidade de explorar o problema também como função da presença ou não de micelas no meio. Para tanto, definimos algumas soluções-padrão que tinham concentrações que estavam em regiões distintas daquela que é definida como a cmc do surfactante padrão. Dessa forma podemos analisar como ocorre a interação de quantidades distintas do corante com os monômeros do surfactante e com as estruturas micelares que esses vêm a formar.

Na Fig. 3.28 nós mostramos a dependência da resistência R_{CPE} (circuito CPE -paralelo) como função da concentração de AM para diferentes concentrações (15mM, 10mM, 9mM, 8mM e 5mM) de SDS no meio. Comparando os resultados apresentados para o AM em solução aquosa (Fig. 3.19) com os da Fig. 3.28, podemos destacar algumas diferenças fundamentais:

- A faixa de variação da resistência é bastante reduzida quando o surfactante é introduzido em solução. Essa é uma consequência da elevação no caráter iônico fornecido principalmente pelo SDS à solução [31].
- Na parte esquerda do gráfico (limite de baixa concentração do cromóforo), essa variação tende a zero, especialmente nas curvas que se referem a concentrações do surfactante acima da cmc (10mM e 15mM).
- Ainda do lado esquerdo da curva vemos que a derivada de $R \times C_{AM}$

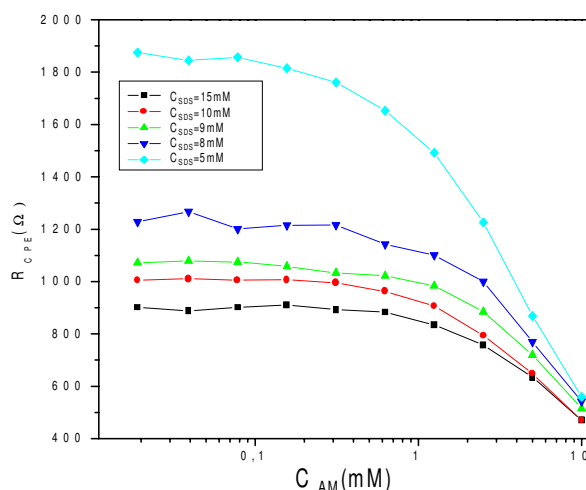


Figura 3.28: Resistência ajustada de solução de SDS+AM com concentração de SDS (15mM, 10mM, 9mM, 8mM e 5mM) x concentração de AM.

tende a ser diferente de zero quando a concentração do surfactante no meio é reduzida (se considerarmos a curva referente à concentração de 5mM de SDS, no limite de baixas concentrações de AM, vemos que o alinhamento dos pontos deixa de ser horizontal).

O fato da resistência não mais variar no limite de concentrações elevadas de SDS e reduzida concentração de AM pode ser interpretado como um indicativo de que nessa região a ‘blindagem’ realizada pelo surfactante tem sua eficiência maximizada. Podemos interpretar esse processo como uma espécie de isolamento proporcionado pelas moléculas do surfactante, impedindo com que tenhamos uma agregação mais efetiva entre as moléculas do corante. Para entendermos melhor como se processa essa interação, analisemos o termo referente à polarização (curva referente à capacitância C_{CPE} versus concentração), como mostra a Fig. 3.29.

Das curvas apresentadas em 3.29 vemos que para todos os sistemas existe uma mesma tendência de apresentarem crescimento da capacitância com o aumento na concentração do corante. Para uma mesma concentração de surfactante a introdução de mais corante leva a um acréscimo no efeito de interação dipolar, maximizando assim o termo capacitivo. Relembrando do resultado obtido para a solução contendo apenas o cromóforo (Fig. 3.21), vimos que a capacitância passava por um mínimo em uma concentração que coincidia com a de oligomerização. Quando passamos a interagir o cromóforo com o surfactante, vemos que o mínimo é reproduzido apenas para concentrações de surfactante abaixo da cmc, correspondendo às curvas com concentração de 2mM de SDS e quantidade variável (concentração de SDS=AM). Acima de tal limite (9mM e 10 mM) nenhum indicativo de mínimo é obser-

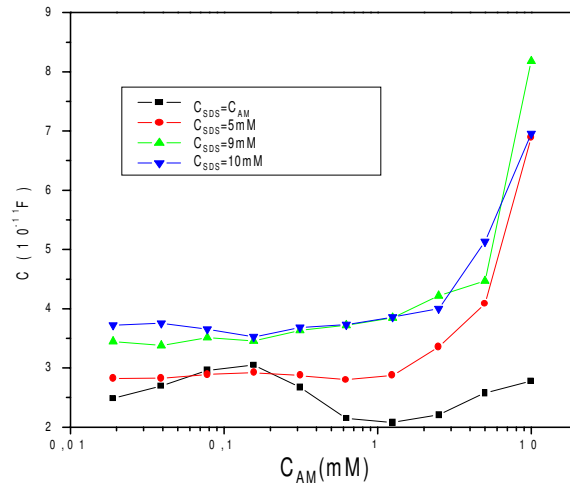


Figura 3.29: Capacitância da solução de AM+SDS versus C_{AM} para C_{SDS} igual à de AM (preto), 5mM (vermelho), 9mM (verde) e 10mM (azul).

vado nas curvas correspondentes.

Considerando que o mínimo na capacitância corresponde à formação de oligômeros de AM (Fig. 3.21), vemos que (dentro dos limites testados) quando micelas estão presentes em solução não temos a formação do mínimo na curva referente à capacitância versus concentração, o que nos leva a concluir que não é observada a formação de agregados de AM. Isso significa que a presença das micelas inibe a formação de oligômeros de AM, uma vez que uma fração substancial das moléculas do corante passa a ser incorporada pelas micelas, o que reduz a densidade de crómoforos livres em solução. Podemos então concluir que a introdução de SDS em uma solução aquosa de AM reduz o processo de interação entre as moléculas do corante, que passam a formar dímeros e oligômeros em concentrações mais elevadas que no caso de soluções puras aquosas de AM. O efeito da introdução do surfactante é portanto o de aumentar o grau de solubilização do corante no meio aquoso.

Essa conclusão nos permite imaginar a possibilidade de utilizar a metodologia aqui proposta como uma segunda forma de determinar indiretamente a concentração micelar crítica do surfactante. Como vimos, o mínimo na capacitância é bem caracterizado apenas para concentração de surfactante abaixo do valor estabelecido como a cmc. Pela análise de curvas semelhantes às da Fig. 3.29, teríamos assim uma nova maneira de estimar o valor da cmc do surfactante, ao fazer com que o corante passe a exercer o papel de molécula de prova, ao exemplo do que é praxe no caso das técnicas espectroscópicas óticas discutidas no Cap. 2.

Em suma, vimos que o uso da espectroscopia de impedância permite com que tenhamos definidos parâmetros estruturais de surfactantes, corantes e de sua interação. Além da determinação da cmc, dimerização, oligomerização e ponto de viragem, verificamos ao longo do trabalho o potencial de aplicação da EI em sistemas mais complexos, como polímeros condutores,

tema do próximo capítulo. Com o estudo das propriedades elétricas de alguns polímeros passaremos a descrever a interação entre as micelas e cadeias poliméricas (tema do Cap. 5).

Referências Bibliográficas

- [1] Y.-I. Jeong, J.-G. Song, S.-S. Kang, H.-H. Ryu, Y.-H. Lee, C. Choi, B.-A. Shin, K.-K. Kim, K.-Y. Ahn e S. Jung, *International Journal of Pharmaceutics*, **259**, 79, (2003).
- [2] C. Baar, R. Buchner e W. Kunz, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2914, (2001).
- [3] J. M. Schurr, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2407, (1964).
- [4] C. Grosse, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3905, (1988).
- [5] C. Baar, R. Buchner e W. Kunz, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2906, (2001).
- [6] S. I. Imai, MN. Shiokawa e T. Shikata, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4495, (2001).
- [7] G. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2636, (1962).
- [8] H. P. Schwan, G. Schwarz, J. Maczuk e H. Pauly, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2626, (1962).
- [9] G. Briganti e A. Bonincontro, *Colloids and Surfaces A*, **140**, 313, (1998).
- [10] H. C. Chang, Y. Y. Li, C. S. Chern e S. Y. Li, *Langmuir*, **14**, 6632, (1998).

-
- [11] D. Mizuno, T. Nishino, Y. Kimura e R. Hayakawa, *Physical Review E*, **67**, 0610505, (2003).
- [12] D. M. Mittleman, M. C. Nuss e V. L. Colvin, *Chemical Physics Letters*, **275**, 332, (1997).
- [13] F. Berthier, J. -P. Diard e R. Michel, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **510**, 1, (2001).
- [14] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Nova York (1987).
- [15] P. Zoltowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **443**, 149, (1998).
- [16] M. P. Rodríguez, L. M. Varela, M. García, V. Mosquera e F. Sarmiento, *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 944, (1999).
- [17] H. P. de Oliveira e C. P. de Melo, Solicitação de patente ao INPI *Uso da espectroscopia de impedância na determinação da constante micelar crítica*.
- [18] A. Natansohn e P. Rochon, *Photonic and Optoelectronic Polymers*, 236, American Chemical Society, (1997).
- [19] A. M. Sanchez, M. Barra e R. H. de Rossi, *J. Org. Chem.*, **64** 1604, (1999).
- [20] M. Azuki, K. Morihashi, T. Watanabe, O. Takahashi e O. Kikuchi, *Journal of Molecular Structure*, **542** 255, (2001).
- [21] C. Egami, Y. Suzuki, O. Sugihara, N. Okamoto, H. Fujimura, N. K. Nakagawa e H. Fujiwara, *Appl. Phys. B*, **64**, 471, (1997).
- [22] D. G. Leaist, *J. Coll. Interf. Sci.*, **125-1**, 327, (1988).
-

- [23] D. Hore, A. Natansohn, P. Rochon e G. Leaist, *Can. J. Chem.*, **76**, 1648, (1998).
- [24] R. L. Reeves e S. A. Harkaway, *Journal of Colloid and Interface Science*, **64-2**, 342, (1978).
- [25] K. L. Kendrick e W. R. Gilkerson, *J. Solut. Chem.*, **16**, 257, (1987).
- [26] K. M. Tawarah e H. M. A.-Shamleh, *Dyes and Pigments*, **16**, 241, (1991).
- [27] S. A. Sapp e C. M. Elliott, *Chem. Mater.*, **15**, 1237, (2003).
- [28] M. De Vijlder, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **175**, 109, (1992).
- [29] M. De Vijlder, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **192**, 201, (1995).
- [30] A. Bonincontro, P. Miciotti e C. La Mesa, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14614, (2003).
- [31] R. Barchini e R. Pottel, *J. Phys. Chem.*, **98**, 7899, (1994).

Capítulo 4

Caracterização de blendas de polímeros condutores

4.1 Introdução

O processo de interação entre monômeros quando da formação de cadeias poliméricas permanece sendo um tópico sob ampla discussão na literatura [1]. Isso se deve ao fato de que as condições de preparação de um polímero influenciam fortemente a organização molecular do material, o que vem a determinar suas características físicas, químicas e mecânicas. Caso o crescimento das cadeias poliméricas ocorra no volume da matriz dielétrica, sua porosidade e características mecânicas passarão a ser fatores determinantes na eventual percolação das cadeias de polímero condutor no interior da estrutura.

A obtenção de sistemas híbridos (condutor/isolante) [2, 3] permite com que se tenha um conjunto de materiais com propriedades (como frequência de relaxação) determinadas pela susceptibilidade da matriz dielétrica à penetração das cadeias de polímero condutor.

Com o intuito de construirmos sistemas de característica elétrica sintonizável seria importante entendermos melhor os processos de transporte e polarização [4, 5] nessas estruturas, para o que definimos um conjunto de matrizes dielétricas convencionais e adotamos o polipirrol como polímero condutor modelo.

4.2 O polipirrol

O polipirrol é formado a partir da combinação de monômeros de pirrol na presença de contra-íons e reações de oxidação [6]. O primeiro passo para a polimerização é a oxidação dos monômeros, após o que se dá o acoplamento entre os radicais e a subsequente deprotonação dos mesmos. O processo descrito acima é repetido em cada anel quando da sua introdução na cadeia polimérica, permitindo com que a mesma cresça até que sua carga seja tal que o contra-íon possa ser incorporado [7]. O polipirrol ‘ideal’ é apresentado na Fig. 4.1.

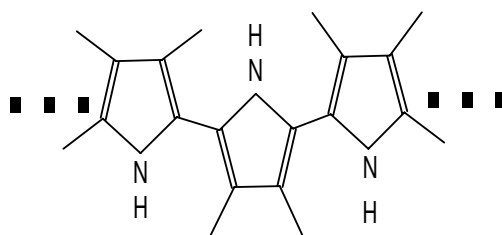


Figura 4.1: Representação esquemática de uma cadeia ideal de polipirrol.

O processo de polimerização pode ser conseguido quimicamente ou eletroquimicamente [8, 9]. No segundo caso é utilizada uma célula eletroquímica com dois eletrodos, e com a aplicação de um potencial positivo constante

tem-se uma determinada taxa de oxidação e, conseqüentemente, de polimerização. Se a razão de polimerização for lenta (ou seja, o potencial aplicado for baixo) a oxidação dos monômeros de pirrol ocorre sem deposição no anodo até que se atinja o comprimento crítico da cadeia. No entanto, se o potencial aplicado for demasiadamente elevado, o processo passa a ser limitado por uma sobreoxidação do polímero. O resultado é a formação de um material menos condutor e mais poroso [8].

A polimerização química apresenta o atrativo de não necessitar células eletroquímicas ou eletrodos para induzir a formação das cadeias poliméricas. Feita a escolha do solvente comum ao oxidante e aos monômeros, tem-se o processo de formação das cadeias poliméricas, de forma similar ao descrito anteriormente na síntese eletroquímica [8].

4.3 Preparação das amostras

Em nosso trabalho, para analisarmos a interação do polipirrol com matrizes dielétricas promovemos a polimerização *in situ* (isto é, polimerização química espontânea) de monômeros de pirrol diretamente sobre um filme fino do polímero convencional já na presença de cloreto férrico (para tanto introduzimos a matriz dielétrica e o cloreto férrico em um mesmo solvente que foi depois evaporado)[10]. Para promover a interação dos monômeros com a superfície da matriz, uma certa quantidade de pirrol foi dispersada em um béquer fechado, permitindo com que, uma vez atingido o equilíbrio, tivéssemos uma dada densidade de monômeros por unidade de volume do béquer utilizado. Nessa configuração, o cloreto férrico funciona como oxidante. O contato dos monômeros com a superfície do filme permite a oxidação dos anéis, com a formação da cadeia polimérica e sua subsequente percolação

através da matriz dielétrica. A polimerização altera perceptivelmente as propriedades estruturais da matriz sob análise, podendo esse processo visualmente ser acompanhado pelo progressivo enegrecimento da amostra [11].

Sabemos que ao se formar a cadeia polimérica, os mecanismos de transporte devem passar a ser extremamente afetados pela elevada condutividade do polipirrol [12]. Após intervalos de tempo de exposição ao monômero, se a impedância do filme híbrido é medida, constataremos um aumento considerável no nível de condutividade. De fato, se acompanharmos o processo em intervalos de tempo curtos podemos traçar a característica da resposta elétrica da amostra como função do tempo de exposição. Temos portanto uma maneira simples e direta de determinar a cinética de polimerização no interior da matriz dielétrica, com a aplicação de uma pequena perturbação elétrica em cada aquisição que não chega a interferir no processo de polimerização.

Assim, para o acompanhamento dessa cinética, dispusemos a matriz polimérica sobre um substrato de vidro totalmente recoberto com óxido de índio estanho (ITO) a menos de uma faixa em sua parte central (como mostra a Fig. 4.2), de modo a poder determinar a resposta elétrica superficial do sistema analisado.

4.4 Determinação da cinética de polimerização pelo uso da EI

Os polímeros convencionais utilizados como matriz dielétrica foram o álcool polivinílico (PVA), o poliacetato de vinila (PVAC), o poliestireno sulfonato (PSS) e o polimetil metacrilato (PMMA). Das diversas matrizes exploradas, foi o álcool polivinílico aquele mais extensamente explorado por nós em diver-

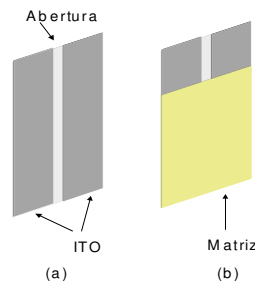


Figura 4.2: Substrato usado para acompanhar a cinética de crescimento do polipirrol: lâmina de vidro parcialmente recoberta por ITO (a) era a seguir recoberta pelo filme da matriz dielétrica apropriada (b).

sas aplicações [13, 14], por exibir propriedades como estabilidade ambiental elevada, boa rigidez mecânica e biocompatibilidade [15]. A seguir, apresentaremos os resultados da cinética de polimerização [16, 17, 18] separadamente por matriz dielétrica, com ênfase especial para o caso do PVA.

4.5 Álcool polivinílico

O álcool polivinílico é uma resina solúvel em água produzida pela hidrólise do poliacetato de vinila (resultante por sua vez da polimerização do monômero de vinil acetato), tipicamente classificada em duas categorias: completamente hidrolizado e parcialmente hidrolizado. Sua estrutura é aquela apresentada na Fig. 4.3.

Sua solubilidade em água é função do grau de polimerização e de hidrólise.

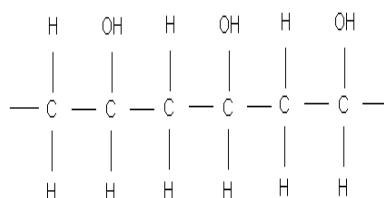


Figura 4.3: Estrutura do álcool polivinílico.

Um menor grau de polimerização leva a uma melhor solubilidade, enquanto que um aumento no grau de hidrólise diminui a eficiência na solubilização do PVA. O aquecimento eleva a solubilidade do polímero em ambos os casos.

Por ser considerado um polímero biocompatível, o PVA é amplamente utilizado na indústria têxtil, na confecção de adesivos, na obtenção de estabilizadores de emulsões, na construção civil e em aplicações farmacêuticas [15] e na indústria eletrônica [6]. Tipicamente, quando comparado com outros filmes plásticos esse material apresenta boas propriedades mecânicas. Ocorre, no entanto que tais propriedades são fortemente afetadas pela umidade relativa do ar: quando a quantidade de água é aumentada, a elongação aumenta, e o módulo de Young diminui [6].

Em nosso caso, o solvente utilizado para a preparação do filme foi uma solução aquosa de cloreto férrico (as amostras obtidas apresentam superfície extremamente uniforme, como constatado por microscopia eletrônica de varredura). Medidas de absorção na região do UV-vis revelam que com a exposição da matriz de PVA aos monômeros de pirrol passa a ocorrer o surgimento da banda de pólarons (típica assinatura ótica da presença de defeitos conformacionais nas cadeias de polímero condutor formadas), como mostra a Fig. 4.4. Comportamento similar é observado para todas as matrizes sob análise. Além da absorção na região do UV-vis, a polimerização dos

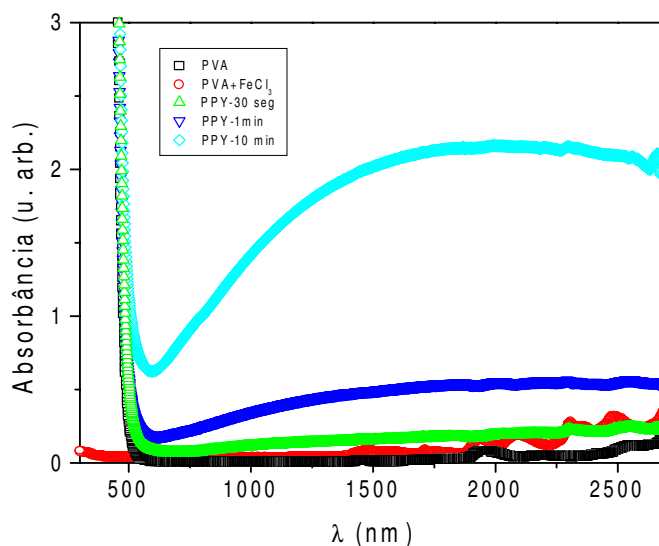


Figura 4.4: Surgimento da banda de pólarons na absorção ótica no UV-vis para filme de PVA exposto a vapor de pirrol por até 10 minutos.

monômeros de pirrol pode ser vista a partir de uma medida do espectro vibracional dos filmes antes e após um dado intervalo de tempo de exposição ao pirrol [19] (Fig. 4.5).

Como seria de esperar, o aumento no tempo de exposição permite com que haja a percolação de mais anéis de pirrol por entre a matriz dielétrica, de forma que a estrutura vibracional do grupo N-H (presente em cada monômero) passe a ser detectada por FTIR. É conhecido que essa vibração característica ocorre na região de $\lambda \approx 1050\text{cm}^{-1}$. Como podemos perceber, da comparação entre as duas curvas, é justamente nessa região ($\lambda \leq 1050\text{cm}^{-1}$) que se tem uma alteração mais significativa, como destacado no gráfico inserido à esquerda da Fig. 4.5.

Uma vez feitos os contatos elétricos (pelo uso de uma cola de prata e epoxy) diretamente com a região do ITO não recoberto pelo filme da matriz

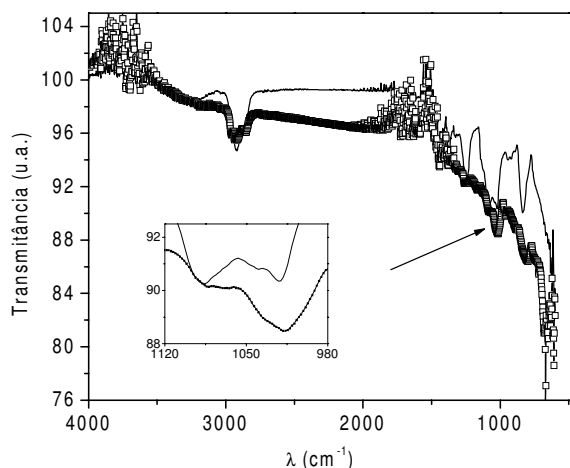


Figura 4.5: Espectro vibracional de filme de PVA puro (linha contínua) e após a exposição de 1h a pirrol (retângulos)(u.a.≡ unidade arbitrária).

dielétrica, passamos a registrar a impedância da amostra como função do tempo de exposição ao vapor de pirrol. Na Fig. 4.6 é apresentada a parte real da impedância para a matriz de PVA com cloreto férrico como função do tempo de exposição ao vapor de pirrol.

Note que se faz necessário um tempo mínimo de indução (superior a 5 minutos) para que surja uma variação perceptível no nível de impedância [20] da matriz analisada. Deve ser notado, porém, que a existência desse período de indução não implica necessariamente que a matriz permaneça não reativa nos primeiros instantes de exposição ao pirrol: como os contatos de ITO estão na face oposta do filme, um certo tempo deve de fato decorrer para que a difusão das cadeias poliméricas pela superfície da matriz possa dar origem aos efeitos no volume do material. É a partir dos primeiros 5 minutos de exposição que começa a aumentar a velocidade de difusão do polímero

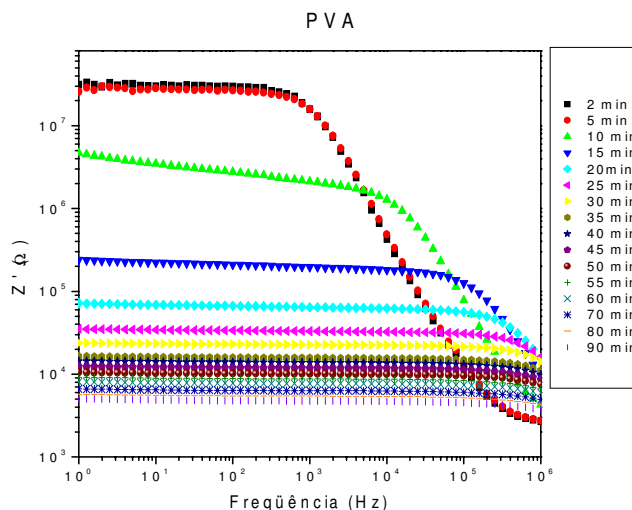


Figura 4.6: Parte real da impedância da matriz de PVA exposta ao vapor de pirrol.

condutor na matriz de PVA, o que se reflete na diminuição acentuada na parte real da impedância (Z'). Associado a essa diminuição, vemos que a impedância passa gradativamente a independe da frequência do campo aplicado, o que mostra que a característica de cargas livres, típica de um metal, deve prevalecer no espectro considerado. Por sua vez, verificando o comportamento da parte imaginária da impedância versus a frequência do campo elétrico (Fig. 4.7), observamos o deslocamento do pico característico para a região de mais altas frequências à medida em que a polimerização se processa na matriz de PVA (é importante ressaltarmos que no limite de frequências próximas a 300Hz surge uma descontinuidade nas curvas medidas, o que pode ser atribuído a um artefato experimental, dado pela mudança na escala de medida do equipamento usado). Se nós levarmos em conta que a diminuição de Z' ocorre ao mesmo tempo em que existe o deslocamento no

pico de relaxação em Z'' , podemos identificar uma tendência da formação de um sistema com tempo de relaxação mais baixo (note que a condição $\omega\tau = 1$ deve ser satisfeita no topo do semi-círculo característico).

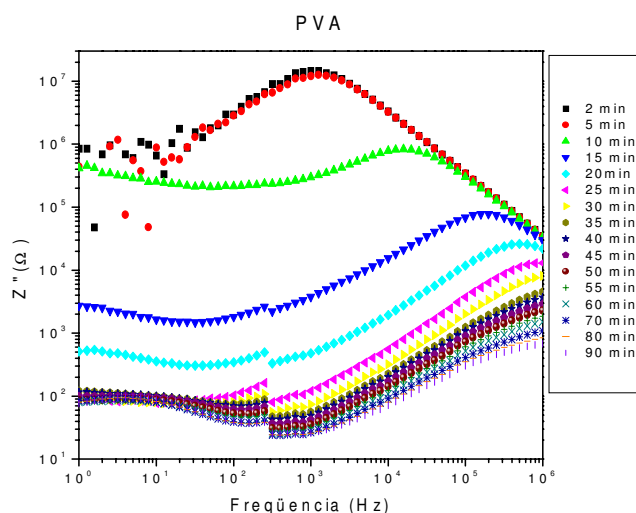


Figura 4.7: Parte imaginária da impedância da matriz de PVA exposta ao vapor de pirrol.

Para a matriz de PVA analisamos também qual a influência que diferentes dopantes podem exercer sobre a resposta elétrica da estrutura como função do tempo de exposição. Dada a experiência prévia adquirida com esses materiais em outros trabalhos os seguintes agentes dopantes foram investigados:

1. Ácido 2-antraquinona sulfônico (ASA)
2. Perclorato de lítio (PER)
3. Ácido nonasulfônico sódico (NOSA),

cujas estruturas são apresentadas na Fig. 4.8.

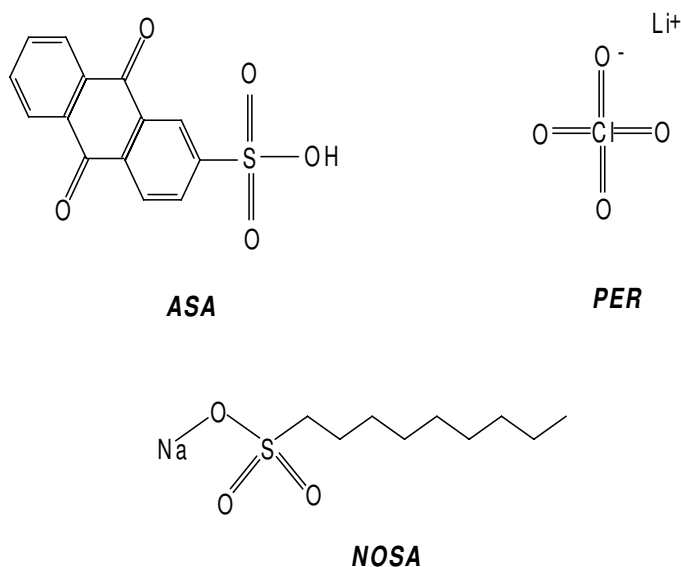


Figura 4.8: Estrutura dos dopantes usados nas matrizes dielétricas.

Para a realização dessas medidas utilizamos filmes auto-sustentados de álcool polivinílico, o que nos permitiu a caracterização da resposta dielétrica ao longo do volume, com o filme passando a funcionar como o dielétrico em um capacitor de placas paralelas [21, 22].

Novamente verificamos a necessidade de um tempo mínimo de indução para iniciar o processo de polimerização. Como mostra a Fig. 4.9, para tempos de exposição da ordem de 5 minutos, a influência dos dopantes sobre os níveis de impedância das amostras é praticamente desprezível. No entanto, para tempos de exposição ao monômero de pirrol superiores pode ser observada uma pronunciada e progressiva redução no nível da impedância da amostra, um comportamento comum para os dopantes com diferentes conformações e, assim, interações com a matriz de PVA distintas. Em termos de porosidade da matriz dielétrica, podemos imaginar que dopantes com cadeia mais longa passem a exercer papel inverso a aquele inicialmente estabelecido

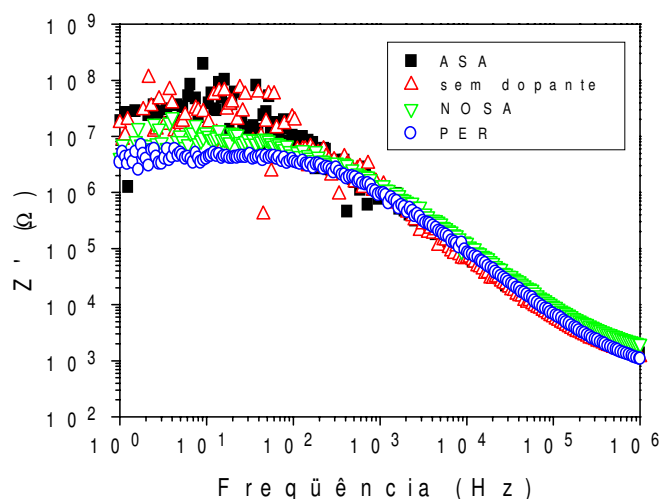


Figura 4.9: Parte real da impedância da matriz de PVA na presença de diferentes dopantes exposta por 5 minutos a vapor de pirrol indicando a quase indistinguibilidade das curvas.

(contribuir com a otimização da condutividade no meio), passando a inibir a percolação das cadeias de polímeros condutores, o que faz com que o nível de condução do meio seja reduzido. Na Fig. 4.10 temos o perfil da impedância como função da frequência para um tempo de exposição igual a 60 minutos das matrizes dielétricas ao monômero de pirrol. Podemos observar que a depender do dopante usado se estabelece um nível bem definido de condução, o que implica que tanto a difusão dos monômeros de pirrol quanto a polimerização resultante são determinadas pela natureza do dopante introduzido na matriz dielétrica. A presença de perclorato de lítio permitiu com que toda a contribuição de cargas ligadas (na faixa de frequências entre 1Hz e 1MHz) fosse minimizada, com a impedância sendo praticamente independente da frequência (que é uma característica de sistemas com predominância de cargas livres). O NOSA, por sua vez, mostrou ser o segundo dopante mais efí-

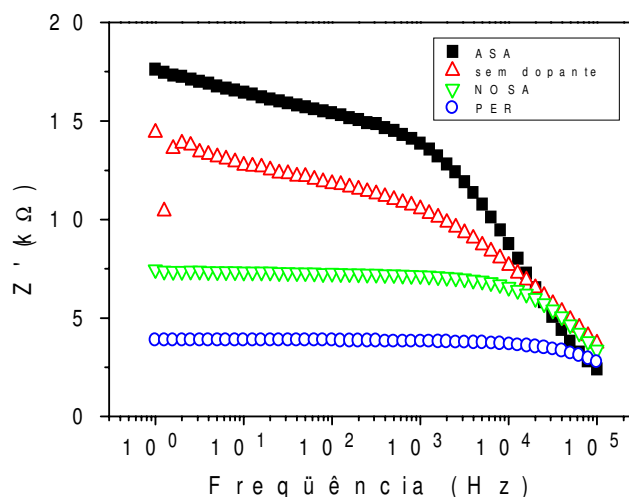


Figura 4.10: Comparação entre as partes reais da impedância de matrizes de PVA com a presença de diferentes dopantes após exposição por 60 minutos ao vapor de pirrol.

ente, ao maximizar o processo de condução ao longo da estrutura usada como substrato dielétrico. Uma característica singular pode ser vista, no entanto, quando da introdução do ASA na matriz de álcool polivinílico. Da interação de tais moléculas com a matriz dielétrica obteve-se uma diminuição na absorção global de polímero condutor, chegando o sistema a ter impedância maior que aquela obtida na ausência de agentes dopantes. Para auxiliar na análise desse processo se torna útil verificar como a introdução do dopante afeta na frequência de relaxação do conjunto. Na Fig. 4.11 é apresentada a resposta em termos do diagrama RX das amostras para os diferentes agentes dopantes introduzidos. Podemos observar dos resultados que de fato o menor nível de impedância do PER coincide com a resposta dielétrica de menor raio característico no diagrama RX, dada a relação direta entre o raio do semi-círculo característico e a natureza de transporte de um dado mate-

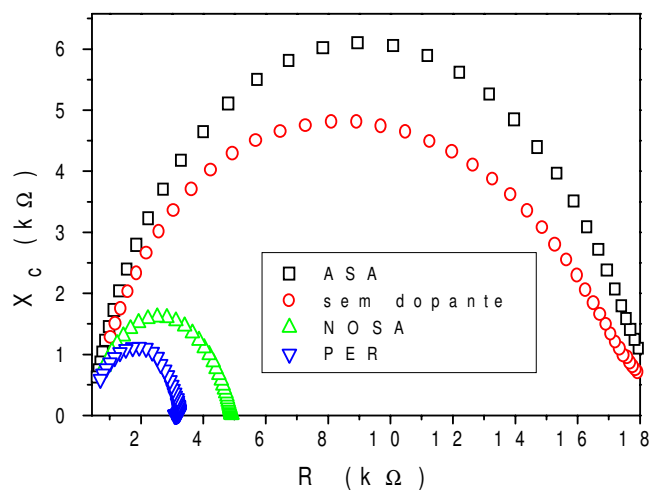


Figura 4.11: Diagrama RX para amostras de PVA/PPY (60 minutos de exposição) com a introdução de dopantes distintos.

rial. Por sua vez, é a amostra contendo ASA aquela a apresentar o maior raio. Podemos assim perceber que com a mudança no dopante introduzido na matriz dielétrica outro parâmetro apresenta uma variação relativamente intensa: a frequência de relaxação. Na Tabela 4.1 é apresentada a frequência de relaxação para cada um dos dopantes introduzidos na matriz de PVA.

Blenda	Frequência (Hz)
PVA/PPY	31623
PVA/ASA/PPY	15848
PVA/NOSA/PPY	125892
PVA/PER/PPY	158489

Tabela 4.1- Frequências de relaxação para blendas de PVA com 60 minutos de exposição ao vapor de pirrol.

Ao correlacionar os resultados obtidos com a estrutura dos dopantes,

vemos que a estrutura do PER é aquela que permite com que o mesmo ocupe menor volume na matriz polimérica; com isso sua introdução não afeta o espaço livre para percolação das cadeias de polipirrol, fazendo com que este seja o melhor dopante. Como vimos na Fig. 4.8, para o caso do NOSA, apesar de sua longa cadeia hidrocarbonada (típica de surfactantes), ela tem uma estrutura que pode ser rearranjada quando da interação com a matriz polimérica, permitindo com que o contra-íon eleve a condutividade do meio. Por sua vez, como o ASA apresenta a estrutura mais rígida de todos (dada a dificuldade de se ter um rearranjo dos anéis aromáticos), torna-se mais complexa a percolação dessas moléculas através da matriz dielétrica, e como consequência se observa a elevação no nível de impedância para a amostra contendo o ASA.

4.6 Poliacetato de vinila

O poliacetato de vinila, considerado o precursor do álcool polivinílico, apresenta característica não-cristalina e reduzida temperatura de transição vítrea ($\approx 28^{\circ}\text{C}$). Sua estrutura é mostrada na Fig. 4.12 [6].

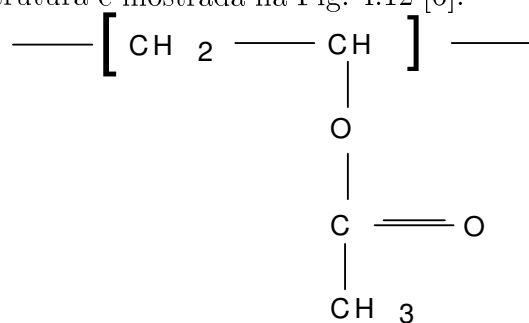


Figura 4.12: Estrutura do polivinil acetato.

Mesmo com o empecilho estrutural de apresentar baixa T_g , o PVAC

e copolímeros associados encontram larga aplicação na produção de tintas solúveis em água, adesivo para papel, têxteis e madeiras. Para tanto é utilizada a polimerização por emulsão, do que resultam redes poliméricas que são usadas diretamente na maioria das aplicações citadas. A temperatura de transição vítrea da matriz não é afetada quando misturado a cloreto férrico, enquanto que com a introdução do polipirrol em sua estrutura tem-se uma perceptível elevação na T_g [23]; isso significa que passa a haver um processo de interação PVAC-PPY.

Para a preparação da matriz dielétrica utilizamos como solvente o tetrahidrofurano (devido à sua melhor solubilidade nesse meio, conforme verificado em testes prévios de solubilidade). Verificamos que, à medida em que o solvente evapora, obtém-se uma amostra com estrutura não tão uniforme quanto a do PVA, com a presença de minúsculas “ilhas”, como mostra a Fig. 4.13. Pode ser verificado que ao final da deposição, o filme obtido é mecânica-

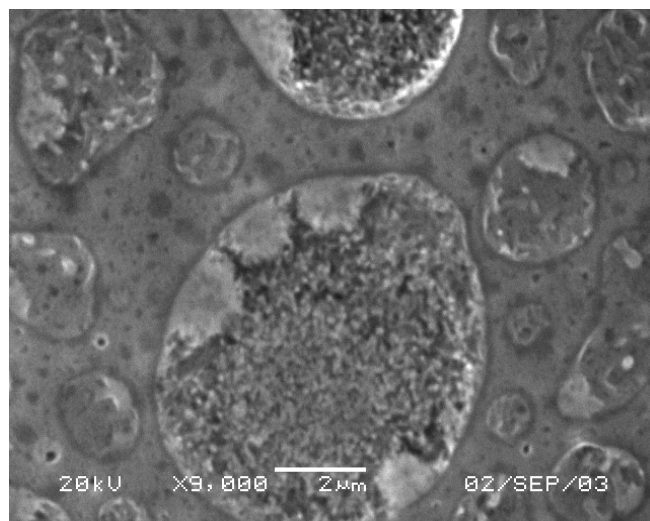


Figura 4.13: Microscopia eletrônica da superfície do filme de PVAC mostrando a superfície irregular do filme obtido.

mente rígido e tem boa adesão para com o substrato, o que possibilita com que a área de contato total seja otimizada. O procedimento de exposição da matriz ao monômero foi realizado com a impedância sendo medida em intervalos de tempo regulares, verificando-se a cinética de polimerização indicada na Fig. 4.14.

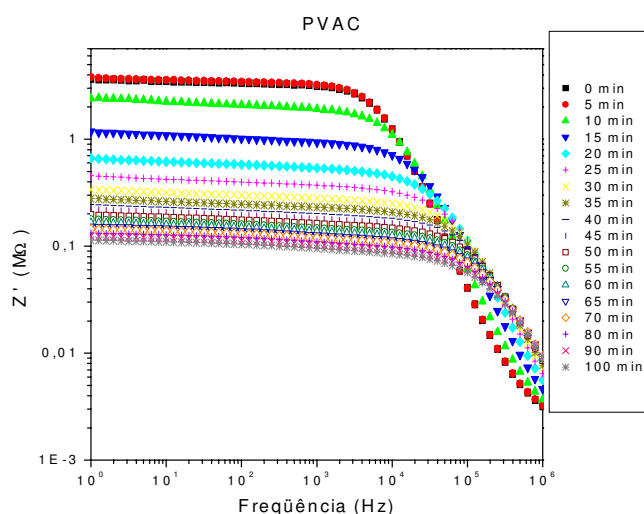


Figura 4.14: Parte real da impedância para filmes de PVAC submetidos a diferentes tempos de exposição ao vapor de pirrol.

O comportamento observado é similar àquele obtido para o caso da matriz de PVA. É importante observar que o tempo necessário para que a impedância superficial passe a ser afetada (10 minutos) é maior que no caso do PVA. Outro aspecto a ser analisado é a menor faixa de variação na impedância como função do tempo de exposição. Associado a isso vemos também que para tempos de exposição elevados a região de frequências referentes às cargas livres não se estende por todo espectro analisado. A consequência imediata dessa menor “susceptibilidade” da matriz em exibir

propriedades de condução pode ser visto na parte imaginária da impedância (Fig. 4.15).

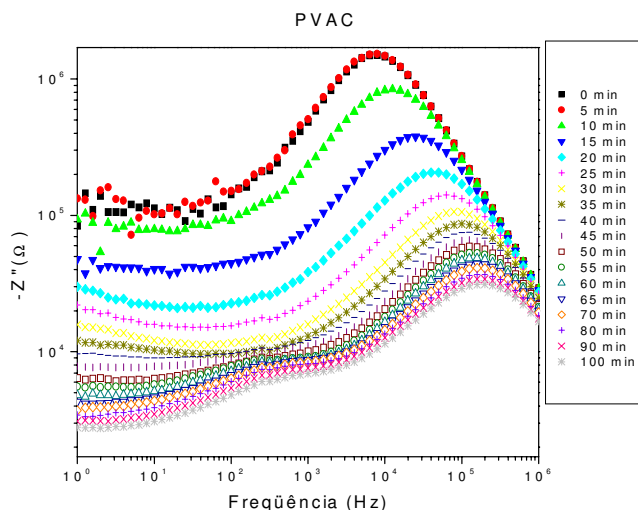


Figura 4.15: Parte imaginária da impedância para filmes de PVAC com diferentes tempos de exposição ao vapor de pirrol.

No limite de tempos de exposição elevados, começa a haver uma saturação para a frequência de relaxação. Deve ser lembrado que no caso do PVA não se observa nenhum indício de saturação para essa escala de tempo. Podemos observar que, comparativamente, a interação do polímero condutor com a estrutura do primeiro polímero (PVA) é bem mais eficiente que no segundo caso (PVAC).

Se observarmos o comportamento dos diagramas de Nyquist (RX) para o sistema, vemos (Fig. 4.16) que mesmo com a menor variação da frequência de relaxação, e conseqüentemente do tempo característico (como descrito no Cap. 1), o raio correspondente tende a ser minimizado em uma taxa relativamente alta. Tomando como parâmetro de comparação o comportamento da

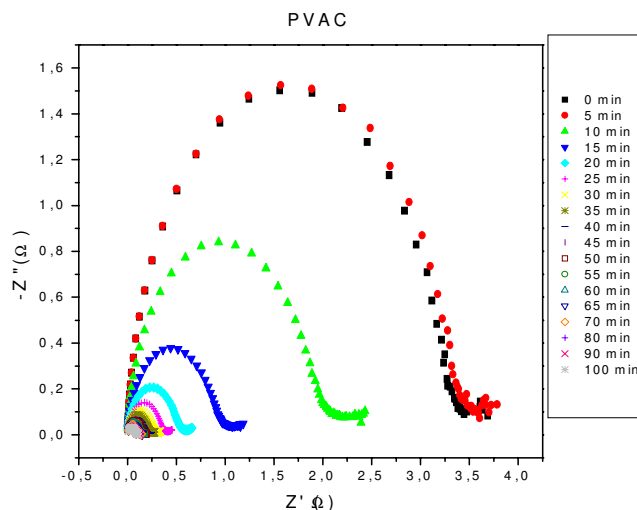


Figura 4.16: Diagrama RX para filmes de PVAC após diferentes tempos de exposição ao vapor de pirrol.

matriz de álcool polivinílico, este fato pode ser entendido como consequência de que a percolação das cadeias de polipirrol na estrutura do material maximiza os fenômenos de transporte elétrico, enquanto que a interação com a rede formada pelo PVAC parece não afetar a estrutura dielétrica do sistema.

4.7 Poliestireno sulfonato

O poliestireno comercial se caracteriza por ser completamente amorfo (sua temperatura de transição vítrea é de 85°C) e apresentar cadeias rígidas (devido à interação fenil-fenil), o que permite com que seja obtido um plástico tipicamente rígido. A estrutura do poliestireno sulfonato (PSS) é mostrada na Fig. 4.17 [6].

O PSS é um bom isolante elétrico, apresentando ótima transparência

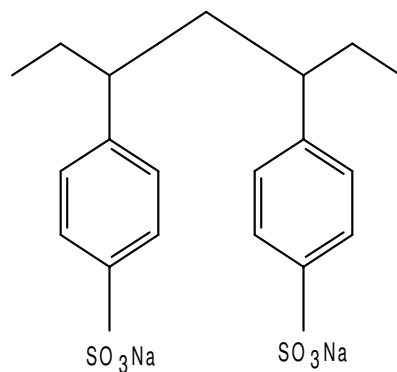


Figura 4.17: Estrutura do poliestireno sulfonato.

na região do visível (devido à sua baixa cristalinidade) e boa resistência a soluções aquosas ácidas e básicas. No entanto, esse polímero apresenta também algumas limitações: sua estabilidade ambiental é extremamente pobre (pois sofre a ação do oxigênio, UV e ozônio) e ele é também atacado por solventes hidrocarbonados. Associado a esses fatores, (dado o valor de sua T_g) a temperatura de trabalho para esse material é relativamente baixa. No uso comercial, para reduzir o efeito dos problemas citados é feita a adição de estabilizadores apropriados (absorvedores de UV e/ou antioxidantes). Outra solução adotada é a introdução de monômeros do estireno junto aos de outra espécie, permitindo com que passe a haver uma polimerização da mistura (também conhecida como copolimerização) [24]. Ocorrendo a polimerização de monômeros de pirrol em meio ao PSS, obtém-se um compósito com cadeia de conformação helicoidal [25]. Tipicamente a obtenção de filmes de PSS/PPY é feita por meio eletroquímico [26], que apresenta desvantagem com relação à síntese química por resultar em menor quantidade de material condutor [27].

Após repetir o procedimento experimental de expormos a matriz dielétrica

ao vapor de pirrol, realizamos a caracterização dielétrica das amostras. Os resultados para as partes real e imaginária da impedância são apresentados nas Figs. 4.18 a 4.20.

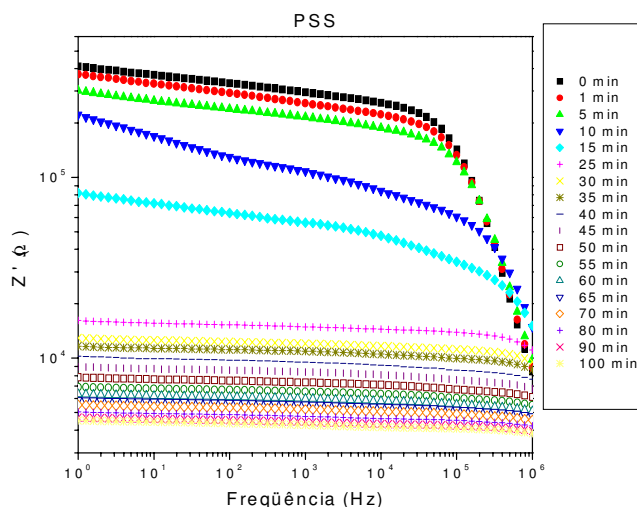


Figura 4.18: Parte real da impedância para filme de PSS com diferentes tempos de exposição ao vapor de pirrol.

Dos resultados obtidos, podemos verificar que quando o tempo de exposição torna-se superior a 40 minutos a região de cargas livres se estende por todo o espectro de frequências analisado (1Hz-1MHz). No entanto, a variação observada para o nível da impedância é inferior àquela para os filmes em que a matriz era composta pelo álcool polivinílico. Isto mostra que neste caso, embora a eficiência na polimerização do pirrol por entre a estrutura dielétrica tenha sido elevada, a forma de empacotamento e a própria rigidez da matriz dielétrica tornam o sistema menos sensível à introdução do polipirrol.

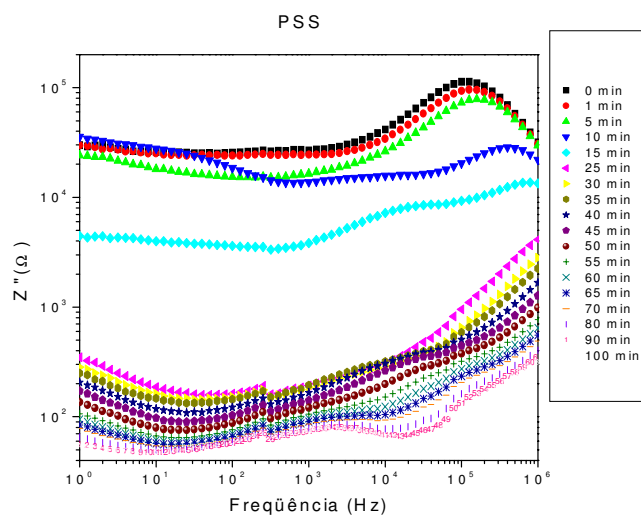


Figura 4.19: Parte imaginária da impedância para filme de PSS submetido a diferentes tempos de exposição ao vapor de pirrol.

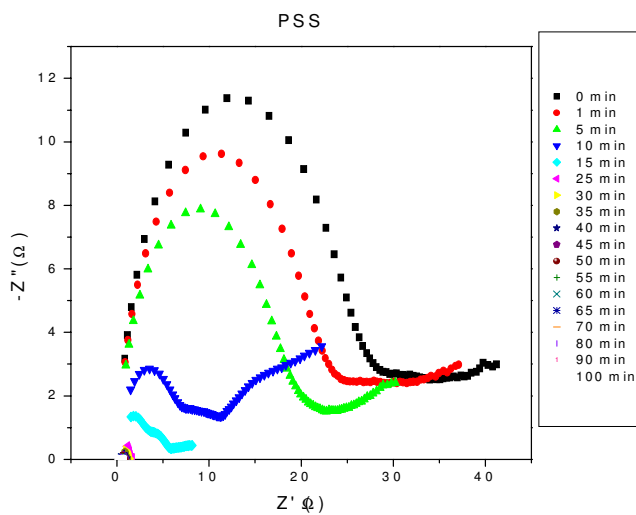


Figura 4.20: Diagrama RX para filme de PSS submetido a diferentes tempos de exposição ao vapor de pirrol.

4.8 Polimetil metacrilato

O polimetil metacrilato (PMMA) é um polímero completamente amorfo, com excelente estabilidade ambiental e boa resistência à tração, que se deve à rigidez de suas cadeias poliméricas (o que faz com que sua $T_g \approx 105^{\circ}\text{C}$) [6]. A estrutura do PMMA é mostrada na Fig. 4.21 . O PMMA apresenta ainda

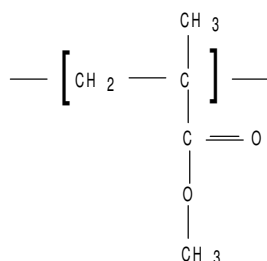


Figura 4.21: Estrutura do polimetil metacrilato

excelente transparência na região do visível e grande resistência a reagentes químicos, com exceção dos solventes orgânicos. Entre outras, as aplicações comerciais para o PMMA envolvem seu uso em substituição ao vidro (por motivos de segurança). Blendas de PMMA/PPY também apresentam diversas aplicações, dentre as quais destacam-se o uso como sensor seletivo para acetona [28] e em membranas porosas para separação de biomoléculas [29].

Para a obtenção das blendas de PMMA/PPY utilizamos o tetrahidrofurano para solubilizar o polímero, para o qual (a exemplo do observado na preparação do PVAC) uma taxa de evaporação relativamente elevada, com a polimerização química ocorrendo no interior da matriz dielétrica [30]. Os filmes se caracterizam por apresentar uma superfície extremamente rugosa, como mostra a microscopia apresentada na Fig. 4.22.

Dentre todos os sistemas analisados, a matriz de PMMA foi a que apresentou menor variação em sua resposta dielétrica quando da interação com

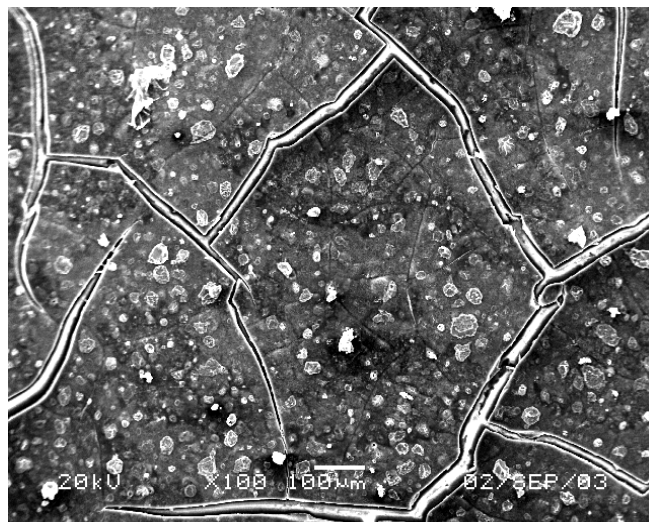


Figura 4.22: Microscopia eletrônica da superfície do filme de PMMA - aumento de 100X.

os monômeros do polímero condutor, como indicado na Fig. 4.23.

Como vimos, a matriz utilizada é um fator determinante da cinética de polimerização do PPY após a exposição ao vapor de pirrol. A facilidade ou resistência que oferece à penetração pelas cadeias de polímero condutor em crescimento é refletida diretamente na faixa de variação da impedância da blenda resultante. Para compararmos a influência das matrizes na resposta elétrica dos sistemas, selecionamos a frequência de 100Hz para a análise da parte real da impedância. Mais uma vez essa escolha se baseou no fato de que para essa região de frequências na maioria dos casos Z' se apresenta como essencialmente constante, fornecendo portanto uma estimativa para a impedância na região do espectro dominada pela existência de cargas livres. Devido também ao fato (por sua própria natureza composicional) de que as matrizes apresentam níveis de impedância distintos, normalizamos cada espectro pelo maior valor correspondente de sua impedância (e que coincide

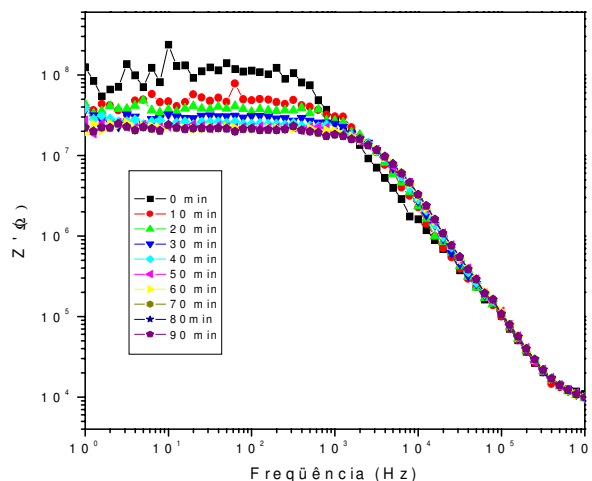


Figura 4.23: Parte real da impedância para filme de PMMA para diversos tempos de exposição ao vapor de pirrol.

com o valor medido antes da exposição de cada matriz aos monômeros de pirrol). Na Fig. 4.24 vemos que a matriz que apresentou a menor variação na impedância foi a de PMMA, enquanto que a matriz de PVA é aquela que a apresentar maior faixa de mudança em suas propriedades dielétricas, com sua condutância chegando a variar em até quatro ordens de grandeza. Isso, portanto, nos serve como forte indicação de que entre todas as matrizes apresentadas aquela que tem sua estrutura de transporte elétrico mais afetada pela presença das cadeias de PPY é a matriz de álcool polivinílico.

Deve ser lembrado que a elaboração de um circuito completamente polimérico (elementos de circuitos de natureza puramente orgânica) requer um material cujas propriedades possam ser ‘sintonizáveis’, no sentido de que a partir da introdução de um dado elemento dopante passemos a ter em uma mesma matriz regiões altamente isolantes e condutoras. Podemos concluir

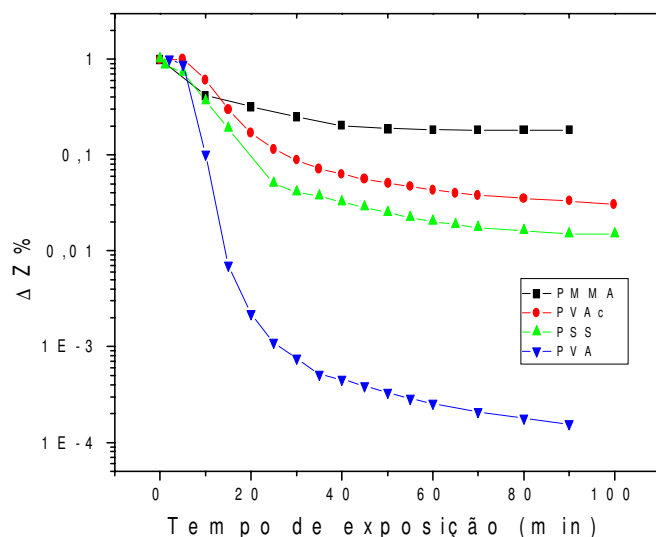


Figura 4.24: Comparação da impedância normalizada (para $f=100\text{Hz}$) das matrizes dielétricas como função do tempo de exposição ao vapor de pirrol.

então que as matrizes de álcool polivinílico se apresentam como o sistema de melhor desempenho na interação com um polímero condutor (o que é refletido pelas quatro ordens de grandeza de variação observada na impedância).

Para analisarmos a influência da introdução do polímero condutor na estrutura das matrizes dielétricas, obtivemos também difratogramas de raios X para esses sistemas, resultados que serão apresentados na seção seguinte.

4.9 Difração de raios X por ângulo rasante

Com a obtenção dos difratogramas de raios X podemos inferir sobre a desordem estrutural induzida pela introdução das cadeias de polipirrol na matriz dielétrica. Realizamos então o levantamento dos difratogramas para as matrizes contendo o cloreto férrico, antes e após 60 minutos de exposição ao

vapor de pirrol. A varredura realizada foi feita para os valores de 2θ (decorrência da lei de Bragg) entre 5° e 70° . Na Fig. 4.25 são apresentados os difratogramas para as matrizes contendo apenas cloreto férrico.

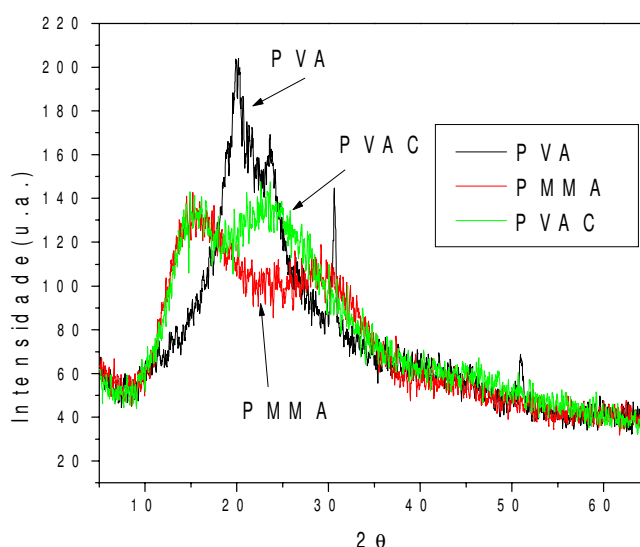


Figura 4.25: Difratogramas de raios X para as diferentes matrizes dielétricas analisadas antes da exposição ao vapor de pirrol (u.a. $\equiv$ unidade arbitrária).

Como vemos, os difratogramas mostram uma estrutura relativamente pobre de picos de difração, em meio a uma linha de base característica de materiais amorfos. O único indício de ordem estrutural se restringe à região de $10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ [31].

Por sua vez, os difratogramas para as mesmas matrizes dielétricas (após a exposição ao monômero de pirrol) são apresentados separadamente nas Figs. 4.26 a 4.28. De um modo genérico, podemos dizer que esses difratogramas vêm a confirmar os resultados obtidos pela espectroscopia de impedância. A menor variação no difratograma ocorreu para a matriz de PMMA, enquanto que a maior foi observada para o PVA. Isso significa que

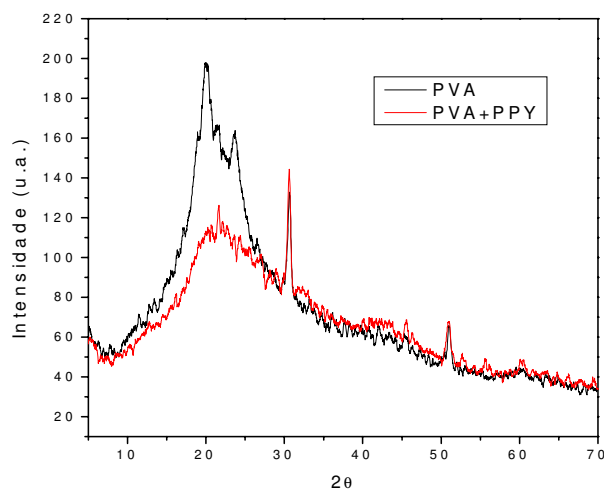


Figura 4.26: Difratomogramas de raios X para matriz de PVA pura e após exposição ao vapor de pirrol por 60 minutos (u.a.≡ unidade arbitrária).

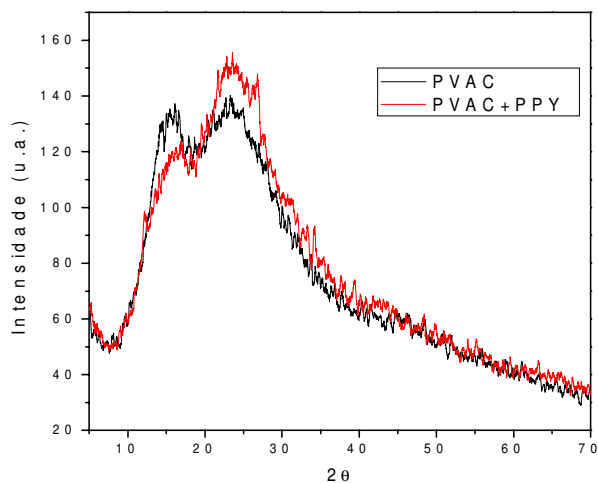


Figura 4.27: Difratomogramas de raios X para matriz de PVAC pura e após exposição ao vapor de pirrol por 60 minutos (u.a.≡ unidade arbitrária).

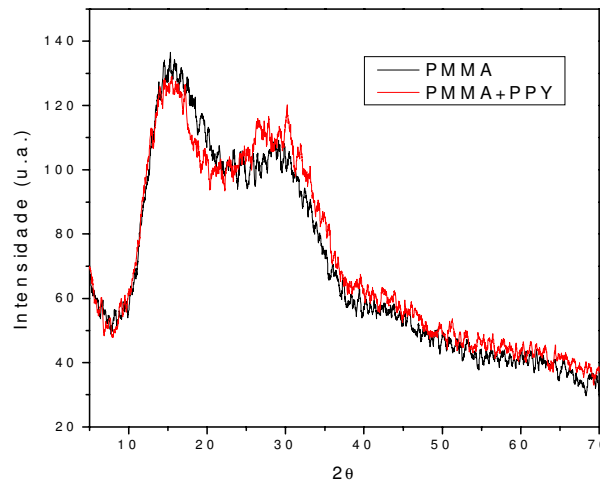


Figura 4.28: Difratomogramas de raios X para matriz de PMMA pura e após exposição ao vapor de pirrol por 60 minutos (u.a.≡ unidade arbitrária).

para essa última matriz a transição de bom isolante para condutor elétrico ocorreu de maneira associada a uma transição estrutural; é quando a matriz polimérica adquire maior característica de material amorfo, que se tem a minimização do pico característico do PVA ($2\theta = 20^\circ$).

Além do comportamento de blendas com polímeros condutores estudamos ainda o efeito da simples mistura da matriz dielétrica (álcool polivinílico) com um segundo composto, o alaranjado de metila [32], tendo em vista suas propriedades singulares que foram descritas no Cap. 3.

4.10 Propriedades dielétricas de compósitos de PVA-alaranjado de metila

O procedimento de preparação dos compósitos PVA-AM a ser analisado consiste em diluir uma dada quantidade do corante em uma solução aquosa contendo álcool polivinílico, permitindo em seguida que a evaporação completa do solvente ocorra a uma temperatura de 50°C . O filme formado pode ser em seguida destacado da placa de Petri, e tem uma espessura típica de $100\mu\text{m}$. Para o estudo das propriedades dielétricas variamos a concentração do AM entre os limites de $4 \times 10^{-5} M$ e $1 \times 10^{-3} M$. Além da concentração do cromóforo, variamos também a temperatura no meio, permitindo assim a análise de como a concentração do corante influencia na resposta da amostra sob a ação de mecanismos térmicos. No entanto, face ao elevado nível de impedância à temperatura ambiente das amostras resolvemos variar a temperatura para valores acima de 300K , permitindo viabilizar o uso dos equipamentos de medição disponíveis dentro de sua faixa de operação.

Na Fig. 4.29 apresentamos os resultados obtidos para o valor da parte real da impedância do filme de PVA/AM a uma concentração de $1 \times 10^{-4} M$ como função da temperatura. Podemos notar que à temperatura ambiente o nível de impedância é o mais elevado, o que seria de esperar. Da mesma forma, à medida em que a temperatura da amostra é elevada, temos que sua impedância se reduz, uma vez que agitação térmica induz desordem no material, levando-o a um regime de transporte em que as cargas livres têm maior mobilidade. O reflexo imediato pode ser visto na parte de mais baixas frequências do campo elétrico, quando observamos que com a elevação da temperatura tem-se uma redução no nível de impedância em regime D.C. ($f \rightarrow 0$). O trecho do espectro de impedância em que Z' é dependente

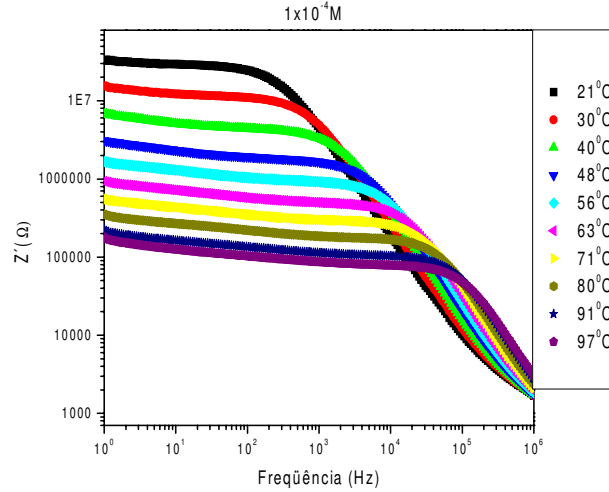


Figura 4.29: Parte real da impedância de filme de PVA/AM preparado a partir e uma solução com $C=1 \times 10^{-4} \text{M}$ de AM.

da frequência passa também a ser deslocado para o intervalo de mais altas frequências.

Por sua vez, os efeitos desse processo podem ser vistos no espectro da parte imaginária da impedância (Fig. 4.30). Com o aumento na temperatura temos um deslocamento na frequência f de relaxação (pico em Z'') que passa a sistematicamente ocorrer para valores crescentes de frequência. Dentro da faixa de variação de temperatura utilizada podemos ainda ver que o deslocamento desse pico característico chega a se estender por 3 ordens de grandeza. Isso corrobora os resultados relativos às perdas no material, que mostram que com o aumento na temperatura passa a existir predominância de cargas livres na amostra, minimizando assim os efeitos de polarização no material (note que a intensidade de Z'' no pico é reduzida à medida em que cresce a temperatura), o que é indicativo de um progressivo acionamento dos mecanismos

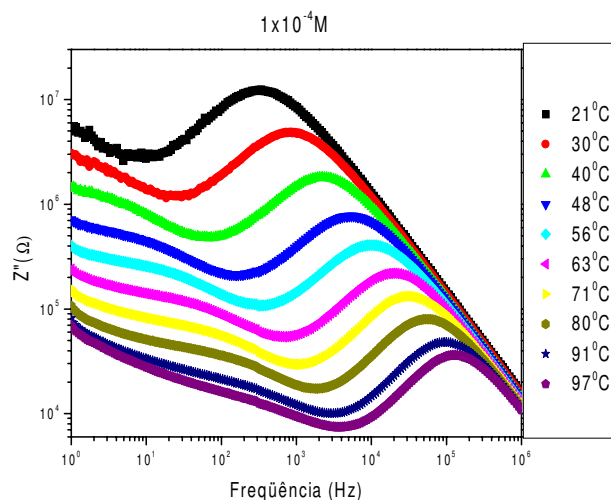


Figura 4.30: Parte imaginária da impedância de filme de PVA/AM preparado a partir de uma solução $1 \times 10^{-4} \text{M}$ de AM.

de perda no material. Dividindo a parte real da impedância pelo módulo da parte imaginária obtemos a tangente de perdas do material ($tg\delta$), que é apresentada na Fig. 4.31 sob a forma de um mapa tridimensional que relaciona o comportamento dessa grandeza com a frequência do campo elétrico e a temperatura na amostra. Note que o máximo na tangente de perdas tem um deslocamento ao longo da diagonal do plano que descreve a variação do logaritmo da frequência com a temperatura da amostra, uma consequência imediata do fato de termos um deslocamento para maiores frequências de relaxação do material com o aumento na temperatura.

Para termos uma efetiva comparação da resposta de cada um dos sistemas analisados como função da temperatura, selecionamos a determinação da tangente de perdas como o parâmetro de nossa análise, uma vez que embutido nessa variável estão as informações tanto sobre as perdas quanto

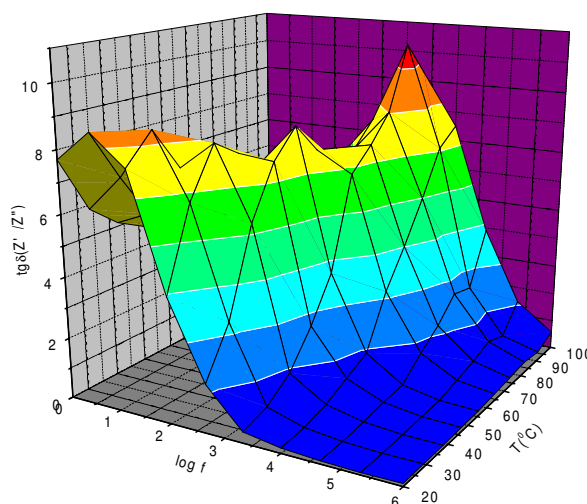


Figura 4.31: Mapa da dependência da $tg\delta$ de filme de PVA/AM preparado a partir de uma solução $1 \times 10^{-4}M$ de AM.

sobre a polarização característica do material. Nas Figs. 4.32, 4.33 e 4.34 são mostrados os resultados para a tangente de perdas das amostras contendo alaranjado de metila em matriz de PVA com concentrações de $4 \times 10^{-5}M$, $8 \times 10^{-5}M$ e $1 \times 10^{-3}M$, respectivamente.

Como pode ser visto, o efeito principal da elevação na temperatura é o do deslocamento do pico de relaxação visualizado que pode ser identificado à temperatura ambiente. Esse processo permite com que picos de relaxação que a $20^{\circ}C$ ocorrem na escala de décimos de Hz, com a elevação na temperatura possam ser vistos na escala de frequência adotada (1Hz-1MHz), podendo o espectro da tangente de perdas passar a eventualmente apresentar mais de um pico de relaxação. De fato, no diagrama RX equivalente vemos a formação progressiva de um segundo pico de relaxação, como indicam as setas na Fig. 4.35.

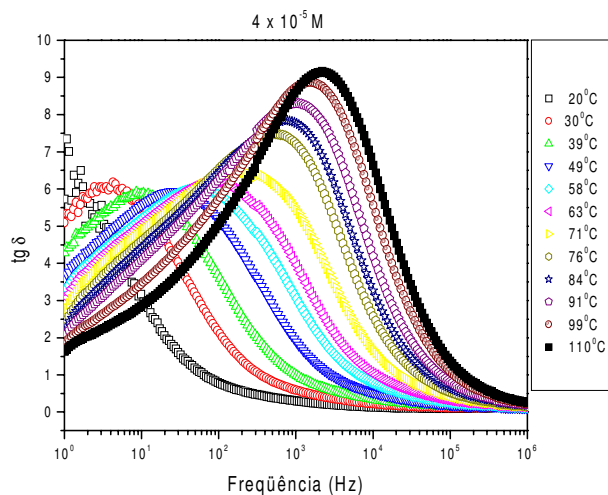


Figura 4.32: Tangente de perdas da impedância de filme de PVA/AM preparado a partir de uma solução 4×10^{-5} M de AM.

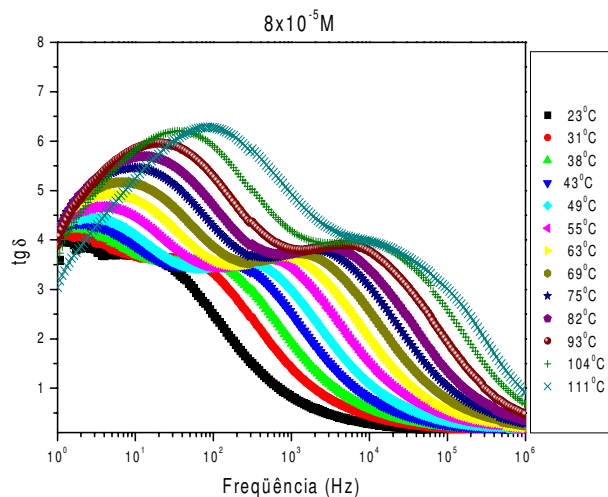


Figura 4.33: Tangente de perdas da impedância de filme de PVA/AM preparado a partir de uma solução 8×10^{-5} M de AM.

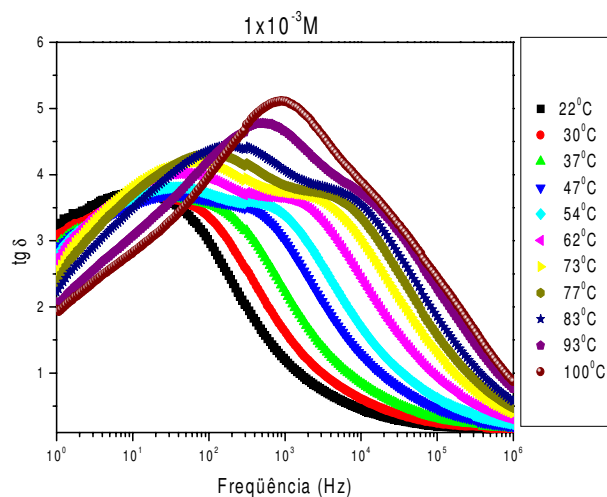


Figura 4.34: Tangente de perdas da impedância de filme de PVA/AM preparado a partir de uma solução $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de AM.

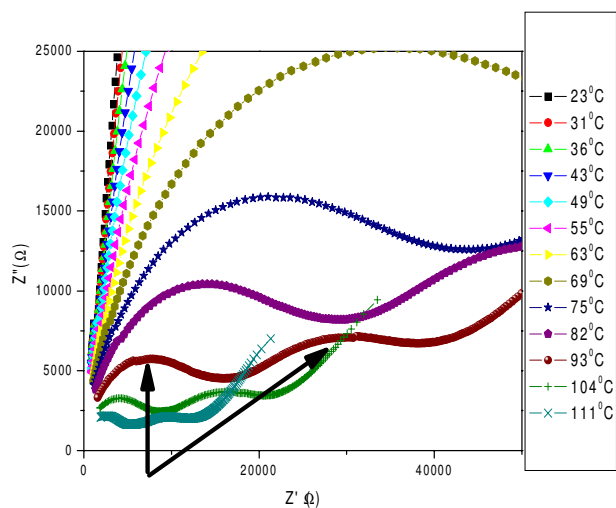


Figura 4.35: Diagrama RX para amostra de filme de PVA/AM preparado a partir de uma solução $8 \times 10^{-5} \text{M}$ de AM.

De modo a compararmos os resultados obtidos para as diferentes amostras como função da temperatura, selecionamos como parâmetro central a frequência de relaxação como função da concentração de AM em cada filme. Vamos admitir que a dependência da frequência de relaxação com a temperatura seja do tipo

$$f_{rel} = K e^{-\beta/T} \quad (4.1)$$

onde T é a temperatura em Kelvin. Essa hipótese é razoável, uma vez que a curva que relaciona o logaritmo da frequência de relaxação com o inverso da temperatura é essencialmente linear, como mostra a Fig. 4.36, sendo os desvios mais significativos desse comportamento observados para concentrações superiores (em torno e acima da concentração de agregação). Concentremo-nos então em analisar os resultados para concentrações inferiores ao limite de dimerização. A regressão linear para essas curvas é:

$$\log f_{rel-PVA} = 13,19054 - \frac{3269,4}{T} \quad (4.2)$$

$$\log f_{rel-8 \times 10^{-5}M} = 13,80703 - \frac{3686,52}{T} \quad (4.3)$$

$$\log f_{rel-1 \times 10^{-4}M} = 14,12369 - \frac{3864,12}{T} \quad (4.4)$$

Note que tanto o coeficiente que multiplica a exponencial quanto β se tornam maiores quando mais corante é introduzido em solução, ou seja, cresce a dependência da frequência de relaxação com a temperatura. Por exemplo, com a elevação de $300K$ para $400K$ da temperatura sobre a amostra com $4 \times 10^{-5}M$ de AM temos o deslocamento na frequência de relaxação de 2Hz para para aproximadamente 39kHz. Essa maior variação da relaxação

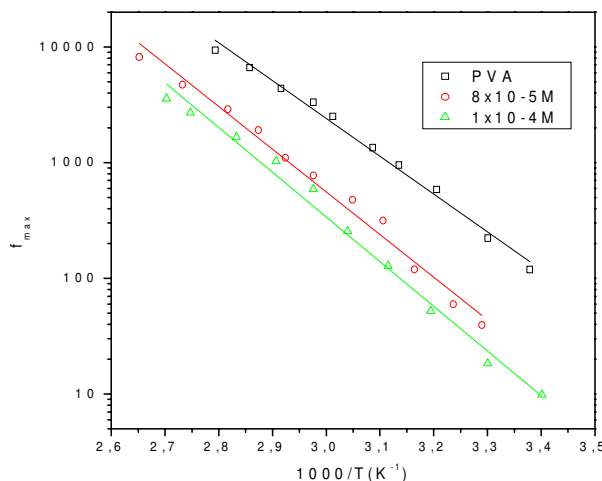


Figura 4.36: Frequência de relaxação versus o $1/T$ para filmes de PVA puro e compósitos PVA/AM a concentrações de 0M, 8×10^{-5} M e 1×10^{-4} M de AM.

com a introdução de AM mostra que estruturalmente o material passa a ser mais desordenado, no sentido de ter mais defeitos localizados, que vêm a aumentar o número de caminhos para a circulação de corrente. Tais caminhos passam a ser influenciados pela ativação térmica, resultando em um maior deslocamento da frequência de relaxação.

Portanto, ao longo deste capítulo estabelecemos maneiras possíveis de não apenas sintonizar o nível de condução de blendas de polímeros condutores como também de monitorar a cinética desse processo. Fomos ainda capazes identificar o PVA como sendo a mais promissora matriz para esse tipo de blenda, por ter a estrutura com melhor excursão no nível de condutividade. Como uma extensão do estudo desenvolvido no Cap. 3 verificamos também como o alaranjado de metila interage com uma estrutura polimérica em estado sólido.

Tendo em vista toda a classe de informação que a espectroscopia de impedância pode fornecer sobre a estrutura e cinética de polimerização como parte de nosso trabalho fizemos interagir polímeros condutores com sistemas nanoestruturados do tipo micelas, como aquelas mencionadas em capítulos anteriores. Ao introduzir cadeias poliméricas no núcleo de micelas temos condições de caracterizar partículas condutoras. No capítulo seguinte descrevemos os principais resultados de caracterização para esses sistemas híbridos, inclusive quando partículas magnéticas passam a ser incorporadas ao núcleo das micelas contendo cadeias de polímeros condutores.