K

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos-IFSC
Instituto de Química de São Carlos-IQSC
Escola de Engenharia de São Carlos-EESC

**PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM FILMES
AUTOMONTADOS DE POLI(o-METOXIANILINA):
EVIDÊNCIA DE PONTES DE HIDROGÊNIO
ALÉM DA INTERAÇÃO IÔNICA**

Maria de Fátima Guerreiro da Silva Campos Raposo

USP/IFSC/SBI

8-2-001302

ou

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr.
Co-orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

São Carlos - São Paulo

1999

IFSC-087 1999

Raposo, Maria

Processos de Adsorção em Filmes Automontados de
Poli(o-Metoxianilina): Evidência de Pontes de Hidrogênio além
da Interação Iônica/ Maria Raposo - São Carlos, 1999
Numero de páginas - 237

Tese(Doutorado) - Área Interunidades Ciência e
Engenharia de Materiais, 1999.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr.
Co-orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

1. Automontagem. 2. Poli(o-metoxianilina). 3. Adsorção.

I. Título

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 273-9777

E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
MARIA DE FÁTIMA GUERREIRO DA SILVA CAMPOS RAPOSO,
APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 25/6/1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JUNIOR (Orientador) (IFSC-USP)

Prof. Dr. MARCEL TABAK (IQSC-USP)

Prof. Dr. EDSON ANTONIO TICIANELLI (IQSC-USP)

Prof. Dr. RUI FILIPE DOS REIS MARMONT LOBO (FCT/UNL, Lisboa, Portugal)

Prof. Dr. ANTONIO MARTINS FIGUEIREDO NETO (IF-USP)

Eles não sabem que o sonho
é uma constante da vida
tão concreta e definida
como outra coisa qualquer,
como esta pedra cinzenta
em que me sento e descanso,
como este ribeiro manso
em serenos sobressaltos,
como estes pinheiros altos
que em verde e oiro se agitam,
como estas aves que gritam
em bebedeiras de azul.

Eles não sabem que o sonho
é vinho, é espuma, é fermento,
bichinho álaçre e sedento,
de focinho pontiagudo,
que fossa através de tudo
num perpétuo movimento.

Eles não sabem que o sonho
é tela, é cor, é pincel,
base, fuste, capitel,
arco em ogiva, vitral,
pináculo de catedral,
contraponto, sinfonia,
máscara grega, magia,
que é retorta de alquimista,
mapa do mundo distante,
rosa-dos-ventos, Infante,
caravela quinhentista,
que é Cabo da Boa Esperança,
ouro, canela, marfim,
florete de espadachim,
bastidor, passo de dança,
Colombina e Arlequim,
passarola voadora,
pára-raios, locomotiva,
barco de proa festiva,
alto-forno, geradora,
cisão do átomo, radar,
ultra-som, televisão,
desembarque em foguetão
na superfície lunar.

Eles não sabem, nem sonham,
que o sonho comanda a vida.
Que sempre que um homem sonha
o mundo pula e avança
como bola colorida
entre as mãos de uma criança.

PEDRA FILOSOFAL de António Gedeão

À memória de meus avós Raposo, Silva e Custódia

Aos meus pais Iria dos Anjos e António Lourenço

À minha avó Maria Antónia

À Ana Paula e ao Rui

À "Silva"

Aos meus sogros Maria da Conceição e António Augusto

À Sol

À "Mafalda", Ao "Ogo"

Ao Paulo António

AGRADECIMENTOS

Rendo graças ao meu orientador, o Prof. Dr. Osvaldo N. Oliveira Jr., que com a sua boa vontade, confiança, eficiência, entusiasmo, optimismo e profissionalismo tudo disponibilizou para que este trabalho fosse realizado, sempre me abrindo novos horizontes. Parte do que hoje sou deve-se a si.

Este trabalho nunca teria sido realizado se não fosse o apoio incondicional do Prof. Dr. Idalino Franco, do Prof. Dr. Manuel Laranjeira, do Prof. Dr. Augusto Moutinho e do Prof. Dr. Hermínio Duarte-Ramos. A todos eles a minha gratidão e admiração.

Ao Prof. Dr. Rui Filipe M. Lobo pela sua amizade e ajuda ao longo destes cinco anos.

Ao Dr. Luiz Henrique C. Mattoso pela sua colaboração.

Ao Prof. Dr. José Alberto Giacometti, quem me convidou para realizar o doutoramento no Grupo de Polímeros e que passou o testemunho ao colega, agradeço pela sua ajuda e amizade ao longo destes anos. Só faltou fazermos a tal pescaria... Agradeço também à sua esposa Maria pelo seu acolhimento e amizade.

Ao Prof. Dr. Guilherme Leal Ferreira e à sua esposa D. Maria Helena pelas discussões, amizade, ajudas e disponibilidade.

À Prof. Dra. Débora Gonçalves e ao Dr. Fábio A. Durão pela amizade, pelas discussões científicas e filosóficas, pelo convívio, por aquilo que aprendemos juntos...

Ao Prof. Dr. Roberto M. Faria pela sua colaboração, discussões e amizade.

À Dra. Débora Balogh pela sua eficiência, prontidão e ajuda.

À D. Rosangela Marcondes pelo precioso apoio na resolução de burocracias.

À D. Helena Cunha e à D. Fátima Silva que em terra firme sempre prontamente ajudaram em todos os problemas.

À equipe técnica Ademir Soares, José Roberto Bertho, Níbio Mangerona, Manoel Roncon, Geraldo Mangerona e aos técnicos das oficinas de óptica, de mecânica e vidraria.

Ao Eng^o Marcelo Pereira-da-Silva e ao Dr. Rubens Bernardes Filho (EMBRAPA) pela ajuda nas medidas de microscopia de força atômica.

Ao Prof. Dr. Watson Loh (Instituto de Química-UNICAMP) e aos seus alunos pela ajuda nas medidas de ângulo de contato, pelas medidas de microcalorimetria e pelas valiosas discussões.

Ao Dr. Carlos Marques (CNRS- França) pelas nossas discussões "virtuais" que em muito me ajudaram. Espero um dia vir a conhecê-lo...

Ao Prof. Dr. Heinrich Haas (USP-Ribeirão Preto), exemplo de criatividade na resolução de problemas, pelas medidas de reflectividade de raios-x de baixo ângulo.

Ao Prof. Dr. Mauro de Carvalho e ao técnico João Clerice do Instituto de Física da UNICAMP pela pronta disponibilização do elipsómetro.

À Prof. Dr^a. Elizabete Zaniquelli (USP-Ribeirão Preto) pelas discussões e pela postura que admiro. Julgo termos algo em comum.

À D. Wanda e à D. Bianca do Grupo de Biofísica do IFSC pela ajuda e disponibilidade.

À Dr^a Sarita V. Mello e ao mestrando David Sotero dos Santos Jr. pela companhia e preciosa ajuda na instalação na cidade de São Carlos.

Aos colegas de sala Dr. Ailton Cavalli e Dr^a Patrycja Dynarovicz.

Ao Mestre Ricardo S. Pontes pela colaboração que desejaria que tivesse sido maior...

A todos os colegas do Grupo de Polímeros Bernhard Gross pela boa convivência.

A todos os colegas do departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Ao Eng. José Luís Constantino Ferreira e à Eng^a Isabel Catarino pela trocas de serviço docente.

Ao Eng. Paulo Limão Vieira pela amizade e por “todos os incómodos que lhe demos”...

Ao Dr. Jorge Tomioka pela amizade, companhia e pelas suas tagarelices ...

À “turma da Débora” pela amizade, companhia e boa disposição sem eles os momentos difíceis seriam piores... as mágoas afogaram-se nos copos...

À equipe de emergência Susana, Fernando, João e Sol que sempre estiveram disponíveis e alerta para nos atender...

À Sol por tudo, palavras são pouco para lhe agradecer.

À minha família por tudo o que fez por mim e por se ter privado de nós estes anos...

Ao companheiro de vida e “luta” Paulo António.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (ex-JNICT) pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABELAS	XX
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XXII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XXIII
RESUMO	XXVII
ABSTRACT.....	XXVIII
 CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	 1
1.1 INTRODUÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVO DO PRESENTE TRABALHO	7
1.3 REFERÊNCIAS.....	8
 CAPÍTULO II - FILMES AUTOMONTADOS.....	 10
2.1 OS FILMES AUTOMONTADOS	10
2.2 REFERÊNCIAS.....	16
 CAPÍTULO III - MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS DE POLI(O-METOXIANILINA).....	 20
3.1 NOTA INTRODUTÓRIA	20

3.2. POLÍMEROS E SUBSTRATOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS	21
3.2.1 O Poli(ácido vinilsulfônico)	21
3.2.2 A Poli(o-metoxianilina)	21
3.2.2.1 Síntese do polímero poli(o-metoxianilina)	22
3.2.2.2 Soluções aquosas de poli(o-metoxianilina)	23
3.2.3 Soluções de Lavagem	29
3.2.4 Substratos Utilizados	29
3.2.5 Preparação de Bicamadas	30
3.3 TÉCNICAS DE MEDIDA	32
3.3.1 Espectrofotometria	32
3.3.2 Microscopia de Força Atômica	33
3.3.3 Medidas de Perfilometria	35
3.3.4 Elipsometria	35
3.3.5 Medidas de Condutividade	37
3.3.5.1 Condutividade pelo método das 4-pontas	37
3.3.5.2 Eletrodos de superfície	39
3.3.5.3 Sistema de medidas elétricas em atmosfera controlada	40
3.3.6 Ângulo de Contato	40
3.4 TRATAMENTO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	41
3.5 REFERÊNCIAS	42

CAPÍTULO IV - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS DE POLI(O-METOXIANILINA)	44
4.1 NOTA INTRODUTÓRIA	44
4.2 CRESCIMENTO DA PRIMEIRA CAMADA DE POMA	45
4.2.1 Cinética de adsorção de POMA em diferentes substratos	45
4.2.2 Cinética de adsorção de POMA em substratos de vidro	47
4.2.3 Mudança do máximo da banda polarônica	51
4.2.4 Cinética verdadeira de adsorção	54
4.2.5 Cinética de adsorção de POMA- Comparação de Resultados	56
4.3 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE POMA ADSORVIDA	59
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CRESCIMENTO DE UMA CAMADA DE POMA POR MICROSCOPIA	63
4.5 CRESCIMENTO DA N-ÉSIMA CAMADA DE POMA	68
4.5.1 Cinética de adsorção de POMA sobre filmes de POMA/PVS	68

4.5.2 Adsorção verdadeira de POMA sobre filmes de POMA/PVS	71
4.5.3 Efeito do número de imersões na adsorção de POMA sobre filmes de POMA/PVS	75
4.6 CONCLUSÕES.....	77
4.7 REFERÊNCIAS.....	78

CAPÍTULO V - PROPRIEDADES DE FILMES AUTOMONTADOS DE POLI(O-METOXIANILINA)80

5.1 NOTA INTRODUTÓRIA	80
5.2 CRESCIMENTO DE FILMES DE POMA/PVS	81
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE POMA/PVS POR FTIR	84
5.4 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	88
5.5 ESPESSURA DOS FILMES SA DE POMA/PVS	89
5.6 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE POMA ADSORVIDA	93
5.7 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X.....	96
5.8 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS FILMES DE POMA/PVS.....	97
5.8.1 A condutividade das polianilinas	97
5.8.2 Condutividade pelo método das 4 pontas	100
5.8.3 Condutividade pelo Método das Duas Pontas.....	106
5.8.4 Efeito da atmosfera durante as medidas elétricas nos espectros de absorção.....	113
5.8.5 Medidas de condutividade no modo alternado.....	116
5.8.6 Filmes de POMA/PVS como Sensores de Gases	117
5.9 CONCLUSÕES.....	120
5.10 REFERÊNCIAS.....	122

**CAPÍTULO VI - ESTUDO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM FILMES
AUTOMONTADOS DE POLI(O-METOXIANILINA) 126**

6.1 NOTA INTRODUTÓRIA	126
6.2 ADSORÇÃO NA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO	127
6.3 A ADSORÇÃO DE POLIELETRÓLITOS	133
6.4 A ADSORÇÃO DE UMA CAMADA DE POMA.....	137
6.4.1 Cinética de adsorção- Efeito da Concentração.....	138
6.4.2 Isotermas de Adsorção de POMA sobre Vidro a Diferentes Temperaturas..	146
6.4.3 Adsorção de POMA Sobre Filmes De POMA/PVS	152

6.4.4 Aplicação de Modelos Analíticos não Langmuiranos às Isotermas de POMA sobre vidro e sobre Filmes de POMA/PVS.....	162
6.4.4.1 Isoterma de Frumkin	162
6.4.4.2 Modelo de Filippova	164
6.4.5 Efeito da Temperatura na Adsorção de POMA em Filmes de POMA/PVS ..	169
6.4.6 Adsorção de POMA em Diferentes pHs.....	172
6.5 DESSORÇÃO ESTIMULADA TERMICAMENTE.....	179
6.6 UMA INTERPRETAÇÃO PARA A ADSORÇÃO DE POMA	186
6.7 CONCLUSÕES.....	194
6.8 REFERÊNCIAS.....	198
 CAPÍTULO VII- CONCLUSÃO	202
7.1 CONCLUSÕES.....	202
7.2 TRABALHOS FUTUROS	207
7.3 ARTIGOS PRODUZIDOS NESTE TRABALHO DE TESE	208

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** - Crescimento de uma bicamada por automontagem (SA): A- Substrato carregado; B- O substrato é imerso na solução com o polieletrólito catiônico; C- O substrato fica coberto com o polímero catiônico (primeira camada); D- O substrato é lavado com uma solução com o mesmo pH das soluções poliméricas e é imerso na solução com o polieletrólito aniônico; E- O substrato fica coberto com uma bicamada. _____ 12
- Figura 2.2** - Representação esquemática de 2 bicamadas (4 camadas) adsorvidas sequencialmente sobre um substrato: a- polieletrólito catiônico; b- polieletrólito aniônico. _____ 12
- Figura 3.1** - Fórmula estrutural dos polímeros usados neste estudo: a) poli(ácido vinilsulfônico); b) poli(o-metoxianilina) como sal de esmeraldina (protonada); c) poli(o-metoxianilina) como base de esmeraldina (desprotonada). _____ 22
- Figura 3.2** - Espectro de absorção óptica de uma solução aquosa de POMA com pH=3. _____ 24
- Figura 3.3** - Espectros de soluções aquosas de POMA com a concentração de $0,038 \pm 0,002$ g/L e diferentes pH. _____ 26
- Figura 3.4** - Absorvância por unidade de massa de soluto para uma solução aquosa de POMA e uma solução de POMA em m-cresol em função do comprimento de onda. _____ 26
- Figura 3.5** - Curva de calibração da absorvância a 475 nm em função da concentração de soluções de POMA. _____ 27
- Figura 3.6** - Distribuição de massa molecular da poli(o-metoxianilina) solúvel em água. _____ 28
- Figura 3.7** - Representação esquemática da sequência de preparação de 1 bicamada de um polieletrólito catiônico e de um aniônico, a cada repetição desta sequência ter-se-á mais uma bicamada adsorvida. O tempo de imersão nas soluções de polieletrólitos será escolhido de acordo com a experiência. _____ 31

- Figura 3.8** - Representação esquemática de: a) microscópio de força atômica; b) pormenor da posição da ponta no modo de contato e c) pormenor da posição da ponta no modo intermitente ("tapping mode"). _____ 34
- Figura 3.9** - Representação esquemática de um elipsômetro de mínimo: L é a fonte de luz, P é o polarizador, C é o compensador, A é o analisador, F é filtro e D é o detetor. _____ 36
- Figura 3.10** - Representação esquemática da montagem experimental da técnica dos 4 pontos sendo V o voltímetro, I a fonte de corrente, l_1 e l_2 as distâncias entre os eletrodos, que são representados no esquema pelos pontos a cheio. _____ 38
- Figura 3.11** - Montagem experimental da medida da condutividade elétrica pelo método dos eletrodos paralelos de superfície. _____ 39
- Figura 3.12** - Foto da montagem experimental de duas gotas, neste caso de solução de POMA sobre um substrato preso entre 2 garras (10 mm/2,75 mm).____ 41
- Figura 4.1** - Espectros no visível de uma camada de POMA para diferentes períodos de imersão do substrato na solução de POMA. _____ 46
- Figura 4.2** - Absorvância máxima vs o tempo de imersão dos substratos na solução de POMA. _____ 47
- Figura 4.3** - Absorvância máxima normalizada em função do tempo de imersão dos substratos de vidro I e II na solução de POMA. _____ 48
- Figura 4.4** - Espectros de absorvância da POMA adsorvida no vidro hidrofílicado em função do tempo de imersão deste substrato. _____ 52
- Figura 4.5** - Absorvância máxima do espectro de UV-visível e comprimento de onda desta absorvância em função do tempo de imersão de um substrato de vidro hidrofílicado. _____ 53
- Figura 4.6** - Absorvância máxima média versus o tempo de imersão de substratos de vidro hidrofílicado na solução de POMA. A concentração da solução de POMA foi de 0,35 g/L. _____ 55
- Figura 4.7** - Absorvância máxima vs o tempo de imersão de substratos na solução de POMA. I-Substrato foi mergulhado na solução 12 vezes durante diferentes intervalos de tempo. II-Substrato mergulhado 74 vezes na solução durante intervalos de 5 s até aos 270 s de adsorção e de 10s e 20s até aos 560 s de adsorção. III- Cada ponto é a média dos resultados de 4 substratos imersos uma única vez. As linhas sólidas representam a adaptação dos resultados usando a equação 4.1. __ 57
- Figura 4.8** - Quantidade de massa de POMA adsorvida por unidade de área em função do tempo de imersão do substrato e respectiva absorvância máxima. _____ 60
- Figura 4.9** - Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica, do substrato de vidro. As regiões mais claras indicam maior altura. _____ 65

- Figura 4.10** - Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica, de POMA adsorvida num substrato de vidro durante 10 s. As regiões mais claras indicam maior altura. _____ 66
- Figura 4.11** - Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica, de POMA adsorvida num substrato de vidro durante 10 minutos. As regiões mais claras indicam maior altura. _____ 67
- Figura 4.12** - Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica, de POMA adsorvida num substrato de vidro devida a 6 imersões de 5 segundos. ____ 68
- Figura 4.13** - Absorvância média normalizada em função do tempo de imersão de substratos com 0, 4 e 14 bicamadas de POMA/PVS. As linhas a sólido representam a adaptação pela equação 4.1. _____ 70
- Figura 4.14** - Quantidade de POMA adsorvida por unidade de área em função do número de bicamadas de POMA/PVS já adsorvidas sobre um substrato de vidro hidrofílicado. Os tempos assinalados indicam os períodos de imersão do substrato na solução de POMA que foram diferentes de 3 minutos. _____ 73
- Figura 4.15** - Cinética verdadeira de adsorção de POMA sobre filmes automontados de POMA/PVS. A linha representada é a adaptação da equação 4.1 aos resultados experimentais. _____ 75
- Figura 4.16** - Cinética de adsorção de POMA sobre filmes de POMA/PVS: I -cinética verdadeira (concentração da solução de POMA foi de 0,23 g/L).; II- Interrompendo o processo de adsorção a cada 5 segundos de imersão (concentração da solução de POMA foi de 0,15 g/L). _____ 76
- Figura 5.1** - Quantidade de POMA adsorvida por unidade de área e comprimento de onda na absorvância máxima em função do número de bicamadas de POMA/PVS sobre um substrato de vidro hidrofílicado. A concentração das soluções de POMA e PVS foi de 0,15 g/L e 10^{-2} M, respectivamente, e o pH =3. _____ 82
- Figura 5.2** - Absorvância máxima versus o número de bicamadas de filmes automontados de POMA/PVS adsorvidos sobre: Vidro I, Vidro II, ITO e Teflon FEP. 83
- Figura 5.3** - Ângulo delta medido por elipsometria a 633 nm e quantidade de POMA adsorvida por unidade de área em função do número de bicamadas de POMA/PVS sobre um substrato de vidro hidrofílicado. _____ 83
- Figura 5.4** - Espectro de transmitância na região de infravermelho de 900 a 1800 cm^{-1} de uma amostra com várias bicamadas de POMA/PVS depositadas sobre fluoreto de cálcio. _____ 85
- Figura 5.5** - Intensidade da transmitância corrigida para a linha de base nos números de onda atribuídos aos anéis benzênicos (1586 e 1493 cm^{-1}) em função do número de camadas. _____ 86
- Figura 5.6** - Os valores da intensidade da transmitância corrigida para a linha de base no número de onda atribuído ao grupo sulfônico do poli(ácido vinilsulfônico) (1143 cm^{-1}) em função do número de bicamadas. _____ 86

- Figura 5.7** - Espectro de transmitância na região de infravermelho de 2800 a 3500 cm^{-1} de uma amostra com várias bicamadas de POMA/PVS depositadas sobre fluoreto de cálcio. _____ 87
- Figura 5.8** - Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica de uma bicamada de POMA/PVS sobre vidro. As regiões mais claras indicam maior altura. 88
- Figura 5.9** - Absorvância máxima e espessura medida por perfilometria de filmes de POMA/PVS depositados sobre vidro [9]. _____ 90
- Figura 5.10** - Topografia obtida por AFM no modo intermitente de um sulco também obtido por AFM no modo contato de um filme automontado com 10 bicamadas de POMA/PVS sobre vidro[10]. As escalas segundo x e y são de 2 $\mu\text{m}/\text{div}$ e segundo z de 200 nm/div. _____ 91
- Figura 5.11** - Corte obtido por AFM no modo intermitente de um sulco obtido por AFM no modo contato de um filme automontado com 14 bicamadas de POMA/PVS sobre vidro[10]. _____ 91
- Figura 5.12** - Espessuras medidas por perfilometria e AFM de filmes de POMA/PVS depositados sobre vidro[10]. _____ 92
- Figura 5.13** - Espessura medida por AFM de filmes de POMA/PVS depositados sobre: I- silício e II- vidro e quantidade de POMA adsorvida (III) em função do número de bicamadas sobre vidro. _____ 93
- Figura 5.14** - Espectros de uma amostra com 14 bicamadas de POMA/PVS: curva I- imediatamente após a preparação da amostra; curva II - após 3 meses de armazenagem; curva III - após a obtenção da curva anterior a amostra foi mergulhada durante 1 minuto numa solução aquosa de $\text{HCl } 10^{-3} \text{ M}$; curva IV - a amostra foi novamente mergulhada na solução anterior por mais um minuto. ____ 95
- Figura 5.15** - Característica elétrica tensão medida versus corrente de uma amostra com 45 bicamadas de POMA/PVS (espessura $\sim 2400 \text{ \AA}$) depositadas sobre quartzo: I- nitrogênio, II- $\sim 100\% \text{RH}$; III-nitrogênio após várias medidas em ar úmido. As medidas foram obtidas com o método das 4 pontas e a tensão foi medida em cada ponto experimental após 15 s de a corrente ter sido ligada. _____ 102
- Figura 5.16** -Condutividade elétrica de um filme de POMA/PVS de espessura 2400 $\text{\AA}$, depositado sobre quartzo em função do tempo de exposição à umidade. ____ 104
- Figura 5.17** - Corrente em função do tempo de aplicação de uma diferença de potencial de 300 V, em filmes de POMA/PVS com 20 bicamadas sobre substratos de vidro, expostos ao ar ambiente (50 %HR) e na atmosfera de nitrogênio. _____ 107
- Figura 5.18** - Corrente e umidade relativa em função do tempo de aplicação de um campo elétrico de 10 V/mm a um filme de POMA/PVS com 26 bicamadas sobre substrato de vidro. _____ 108
- Figura 5.19** - Corrente em função da umidade relativa quando se aplica um campo elétrico de 10 V/mm a um filme de POMA/PVS com 26 bicamadas sobre substrato de vidro. _____ 109

Figura 5.20 - Corrente em função do tempo de aplicação do campo elétrico em filmes de POMA/PVS com 20 bicamadas (espessura média de 500Å) sobre substratos de vidro, expostos ao ar ambiente (50 %HR) . _____ 110

Figura 5.21 - Corrente em função do tempo de aplicação do campo elétrico em filmes de POMA/PVS com 20 bicamadas (espessura média de 500 Å) sobre substratos de vidro, expostos à atmosfera de nitrogênio . _____ 110

Figura 5.22 - Razão da corrente estacionária obtida a partir dos dados da figura 5.21 pela espessura de cada amostra em função da tensão aplicada. _____ 112

Figura 5.23 - Espectros de UV-visível de uma amostra de 18 bicamadas: I-antes de se aplicar um campo elétrico à amostra; II- após se aplicar, durante 3 h, um campo elétrico à amostra numa atmosfera de nitrogênio; III- após se aplicar um campo elétrico, durante 22 h, à amostra, mantendo-a à atmosfera ambiente. _____ 114

Figura 5.24 - Espectros de UV-visível de uma amostra de POMA/PVS sujeita a uma diferença de potencial de 200 V no tempo, numa atmosfera de nitrogênio. _____ 115

Figura 5.25 - Absorvância máxima de uma amostra de POMA/PVS em função do tempo de aplicação de uma diferença de potencial de 200 V numa atmosfera de nitrogênio. _____ 116

Figura 5.26 - Condutividade no modo ac de um filme automontado de POMA/PVS em diferentes atmosferas. A amplitude da diferença de potencial aplicada foi de 1V. 117

Figura 5.27 - Componente real da impedância de um filme com 20 bicamadas de POMA/PVS medida com dois eletrodos na superfície em diferentes atmosferas. 0%HR corresponde ao nitrogênio. No pormenor a parte real da impedância a 50 kHz foi representada em função da umidade relativa. _____ 119

Figura 6.1 - Modelo de um polieletrólito catiónico adsorvido num substrato carregado negativamente. _____ 136

Figura 6.2 - Crescimento de bicamadas de POMA/PVS sobre substratos de vidro com diferentes períodos de adsorção na solução de POMA. O tempo de adsorção no PVS foi de 3 minutos. A concentração de POMA foi de $0,35 \pm 0,01$ g/L. _____ 139

Figura 6.3 - Cinética verdadeira de adsorção de POMA sobre filmes automontados de POMA/PVS: I- Os pontos experimentais foram obtidos a partir do declive do crescimento de filmes automontados com diferentes períodos de adsorção (a concentração de POMA foi de $0,35 \pm 0,01$ g/L); II- Os pontos experimentais foram obtidos com um único filme de POMA/PVS, mudando de 4 em 4 bicamadas o tempo de imersão na solução de POMA (concentração de POMA foi de $0,23 \pm 0,01$ g/L). _ 140

Figura 6.4 - Crescimento de bicamadas de POMA/PVS sobre substratos de vidro a partir de soluções de POMA de diferentes concentrações. O tempo de adsorção nas soluções de POMA e de PVS foi de 5 segundos e 3 minutos, respectivamente. ____ 141

Figura 6.5 - Quantidade de POMA adsorvida por unidade de área por bicamada em função da concentração da solução de POMA quando o tempo de imersão nesta solução é de 5 segundos. _____ 142

Figura 6.6- Isotermas de adsorção da POMA sobre substratos de vidro hidrofiliado a 25°C e a 40°C. O pH das soluções aquosas foi de 3,0±0,2. As linhas a cheio correspondem às adaptações às isotermas de Gu e de Langmuir, respectivamente. 148

Figura 6.7 - $\ln\left(\frac{k}{k(T_0)}\right)$ em função de $1/T$. 151

Figura 6.8 - Isotermas de adsorção de POMA sobre substratos já com 1, 5 e 10 bicamadas (ou seja crescimento da 3ª, 11ª e 21ª camada). 154

Figura 6.9 - Quantidade máxima de POMA adsorvida por unidade de área durante o estudo da isoterma em função da quantidade de POMA inicial. 156

Figura 6.10 - Comparação das quantidades de POMA adsorvida por unidade de área normalizadas em função do número de bicamadas de filmes automontados de POMA/PVS depositadas sobre substratos de vidro, durante períodos de adsorção de 3 minutos e de 2 horas. O pH das soluções de POMA foi 3,0±0,2 e os processos de adsorção foram obtidos a 25°C. 156

Figura 6.11 - Quantidade de POMA adsorvida por unidade de área e rugosidade média (numa área observada de 5µm×5µm) em função do número de bicamadas de filmes automontados de POMA/PVS depositadas sobre substratos de vidro. O pH das soluções de POMA foi 3,0±0,2 e os processos de adsorção foram obtidos a 25°C. 158

Figura 6.12 - Esquematização do processo de adsorção justificando o aumento da área superficial à medida que aumenta o número de bicamadas (Bic). Os círculos maiores representam as moléculas de POMA e os menores as de PVS. 159

Figura 6.13 - Representação esquemática de uma gota de líquido sobre uma superfície. 160

Figura 6.14 - Quantidade de POMA adsorvida por unidade de área e tensão superficial normalizada em função do número de bicamadas de filmes automontados de POMA/PVS depositadas sobre substratos de vidro. O pH das soluções de POMA foi 3,0±0,2 e os processos de adsorção foram obtidos a 25°C. 161

Figura 6.15 - Adaptação ao modelo de Frumkin da isoterma de adsorção de uma camada de POMA sobre: a) vidro hidrofiliado; b) 1 bicamada de POMA/PVS; c) 5 bicamadas de POMA/PVS; d) 10 bicamadas de POMA/PVS. A curva teórica é representada pelo traço a cheio. 163

Figura 6.16 - Adaptação ao modelo de Filippova da isoterma de adsorção de uma camada de POMA sobre: a) vidro hidrofiliado; b) 1 bicamada de POMA/PVS; c) 5 bicamadas de POMA/PVS; d) 10 bicamadas de POMA/PVS. A curva teórica é representada pelo traço a cheio. 168

Figura 6.17 - Energia de ativação de adsorção do modelo de Filippova e quantidade de POMA adsorvida por unidade de área em função do número de bicamadas de filmes automontados de POMA/PVS depositadas sobre substratos de vidro. O pH das soluções de POMA foi 3,0±0,2 e os processos de adsorção foram obtidos a 25°C. 169

Figura 6.18 - Isotermas de adsorção de POMA sobre filmes de POMA/PVS com 10 bicamadas a 25°C e 40°C. O pH das soluções de POMA foi de $3,0 \pm 0,2$. _____ 171

Figura 6.19 - Quantidade de POMA adsorvida por unidade de área em vidro hidrofílico por unidade de área em função do pH da solução polimérica. A concentração de POMA foi constante em todas as soluções. _____ 173

Figura 6.20 - Quantidade de POMA adsorvida por unidade de área sobre filmes automontados de POMA/PVS depositados sobre vidro hidrofílico por unidade de área em função do pH da solução polimérica. A concentração de POMA foi constante em todas as soluções. _____ 176

Figura 6.21 - Representação esquemática do processo de adsorção quando em presença de moléculas: a) carregadas eletricamente forma-se uma barreira eletrostática (BE) que impede que mais moléculas sejam adsorvidas; b) neutras, neste caso as moléculas não se repelem e mais moléculas conseguem ser acomodadas na superfície. _____ 177

Figura 6.22 - Topografia de um filme com a camada de POMA é adsorvida a partir de soluções com pH=3 sobre filmes automontados de POMA/PVS. _____ 178

Figura 6.23 - Topografia de um filme com a camada de POMA é adsorvida a partir de soluções com pH=6,4 sobre filmes automontados de POMA/PVS. _____ 178

Figura 6.24 - Quantidade de POMA por unidade de área que a amostra apresenta e a quantidade desorvida em função da temperatura. _____ 182

Figura 6.25 - Dessorção termicamente estimulada da quantidade de POMA de um filme de automontado de POMA/PVS. A linha tracejada corresponde à adaptação dos dados experimentais com uma função polinomial. A derivada no tempo dos dados adaptados encontra-se representada pela linha a cheio. _____ 183

Figura 6.26 - Adaptação dos resultados experimentais à equação 6.22. _____ 184

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Alguns policações usados no crescimento de filmes automontados.	13
Tabela 2.2 - Alguns poliânions usados no crescimento de filmes automontados.	14
Tabela 3.1 - Relações de zona entre os ângulos azimutais do compensador (C_i), do polarizador (P_i) e do analisador (A_i) e elipsométricos Δ e Ψ [21].	37
Tabela 3.2 - Valores de H calculados por Logan et al [24] em função da razão das distâncias dos eletrodos.	38
Tabela 4.1 - Parâmetros da equação 4.1, calculados a partir dos dados da figura 4.3.	49
Tabela 4.2 - Parâmetros da equação 4.1, calculados a partir dos dados da figura 4.6.	56
Tabela 4.3 - Resumo dos parâmetros calculados a partir da eq. 4.1 nas várias situações.	59
Tabela 4.4 - Parâmetros da equação 4.1 calculados a partir dos dados da quantidade de massa adsorvida da figura 4.8.	61
Tabela 4.5 - Parâmetros da equação 4.1, calculados a partir dos valores de quantidade de POMA adsorvida, estimados dos dados de cinética real (figura 4.6).	62
Tabela 4.6 - Parâmetros calculados usando a equação 4.1 para o crescimento de uma camada de POMA sobre filmes já formados de POMA/PVS e diferente número de bicamadas.	71
Tabela 6.1 - Parâmetros calculados a partir do ajuste dos resultados experimentais à isoterma de Langmuir, onde $\Gamma_{\max}$ é a quantidade máxima adsorvida, k é a constante de equilíbrio, ΔG° é a energia livre de adsorção e ΔS a entropia de adsorção.	150
Tabela 6.2 - Parâmetros calculados a partir do ajuste dos resultados experimentais à isoterma de Langmuir, onde Γ_{inicial} é a quantidade de POMA adsorvida por unidade de área inicial, e $\Gamma_{\max}$ é a quantidade de POMA máxima adsorvida por unidade de área durante a isoterma.	155

Tabela 6.3 - Parâmetros obtidos pelo modelo de Frumkin. _____ 163

Tabela 6.4 - Parâmetros obtidos pela adaptação do modelo de Filippova às isothermas de adsorção de POMA em diferentes substratos. _____ 168

Tabela 6.5 - Parâmetros calculados a partir da equação 6.22. _____ 185

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM - microscopia de força atômica

CaF₂ - fluoreto de cálcio

HR - umidade relativa

ITO - óxido de estanho e índio

POMA - poli(o-metoxianilina)

POMA/PVS - filmes automontados de poli(o-metoxianilina) e
poli(ácido vinilsulfônico)

PVS - poli(ácido vinilsulfônico)

Teflon FEP - tetrafluoretileno

LISTA DE SÍMBOLOS

A - absorvância

α - taxa de dessorção

b_i - constante de equilíbrio adimensional para a i-ésima espécie no modelo Filippova

C - concentração

C_1 - concentração adimensional de polieletrólito no volume no modelo de Filippova

$c_i(0,t)$ - concentração de polieletrólitos (e/ou íons) na superfície no modelo de Filippova

c_{oi} - concentração dimensional de polieletrólito no volume no modelo de Filippova

c_∞ - concentração de íons no volume no modelo de Stern

χ - parâmetro de solvência

χ^s - parâmetro adimensional de energia de adsorção

D, D_1 e D_2 - coeficientes de difusão

d- caminho óptico

Δ - ângulo elipsométrico

$\Delta_{ads}U_{m1}$ - energia de adsorção de uma molécula de solvente

$\Delta_{ads}U_{m2}$ - energia de adsorção de um segmento de polímero

ΔG^0 - energia livre de adsorção

ΔH - entalpia de adsorção

ΔH_i - energia de ativação para a adsorção da i-ésima espécie no modelo de Filippova

E_{des} - energia de ativação de dessorção

e - carga do elétron

e_{lv} - vetor unitário ao longo da interface líquido-vapor

e_{sv} - vetor unitário ao longo da interface sólido-vapor

e_{sl} - vetor unitário ao longo da interface sólido-líquido

ε - coeficiente de extinção

F - energia livre de Flory-Huggins

Φ - energia associada à adsorção no modelo de Stern

ϕ_δ - potencial na superfície de Stern

ϕ - fração volumétrica de monômero

Γ - quantidade adsorvida por unidade de área

Γ_{des} - quantidade dessorvida por unidade de área

Γ_i - quantidade adsorvida por unidade de área inicial

$\Gamma_i(t)$ - quantidade adsorvida da i-ésima espécie no modelo de Filippova

Γ_{max} - quantidade máxima adsorvida por unidade de área

Γ_o - quantidade de solvente adsorvido no modelo de Filippova

Γ_Σ - quantidade total de polieletrólito adsorvido no modelo de Filippova

Γ^∞ - quantidade total de polieletrólito e solvente adsorvido no modelo Filippova

γ_i - o parâmetro de interação para a adsorção da i-ésima espécie no modelo de Filippova

γ_F - energia de interação de Frumkin

γ_{lv} - energia livre superficial na interface líquido-vapor

γ_{sv} - energia livre superficial na interface sólido-vapor

- γ_{SL} - energia livre superficial na interface sólido-líquido
- H - função de Montgomery
- I - Corrente
- θ - ângulo de contato
- $\varphi_0(t)$ - potencial elétrico que depende da quantidade adsorvida da i-ésima espécie no modelo Filippova
- φ_1 - fração volumétrica de solvente
- φ_2 - fração volumétrica de polímero
- k - constante de equilíbrio de adsorção
- k_0 - fator pré-exponencial, relacionado com a entropia de adsorção
- k_1 - constante adimensional do processo de nucleação
- k_2 - constante adimensional do processo de Johnson-Mehl-Avrami
- k_{ads} - constante de adsorção
- k_B - constante de Boltzmann
- k_{des} - constante de dessorção
- k_{G1} e k_{G2} - constantes de equilíbrio da isoterma de Gu
- K_i^{ad} - constante de taxa de adsorção para a i-ésima espécie no modelo de Filippova
- K_i^{des} - constante de taxa de dessorção para a i-ésima espécie no modelo de Filippova
- $K_i^{(p)}$ - constante de equilíbrio de adsorção da i-ésima espécie iônica no modelo de Filippova
- l - espessura da amostra
- l_1 e l_2 - dimensões das amostras
- M_t - número de moléculas de água adsorvidas
- m - expoente da frequência angular
- N - número total de sítios na superfície
- N_0 - número inicial de sítios
- n - expoente da variável tempo do processo de Johnson-Mehl-Avrami

- n_{ads} - número de íons adsorvidos
- n_G - número de agregação de agregados de alta densidade
- n_s - número de sítios de adsorção
- R - constante dos gases
- r - razão de volume entre a cadeia de polímero e a molécula de solvente
- $S - S^*$ - entropia de mistura
- σ - condutividade
- σ_e - condutividade inicial
- σ_d^1 e σ_d^2 - constantes associadas a difusão
- T - temperatura absoluta
- t - tempo
- $t_{1/2}$ - tempo de vida médio de dessorção em solução
- τ_1 - constante de tempo do processo de nucleação
- τ_2 - constante de tempo do processo de Johnson-Mehl-Avrami
- τ_e - constante de tempo
- $\tau(T)$ - tempo de relaxação de Arrhenius
- τ_∞ - tempo natural de dessorção
- θ_Σ - cobertura superficial total da mistura de íons no modelo de Filippova
- $U - U^*$ - energia de mistura
- V - diferença de potencial
- ω - frequência angular
- x - fração molar de soluto em solução
- Z' - componente real de impedância
- z - valência do íon

RESUMO

Neste trabalho foram estudados filmes automontados de poli(o-metoxianilina) (POMA) e de poli(ácido vinilsulfônico) (PVS). Os filmes automontados de POMA/PVS podem crescer linearmente com o número de bicamadas sem que cada camada fique completamente adsorvida desde que o tempo de adsorção seja mantido constante. A cinética de adsorção de uma camada de POMA sobre diferentes substratos sólidos e sobre bicamadas de POMA/PVS já depositadas foi associada a dois processos: um muito rápido, de primeira ordem, e um mais lento controlado por difusão de Johnson-Mehl-Avrami, correspondendo, respectivamente, a nucleação e a um processo de crescimento, que foram confirmados por AFM. O processo de adsorção de POMA é favorecido quando já se encontram depositadas bicamadas de POMA/PVS. Os mecanismos de adsorção foram sugeridos a partir de isotermas de adsorção a diferentes temperaturas e da aplicação de modelos analíticos. A partir de medidas de dessorção termoestimulada foram identificados nos filmes de POMA/PVS 3 tipos de interação: forças de Van der Waals, uma interação com uma energia de ativação de 75 kJ/mol que foi associada a pontes de hidrogênio e interações iônicas. As pontes de hidrogênio foram confirmadas por FTIR e adsorção a diferentes pHs. Finalmente, foi verificado que a condutividade destes filmes é fortemente dependente da atmosfera que os rodeia, característica que os torna muito interessantes para sensores de gases.

ABSTRACT

Poly(o-methoxyaniline) (POMA) and poly(ethenesulfonic acid) (PVS) layer-by-layer films were studied. It has been demonstrated that POMA/PVS layer-by-layer films can grow linearly with the number of bilayers without complete layer formation as long as the adsorption interval time is maintained constant. The adsorption kinetics of the POMA layer onto solid substrates and onto already deposited POMA/PVS bilayers was found to take place in two steps: an initial, fast adsorption characteristic of a first-order kinetics, followed by a much slower process that is described by a Johnson-Mehl-Avrami function, respectively corresponding to nucleation and growth mechanisms, as demonstrated in AFM studies. The POMA adsorption process is favored when several alternated layers of POMA and PVS have already been deposited, because the surface area and the number of sites for adsorption increase. Adsorption mechanisms were proposed from adsorption isotherms fitted by analytical models, and from thermally stimulated desorption experiments in aqueous solutions 3 types of interaction were identified in POMA/PVS films: van der Waals forces, an interaction with an activation energy for desorption of ca. +75 kJ/mole which was associated to H-bonding and an ionic interaction. Hydrogen bonding was confirmed by FTIR and adsorption at different pHs. Finally, it was demonstrated that the conductivity of POMA/PVS films is strongly dependent of the surrounding atmosphere which makes these films interesting for gas sensors.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

Uma das exigências da eletrônica/optoeletrônica molecular é o processamento de polímeros sob a forma de filmes ultrafinos com espessura controlada. A técnica de Langmuir-Blodgett nas últimas décadas tem permitido o controle de espessura de filmes orgânicos [1]. Mas esta técnica requer equipamento relativamente sofisticado e torna-se difícil produzir em larga escala este tipo de filmes. No início desta década Decher e colaboradores [2-4] encontraram um método alternativo para a produção de filmes ultrafinos, o método de automontagem, que se baseia na preparação de filmes a partir da adsorção alternada de políons com carga elétrica de sinal contrário que se encontrem em solução. Mas foi o trabalho de Rubner e colaboradores [5-8], ao produzirem diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) usando esta técnica na preparação de filmes de polímeros condutores, que tornaram esta técnica uma alternativa para a

preparação de filmes que possam vir a ser usados na eletrônica/optoeletrônica molecular. A grande vantagem da técnica consiste na possibilidade de se construírem heteroestruturas de diferentes materiais com as propriedades desejadas, e em que a única limitação é que sejam eletricamente carregados em solução e que, portanto, permitam que sejam depositadas alternadamente camadas de íons de cargas de sinais contrários. Mas para se preparem estas estruturas é necessário o conhecimento da formação de cada camada e quais os processos que fazem com que haja a adsorção. No entanto, os processos de adsorção e crescimento de camadas no tempo e têm sido pouco estudados, pois os cientistas da área têm se interessado mais pelas propriedades físicas dos filmes.

Por outro lado, os fenômenos de adsorção são investigados há muito tempo, desde que o homem começou a tingir as suas vestes, juntando corantes às fibras naturais. Em 1664 Boyle, num tratado sobre cor, dá os primeiros passos no estudo sistemático de adsorção [9], mas é nos séculos XIX e XX que os estudos sobre adsorção começam a evoluir. Inicialmente com a adsorção de gases em líquidos e sólidos e com um pouco de atraso a adsorção de substâncias em solução sobre sólidos. Em 1965 Kipling publica o primeiro livro sobre adsorção a partir de solução [10]. Embora muitos trabalhos e alguns livros tenham sido posteriormente produzidos a adsorção ainda não se encontra completamente compreendida [11], mesmo com o

aparecimento de teorias sofisticadas, principalmente para a adsorção de macromoléculas: proteínas, polímeros e polieletrólitos [12].

A adsorção é causada por vários tipos de interação entre o soluto, solvente e o substrato, e portanto, devem ser consideradas as ligações químicas e as interações físicas (ligações iônicas, pontes de hidrogênio, ligações hidrofóbicas e ainda as interações de Van der Waals. Contudo, o fenômeno de adsorção pode ocorrer se a entropia do sistema aumentar mesmo que haja interações repulsivas. Desta forma podemos dizer que a adsorção é o resultado do compromisso entre os fatores energéticos (soma das várias interações em jogo) e os entrópicos. A análise dos processos de adsorção de polímeros é complicada pelo fato de os polímeros/polieletrólitos serem constituídos de moléculas com um grande número de átomos, com um grande número de conformações que mudam no tempo e no espaço. Isto requer o uso de métodos estatísticos para descrever o seu comportamento tanto em solução como no estado sólido. O conhecimento de adsorção de polieletrólitos ainda é mais pobre do que para polímeros não carregados, pois até agora o potencial coulombiano total de cadeias flexíveis é intratável [13].

Os mecanismos de adsorção de um determinado sistema podem começar a ser entendidos a partir da análise da cinética e das isotermas de adsorção, que podem indicar a energia de adsorção em jogo. O efeito da temperatura no comportamento das isotermas pode

ajudar a determinar a entalpia de adsorção e consequentemente a entropia. Outros fatores que podem ser estudados são a adsorção de solvente e orientação das moléculas adsorvidas. Outra experiência que pode dar informação sobre as energias envolvidas na adsorção é a da medida de dessorção. Se esta for termicamente ativada, pode-se determinar a energia de dessorção que será a soma da energia de adsorção com a energia de ativação de adsorção.

Foi dentro deste contexto que surgiu a idéia de preparar filmes automontados de poli(o-metoxianilina), um polímero condutor, que é solúvel em água e que para $\text{pH} < 5$ tem carga elétrica positiva e do poli(ácido vinilsulfônico) (PVS). Este poliácido foi escolhido porque sendo protonador das polianilinas em solução aquosa espera-se que o seja também quando em filme. E, portanto, espera-se obter um material que tivesse camadas alternadas de polímero condutor e do poliácido, e portanto, espera-se que a condutividade elétrica do conjunto seja superior à da poli(o-metoxianilina) sozinha. A pesquisa subjacente a este trabalho consistiu, portanto, no estudo e no estabelecimento das condições experimentais de produção (tempo, temperatura, concentração, pH, etc) de filmes automontados de POMA/PVS e no estudo de algumas das suas propriedades como um material condutor de eletricidade.

Com o intuito de otimizar o processo de preparação destes filmes e uma vez que a técnica de automontagem consiste na

adsorção de camadas sobre outras camadas já adsorvidas, o parâmetro inicial escolhido foi o tempo de crescimento da primeira camada. Na literatura, o crescimento de uma camada sobre uma superfície sólida era explicado como controlado por difusão. A partir de resultados obtidos de cinética neste sistema, sua modelação e complementados por microscopia de força atômica, verificou-se que o crescimento de uma camada de POMA por adsorção, sobre um substrato (vidro ou na n-ésima camada de PVS já adsorvida), pode ser associado a um processo de nucleação com uma constante de tempo da ordem de poucos segundos, seguido de um crescimento controlado por difusão com taxa de nucleação zero e constante de tempo da ordem das centenas de segundo. Esta constatação contrapõe-se ao modelo inicialmente proposto por Decher [2-4] para a formação de filmes automontados de polieletrólitos, em que se subentende que as moléculas são adsorvidas em toda a superfície do substrato, aleatoriamente e formando uma camada praticamente uniforme.

Neste ponto, e tendo em consideração a literatura existente sobre este tipo de filmes, constatou-se que os processos de adsorção estavam longe de ser compreendidos, inexistindo modelos teóricos que possam explicar a adsorção de polímeros condutores polidispersos, como também são escassos os estudos experimentais sistemáticos sobre o assunto. Nesta conformidade, o foco dado à pesquisa foi então direcionado para os processos de adsorção. Foram

executadas experiências sistemáticas de adsorção variando-se a concentração, a temperatura e o pH das soluções, bem como a dessorção de filmes já formados com o objetivo de tirar conclusões acerca das grandezas termodinâmicas: energia livre, entalpia e entropia de adsorção em jogo na adsorção das camadas de polímero. Uma das experiências fundamentais realizadas foi a adaptação da dessorção termicamente estimulada, que até agora tem sido empregada no estudo das energias de gases adsorvidos, para soluções aquosas. Esta permitiu a distinção das energias de ativação de dessorção levando-nos a concluir que o processo de formação destes filmes não depende só das cargas elétricas que ele apresenta, como o modelo de automontagem proposto por Decher previa, mas depende também de ligações por pontes de hidrogênio, cuja presença foi confirmada pelo estudo da adsorção em diferentes pHs.

Finalmente, temos a esperança de que foram obtidos alguns resultados importantes a partir destes estudos e que se espera contribuir para a compreensão dos fenômenos de adsorção de polímeros. Em diversos aspectos, como na identificação dos mecanismos de nucleação e crescimento para a cinética de adsorção, este trabalho de pesquisa traz o estudo mais sistemático de que se tem notícia para a área. Dentre as contribuições do presente trabalho, além da identificação dos mecanismos de adsorção - está a constatação de que o paradigma principal da técnica de

automontagem precisa ser modificado, pelo menos para o caso dos polímeros.

1.2 OBJETIVO DO PRESENTE TRABALHO

O presente trabalho consiste na compilação de resultados experimentais obtidos no âmbito do estudo do crescimento de filmes automontados do polímero condutor poli(o-metoxianilina) (POMA) com o polieletrólito aniônico poli(ácido vinilsulfônico) (PVS) com vista ao entendimento dos processos de adsorção destes polieletrólitos.

Além deste primeiro capítulo de introdução, esta tese apresenta mais seis capítulos onde se faz uma análise à literatura e onde se descrevem e se interpretam os resultados experimentais obtidos. Assim, no capítulo II faz-se uma revisão bibliográfica sobre a técnica de automontagem. O capítulo III é dedicado aos métodos experimentais e técnicas utilizadas. No capítulo IV é feito o estudo do crescimento de uma camada de POMA sobre vidro e sobre camadas já adsorvidas. A principal contribuição deste capítulo está na identificação de dois estágios de adsorção de POMA por automontagem, estágios estes que podem ser descritos por funções empíricas que denotam a existência de nucleação no primeiro estágio seguida do crescimento dos domínios. O capítulo V contempla o

estudo do crescimento por automontagem destes polieletrólitos e algumas das suas propriedades, e entre elas, as constatações de que a condutividade dos filmes automontados de POMA/PVS é cerca de 5 ordens de grandeza superior à de filmes de POMA preparados nas mesmas condições de pH e de que há a possibilidade destes filmes serem utilizados como sensores de gases.

No capítulo VI são abordados estudos de adsorção e dessorção com vista ao entendimento dos parâmetros em jogo na criação das camadas poliméricas, na demonstração de que o número de cargas elétricas que a última camada apresente não influencia a quantidade de polímero adsorvido, sendo o tempo de adsorção um dos fatores primordiais, e distinguindo-se os três tipos de interação que levam à adsorção de uma camada de POMA. Finalmente, no capítulo VII serão feitas as conclusões acerca do trabalho desenvolvido.

1.3 REFERÊNCIAS

- [1] M. C. PETTY, "*Langmuir-Blodgett films: an introduction*" (Cambridge University Press 1996)
- [2] G. DECHER, J.D. HONG and J. SCHMITT, *Thin Solid Films* **210/211**, 831 (1992),
- [3] Y. LVOV, H. HAAS, G. DECHER and H. MÖHWALD, *J. Phys. Chem.* **97**, 12835 (1993)
- [4] Y. LVOV, G. DECHER and H. MÖHWALD, *Langmuir* **9**, 481 (1993)

- [5] M. FERREIRA and M.F. RUBNER, *Macromolecules* **28**, 7107 (1995)
- [6] M.C. FOU and M.F. RUBNER, *Macromolecules* **28**, 7115 (1995)
- [7] A.C. FOU, O. ONITSUKA, M. FERREIRA, M.F. RUBNER and B. R. HSIEH, *J. Appl. Phys.* **79(10)**, 7501 (1996)
- [8] O. ONITSUKA, A.C. FOU, M. FERREIRA, B. R. HSIEH and M.F. RUBNER, *J. Appl. Phys.* **80 (7)**, 4067 (1996)
- [9] G.D. PARFITT and C.H. ROCHESTER, "*Adsorption from solution at the solid/liquid interface*", (Academic Press, 1983)
- [10] R. H. OTTEWILL, C. H. ROCHESTER and A.L. SMITH, "*Adsorption from solution*" , 1983
- [11] N.L. FILIPPOVA, *Langmuir* **14**, 1162 (1998)
- [12] G.J. FLEER, M.A. COHEN STUART, J.M.H.M. SCHEUTJENS, T. COSGROVE and B. VINCENT, "*Polymers at Interfaces*", (Chapman&Hall, 1993)
- [13] H. SCHÄFER and C. SEIDEL, *Macromolecules* **30**, 6658 (1997)

CAPÍTULO II - FILMES AUTOMONTADOS

2.1 OS FILMES AUTOMONTADOS

O aproveitamento das propriedades elétricas, ópticas e magnéticas de moléculas orgânicas no desenvolvimento de dispositivos e sensores às escalas micro e nanométricas tem despertado grande interesse científico e tecnológico. Neste ponto o principal desafio é o de projetar e produzir uma determinada estrutura no espaço, partindo-se das moléculas com as propriedades que nos interessam, de forma a se obter um novo material com aquelas propriedades reforçadas. O enfoque, hoje em dia, é essencialmente no método ou na técnica para a preparação de materiais com controle molecular. A construção de estruturas ordenadas a partir de espécies moleculares com propriedades de interesse tem sido amplamente estudada por um longo período de tempo pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB) [1-4], que permite o crescimento de multicamadas orgânicas com o controle da espessura

e a arquitetura requeridas. Na década passada surgiu o método de automontagem ou “self-assembly” (SA) como alternativa à técnica de Langmuir-Blodgett [2,5-8], baseando-se na adsorção química de moléculas orgânicas. Contudo, para se obterem multicamadas é necessário adsorver quimicamente cada camada sobre a outra já adsorvida, o que requer a síntese de moléculas com as afinidades e propriedades adequadas, tarefa que não é fácil e limita severamente o método de “self-assembly”.

Na tentativa de evitar tais restrições, Decher et al. [9-11] começaram por produzir filmes com multicamadas a partir da atração eletrostática de camadas com cargas de sentido contrário, isto é, adsorvendo alternadamente polieletrólitos aniônicos e catiônicos sobre substratos sólidos [9-11]. O substrato é, por exemplo, carregado negativamente, sendo depois imerso numa solução contendo cátions que se adsorvem na superfície do substrato. Em seguida, o substrato, já com uma camada, é colocado noutra solução, desta vez com ânions, e uma nova camada é adsorvida, como é ilustrado na figura 2.1. A repetição desta sequência permite a obtenção de filmes finos compostos com tantas camadas quantas se desejem. A figura 2.2 esquematiza um substrato com duas bicamadas (4 camadas) adsorvidas sequencialmente sobre um substrato.

A formação destes filmes é baseada na tendência que polieletrólitos com carga elétrica contrária têm para formar

complexos [12]. As vantagens fundamentais desta técnica encontram-se no fato de os processos de adsorção serem independentes do tamanho do substrato e da sua topologia, e a espessura (quantidade adsorvida) aumentar linearmente com o número de bicamadas [9-11]. Outra vantagem destes filmes está na possibilidade de permitir a construção de heteroestruturas a partir de diferentes materiais com diferentes funcionalidades.

Figura 2.1 - Crescimento de uma bicamada por automontagem (SA): A- Substrato carregado; B- O substrato é imerso na solução com o polieletrólito catiônico; C- O substrato fica coberto com o polímero catiônico (primeira camada); D- O substrato é lavado com uma solução com o mesmo pH das soluções poliméricas e é imerso na solução com o polieletrólito aniônico; E- O substrato fica coberto com uma bicamada.

Figura 2.2 - Representação esquemática de 2 bicamadas (4 camadas) adsorvidas sequencialmente sobre um substrato: a- polieletrólito catiônico; b- polieletrólito aniônico.

O potencial deste método é ilustrado pela larga variedade de materiais que têm sido empregados, tais como os polieletrólitos [9-13], polímeros conjugados [14-24], polímeros com corantes [25-28], materiais biológicos [29-32] e materiais cerâmicos [33,34]. Um sumário destes materiais encontra-se nas Tabelas 2.1 e 2.2.

Tabela 2.1 - Alguns policações usados no crescimento de filmes automontados.

Polications	Sigla	Referências
$\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetrakis(1-N-metilpiridil) porfine tetrakis(p-tolueno-sulfonato)	TMPyP	25
Histona do tipo YIII-S do timo de bezerro	----	29
Lisozima do ovo branco de galinha	Lys	29,30
Citocromo c do coração de cavalo	Cyt c.	29,30
Mioglobina do coração de cavalo	Mb	29,30
Hemoglobina de cavalo	Hb	30
Metilviologénio	MV	25
Peroxidase	Per	30
Poli(cloreto de alilamina)	PAH	10,13,16,29,36,45
Polianilina	PAN	24,25
Poli(etilenimina)	PEI	10,25,26,30, 31,33,35,39
Poli(hidrobrometo de L-lisina)	PL	36
Poli(2-vinilpiridina)	PVP	36
Poli(dimetilamino etilmetacrilato)	PMA	12
Poli(cloreto de dimetildialilamónio)	PDDA ou PDAC	10,26,30,33,35, 27,37
Poli[(N-metil-piridinium-2-il) acetileno]	PMPA	16
Precursor de poli (p-fenilene-vinileno)	precursor PPV	16,22,23
poli(o-metoxianilina)	POMA	19,18,38
poli(vinilimidazol) parcialmente quarternizado	PVI+	12

Tabela 2.2 - Alguns poliânions usados no crescimento de filmes automontados.

Poliânions	Sigla	Referências
Vermelho ácido 26	AR26	25
Vermelho ácido 27	AR27	25
Octamolibdato de amônio	$(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$	35
Bacteriorodopsina	BR	27
Catalase de fígado bovino	Cat	30
Concanavalina A Canavalia Ensiformis	Con A	30
Vermelho congo	LR	25
Diaforase	DIA	30
Ferritina	FER	31
Glucoamilase <i>Aspergillus niger</i>	GA	29,30
Glucose oxidase	GOD	29-31
Indigo Carmine	IC	25
Poli (ácido acrílico)	PAA	12,39
Poli (ácido anilina-propanosulfônico)	PAPSA	29
Poli(ácido vinilsulfônico)	PVS	18,19,38
Precursor de Poliimida	---	16
Poli(ácido metacrílico)	PMA	12,22,23,39
Polipirrol	PPY	17
Poli(tiofeno-3- ácido acético)	PTAA	39
Poli(estireno sulfonado)	SPS (or PSS)	12,13,15,16, 22, 23, 25, 26, 29-31,35-37,40
poli(1-(4-(3-carboxi-4- hidroxifenilazo)- benzenesulfonamida)-1,2- etanodiol)	PAZO	11
Poli(anilina sulfonada)	SPAn	16

As propriedades destes filmes também têm sido largamente estudadas por uma variedade de técnicas experimentais. Dentre elas, as espectroscopias de ultravioleta, visível, infravermelho próximo e infravermelho são as mais usadas, uma vez que praticamente todos os materiais absorvem luz em alguma destas regiões. Portanto, a espectroscopia torna-se um processo expedito para se estimar a

quantidade de material adsorvido e o crescimento de camadas e bicamadas. A espessura destes filmes pode ser medida por perfilometria, elipsometria e por microscopia de força atômica. As técnicas de fotoluminescência e eletroluminescência têm sido utilizadas no estudo dos filmes de polímeros luminescentes como o poli(p-fenileno vinileno) (PPV) [22,23]. A ordenação dos filmes automontados tem sido investigada por refletividade de nêutrons [41] e por refletividade de raios X de baixo ângulo (SAXR) [10]. A microbalança de cristal de quartzo tem sido utilizada para se determinar a quantidade de material adsorvida, a partir do desvio da frequência de ressonância do cristal, e usando a equação de Sauerbrey [24,35]. Outras técnicas para estudo das propriedades destes filmes são: a microscopia de força atômica (AFM) [21,27,31], refletometria de varredura de ângulo [42], geração de segundo harmônico [27,28] e dessorção termicamente estimulada. A eletroquímica vem sendo usada para demonstrar a atividade eletrocromica e eletrocatalítica de filmes automontados que contenham sítios ativos de redução [46].

Dentro das possíveis aplicações dos filmes automontados, o grupo do Prof. M.F. Rubner tem feito grandes avanços na fabricação de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), inicialmente usando o PPV [22,23] e depois complexos de rutênio II (poliéster de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ [43]. O poli(2-(3-tienil)etanol hidroxicarbonil-metil metano] (H-

PURET) conjuntamente com o európio (Eu(III)) foram também utilizados na preparação de filmes automontados que se comportam como polímeros emissores de luz [44].

Os filmes automontados, à semelhança dos outros tipos de filmes finos, podem ser usados como sensores, dispositivos ópticos e eletrônicos, em revestimentos para redução de atrito e em camadas superficiais para orientação de cristais líquidos. Recentemente, Clark et al [37] descobriram um processo de criar padrões com tamanhos da ordem de micra em filmes automontados. Este método pode levar à fabricação de estruturas mais complexas que poderão vir a ser utilizadas na produção por automontagem de dispositivos ópticos e elétricos.

2.2 REFERÊNCIAS

- [1] G.G. ROBERTS, "*Langmuir-Blodgett films*" (Plenum-Press, 1990)
- [2] A. ULMAN, "*An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly*", (Academic Press, 1991)
- [3] R. H. TREDGOLD, "*Order in thin organic films*", (Cambridge University Press, 1994)
- [4] M. C. PETTY, "*Langmuir-Blodgett films: an introduction*" (Cambridge University Press 1996)
- [5] N. TILLMAN, A. ULMAN and T. L. PENNER, *Langmuir* **5**, 101 (1989)

- [6] J. RICHER, L. STOLBERG and J. LIPKOWSKI, *Langmuir* **2**, 630 (1986)
- [7] R. MAOZ and J. SAGIV, *Langmuir* **3**, 1045, (1987)
- [8] S.D. EVANS, E. URANKAR, A. ULMAN and N. FERRIS, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4121 (1991)
- [9] G. DECHER, J.D. HONG and J. SCHMITT, *Thin Solid Films*, **210/211**, 831 (1992),
- [10] Y. LVOV, H. HAAS, G. DECHER and H. MÖHWALD, *J. Phys. Chem.* **97**, 12835 (1993)
- [11] Y. LVOV, G. DECHER and H. MÖHWALD, *Langmuir* **9**, 481 (1993)
- [12] N.G. HOOGEVEEN, M. A. COHEN-STUART, G. F. FLEER and M.R. BÖHMER, *Langmuir* **12**, 3675 (1996)
- [13] G. DECHER, Y. LVOV and J. SCHMITT, *Thin Solid Films* **244**, 772 (1994)
- [14] M. FERREIRA, J.H. CHEUNG and M.F. RUBNER, *Thin Solid Films* **244**, 806 (1994)
- [15] J. H. CHEUNG, A.F. FOU and M. F. RUBNER, *Thin Solid Films* **244**, 985 (1994)
- [16] M. FERREIRA and M.F. RUBNER, *Macromolecules* **28**, 7107 (1995)
- [17] M.C. FOU and M.F. RUBNER, *Macromolecules* **28**, 7115 (1995)
- [18] L.H.C. MATTOSO, V. ZUCOLLOTO, L.G. PATTERNO, R. VAN GRIETHUIJSEN, M. FERREIRA, S.P. CAMPANA and O. N. OLIVEIRA JR, *Synth. Met.* **71**, 2037 (1995)
- [19] L.H.C. MATTOSO, L.G. PATTERNO, S.P. CAMPANA and O.N. OLIVEIRA JR., *Synth. Met* , **84**, 123 (1997)
- [20] W.B. STOCKTON and M.F. RUBNER, *Macromolecules* **30**, 2717 (1997)

- [21] M. RAPOSO, R.S. PONTES, L.H.C. MATTOSO and O.N.OLIVEIRA JR. *Macromolecules* **30**, 6095 (1997)
- [22] A.C. FOU, O. ONITSUKA, M. FERREIRA, M.F. RUBNER and B. R. HSIEH, *J. Appl. Phys.* **79(10)**, 7501 (1996)
- [23] O. ONITSUKA, A.C. FOU, M. FERREIRA, B. R. HSIEH and M.F. RUBNER, *J. Appl. Phys.* **80 (7)**, 4067 (1996)
- [24] J.H. CHEUNG, W.B.STOCKTON and M. F. RUBNER, *Macromolecules* **30**, 2712 (1997)
- [25] K. ARIGA, Y. LVOV and T. KUNITAKE, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 2224 (1997)
- [26] Y. LVOV, S. YAMADA and T. KUNITAKE, *Thin Solid Films* **300**, 107 (1997)
- [27] J. A. HE, L. SAMUELSON, L. LI, J. KUMAR and S. K. TRIPATHY, *Langmuir* **14**, 1674 (1998)
- [28] A. LASCHEWSKY, E. WISCHERHOFF, M. KAURANEN and A. PERSOONS, *Macromolecules* **30**, 8304 (1997)
- [29] Y. LVOV, K. ARIGA, I. ICHINOSE and T. KUNITAKE, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6117 (1995)
- [30] Y. LVOV, K. ARIGA, I. ICHINOSE and T. KUNITAKE, *Thin Solid Films* **284**, 797 (1996)
- [31] M. ONDA, Y. LVOV, K. ARIGA and T. KUNITAKE, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1608 (1997)
- [32] C.E. BORATO, P.S.P. HERRMANN, L.A. COLNAGO, O.N. OLIVEIRA JR. and L.H.C. MATTOSO, *Braz. J. Chem. Eng.* **14**, 367 (1997)
- [33] Y. LVOV, K. ARIGA, I. ICHINOSE and T. KUNITAKE, *Langmuir* **12**, 3038 (1996)
- [34] Y. LVOV, K. ARIGA, M. ONDA, I. ICHINOSE and T. KUNITAKE, *Langmuir* **13**, 6195 (1997)

- [35] I. ICHINOSE, H. TAGAWA, S. MIZUKI, Y. LVOV and T. KUNITAKE, *Langmuir* **14**, 187 (1998)
- [36] Y. KANIYAMA and J. ISRAELACHVILI, *Macromolecules* **25**, 5081 (1992)
- [37] S. L. CLARK, M. F. MONTAGUE and P. T. HAMMOND, *Macromolecules* **30**, 7237 (1997)
- [38] M. RAPOSO, L.H.C. MATTOSO and O.N.OLIVEIRA Jr., *Thin Solid Films* **329**, 739 (1998)
- [39] D. YOO, S. S. SHIRATORI and M. F. RUBNER, *Macromolecules* **31**, 4309 (1998)
- [40] V.V. TSUKRUK, V.N. BLIZNYNK, D. VISSER, A.L. CAMPBELL, T.J. BUNNING and W.W. ADAMS, *Macromolecules* **30**, 6615 (1997)
- [41] G. J. KELLOGG, A. M. MAYES, W. B. STOCKTON, M. FERREIRA, M. F. RUBNER, S.K. SATIJA, *Langmuir* **12**, 5109 (1996)
- [42] E.S. PAGAC, D. C. PRIEVE and R.D. TILTON, *Langmuir* **14**, 2333 (1998)
- [43] A. WU, J. LEE and M.F. RUBNER, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol-488, (Materials Research Society 1998), p.63.
- [44] J. KIM, K.G. CHITTIBABU, M. J. CAZECA, W. KIM, J. KUMAR and S.K. TRIPATHY, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol-488, (Materials Research Society 1998), p. 527
- [45] G.J. FLEER and J. LYKLEMA, in "Adsorption from solution at the solid/liquid interface", edited by G.D. Parfitt and C.H. Rochester, (Academic Press, 1983), p. 153
- [46] J. B. SCHLENOFF, D. LAURENT, H. LY and J. STEPP, *Adv. Materials* **10(4)**, 347 (1998)

CAPÍTULO III - MÉTODOS DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS DE POLI(O-METOXIANILINA)

3.1 NOTA INTRODUTÓRIA

Neste capítulo será iniciado o estudo de filmes automontados de poli(o-metoxianilina) (POMA) e de poli(ácido vinilsulfônico) (PVS) começando-se por uma pequena introdução aos materiais usados, seguida da descrição experimental da sua preparação com vista à produção de filmes automontados, e das técnicas usadas para a sua caracterização.

3.2. POLÍMEROS E SUBSTRATOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS

Nesta seção serão descritos sucintamente os materiais e os detalhes experimentais da produção dos filmes automontados de POMA/PVS que serão estudados ao longo deste trabalho.

3.2.1 O Poli(ácido vinilsulfônico)

Como polieletrólito aniônico foi usada uma solução aquosa de poli(ácido vinilsulfônico) (PVS) adquirida à Aldrich (Ref. 27,842-4)[1]. A forma estrutural deste polieletrólito encontra-se representada na figura 3.1 a). Na produção dos filmes automontados a solução de PVS foi diluída com água Milli-Q (82 μ L de solução aquosa de PVS/20 mL de água Milli-Q) de forma que a concentração usada seja de 10^{-2} M. O pH foi ajustado a 3 com uma solução aquosa de HCl 1M e as soluções obtidas não foram filtradas.

3.2.2 A Poli(o-metoxianilina)

A poli(o-metoxianilina) (POMA) é um polímero que num dos seus estados de semi-oxidação, base de esmeraldina, pode ser protonado quando colocado num meio ácido (pH<5). Nestas condições a sua condutividade pode aumentar até 11 ordens de grandeza, isto é, torna-se condutor elétrico [2-7]. As figuras 3.1 b) e

c) representam, respectivamente, a poli(o-metoxianilina) na forma base de esmeraldina e na forma de sal de esmeraldina (forma protonada). Este polímero, na forma sal de esmeraldina, é solúvel em água, podendo consequentemente ser usado como solução catiônica. A carga elétrica deste polímero é dependente do pH da solução, o que faz com que ele seja um polieletrólito fraco.

Figura 3.1 - Fórmula estrutural dos polímeros usados neste estudo: a) poli(ácido vinilsulfônico); b) poli(o-metoxianilina) como sal de esmeraldina (protonada); c) poli(o-metoxianilina) como base de esmeraldina (desprotonada).

3.2.2.1 Síntese do polímero poli(o-metoxianilina)

A poli(o-metoxianilina) dopada, de baixa massa molecular, foi sintetizada a partir da o-anisidina (ou o-metoxianilina) previamente destilada para garantir a respectiva pureza, pois este composto deteriora-se facilmente. A o-anisidina (56 mL) é diluída em 600 mL

de solução aquosa HCl 1 M que se encontra a 0 °C, e o oxidante persulfato de amônio (23,04 g) é também diluído em 400 mL de solução aquosa de HCl 1M a 0 °C. Quando estas duas soluções se encontram novamente a 0 °C, juntam-se e agita-se a solução assim obtida durante 4 h, mantendo-a a 0 °C. Decorridas as 4 h, a solução é filtrada e o pó depositado no papel de filtro é lavado com solução de HCl 1M até que nenhum resíduo seja transportado. O pó é então deixado em vácuo durante cerca de 48 h para secar. A poli(o-metoxianilina) (POMA) foi obtida na forma sal de esmeraldina (forma condutora), cuja fórmula estrutural encontra-se representada na figura 3.1b). A figura 3.1c) mostra a fórmula estrutural da POMA como base de esmeraldina (forma isolante). De acordo com os resultados de Mattoso et al [7] a poli(o-metoxianilina) sintetizada por esta rota tem uma massa molar em massa (M_w) de 30 800 g/mol e a polidispersividade das polianilinas sintetizadas por esta rota é da ordem de 4 [7].

3.2.2.2 Soluções aquosas de poli(o-metoxianilina)

As soluções de poli(o-metoxianilina) são preparadas dissolvendo-se o polímero (~0,0615 g) em acetonitrila e juntando-se água ultrapura fabricada pelo sistema Millipore (Milli-Q, Millipore GmbH) (1mL:49mL), após o que a solução fica durante 1 hora sujeita

a agitação. Deixa-se a solução em descanso, no mínimo durante 2 horas e filtra-se com um filtro cerâmico com uma porosidade de 25 a 50 μm . As soluções com concentrações menores são obtidas diluindo-se a solução inicial com uma solução aquosa ácida de HCl (10^{-3} M). A não ser que seja explicitado, as concentrações de POMA são da ordem de 0,6 g/L.

Figura 3.2 - Espectro de absorção óptica de uma solução aquosa de POMA com pH=3.

Os espectros de absorvância óptica destas soluções aquosas de POMA com pH=3, figura 3.2, mostram as bandas a cerca de 1,5 eV e de 2,8 eV originadas pelas excitações das espécies polarônicas e que indicam que a poli(o-metoxianilina) se encontra na forma sal de esmeraldina (forma condutora) [8]. O fato de este polímero absorver na região do visível torna a espectrofotometria de visível a técnica

adequada para se estudar a adsorção de POMA, e, portanto, esta será a técnica mais utilizada ao longo deste trabalho.

A poli(o-metoxianilina) não é completamente solúvel em acetonitrila e em água, ficando grande parte do polímero no filtro. Portanto, a concentração de cada solução é desconhecida tornando-se necessário traçar uma curva de calibração que permita determinar as concentrações das soluções de POMA usadas. Estas concentrações podem ser também facilmente estimadas se os espectros deste polímero apresentarem um ponto isobéstico [9,10], uma vez que neste ponto a absorvância é proporcional à quantidade de massa de POMA, mesmo que esta se encontre em diferentes estados de protonação. A figura 3.3 representa os espectros de ultra-violeta visível de soluções aquosas de POMA com uma concentração de $0,038 \pm 0,002$ g/L e com diferentes valores de pH. Os espectros das soluções aquosas deste polímero apresentam um ponto isobéstico a 475 nm que é confirmado pelos resultados em que a POMA se encontra numa forma mais protonada. É o que acontece numa solução de m-cresol, em que o ponto isobéstico se mantém a 475 nm, tal como é mostrado na figura 3.4, onde a absorvância por unidade de massa de soluto para uma solução aquosa de POMA e uma solução de POMA em m-cresol foi representada em função do comprimento de onda.

Figura 3.3 - Espectros de soluções aquosas de POMA com a concentração de $0,038 \pm 0,002$ g/L e diferentes pH.

Figura 3.4 - Absorvância por unidade de massa de soluto para uma solução aquosa de POMA e uma solução de POMA em m-cresol em função do comprimento de onda.

Figura 3.5 - Curva de calibração da absorvância a 475 nm em função da concentração de soluções de POMA.

Traçando-se a curva de calibração da concentração de soluções aquosas de POMA com pH=3 em função da absorvância a 475 nm, tal como é representada na figura 3.5, e adaptando-se uma reta a estes resultados chega-se a que a razão entre a concentração de POMA e a absorvância a 475 nm (C/Abs_{475nm}) toma o valor de $0,149 \pm 0,002$ g/L e o coeficiente de extinção a 475 nm (ϵ_{475nm}) o valor de $0,67 \pm 0,01$ g⁻¹m² ou $(8,2 \pm 0,2) \times 10^5$ moles de monômero $\times$ cm². O coeficiente de extinção foi calculado pela lei de Beer-Lambert:

$$A = \epsilon d C \quad (3.1)$$

onde A é a absorvância a um determinado comprimento de onda, ϵ é o coeficiente de extinção a esse comprimento de onda, d é o caminho

óptico e C é a concentração ou massa por unidade de volume no caso de um filme sólido.

Figura 3.6 - Distribuição de massa molecular da poli(o-metoxianilina) solúvel em água.

A distribuição da massa molecular da POMA solúvel em água, figura 3.6, foi obtida por cromatografia de exclusão de tamanho [11, 12] numa coluna de poliestireno entrecruzado, utilizando N-metil-2-pirrolidona (NMP) da Aldrich como eluente. O fluxo de eluente foi de 0,6 mL/min e foram injectados 40 μ L de uma solução de POMA em NMP com uma concentração de 1,45 g/L. De modo que as massas moleculares sejam só as de moléculas solúveis em água, a POMA utilizada foi dissolvida em água, filtrada, precipitada aumentando o pH e seca em vácuo e só então feita a solução em NMP. A distribuição de massa molecular da POMA apresenta uma massa molecular média em número de 111 000 g/mol, uma massa molecular

em massa de 637 000 g/mol e uma polidispersividade de 5,75. No entanto, destacam-se duas partes, uma com uma massa molecular média em número de 9 400 g/mol, uma massa molecular em massa de 12 400 g/mol e polidispersividade de 1,3 e outra com uma massa molecular média em número de 104 000 g/mol, uma massa molecular em massa de 117 000 g/mol e uma polidispersividade de 1,1.

3.2.3 Soluções de Lavagem

Após cada adsorção os substratos são lavados numa solução de HCl 10^{-3} M ou seja 83 μ L de ácido clorídrico concentrado dissolvido num litro de água destilada pelo sistema Milli-Q.

3.2.4 Substratos Utilizados

- Vidro I ou vidro hidrofiliado - Lâminas de microscópio (vidro BK7) muito bem lavadas são mergulhadas durante 1 hora num banho de H₂SO₄/H₂O₂ (7:3) e mantidas na tina de ultra-sons. Em seguida, as lâminas são lavadas com água ultrapura e deixadas num banho de H₂O/H₂O₂/NH₃ (5:1:1) durante 30 minutos na câmara de ultra-sons. Finalmente as lâminas são lavadas exaustivamente com água ultrapura [13].

- Vidro II - As lâminas de Vidro I são deixadas num banho de tolueno, seguido de um banho de tolueno/metanol (1:1) e,

finalmente, colocadas num banho de metanol. O tempo de duração de cada um destes banhos é de 2 minutos. As lâminas são então lavadas exaustivamente com água ultrapura.

- Teflon FEP - Filmes de tetrafluoretileno propileno (Teflon FEP) de 100 μm de espessura.

- Alumínio - Placas de alumínio com 1 mm de espessura.

- Quartzo em lâminas.

- Vidro com uma camada de óxido de estanho e índio (ITO)

- Fluoreto de cálcio (CaF_2).

- Silício.

Todos os substratos foram lavados exaustivamente com água ultrapura e secos com nitrogênio imediatamente antes de serem usados.

3.2.5 Preparação de Bicamadas

A preparação de filmes automontados ou camada por camada [13] consiste na imersão de um substrato, por exemplo, carregado negativamente, numa solução contendo policátions (ou cátions) durante um determinado período de tempo. Em seguida este substrato já com uma camada é enxaguado na solução de lavagem após o que é ou não sujeito a secagem. A seguir o substrato, já com uma camada, é colocado noutra solução, desta vez com poliânions

ou ânions, e uma nova camada é adsorvida, sendo novamente enxaguado na solução de lavagem, sendo ou não sujeito a secagem, após o que mais uma camada foi obtida, apresentado agora o substrato uma bicamada (2 camadas). A repetição deste procedimento leva à adsorção de mais outra bicamada e assim sucessivamente.

Figura 3.7 - Representação esquemática da sequência de preparação de 1 bicamada de um polieletrólito catiônico e de um aniônico, a cada repetição desta sequência ter-se-á mais uma bicamada adsorvida. O tempo de imersão nas soluções de polieletrólitos será escolhido de acordo com a experiência.

A representação esquemática da figura 3.7 mostra a sequência do procedimento para se obter uma bicamada. O tempo de imersão nas soluções de polieletrólito será escolhido de acordo com a experiência a realizar e será determinado a partir do crescimento da camada no tempo (cinética) no substrato.

3.3 TÉCNICAS DE MEDIDA

3.3.1 Espectrofotometria

Uma vez que a poli(o-metoxianilina) absorve no visível, a técnica principal usada para estudar a adsorção de POMA sobre os substratos que não absorvam nestes comprimento de onda foi a espectrofotometria de visível e ultravioleta, tendo sido usado um espectrofotômetro Hitachi U-2001 de duplo feixe. No caso de espectros de soluções usaram-se cubetas de quartzo e a cubeta de referência foi cheia de água Milli-Q. No caso de filmes sobre substratos, nomeadamente vidro, quartzo e Teflon, as referências foram sempre um substrato igual ao que estava a ser usado na preparação do filme.

Na região do infravermelho os espectros dos filmes de POMA/PVS foram obtidos no espectrofotômetro de transformada de Fourier (FTIR) DA8 Bomem FT e que apresenta a vantagem de as

amostras serem sujeitas a vácuo primário durante as medidas. Para estas medidas os filmes de POMA/PVS foram depositados sobre substratos de fluoreto de cálcio (CaF_2) e os espectros destes filmes foram obtidos com 100 varreduras.

3.3.2 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica [14-18] consiste na análise de uma superfície sólida com uma ponta fina e aguçada que interage com a amostra tal como é mostrado na figura 3.8. Esta técnica mede as interações entre a ponta e a superfície da amostra, que no caso das amostras em estudo que apresentam cargas elétricas podem ser do tipo de Van der Waals e eletrostáticas. A imagem de AFM será portanto um mapa das forças detectadas na gama de 10^{-13} N a 10^{-6} N quando a amostra é deslocada (neste caso) segundo as direções x e y. Estas forças deflectem e mudam o ângulo da luz refletida pela viga e a variação de intensidade desta luz é medida no fotodetector de quadrantes, figura 3.8. No modo de contato a amostra é varrida por baixo da ponta que se encontra montada na viga. No caso do modo intermitente a ponta é posta a vibrar na sua frequência de ressonância. Quando a amostra se aproxima da ponta vibrante, o contato entre a ponta e a amostra torna-se intermitente e por conseguinte a amplitude da vibração baixa e é esta variação de

amplitude que é usada como realimentação do circuito de medida. Uma das vantagens deste modo é que a força lateral é reduzida e o tempo de contato entre a ponta e a amostra é reduzido, o que diminui a modificação da superfície pela ponta.

As medidas de AFM no modo contato foram obtidas com pontas de nitreto de silício pois são mais flexíveis que as de silício, quebrando-se menos. As pontas usadas no modo intermitente foram as de cristal de silício duro que permite a oscilação a uma frequência de ressonância da ordem de 100 kHz e portanto tem energia suficiente para se libertar das forças de tensão superficial. Estas pontas são mais duras e mais quebradiças que as de nitreto de silício. Os microscópios utilizados neste trabalho foram o TopoMetrix da EMBRAPA-São Carlos e o Nanoscope III do Instituto de Física de São Carlos.

Figura 3.8 - Representação esquemática de: a) microscópio de força atômica; b) pormenor da posição da ponta no modo de contato e c) pormenor da posição da ponta no modo intermitente ("tapping mode").

A rugosidade média, R_a , é calculada de acordo com a equação:

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_y} \int_0^{L_x} |f(x, y)| dx dy \quad (3.2)$$

onde $f(x, y)$ é a altura da superfície relativamente ao plano central e L_x e L_y são as dimensões da superfície segundo as direções x e y , respectivamente [17].

3.3.3 Medidas de Perfilometria

As espessuras de amostras com um número elevado de bicamadas de POMA/PVS foram medidas no perfilômetro Talystep Taylor-Hobson [19]. A técnica de perfilometria consiste na medida da diferença de nível entre a superfície do filme e um rasgo feito no filme com um bisturi.

3.3.4 Elipsometria

A elipsometria é uma técnica óptica de medida de espessura e de índice de refração de filmes finos [20,21], dados pelos ângulos elipsométricos ψ e Δ que correspondem, respectivamente, ao ângulo cuja tangente dá a razão de amplitude de atenuação após as reflexões das ondas p (paralela ao plano de incidência) e s (perpendicular ao plano de incidência), e à diferença entre as variações de fase da onda p e da onda s . O ângulo Δ é diretamente proporcional à espessura do

filme se as propriedades do filme não forem alteradas com a espessura. Neste trabalho foi usado um elipsômetro de mínimo Rudolph modelo 436 que se encontra esquematizado na figura 3.9. A técnica de elipsometria de mínimo consiste em achar os conjuntos de ângulos azimutais para o polarizador (P), para o compensador (C) e o analisador (A) que fazem com que a intensidade de luz que chega ao detetor seja mínima. Neste elipsômetro a luz é polarizada pelo polarizador, o compensador introduz uma diferença de fase entre as componentes da luz polarizada, o analisador deixa passar a luz polarizada com o ângulo ajustado, o filtro seleciona o comprimento de onda e o detetor mede a intensidade de luz. Os conjuntos de ângulos com o compensador a $+45^\circ$ e a -45° que minimizam a intensidade de luz que chega ao detetor estão relacionados com os ângulos elipsométricos ψ e Δ pelas relações de zona [21] que se encontram na tabela 3.1. Nas medidas realizadas o comprimento de onda foi de 633 nm.

Figura 3.9 - Representação esquemática de um elipsômetro de mínimo: L é a fonte de luz, P é o polarizador, C é o compensador, A é o analisador, F é filtro e D é o detetor.

Tabela 3.1 - Relações de zona entre os ângulos azimutais do compensador (C_i), do polarizador (P_i) e do analisador (A_i) e elipsométricos Δ e Ψ [21].

i	Zona	C (°)	Δ (°)	ψ (°)
1	$0 \leq A_1 \leq \pi/2$	-45	$2P_1 + 90$	A_1
2	$-\pi/4 \leq P_1 \leq 3\pi/4$	+45	$-2P_2 + 270$	A_2
3	$-\pi/2 \leq A_1 \leq 0$	-45	$2P_3 + 270$	$-A_3$
4	$-3\pi/4 \leq P_1 \leq \pi/4$	+45	$-2P_4 + 90$	$-A_4$

3.3.5 Medidas de Condutividade

3.3.5.1 Condutividade pelo método das 4-pontas

Um dos métodos usados para medir a condutividade elétrica das amostras de POMA/PVS foi o método das 4-pontas, baseado no trabalhos de Van der Pauw [22] e Montgomery [23]. Para a utilização deste método foram pintados 4 pequenos contatos elétricos com tinta prata posicionados nos cantos da amostra, de acordo com o esquema de montagem mostrado na figura 3.10.

A condutividade foi calculada usando a relação calculada por Logan et al [24] e usada por Montgomery [23] que consideram um prisma de material isotrópico e levando em conta que a espessura da amostra l deva ser menor do que a raiz do produto das distâncias entre eletrodos l_1 e l_2 ($l \ll (l_1 l_2)^{1/2}$). De acordo com Montgomery [23] e Logan et al [24] a resistividade ρ dos filmes é representada por:

$$\rho = lH \frac{V}{I} \quad (3.3)$$

onde H depende das distâncias entre os eletrodos e toma os valores de acordo com a tabela 3.2. Uma fonte de corrente Keithley 224 foi ligada a um par destes eletrodos e o voltímetro (eletrômetro Keithley 617) a outro.

Tabela 3.2- Valores de H calculados por Logan et al [24] em função da razão das distâncias dos eletrodos.

l_2/l_1	0,25	0,5	0,625	1	1,5	2
H	0,3207	0,8911	1,5	4,53	21,86	105,1

Figura 3.10 - Representação esquemática da montagem experimental da técnica dos 4 pontos sendo V o voltímetro, I a fonte de corrente, l_1 e l_2 as distâncias entre os eletrodos, que são representados no esquema pelos pontos a cheio.

3.3.5.2 Eletrodos de superfície

A outra montagem experimental usada para estudar a evolução da condutividade no tempo e na frequência foi uma equivalente à montagem com eletrodos interdigitais e consiste de dois eletrodos planos paralelos (ver figura 3.11) obtidos por evaporação térmica de alumínio ou ouro sobre a superfície do filme. Entre os eletrodos é aplicada uma diferença de potencial e medida a corrente elétrica. Optou-se por esta montagem experimental porque é de mais fácil utilização em substratos de diferentes materiais permitindo ainda o estudo espectrofotométrico do filme. Nas experiências em que se estudou a evolução da corrente elétrica no tempo quando se aplica um campo elétrico foi utilizada uma fonte Keithley 21, que permite aplicar uma diferença de potencial e medir a corrente. Nas medidas em frequência usou-se o analisador de impedâncias Solartron SI1260.

Figura 3.11 - Montagem experimental da medida da condutividade elétrica pelo método dos eletrodos paralelos de superfície.

3.3.5.3 Sistema de medidas elétricas em atmosfera controlada

A condutividade dos polímeros, sejam eles isolantes ou condutores, é fortemente influenciada pela atmosfera circundante. Com vista a definir as propriedades elétricas dos filmes de POMA/PVS, foi desenvolvido um sistema para obtenção de medidas elétricas em atmosfera controlada. Este sistema consiste de uma câmara que permite fazer-se vácuo e introduzir-se diferentes gases com elevado grau de pureza. Dentro da câmara encontra-se um porta-amostras e várias conexões que permitem que se façam as várias montagens de medida da condutividade: de volume, de 4 pontas e de dois eletrodos de superfície.

3.3.6 Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato foram obtidas gotejando-se a solução de POMA (10 μ L) sobre substrato de vidro sem e com bicamadas de POMA/PVS, de acordo com a figura 3.12, e filmando-se a gota. O filme fotográfico foi então digitalizado e obtiveram-se as fotos com as quais os ângulos de contato foram determinados usando-se o “software” Image Tool. A tensão superficial da solução de POMA usada foi medida num tensiômetro KSV.

Figura 3.12 - Foto da montagem experimental de duas gotas, neste caso de solução de POMA sobre um substrato preso entre 2 garras (10 mm/2,75 mm).

3.4 TRATAMENTO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Ao longo desta tese, o erro associado a medidas obtidas com uma única amostra será considerado como sendo o do instrumento de medida. Quando os resultados correspondem a uma média de amostras diferentes, o erro considerado foi o valor absoluto do maior desvio de cada uma das medições relativamente ao valor médio.

As adaptações das curvas experimentais com funções conhecidas bem como os respectivos erros foram conseguidos por meio do método dos mínimos desvios quadrados.

3.5 REFERÊNCIAS

- [1] ALDRICH, "Catalog Handbook of fine chemicals", 1996-1997, p.1244
- [2] A.J. EPSTEIN and A.G. MACDIARMID, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **160**, 165 (1988)
- [3] Y. WEI, W.W. FOCKE, G.E. WNEK, A. RAY and A.G. MACDIARMID, *J. Phys. Chem.* **93**, 495 (1989)
- [4] J.G. MASTERS, Y. SUN, A.G. MACDIARMID and A.J. EPSTEIN, *Synt. Met.* **41-43**, 715 (1991)
- [5] L.H.C. MATTOSO, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1992
- [6] L.H.C. MATTOSO and L.O.S. BULHÕES, *Synt. Met.* **52**, 171 (1992)
- [7] L.H.C. MATTOSO, R. M. FARIA, L.O.S. BULHÕES and A.G. MACDIARMID, *J. of Polymer Science:Part A: Polymer Chemistry* **32**, 2147 (1994)
- [8] S. STAFSTRÖM, J.L. BRÉDAS, A.J.EPSTEIN, H.S. WOO, D.B. TANNER, W.S. HUANG and A.G. MACDIARMID, *Phys. Rev. Letters* **59(13)**, 1464 (1987)
- [9] R. P. BAUMAN, "Absorption Spectroscopy" (Wiley, New York, 1962)
- [10] J. E. ALBUQUERQUE, Tese de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, USP, 1996
- [11] E.A. COLLINS, J. BARES and F.W. BILLMEYER Jr., "Experiments in Polymer Science", (John Wiley & Sons, 1973)
- [12] R.J. YOUNG and P.A. LOVELL, "Introduction to Polymers", (Chapman&Hall, 1991)
- [13] M. FERREIRA, Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994
- [14] N. J. DINARDO, "Nanoscale Characterization of surfaces and Interfaces", New York, 1994)

- [15] S.N. MAGONOV, M.-H. WHANGBO, “*Surface Analysis with STM and AFM- Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis*”, (VCH, Weinheim, 1996)
- [16] Multimode™ Scanning Probe Microscope Instructions Manual, (Digital Instruments, 1997)
- [17] Command Reference Manual, (Digital Instruments, 1997)
- [18] Topometrix User’s Manual, version 3.05
- [19] Talystep Taylor-Hobson Manual
- [20] A. ULMAN, “*An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly*”, (Academic Press, 1991)
- [21] R.M.A. AZZAM and N.M. BASHARA, “*Ellipsometry and Polarized Light*”, (North-Holland Publishing Company, 1977)
- [22] L. J. VAN DER PAUW, *Philips Res. Repts.* **16**, 187 (1961)
- [23] H.C. MONTGOMERY, *J. Appl. Phys.* **42(7)**, 2971 (1971)
- [24] B.F. LOGAN, S.O. RICE and R.F. WICK, *J. Appl. Phys.* **42(7)**, 2975 (1971)

CAPÍTULO IV - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE FILMES AUTOMONTADOS DE POLI(O- METOXIANILINA)

4.1 NOTA INTRODUTÓRIA

A preparação dos filmes automontados, tal como já foi dito anteriormente, consiste na adsorção de camadas sobre camadas que já se encontrem adsorvidas, e em virtude deste fato, será necessário sabermos como cresce cada camada em função do tempo antes de iniciarmos a preparação dos filmes de poli(o-metoxianilina) e poli(ácido vinilsulfônico) sobre diferentes substratos. Com vista a este propósito o presente capítulo será dedicado ao estudo e interpretação da cinética de adsorção de uma camada de poli(o-metoxianilina) (POMA) sobre diferentes substratos e no estudo da *n*-ésima camada de POMA sobre bicamadas já depositadas. Com base

em expressões empíricas, a adsorção de uma camada de POMA será associada a um processo de nucleação seguido de um de difusão. Estes estudos permitiram iniciar a preparação de filmes com bicamadas sobre diferentes substratos.

4.2 CRESCIMENTO DA PRIMEIRA CAMADA DE POMA

4.2.1 Cinética de adsorção de POMA em diferentes substratos

O crescimento de uma camada de POMA em função do tempo de imersão do substrato na solução de POMA foi acompanhada por espectrofotometria de ultravioleta-visível dos substratos. Optou-se por medir os espectros dos substratos, em vez dos espectros das soluções, porque a adsorção destes polímeros ocorre tanto nos substratos como nos recipientes das soluções. E, portanto, os espectros das soluções não seriam indicadores da quantidade adsorvida nos substratos.

Na figura 4.1 encontram-se representados os espectros de UV-visível de uma camada de POMA nos diferentes períodos de imersão do substrato de vidro hidrofilizado (I) na solução de POMA. Analisando estes espectros pode-se concluir que a POMA adsorve sobre vidro e que este polímero adsorvido continua na forma de sal de esmeraldina, tal como nas soluções. Verificam-se ainda desvios no máximo de absorvância que serão comentados mais adiante.

Figura 4.1 - Espectros no visível de uma camada de POMA para diferentes períodos de imersão do substrato na solução de POMA.

A forma mais clara de se apresentar e compreender estes resultados de cinética de adsorção será representar a absorvância máxima em relação ao tempo de imersão dos substratos. A figura 4.2 mostra aquela propriedade para os diversos substratos: vidro I e II e Teflon FEP. Note-se que após cada imersão o substrato foi enxaguado na solução de lavagem e secado ao ar.

Da análise desta figura podemos concluir que o substrato de Teflon FEP é o que menos adsorve a POMA e que apresenta um comportamento um pouco diferente dos outros substratos, posto que exibe um patamar mais longo antes da saturação. O substrato de vidro II adsorve mais POMA, mas os resultados experimentais parecem ser similares aos obtidos para o vidro I. Nestes resultados parece existir ainda um pequeno patamar entre os 30 e os 80 s.

Figura 4.2 - Absorvância máxima vs o tempo de imersão dos substratos na solução de POMA.

4.2.2 Cinética de adsorção de POMA em substratos de vidro

Durante o estudo da cinética de adsorção de POMA em substratos de vidro verificou-se que as curvas de cinética apresentam um patamar antes da saturação. Uma vez que se desejava obter um patamar com maior definição, obtiveram-se espectros de UV-vis em função do tempo de adsorção, tendo cada intervalo de imersão durado 5 s e secado-se o substrato com jatos de nitrogênio. Representando-se o máximo de absorvância normalizada, isto é, a absorvância dividida pelo valor final atingido, em função do tempo de imersão de substratos de vidro I e II chegou-se à figura 4.3. O valor da absorvância de saturação obtido para o filme sobre o vidro I é de cerca de 0,06, enquanto que para o filme de vidro II é de cerca de 0,1.

A curva de cinética obtida para o vidro I revela um patamar bem definido entre os 30 s e os 80 s, após o que o filme cresce até atingir a saturação. O crescimento da camada de POMA no vidro II apresenta um comportamento diferente do obtido para o vidro I, embora tenha um patamar semelhante até aos 40 s. A partir deste tempo o filme cresce muito mais rapidamente.

Figura 4.3 - Absorvância máxima normalizada em função do tempo de imersão dos substratos de vidro I e II na solução de POMA.

Estes resultados podem ser interpretados considerando-se que estão envolvidos dois processos, uma vez que as curvas de cinética apresentam um patamar e uma saturação após o crescimento. Associando a um destes processos a equação empírica de Johnson-Mehl-Avrami [1,2] que foi deduzida para reações heterogêneas e das quais a adsorção faz parte[3], e tomando em conta que para o primeiro processo esta equação apresenta uma exponencial simples,

a equação 4.1 foi adaptada aos resultados experimentais e os parâmetros calculados estão apresentados na tabela 4.1.

$$A = k_1 \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_1} \right) \right) + k_2 \left(1 - \exp \left(-\left(\frac{t}{\tau_2} \right)^n \right) \right) \quad (4.1)$$

Nesta equação A é a absorvância (ou a quantidade adsorvida por unidade de área), k_1 e k_2 são constantes adimensionais (ou em quantidade adsorvida por unidade de área) e τ_1 e τ_2 as constantes de tempo dos processos e n é o expoente da variável tempo.

Tabela 4.1 - Parâmetros da equação 4.1, calculados a partir dos dados da figura 4.3.

Substrato	k_1	τ_1 (s)	k_2	τ_2 (s)	n
Vidro I	0,18±0,01	5±2	0,75±0,01	280±50	2,24±0,08
Vidro II	0,16±0,01	4,6	0,80±0,02	117 ±4	1,5

Destes cálculos podemos concluir que o primeiro processo se verifica durante o crescimento do filme nos dois tipos de substratos, uma vez que tanto o respectivo tempo característico τ_1 (~ 5 s) como a sua intensidade apresentam valores muito próximos.

No intuito de interpretar o que sucede no decurso do primeiro processo, pensou-se no que acontece quando o substrato é mergulhado na solução. Assim, as moléculas de POMA que se encontram na solução e muito próximas do substrato podem ser

rapidamente adsorvidas na superfície, criando pequenos núcleos quando a energia livre associada à adsorção é menor do que a energia livre das cadeias poliméricas no líquido. De fato, a parte da equação 4.1 associada ao primeiro processo pode ser facilmente deduzida se se considerar a adsorção de pequenos núcleos que só ocorrem em determinados sítios preferenciais. Se no total existirem N_0 sítios por unidade de superfície onde pode ocorrer a adsorção e se restarem N sítios por unidade de área ao fim de um tempo t , o número de sítios por unidade de área que passam a ser ocupados num pequeno intervalo de tempo dt será $dN = -(N/\tau_1)dt$, onde τ_1 é a constante de tempo característica de um sítio vazio passar a ser ocupado. Integrando a relação obtida chega-se a que $N = N_0 \exp(-t/\tau_1)$. Portanto, o número de sítios vazios por unidade de área decresce exponencialmente, o que significa que a quantidade adsorvida por unidade de área crescerá exponencialmente, com o mesmo tempo característico, tal como é mostrado no primeiro termo da equação 4.1.

No segundo processo de adsorção de POMA no vidro do tipo I, o tempo característico τ_2 é da ordem dos 280 s e o fator da exponencial é 2,24. De acordo com [1,2] um processo governado por uma lei deste tipo pode estar associado a um crescimento controlado por difusão e quando n varia entre 2,5 e 1,5 o filme está a crescer a partir de

formas sólidas de pequenas dimensões e com uma taxa de nucleação que vai decrescendo [1,2].

Durante o segundo processo de adsorção do vidro II o tempo característico é de 117 s e o fator n é 1,5. Uma vez que n toma o valor de 1,5, este processo é também associado a um crescimento controlado por difusão em que o filme cresce a partir de formas sólidas de pequenas dimensões e, neste caso, a taxa de nucleação é zero [1,2]. Esta análise dos resultados de cinética não é definitiva, porque não se levou em conta o deslocamento do pico que afeta a relação entre absorvância e massa adsorvida. É disso que trataremos na seção 4.3.

4.2.3 Mudança do máximo da banda polarônica

O máximo da banda polarônica da POMA não se mantém no mesmo comprimento de onda durante o crescimento da camada, tal como pôde ser observado nas figuras 4.1 e 4.4. Nestas figuras são apresentados os espectros de absorvância do crescimento de um filme de POMA sobre um substrato de vidro e onde se constata que o máximo da banda se desloca para comprimentos de onda menores à medida que o tempo de imersão do substrato na solução cresce, e, após cerca de 100 s, o máximo do espectro volta para comprimentos de onda superiores. Este fenômeno pode ser atribuído à

desprotonação da POMA, pois quando as propriedades de condução deste polímero começam a diminuir o espectro desloca-se para comprimentos de onda menores [4,5]. O fato de o comprimento de onda do máximo de absorvância voltar a aumentar significa que a POMA agora adsorvida continua protonada.

Figura 4.4 - Espectros de absorvância da POMA adsorvida no vidro hidrofílico em função do tempo de imersão deste substrato.

Para entender o que acontece durante o crescimento do filme de SA, representou-se na figura 4.5 a absorvância máxima de cada espectro de UV-visível e o comprimento de onda associado a cada máximo, ambos em função do tempo de imersão do substrato na solução. Da observação desta figura verifica-se que é essencialmente durante o patamar de crescimento do filme que existe o efeito de

desprotonação, pois quando a camada se completou deixou de haver variação no comprimento de onda do máximo da absorvância.

Figura 4.5 - Absorvância máxima do espectro de UV-visível e comprimento de onda desta absorvância em função do tempo de imersão de um substrato de vidro hidrofiliado.

Estes resultados só podem ser interpretados se se considerar que no primeiro processo de adsorção (nucleação), quando o polímero fica mais em contato com o substrato, há interações entre ambos. O fato de o espectro UV-vis de polianilina se deslocar para mais baixos comprimentos de onda indica que parte das moléculas está a desprotonar-se (ou seja a passar para a forma base de esmeraldina), o que indica haver interações iônicas ou de pontes de hidrogênio entre o polímero e o vidro, como será demonstrado no capítulo VI.

4.2.4 Cinética verdadeira de adsorção

O número de vezes que se mergulha e se seca o substrato parece ter efeito na cinética de adsorção. Se compararmos os valores máximos ou de saturação obtidos na figura 4.2 com os valores máximos de saturação atingidos na experiência que deram origem à figura 4.3, respectivamente, 0,06 para o vidro hidrofílicado (I) e 0,1 para o vidro II, podemos concluir que a quantidade de material é muito superior no caso destes últimos. Por outro lado, cada vez que se retira o substrato da solução, o processo termodinâmico de adsorção é interrompido. Para estudar qual o comportamento da cinética real, cada substrato de vidro, todos hidrofílicos nas mesmas circunstâncias, foi imerso na solução polimérica uma única vez durante um determinado período de tempo, e, então, medido o espectro de UV- visível. A figura 4.6 representa a curva de cinética obtida, sendo cada ponto uma média da absorvância máxima de vários substratos que estiveram imersos na solução durante o mesmo período de tempo. A dispersão dos resultados era esperada, uma vez que ao empregar substratos diferentes, ainda que do mesmo lote de placas de vidro, a adsorção varia em cerca de 20-30%.

Figura 4.6 - Absorvância máxima média versus o tempo de imersão de substratos de vidro hidrofiliizado na solução de POMA. A concentração da solução de POMA foi de 0,35 g/L.

Estes resultados experimentais foram também adaptados com a equação 4.1 e a tabela 4.2 mostra os parâmetros desta equação que melhor se adaptam a estes resultados. Da análise dos parâmetros calculados resulta que a constante de tempo τ_1 é da ordem de 10 s, ou seja, o dobro dos valores representados na tabela 4.1 para o mesmo parâmetro, e o intervalo da constante de tempo τ_2 compreende o intervalo obtido nessa mesma tabela para o vidro I. Embora os dados de absorvância tenham sido adaptados com $n=2,24$, mais adiante na seção 4.3 verificar-se-á que a quantidade de massa adsorvida, grandeza que realmente interessa considerar, adapta-se a $n=1,5$.

Tabela 4.2- Parâmetros da equação 4.1, calculados a partir dos dados da figura 4.6.

k₁	τ₁ (s)	k₂	τ₂ (s)	n
0,0071±0,0003	10 ± 2	0,0019±0,0005	300±100	2,24

4.2.5 Cinética de adsorção de POMA- Comparação de Resultados

Com o intuito de comparar os vários resultados de cinética de crescimento da primeira camada de POMA sobre substratos de vidro hidrofílicizado, os diferentes resultados foram colocados juntos na figura 4.7, onde a absorvância máxima é representada como função do tempo de imersão dos substratos. A curva I apresenta um pequeno patamar entre os 30 e os 80 s, no qual a quantidade de POMA adsorvida cresce mais lentamente, voltando novamente a subir um pouco mais e após cerca de 300 s a camada de POMA parece estar completa, uma vez que a absorvância se mantém constante. Com vista a se estudar com maior definição o patamar obtido, o intervalo de tempo de cada imersão do substrato na solução foi diminuído para 5 s e a cinética obtida encontra-se representada pela curva II. Deste resultado podemos logo inferir que a quantidade de material adsorvido é cerca de 4 vezes superior ao adsorvido durante a curva de cinética I, o patamar que se delineava na curva I aparece completamente definido e segue os valores de absorvância deste segundo patamar.

Figura 4.7 - Absorvância máxima vs o tempo de imersão de substratos na solução de POMA. I-Substrato foi mergulhado na solução 12 vezes durante diferentes intervalos de tempo. II-Substrato mergulhado 74 vezes na solução durante intervalos de 5 s até aos 270 s de adsorção e de 10s e 20s até aos 560 s de adsorção. III- Cada ponto é a média dos resultados de 4 substratos imersos uma única vez. As linhas sólidas representam a adaptação dos resultados usando a equação 4.1.

A partir da análise dos resultados das curvas I e II verifica-se que a cinética de adsorção é influenciada pelo número de vezes que se mergulha e se seca o substrato, uma vez que quanto maior for este número maior é a quantidade de POMA adsorvida. Por outro lado, cada vez que se retira o substrato da solução, o processo termodinâmico de adsorção é interrompido. Para estudar o comportamento da cinética real, substratos de vidro foram imersos na solução durante um determinado período de tempo, e a curva III representa a curva de cinética obtida. Chama-se a atenção para o fato de o valor de saturação obtido na curva III ser da ordem de grandeza do valor do patamar obtido nas curvas I e II e, nesta última

o valor de saturação ser mais de 5 vezes superior. Note-se no entanto que a concentração de POMA era praticamente metade no caso da curva III.

Para tentar explicar a razão destas diferenças há que se refletir sobre o processo de adsorção das moléculas quando se mergulha o substrato na solução, constituída por moléculas de POMA e de água (em maior quantidade). Uma vez que o substrato é hidrofilizado, tanto as moléculas de POMA como as de água podem ser nele adsorvidas. Quando se retira o substrato da solução e se seca, as moléculas de água saem, ficando só as de POMA. Quando o substrato é mergulhado novamente na solução, as regiões onde se encontravam as moléculas de água vão ser agora novamente disputadas pelas de água e as de POMA. Este processo continua até que a superfície esteja coberta de POMA. Quanto mais vezes se secar o substrato, mais ele adsorve. Quando o substrato é só imerso uma vez durante bastante tempo, há regiões que não vão ser preenchidas por polímero, pois o espaço é ocupado pelas moléculas de água. De qualquer forma deve-se mencionar que tal explicação é contraditória ao paradigma da automontagem por interação eletrostática, uma vez que a saturação em cada processo deveria depender da quantidade de carga disponível no substrato para atrair as moléculas catiónicas de POMA. Voltar-se-á a este ponto mais tarde.

Tabela 4.3 - Resumo dos parâmetros calculados a partir da eq. 4.1 nas várias situações.

Substrato	Figura	k_1	τ_1 (s)	k_2	τ_2 (s)	n
Vidro I	3.7	0,011±0,001	7±1	0,004±0,001	110±10	2,24
	3.8	0,011±0,001	5±2	0,045±0,001	280±50	2,24
	3.11	0,007±0,001	10 ± 2	0,002±0,001	300±100	2,24
Vidro II	3.7	0,014±0,001	8±1	0,006±0,001	120±20	1,5
	3.8	0,016±0,001	4,6±0,1	0,080±0,002	117 ±4	1,5
Teflon FEP	3.7	0,004±0,001	7,8±0,1	0,005±0,001	220±20	2,24

O resumo dos resultados de cinética de adsorção de POMA sobre os diferentes substratos encontra-se na tabela 4.3.

4.3 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE POMA ADSORVIDA

Uma vez que o comprimento de onda do máximo de absorvância muda durante o crescimento do filme, a quantidade de material adsorvido não seguirá a curva da absorvância máxima se o coeficiente de extinção variar. Para verificar esta hipótese foram determinados os coeficientes de extinção a partir de curvas de calibração de absorvância em função da concentração de soluções aquosas de POMA com pH=3 e pH=4,5. De notar que os máximos de absorvância ocorrem a cerca de 750 nm e 650 nm em soluções com pH=3 e pH=4,5, respectivamente. Os valores dos coeficientes de

extinção obtidos foram $1,74 \times 10^4 \text{ g}^{-1}\text{cm}^2$ ($2,14 \times 10^6$ moles de monômero $\times\text{cm}^2$) para pH=3 e $1,03 \times 10^4 \text{ g}^{-1}\text{cm}^2$ ($1,27 \times 10^6$ moles de monômero $\times\text{cm}^2$) para pH=4,5.

Figura 4.8 - Quantidade de massa de POMA adsorvida por unidade de área em função do tempo de imersão do substrato e respectiva absorvância máxima.

Pressupondo que o comportamento das moléculas de POMA adsorvidas num substrato, quando sujeitas à luz, é igual ao das mesmas moléculas quando estão na solução aquosa, os coeficientes de extinção podem ser considerados iguais nas duas situações. Pressupõe-se, também, que o coeficiente de extinção tem uma variação linear com o comprimento de onda do máximo de absorvância e, assim, conseguiu-se estimar a quantidade de polímero adsorvido por unidade de área num substrato de vidro I, que se

encontra representado em função do tempo na figura 4.8 conjuntamente com a absorvância máxima correspondente.

Do estudo desta figura podemos concluir que nos primeiros 300 s, região onde há uma variação do coeficiente de extinção, a curva de absorvância em função do tempo não é proporcional à massa adsorvida. Contudo, o patamar continua a existir, embora dure menos tempo. O comportamento desta nova curva cinética aproxima-se do comportamento da cinética obtida para o vidro II. Os parâmetros calculados com a equação 4.1 encontram-se na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Parâmetros da equação 4.1 calculados a partir dos dados da quantidade de massa adsorvida da figura 4.8.

k_1 (mg/m²)	τ_1 (s)	k_2 (mg/m²)	τ_2 (s)	n
3,4±0,2	4 ±2	12,3±0,2	214±7	1,5

Desta tabela podemos verificar que o tempo característico τ_1 apresenta um valor semelhante ao calculado para os resultados experimentais de cinética de crescimento de filme sobre os substratos de vidro I e II da figura 4.3. Contudo, o tempo característico τ_2 calculado encontra-se abaixo do valor inicial 280 ± 50 s (Tabela 4.1).

O efeito de mudança do comprimento de onda do máximo de absorvância também se verifica nos espectros durante o estudo da

cinética no vidro II. Todavia, este efeito só foi verificado nos primeiros 60 s. Estimando-se a quantidade de material adsorvida por unidade de área pelo processo anterior, verificou-se que a mudança do coeficiente de extinção não altera o comportamento da curva de cinética.

Deve-se, finalmente, acrescentar que durante a cinética real os espectros de UV-vis também apresentam um deslocamento do comprimento de onda do máximo de absorvância em função do tempo de imersão. Estimando-se a quantidade de material adsorvida pelo mesmo processo, verificou-se que a melhor adaptação destes dados é a equação 4.1 com $n=1,5$ e os parâmetros calculados encontram-se na tabela 4.5. A constante de tempo τ_1 mantém o valor estimado na tabela 4.4, mas o intervalo de confiança da constante de tempo τ_2 contém o valor de τ_2 apresentado na tabela 4.1 (214 ± 7 s).

Tabela 4.5- Parâmetros da equação 4.1, calculados a partir dos valores de quantidade de POMA adsorvida, estimados dos dados de cinética real (figura 4.6).

k_1 (mg/m²)	τ_1 (s)	k_2 (mg/m²)	τ_2 (s)	n
2,2 $\pm$ 0,2	10 $\pm$ 3	0,6 $\pm$ 0,2	200 $\pm$ 70	1,5

A quantidade de POMA adsorvida por unidade de área no final de uma camada, obtida mergulhando-se o substrato apenas uma vez, é a soma de k_1 e k_2 , que dá o valor de $2,8 \pm 0,4$ mg/m², comparável a

valores de adsorção de outros polímeros obtidos por diversos investigadores [12].

E por último, deve-se sublinhar que, ao contrário do que se concluía quando se estudava só o valor da absorvância- seções 4.2.1 a 4.2.4, a quantidade de massa adsorvida por unidade de área sobre os substratos de vidro I e II, durante o segundo processo segue a equação empírica 4.1 com $n=1,5$, processo este que é associado, tal como já foi dito, a um crescimento controlado por difusão em que o filme cresce a partir de formas sólidas de pequenas dimensões [1,2]. Gabrielli et al [6] estudaram a cinética de adsorção de um surfatante aniônico e de um polímero não iônico e obtiveram uma cinética que também segue a lei de Avrami com $n=1,5$. Este valor foi justificado por um crescimento a 2 dimensões, ou seja na superfície, limitado por um processo de difusão e portanto $n=2-1/2 = 3/2$, pois o valor de n é usualmente interpretado em termos do número de eventos necessários para formar uma “semente” de crescimento e do número de dimensões de crescimento.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CRESCIMENTO DE UMA CAMADA DE POMA POR MICROSCOPIA

Para confirmar o processo de crescimento de uma camada de polímero sobre o substrato observaram-se ao microscópio eletrônico

substratos de vidro hidrofílicizado, previamente mergulhados na solução de POMA durante um determinado intervalo de tempo. Embora o microscópio eletrônico não tenha muita resolução para observar estas amostras, pudemos verificar que o substrato mergulhado durante 5 s na solução já apresenta uns pequenos pontos mais claros que podem indicar a presença de núcleos de polímero, o que está de acordo com os resultados de espectrofotometria de ultra-violeta visível que apresentam absorvâncias máximas da ordem de 0,004 em substratos nestas condições. Estes pequenos núcleos vão aumentando de tamanho, contudo, aos 15 minutos de adsorção, a superfície do substrato ainda não está completamente preenchida de polímero, embora os espectros de UV-visível de substratos mergulhados uma única vez na solução de POMA indiquem que a camada pára de crescer a partir de 10 minutos de adsorção.

Como aquela técnica de microscopia não tinha resolução, passou-se a estudar a cinética de adsorção da POMA sobre substratos de vidro por microscopia de força atômica. As figuras 4.10 e 4.11 mostram, as imagens topográficas obtidas em substratos que foram mergulhados durante, 10 segundos e 10 minutos, respectivamente. A figura 4.9 mostra a topografia do substrato sem POMA adsorvida para comparação.

Figura 4.9 - Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica, do substrato de vidro. As regiões mais claras indicam maior altura.

A hipótese que foi lançada sobre a existência de núcleos de polímero sobre o substrato é, portanto, corroborada pela presença de pequenos agregados que aumentam de tamanho quando o tempo de adsorção aumenta. Estes resultados permitiram-nos confirmar a veracidade do modelo de nucleação proposto. Para tempos de adsorção grandes, mesmo superiores a 10 minutos, verifica-se que a POMA não cobre completamente a superfície do substrato.

Figura 4.10 - Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica, de POMA adsorvida num substrato de vidro durante 10 s. As regiões mais claras indicam maior altura.

Figura 4.11 - Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica, de POMA adsorvida num substrato de vidro durante 10 minutos. As regiões mais claras indicam maior altura.

Quando se mergulha o mesmo substrato várias vezes na solução durante intervalos de tempo curtos (5 segundos), a quantidade de POMA adsorvida é superior do que se se mergulha uma só vez durante o mesmo intervalo de tempo. Tal efeito é comprovado pela figura 4.12 onde um substrato foi mergulhado na solução de POMA seis vezes durante intervalos de 5 segundos, perfazendo 30 segundos de imersão e comparando esta figura com a obtida

mergulhando o substrato uma única vez durante 10 minutos (figura 4.11).

Figura 4.12 - Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica, de POMA adsorvida num substrato de vidro devida a 6 imersões de 5 segundos.

4.5 CRESCIMENTO DA N-ÉSIMA CAMADA DE POMA

4.5.1 Cinética de adsorção de POMA sobre filmes de POMA/PVS

O crescimento de uma camada de polímero é influenciado pelo substrato e, portanto, é necessário estudar a cinética de adsorção de uma camada de POMA sobre um filme já com multicamadas. A

figura 4.13 mostra as curvas de absorvância máxima normalizada, isto é a diferença da absorvância máxima num determinado intervalo de tempo com a absorvância do filme antes de se começar a adsorver a camada em estudo ($t=0s$), dividida pela diferença máxima atingida, em função do tempo de imersão na solução de POMA para a deposição da primeira, da quinta e da décima-quinta bicamadas sobre vidro. O tempo de imersão no PVS foi sempre de 3 minutos.

O processo de adsorção torna-se mais rápido à medida que o número de bicamadas aumenta. Analogamente ao que acontece com a adsorção da primeira camada, estes resultados experimentais podem ser adaptados com a equação 4.1, tal como é demonstrado pelas curvas a cheio na figura 4.13. Os parâmetros calculados pelo ajuste dos dados experimentais encontram-se na tabela 4.6. A primeira exponencial corresponde a um processo relativamente rápido (com um tempo característico de 5 s), enquanto o segundo processo, também exponencial, é mais lento e apresenta um tempo característico da ordem dos 100 segundos. As constantes de tempo, τ_2 , calculadas com estes resultados experimentais, encontram-se no intervalo de valores calculados na tabela 4.3. Estas constantes de tempo parecem ser independentes do número de camadas já depositadas (e provavelmente independente do substrato).

Figura 4.13 - Absorvância média normalizada em função do tempo de imersão de substratos com 0, 4 e 14 bicamadas de POMA/PVS. As linhas a sólido representam a adaptação pela equação 4.1.

A constante k_1 tende a aumentar com o número de camadas de POMA o que mostra um aumento predominante do primeiro processo. Isto pode ser considerado como uma eliminação completa dos efeitos do substrato e também indicando que a atração eletrostática é mais forte entre a POMA e o PVS do que entre a POMA e o substrato. Note-se que com $n=1$ teríamos um processo consideravelmente diferente daquele obtido para a primeira camada. Contudo, estes resultados foram obtidos com soluções de POMA com concentrações elevadas e como veremos no próximo capítulo a concentração tem grande importância na adsorção.

Tabela 4.6- Parâmetros calculados usando a equação 4.1 para o crescimento de uma camada de POMA sobre filmes já formados de POMA/PVS e diferente número de bicamadas.

Camada de POMA	k₁	τ₁ (s)	k₂	t₂ (s)	n
1	0,62±0,04	7±1	0,37±0,04	100±30	1
5	0,74±0,04	3,8±0,6	0,25±0,04	70±30	1
10	0,72±0,03	4,3±0,5	0,29±0,03	120±30	1
15	0,98±0,03	3,5±0,6	---	---	0

4.5.2 Adsorção verdadeira de POMA sobre filmes de POMA/PVS

Como vimos na seção anterior o crescimento linear de um filme automontado poderá ser obtido a partir de um tempo de imersão nas soluções de 3-5 minutos. Mas o estudo do processo de adsorção de POMA sobre substratos de vidro fez-nos concluir que o número de imersões tinha efeito sobre a quantidade adsorvida. Contudo, nas medidas anteriores, a cinética de adsorção de POMA sobre bicamadas de POMA/PVS foi obtida interrompendo-se o processo de adsorção várias vezes. Por outro lado, no estudo de cinética de adsorção verdadeira de POMA sobre vidro foi utilizado um grande número de substratos para obter um valor médio da quantidade adsorvida em cada período de imersão. Tratando-se de adsorção de POMA sobre filmes automontados de POMA/PVS torna-se impraticável preparar um número suficiente de filmes. Desta forma, começou-se por fazer

crescer um filme de POMA/PVS, de acordo com o procedimento experimental já descrito na seção 2.1 e esquematizado na figura 2.1. Face aos resultados experimentais obtidos para a cinética de adsorção na seção anterior assumiu-se que o tempo de imersão do substrato nas soluções de POMA e PVS seria de 15, 5 e 3 minutos, respectivamente, para a primeira, segunda e restantes bicamadas, isto é, tempo suficiente para que as camadas fiquem praticamente adsorvidas, de acordo com os resultados da cinética (figuras 4.6 e 4.13).

De notar que o crescimento das camadas de PVS não foi controlado, mas a concentração deste polieletrólito é mais de 10 vezes superior à concentração de POMA, e considerou-se que 3 minutos era um tempo adequado para a adsorção de uma camada de PVS. Quando o filme se encontrava a crescer linearmente, isto é, após a sétima bicamada, o tempo de adsorção da camada de POMA foi mudado, e a partir daqui de 4 em 4 bicamadas o tempo de adsorção da camada de POMA foi variado de modo a se construir a curva de cinética. Nas camadas restantes, o tempo de adsorção de 3 minutos foi mantido tanto para a POMA como para o PVS.

A figura 4.14 mostra a quantidade de POMA adsorvida estimada a partir da absorvância a 385 nm, que é um ponto isobéstico da POMA em filme (ponto que depende só da quantidade de massa e não do estado de protonação), da lei de Beer-Lambert e do coeficiente de

extinção a 385 nm calculado adiante na seção 5.6, em função das primeiras 20 bicamadas. Sempre que o tempo de adsorção de POMA se mantém constante, o crescimento do filme é linear, tal como mostram os traços a cheio que representam a reta que se adapta aos pontos experimentais.

Figura 4.14 - Quantidade de POMA adsorvida por unidade de área em função do número de bicamadas de POMA/PVS já adsorvidas sobre um substrato de vidro hidrofílico. Os tempos assinalados indicam os períodos de imersão do substrato na solução de POMA que foram diferentes de 3 minutos.

A quantidade de POMA adsorvida por unidade de área para os diferentes tempos de imersão encontra-se finalmente representada na figura 4.15. A curva a cheio é a adaptação dos pontos experimentais à equação 4.1. Estes resultados levam-nos a concluir que também a adsorção de POMA sobre bicamadas pode ser associada a 2 processos e os parâmetros desta equação que se adaptam aos resultados

experimentais são os seguintes: $\tau_1 = 5 \pm 1$ s (valor que está de acordo com os resultados obtidos anteriormente na adsorção sobre vidro), $\tau_2 = 14 \pm 4$ minutos, k_1 e k_2 são, respectivamente, 4 ± 1 mg/m² e 9 ± 1 mg/m², e $n=1,5$. O valor da constante de tempo τ_2 é maior que a calculada para a mesma constante no caso de adsorção no vidro, o que pode ser causado pelo aumento do número de cargas na última camada adsorvida, relativamente ao número de cargas do substrato de vidro e, portanto, é necessário um tempo maior para a neutralização da carga. Outra possível explicação é a maior área efetiva para adsorção, em virtude do aumento da rugosidade, como será visto depois. Quando o valor de n é 1,5, o processo pode ser associado, tal como já foi dito, a um crescimento controlado por difusão com domínios a crescer a partir de pequenas dimensões e taxa de nucleação zero, o que também foi observado no caso da adsorção de POMA no vidro.

Os coeficientes de difusão podem ser estimados nas regiões de linearidade da curva da quantidade adsorvida por unidade de área em função de $t^{1/2}$ e usando a equação de Langmuir-Schaeffer [7]:

$$\Gamma = \frac{2}{\pi^{1/2}} CD^{1/2} t^{1/2} \quad (4.2)$$

onde Γ é a quantidade de POMA adsorvida por unidade de área, C é a concentração da solução, D o coeficiente de difusão e t o tempo. Os valores dos coeficientes de difusão encontrados, respectivamente,

para os processos de nucleação e de crescimento controlado por difusão foram de $2,6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ e de $1,8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Tais valores encontram-se na gama de valores de coeficiente de difusão já obtidos para outros polímeros [8]. Outra conclusão importante destes dados é que 3 minutos de imersão na solução de POMA não são suficientes para que se forme uma camada completa de POMA.

Figura 4.15 - Cinética verdadeira de adsorção de POMA sobre filmes automontados de POMA/PVS. A linha representada é a adaptação da equação 4.1 aos resultados experimentais.

4.5.3 Efeito do número de imersões na adsorção de POMA sobre filmes de POMA/PVS

Comparando as curvas de cinética obtidas nas duas seções anteriores, pode-se observar que a quantidade adsorvida e o comportamento da curva de cinética de adsorção de POMA sobre filmes de POMA/PVS também depende do número de imersões, tal

como já se tinha observado na adsorção de POMA sobre vidro. Este efeito é confirmado quando se representa a curva de cinética verdadeira obtida quando a solução de POMA tem o valor de 0,23 g/L e a curva de cinética que foi obtida mergulhando-se um filme de 20 bicamadas de POMA/PVS numa solução de POMA com uma concentração de 0,15 g/L durante períodos de 5 segundos (figura 4.16).

Figura 4.16 - Cinética de adsorção de POMA sobre filmes de POMA/PVS: I -cinética verdadeira (concentração da solução de POMA foi de 0,23 g/L).; II- Interrompendo o processo de adsorção a cada 5 segundos de imersão (concentração da solução de POMA foi de 0,15 g/L).

Quando se mergulha muitas vezes o substrato, mesmo numa solução de concentração mais baixa, este consegue adsorver mais rapidamente a mesma quantidade de material do que quando o processo de adsorção é obtido numa só imersão.

4.6 CONCLUSÕES

Neste capítulo foi iniciado o estudo de filmes automontados de poli(o-metoxianilina) e poli(ácido vinilsulfônico). Começou-se a estudar o crescimento de uma camada de POMA sobre diferentes substratos, embora o substrato mais utilizado tenha sido o vidro. O crescimento de uma camada de POMA (em quantidade de massa por unidade de área) por adsorção, sobre vidro hidrofílicizado, utilizando-se equações empíricas, foi associado a um processo de nucleação com uma constante de tempo de 5 a 10 s, confirmado por microscopia, seguido de um crescimento controlado por difusão com taxa de nucleação zero ($n=1,5$ na equação 4.1) e constante de tempo da ordem das centenas de segundos. Tais resultados contradizem o modelo proposto por Decher [9-11], em que se subentende que as moléculas são adsorvidas em toda a superfície do substrato, aleatoriamente, formando uma camada praticamente uniforme. Foi também verificado que durante a fase de nucleação há uma forte interação entre o substrato e as moléculas de POMA, uma vez que há deslocamento do pico na banda de absorção, o que corresponde à desprotonação.

O número de vezes que se imerge o substrato na solução após ter sido seco influencia substancialmente a quantidade de material adsorvido. Este fato possibilita que se possa produzir camadas com mais ou menos material, conforme as necessidades na construção de

um dispositivo. Apesar destas vantagens à vista, esta observação experimental levantou uma série de questões que nos fizeram encaminhar para o estudo das interações que ocorrem durante a formação destes filmes e de que tratará o capítulo VI. De fato, à primeira vista, não faz sentido que moléculas carregadas sejam adsorvidas sobre outras iguais.

A quantidade de material adsorvido por unidade de área na primeira camada, mergulhando o substrato uma única vez na solução, é cerca de $2,8 \text{ mg/m}^2$. Este valor encontra-se dentro da gama de valores de adsorção obtidos para outros polímeros [8].

A partir destes resultados de cinética de adsorção começou-se então a preparar filmes de POMA/PVS, isto é, alternando a deposição de POMA e de PVS, estudando-se também o crescimento de camadas de POMA sobre estes filmes. Estes resultados permitiram-nos verificar que à medida que o número de bicamadas aumentava o tempo de adsorção era menor. Além disso, nestes resultados pôde-se verificar a existência de dois processos na cinética de adsorção.

4.7 REFERÊNCIAS

- [1] J. W. CHRISTIAN, *"The Theory of Transformations in Metals and Alloys- an advanced textbook in Physical Metallurgy, Part I- Equilibrium and General Kinetic Theory"*, (Pergamon Press, 1975)

- [2] E. S. MACHLIN, "An introduction to aspects of thermodynamics and kinetics relevant to materials science", (Giro Press, 1991)
- [3] S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER and H. EYRING, "The Theory of rate processes", (MacGraw-Hill Book Company Inc., 1941)
- [4] J.G. MASTERS, Y. SUN, A.G. MACDIARMID and A.J. EPSTEIN, *Synt. Met.* **41-43**, 715 (1991)
- [5] S. STAFSTRÖM, J.L. BRÉDAS, A.J.EPSTEIN, H.S. WOO, D.B. TANNER, W.S. HUANG and A.G. MACDIARMID, *Phys. Rev. Letters* **59(13)**, 1464 (1987)
- [6] G. GABRIELLI, F. CANTALE, G.G.T. GUARINI, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **119**, 163 (1996)
- [7] I. LANGMUIR and V. J. SCHAEFER, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2400 (1937)
- [8] G.J. FLEER and J. LYKLEMA, in "Adsorption from solution at the solid/liquid interface", edited by G.D. Parfitt and C.H. Rochester, (Academic Press, 1983), p. 153
- [9] G. DECHER, J.D. HONG and J. SCHMITT, *Thin Solid Films* **210/211**, 831 (1992),
- [10] Y. LVOV, H. HAAS, G. DECHER and H. MÖHWALD, *J. Phys. Chem.* **97**, 12835 (1993)
- [11] Y. LVOV, G. DECHER and H. MÖHWALD, *Langmuir* **9**, 481 (1993)
- [12] G.D. PARFITT and C.H. ROCHESTER, "Adsorption from solution at the solid/liquid interface", (Academic Press, 1983)

CAPÍTULO V - PROPRIEDADES DE FILMES AUTOMONTADOS DE POLI(O-METOXIANILINA)

5.1 NOTA INTRODUTÓRIA

O presente capítulo será dedicado à caracterização de filmes automontados de poli(o-metoxianilina) (POMA) e de poli(ácido vinilsulfônico) (PVS) adsorvidos sobre diferentes substratos, no que diz respeito ao estudo do crescimento por espectrofotometria de visível e infravermelho, elipsometria, perfilometria, microscopia de força atômica. Mostrar-se-á que tanto as quantidades de POMA e de PVS adsorvidas bem como a espessura são constantes por cada bicamada, crescendo estes filmes linearmente com o aumento de bicamadas. A partir de medidas de raios X verificou-se que estes filmes são organizados em camadas, mas as moléculas não estão organizadas no plano de cada camada. A condutividade dos filmes de

POMA/PVS e a sua dependência com a atmosfera onde os filmes estão expostos foram também estudadas, abordando-se a possibilidade de estes filmes virem a ser usados como sensores de gases.

5.2 CRESCIMENTO DE FILMES DE POMA/PVS

Tal como foi atrás referido, os filmes automontados são preparados de acordo com os esquemas representados nas figuras 2.1 e 3.7, isto é, mergulhando-se sucessivamente o substrato na solução de POMA, na solução de lavagem, na solução de PVS e na de lavagem, o que corresponde à preparação de uma bicamada. A repetição desta sequência leva à formação de multicamadas. O processo de crescimento foi observado por espectrofotometria de ultravioleta visível. Os resultados revelaram que a partir da quinta bicamada, cada bicamada depositada contribui com igual quantidade de polímero depositado no substrato, uma vez que a quantidade adsorvida por unidade de área é diretamente proporcional ao número de bicamadas, tal como é indicado na figura 5.1.

Figura 5.1 - Quantidade de POMA adsorvida por unidade de área e comprimento de onda na absorvância máxima em função do número de bicamadas de POMA/PVS sobre um substrato de vidro hidrofílicado. A concentração das soluções de POMA e PVS foi de 0,15 g/L e 10^{-2} M, respectivamente, e o pH = 3.

Até a quinta bicamada a quantidade de POMA adsorvida por bicamada cresce exponencialmente, o que indica que o substrato influencia o crescimento do filme. Já o comprimento de onda da absorvância máxima só deixa de variar a partir da décima bicamada. A influência do substrato também é confirmada na figura 5.2 onde se mostra o crescimento de bicamadas de POMA/PVS sobre diferentes substratos. Só as bicamadas adsorvidas sobre ITO começam logo a crescer linearmente, enquanto no caso dos outros substratos a quantidade de POMA adsorvida nas primeiras bicamadas aumenta exponencialmente e só então a crescer linearmente com o número de bicamadas.

Figura 5.2 - Absorvância máxima versus o número de bicamadas de filmes automontados de POMA/PVS adsorvidos sobre: Vidro I, Vidro II, ITO e Teflon FEP.

Figura 5.3 - Ângulo delta medido por elipsometria a 633 nm e quantidade de POMA adsorvida por unidade de área em função do número de bicamadas de POMA/PVS sobre um substrato de vidro hidrofílico.

O crescimento dos filmes automontados de POMA/PVS no que diz respeito à espessura foi também observado por elipsometria. Com

efeito, o ângulo Δ [1,2], que é proporcional à espessura, segue o comportamento da quantidade de POMA adsorvida por unidade de área, como indica a figura 5.3.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE POMA/PVS POR FTIR

O crescimento dos filmes automontados também pode ser analisado a partir dos espectros de infravermelho na região de número de onda de 1800 a 900 cm^{-1} , como é mostrado na figura 5.4 para um filme com várias bicamadas sobre um substrato de fluoreto de cálcio. As bandas a 1586 e 1493 cm^{-1} são originadas pelas vibrações de deformação axial dos átomos de carbono, respectivamente nos anéis quinóides e benzênicos [3-5]. A partir da razão das intensidades daquelas vibrações $\left(\frac{I_{1586}}{I_{1493}} \right)$, pode-se verificar que as moléculas de POMA destes filmes encontram-se 40% oxidadas, ou seja, na forma esmeraldina. Os picos a 1168, 1210, 1293 e 1350 cm^{-1} correspondem aos resultados de Quillard et al. [5] obtidos para a polianilina na forma base de esmeraldina. O pico a 1350 cm^{-1} corresponde à sobreposição das vibrações de deformação angular e à deformação causada pelo grupo do ácido sulfônico. O pico a 1021 cm^{-1} é associado às vibrações de deformação axial simétrica do grupo C-O-C e às de deformação angular assimétrica no plano associada à

ligação C-H, enquanto que o pico a 1260 cm^{-1} é atribuído à deformação axial assimétrica devida às ligações C-O-C. Finalmente, a presença do PVS é revelada pelos picos a 1143 e 1350 cm^{-1} que são atribuídos ao grupo sulfônico.

Figura 5.4 - Espectro de transmitância na região de infravermelho de 900 a 1800 cm^{-1} de uma amostra com várias bicamadas de POMA/PVS depositadas sobre fluoreto de cálcio.

Os valores da intensidade da transmitância corrigida para a linha de base nos números de onda atribuídos aos anéis benzênicos e que só fazem parte da poli(o-metoxianilina) (1586 e 1493 cm^{-1}) e ao grupo sulfônico do poli(ácido vinilsulfônico) (1143 cm^{-1}), quando representados em função do número de camadas ou bicamadas depositadas, permitem confirmar a linearidade da quantidade de POMA (figura 5.5) e PVS (figura 5.6) adsorvida em função do número de camadas ou bicamadas.

Figura 5.5 - Intensidade da transmitância corrigida para a linha de base nos números de onda atribuídos aos anéis benzênicos (1586 e 1493 cm^{-1}) em função do número de camadas.

Figura 5.6- Os valores da intensidade da transmitância corrigida para a linha de base no número de onda atribuído ao grupo sulfônico do poli(ácido vinilsulfônico) (1143 cm^{-1}) em função do número de bicamadas.

O espectro mostrado na figura 5.7 corresponde à gama de números de onda onde aparecem as ligações de H-ligado,

nomeadamente nos números de onda de 3310 cm^{-1} e 3380 cm^{-1} e que correspondem respectivamente às vibrações de deformação axial da ligação N-H com o átomo de hidrogênio ligado e livre [6,7].

Figura 5.7 - Espectro de transmitância na região de infravermelho de 2800 a 3500 cm^{-1} de uma amostra com várias bicamadas de POMA/PVS depositadas sobre fluoreto de cálcio.

As bandas a 2850, 2923 e 2960 cm^{-1} são causadas pelas vibrações de deformação axial dos grupos C-H [8] e a pequena banda a 3065 cm^{-1} é causada pela vibração de deformação axial da ligação C-H do anel aromático. A banda larga a 3222 cm^{-1} e que se estende à gama de números de onda de 3550 a 3200 cm^{-1} está relacionada com as vibrações de deformação axial da ligação O-H causadas pelas ligações intermoleculares de pontes de hidrogênio. Como nem a POMA nem o PVS possuem grupos OH, esta banda só pode ser originada por moléculas de água que se encontrem ligadas às de

polímero. Esta conclusão só pôde ser obtida porque os espectros de infravermelho foram medidos submetendo-se as amostras a vácuo primário, o que exclui a possibilidade de água livre no polímero.

5.4 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Os filmes automontados com várias bicamadas de POMA/PVS foram observados no microscópio de força atômica. A figura 5.8 mostra a imagem topográfica de um filme com uma bicamada sobre um substrato de vidro hidrofiliado, obtida no modo contato.

Figura 5.8 - Imagem topográfica, obtida no microscópio de força atômica de uma bicamada de POMA/PVS sobre vidro. As regiões mais claras indicam maior altura.

Da observação desta imagem pode-se constatar a não uniformidade do filme. Por um lado, a aglomeração das cadeias de polímero sugere-nos a existência de núcleos a coalescerem e, por outro, houve regiões no substrato em que não se verificou adsorção de polímero, muito embora o filme seja composto por duas camadas de polímero (1 bicamada). Este resultado está de acordo com o modelo de adsorção proposto, se considerarmos que o substrato foi mergulhado apenas duas vezes (uma vez na solução de POMA e uma na de PVS) e, portanto, não houve possibilidade de as moléculas de polímero cobrirem completamente a superfície do substrato.

5.5 ESPESSURA DOS FILMES SA DE POMA/PVS

As espessuras de filmes automontados de POMA/PVS foram medidas por perfilometria e microscopia de força atômica. A figura 5.9 mostra o aumento linear da espessura medida por perfilometria e da absorvância máxima de filmes automontados de POMA/PVS adsorvidos sobre vidro [9]. De acordo com estes resultados a espessura por bicamada é de ~35 Å.

Figura 5.9 - Absorvância máxima e espessura medida por perfilometria de filmes de POMA/PVS depositados sobre vidro [9].

A técnica de perfilometria só consegue ter alguma resolução para um número muito grande de bicamadas, o que fez com que se procurasse medir a espessura de filmes mais finos por microscopia de força atômica. Com este microscópio no modo de contato cavou-se um sulco na amostra obrigando a ponta de silício da viga a deslocar-se para a frente e para trás numa única linha. Isto foi feito com uma frequência de 0,5 Hz e aumentando gradualmente, após cada 4 ciclos de varredura, a interação entre a ponta e a amostra de 0,5 V no “setpoint” de deflexão, enquanto se observava a imagem da mudança de contraste no monitor. O contato entre a ponta de silício e o substrato foi detectado quando as imagens de fase e de altura se tornaram constantes. As topografias dos sulcos obtidos foram então medidas com o microscópio no modo intermitente.

Figura 5.10 - Topografia obtida por AFM no modo intermitente de um sulco também obtido por AFM no modo contato de um filme automontado com 10 bicamadas de POMA/PVS sobre vidro[10]. As escalas segundo x e y são de 2 $\mu\text{m}/\text{div}$ e segundo z de 200 nm/div.

Figura 5.11 - Corte obtido por AFM no modo intermitente de um sulco obtido por AFM no modo contato de um filme automontado com 14 bicamadas de POMA/PVS sobre vidro[10].

As figuras 5.10 e 5.11 mostram, respectivamente, a topografia de uma amostra com 10 bicamadas de POMA/PVS, com o sulco na direção de 45° no plano e o perfil do sulco. As espessuras medidas por microscopia de força atômica, considerando regiões de rugosidade média, bem como as medidas por perfilometria, encontram-se na figura 5.12. Observa-se que os resultados de espessura de filmes com menos de 12 bicamadas obtidos por AFM se sobrepõem à reta extrapolada dos resultados de perfilometria. Uma descrição detalhada de métodos de medida de espessura para filmes ultrafinos é fornecida na ref. [10].

Figura 5.12 - Espessuras medidas por perfilometria e AFM de filmes de POMA/PVS depositados sobre vidro[10].

Figura 5.13- Espessura medida por AFM de filmes de POMA/PVS depositados sobre: I- silício e II- vidro e quantidade de POMA adsorvida (III) em função do número de bicamadas sobre vidro.

Na figura 5.13 compara-se o crescimento da quantidade adsorvida de POMA por unidade de área com a espessura medida por AFM, fazendo-se o sulco nas amostras de POMA/PVS depositadas sobre vidro hidrofílico e silício [11]. De notar que cada ponto de espessura experimental corresponde a um filme diferente, o que justifica a dispersão de resultados.

5.6 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE POMA ADSORVIDA

Durante o estudo de cinética de adsorção e de crescimento de bicamadas constatou-se que a posição do máximo de absorvância dos espectros de ultra-violeta visível da POMA adsorvida variava com o

tempo de adsorção e também com o número de bicamadas adsorvidas. Este deslocamento do máximo de absorvância foi atribuído à desprotonação da POMA causada pela interação das moléculas de polímero com o substrato. Se há um deslocamento da posição do máximo de absorvância, então o coeficiente de extinção muda durante o processo de adsorção, o que dificulta a estimativa da quantidade de massa adsorvida por unidade de área. Porém, podem ser obtidas estimativas confiáveis se os espectros destes polímeros apresentarem um ponto isobéstico, uma vez que nestes pontos a absorvância é proporcional à quantidade de massa de POMA adsorvida, mesmo que esta se encontre em diferentes estados de dopagem. Para verificar se a POMA adsorvida apresenta também algum ponto isobéstico foram obtidos os espectros de UV-visível em amostras com diferentes estados de dopagem. Na figura 5.14 estão representados os espectros de absorção de uma amostra com 14 bicamadas de POMA/PVS sob várias condições: imediatamente após a preparação da amostra (curva I); após 3 meses de armazenagem (curva II); após a obtenção da curva anterior a amostra foi mergulhada durante 1 minuto numa solução aquosa de HCl 10^{-3} M (curva III); a amostra foi novamente mergulhada na solução anterior por mais um minuto (curva IV). Os processos de mergulho foram rápidos para evitar dessorção. A partir destes resultados, verifica-se que o máximo de absorvância varia de modo reversível de 685 nm

para 840 nm, podendo também ser observados dois pontos isobésticos a 385 nm e a 475 nm.

Figura 5.14 - Espectros de uma amostra com 14 bicamadas de POMA/PVS: curva I - imediatamente após a preparação da amostra; curva II - após 3 meses de armazenagem; curva III - após a obtenção da curva anterior a amostra foi mergulhada durante 1 minuto numa solução aquosa de HCl 10^{-3} M; curva IV - a amostra foi novamente mergulhada na solução anterior por mais um minuto.

O único ponto isobéstico que é comum às soluções aquosas de POMA e aos filmes sólidos de POMA/PVS é o que ocorre no comprimento de onda de 475 nm, apresentando esse ponto o coeficiente de extinção ($\epsilon_{475\text{nm}}$) de $0,67 \pm 0,01 \text{ g}^{-1}\text{m}^2$, valor já calculado na seção 3.2.2.2. A absorvância a 475 nm, em filmes com poucas camadas, apresenta erros de medida elevados. Contudo, usando-se a lei de Beer-Lambert, o valor do coeficiente de extinção a 475 nm e os valores das absorvâncias a 385 nm e a 475 nm, pode-se calcular o

coeficiente de extinção a 385 nm ($\epsilon_{385\text{nm}} = 1,2 \pm 0,1 \text{ g}^{-1}\text{m}^2$). Este resultado permite que a quantidade de POMA adsorvida por unidade de área seja estimada, utilizando-se novamente a lei de Beer-Lambert.

5.7 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X de amostras de POMA/PVS sobre vidro não revelaram picos de difração nos ângulos de difração de 5° a 45°, o que indica que não há organização das moléculas nas camadas. Em difratogramas de raios X de baixo ângulo (para mais detalhes sobre esta técnica vide [12-16]), observam-se franjas de Kiessig que indicam uma estrutura de camadas, embora essas franjas não sejam bem definidas por causa de alta rugosidade das amostras. Os dados de rugosidade que confirmam estes resultados foram obtidos por AFM e serão descritos no próximo capítulo. Os valores de espessura por camada destas amostras variaram em torno de 20 Å, o que está de acordo com os resultados obtidos por AFM e por perfilometria.

5.8 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS FILMES DE POMA / PVS

5.8.1 A condutividade das polianilinas

A condutividade das polianilinas na forma base de esmeraldina (figura 3.1 c)), que após protonação por ácidos em meio aquoso passa para a forma sal de esmeraldina (figura 3.1 b)), aumenta até 10 ordens de grandeza [17-29]. A adição de prótons à cadeia faz com que o número de elétrons π na cadeia se mantenha constante. Ou seja, o polímero num sal catiônico policonjugado tem uma média de dois radicais do tipo cátion, ou polarons, por cada unidade de repetição tetramérica estabilizados pelos contra-íons dopantes. A alta condutividade das polianilinas na forma de sal de esmeraldina deve-se portanto a esta policonjugação. Os portadores de carga, ao contrário do que poderia parecer, são elétrons e não prótons. Isto se deve ao fato de a protonação remover o par de elétrons do nitrogênio que não estão sendo partilhados e formar uma ligação N-H com a deficiência de um elétron. É esta falta de elétrons que faz com que haja deslocamento da carga elétrica ao longo da cadeia de polímero, comportando esta como um metal. O valor da condutividade das polianilinas é dependente dessa deslocalização de carga nas cadeias do polímero.

Parte da condutividade das polianilinas deve-se, no entanto, também à presença de moléculas de água adsorvidas nos filmes [29-

33]. Os mecanismos que levam ao aumento da condutividade com a umidade ainda não são completamente conhecidos, embora algumas explicações tenham sido apresentadas. Por exemplo, de acordo com Chiang et al [30], as moléculas de água adsorvidas nas de polianilina solvatam os íons de Cl^- e reduzem a interação eletrostática entre a carga positiva da cadeia e os ânions, o que leva a um aumento da deslocalização da carga do “spin” na cadeia do polímero. Javadi et al [31] basearam-se em medidas de condutividade no modo alternado e constante dielétrica em função da atmosfera para concluir que a umidade baixa a barreira de energia entre as regiões altamente protonadas (ilhas metálicas) [31].

De acordo com Lubentsov et al [33], as moléculas de água interagem com os grupos amina e imina, vide figura 3.1, da molécula de polianilina. Estas moléculas de água têm uma energia de ligação de cerca de 5 ± 1 kcal/mol, o que indica pontes de hidrogênio, tendo sido também verificado por estes investigadores [33] que é muito difícil remover as moléculas de água. Angelopoulos et al [32] propõem que as moléculas de água fazem o transporte de carga entre as cadeias.

A partir de estudos termogravimétricos e de calorimetria, Matveeva et al [34] concluíram que a água residual adsorvida nas polianilinas, nas formas de base e sal de esmeraldina, pode corresponder a processos de adsorção reversíveis e irreversíveis.

Assim, parte destas moléculas é facilmente removida por um fluxo de nitrogênio à temperatura ambiente, enquanto outras necessitam de uma temperatura entre 70 a 150 °C para serem removidas, o que corresponde a uma energia de ligação de 15-18 kcal/mol. Matveeva et al interpretaram esses resultados ainda como a ligação das moléculas de água aos grupos imina do polímero.

Recentemente, Kahol et al [35] estudaram a influência da umidade no comportamento da polianilina, segundo medidas de ressonância eletrônica de spin. Supondo o modelo em que as regiões protonadas e altamente ordenadas (ilhas metálicas) são rodeadas por regiões amorfas e menos protonadas (região de fronteira), concluíram que, no caso das amostras secas, as ilhas metálicas apresentam polarons deslocalizados, enquanto que as regiões de fronteira apresentam polarons parcialmente localizados. No caso de amostras com umidade, tanto as ilhas como as regiões de fronteira apresentam polarons deslocalizados.

Esses autores [35] verificaram ainda que mesmo as amostras secas, isto é, que estiveram em vácuo, continuam a ter água adsorvida. Tal fato foi também observado nas amostras de POMA/PVS, uma vez que os espectros de infravermelho apresentam a banda devida a moléculas de água quando as amostras foram medidas em vácuo (vide seção 5.3). As moléculas de água são mais fortemente adsorvidas nos sítios dos polarons ($=NH^+$), isto é na

parte carregada positivamente, tal como Matveeva et al tinham concluído [34]. A ligação da água adsorvida é muito mais forte para os polarons localizados do que para os deslocalizados. Verificaram também que a interação da molécula de água e o polaron é mais forte do que a molécula de oxigênio. Existem ainda outros sítios (sítio X) em que as moléculas são mais fortemente adsorvidas. Kahol et al [35] acreditam que os sítios X correspondem aos íons cloro no caso das polianilinas protonadas com HCl. Finalmente dizem que a água contribui para o aumento da condutividade, porque aumenta o tamanho das ilhas metálicas [35].

Face a estes resultados será de se prever que a condutividade de filmes de POMA/PVS também seja dependente da atmosfera que os rodeia, o que será confirmado adiante.

5.8.2 Condutividade pelo método das 4 pontas

A condutividade dos filmes de POMA/PVS deve-se às propriedades de condução da POMA, uma vez que se trata de um polímero condutor. Em filmes autossustentáveis obtidos por derramamento da solução de POMA sobre vidro e evaporação do solvente, a condutividade da POMA quando fortemente protonada com ácido trifluoracético 1 M é da ordem de 10^{-1} S/cm. As amostras fracamente protonadas com o ácido trifluoracético 10^{-3} M têm condutividade da ordem de 10^{-9} S/cm [36,37]. Será portanto de se

esperar que a condutividade dos filmes automontados de POMA/PVS seja desta última ordem de grandeza, porque são produzidos a partir de soluções com $\text{pH}=3$, condições semelhantes àsquelas dos filmes fracamente protonados.

Uma vez que os filmes automontados de POMA/PVS não são autossustentados, começou-se por determinar a condutividade elétrica pelo método das 4 pontas (vide seção 3.3.5.1). Em condições de temperatura e atmosfera normais e umidade relativa de 50%, verificou-se que a condutividade destes filmes decrescia no tempo, fato que se manifesta no crescimento lento do potencial após a aplicação da corrente elétrica. Face a estes resultados e sabendo-se que a atmosfera influencia as propriedades elétricas das polianilinas, mediu-se então a condutividade destas amostras em nitrogênio e nestas condições verificou-se que o potencial estabiliza logo que se aplica uma corrente elétrica. Contudo, para estudar melhor a influência da atmosfera adotou-se medir a diferença de potencial após 15 segundos de se ter aplicado a corrente.

A figura 5.15 mostra as características tensão-corrente de uma amostra com 45 bicamadas de POMA/PVS depositadas sobre quartzo e cuja espessura é de $\sim 2400 \text{ \AA}$. A curva I representa a característica I-V da amostra pela primeira vez sujeita a uma medida elétrica tendo estado em vácuo primário durante 45 minutos após o que se encheu a câmara com nitrogênio. A condutividade da amostra é de $0,01 \text{ S/m}$

(10^{-4} S/cm), valor este que é 10^5 vezes superior à condutividade da amostra de POMA fracamente dopada [36,37]. Este resultado pode indicar que o PVS funciona como protonador, tal como se havia proposto no início do trabalho.

Figura 5.15- Característica elétrica tensão medida versus corrente de uma amostra com 45 bicamadas de POMA/PVS (espessura ~ 2400 Å) depositadas sobre quartzo: I- nitrogênio, II- $\sim 100\%$ RH; III-nitrogênio após várias medidas em ar úmido. As medidas foram obtidas com o método das 4 pontas e a tensão foi medida em cada ponto experimental após 15 s de a corrente ter sido ligada.

Quando as amostras são colocadas numa atmosfera saturada de umidade ($\sim 100\%$), isto é, deixou-se um vasilhame com água durante ~ 30 horas dentro da câmara onde se encontrava a amostra, a condutividade das amostras passa para 0,09 S/m (curva II). Esse valor é quase uma ordem de grandeza superior à condutividade das amostras em nitrogênio, indicando que a umidade tem uma grande influência na condutividade elétrica dos filmes. Quando as amostras estão sujeitas a um campo elétrico durante períodos muito longos em

ar ambiente (ar úmido), observa-se que no eletrodo onde se aplica a corrente começa a aparecer uma mancha azul e a condutividade da amostra cai. A curva III da figura 5.15 é um exemplo de uma amostra que foi sujeita a muitas medidas em ar ambiente. Nestas condições a condutividade da amostra passa para 8×10^{-4} S/m (8×10^{-6} S/cm), valor que ainda continua acima da condutividade das amostras fracamente dopadas [36,37]. Verificou-se ainda que submetendo as amostras a sucessivos ciclos de vácuo primário a condutividade tende a decrescer, mas muito lentamente.

A mudança na condutividade destas amostras poderia, no entanto, também ser causada pela presença do dióxido de carbono e/ou do oxigênio, uma vez que foi observado por Aasmundtveit et al [38] que o oxigênio adsorve rapidamente na polianilina, interagindo com os polarons. Tal hipótese foi descartada, pois na presença destes gases a curva característica foi semelhante à do nitrogênio. Daqui podemos concluir que a umidade tem um fator preponderante nos processos de condutividade destes filmes.

O efeito da umidade relativa na condutividade das amostras é mostrado na figura 5.16, onde uma amostra que esteve em nitrogênio foi colocada rapidamente em contato com umidade, ao colocar-se dentro da câmara um vasilhame com água. Aplicando-se uma corrente elétrica, começou-se a medir a diferença de potencial no tempo. Inicialmente verifica-se que a condutividade diminui e só

passados cerca de 40 minutos começa a crescer. Este resultado parece ser contradizente com o resultado anterior, uma vez que em atmosfera com umidade a condutividade aumentava devido ao aumento dos portadores iônicos introduzidos pelas moléculas de água adsorvidas no filme. Contudo, a presença de um campo elétrico no filme de POMA/PVS pode vir a prejudicar a condutividade do filme, tal como já se tinha visto na figura anterior, em que depois de as amostras estarem sujeitas a um campo elétrico durante muito tempo a sua condutividade diminuía radicalmente. Esta informação leva-nos a concluir que podem existir dois processos em jogo. Um associado ao decréscimo inicial da condutividade e um processo que faz aumentar a condutividade e que poderá ser associado ao aumento dos portadores de carga por difusão das moléculas de água no filme.

Figura 5.16 -Condutividade elétrica de um filme de POMA/PVS de espessura 2400 Å, depositado sobre quartzo em função do tempo de exposição à umidade.

Este último processo pode ser modelado supondo-se um meio semi-infinito (o ar dentro da câmara) que tem uma camada superficial (filme) com propriedades de difusão diferentes das do resto do meio. Considerando que o filme tem um coeficiente de difusão D_1 , e espessura l , a quantidade total de moléculas de água M_t , que entram no filme por unidade de área da superfície no tempo t , é representada na forma simplificada por [39]:

$$\frac{M_t}{lC_0} = 2 \left(\frac{D_1 t}{\pi l^2} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{2\alpha}{1-\alpha} \right) - \frac{4\alpha}{1-\alpha^2} \quad (5.1)$$

com $\alpha = \frac{1 - (D_1/D_2)^{1/2}}{1 + (D_1/D_2)^{1/2}}$ e $\alpha^2 < 1$. A quantidade de moléculas de água

que entram na amostra será proporcional à condutividade, uma vez que contribuem para o aumento de portadores de carga. Desta forma poder-se-á adaptar a curva seguinte aos resultados experimentais, supondo que o primeiro processo é do tipo exponencial e o segundo segue a equação 5.1:

$$\sigma(t) = \sigma_e \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) + \sigma_d^1 t^{1/2} - \sigma_d^2 \quad (5.2)$$

onde $\sigma(t)$ é a condutividade medida, σ_e é a condutividade inicial, t é o tempo, τ_e é a constante de tempo do processo que leva à diminuição da condutividade, σ_d^1 e σ_d^2 são constantes associadas ao processo de difusão. A curva a cheio na figura 5.16 representa a adaptação da equação 5.2 aos resultados experimentais. No entanto,

por se desconhecer a quantidade de água que entra no filme não se calculou o coeficiente de difusão das moléculas de água no filme.

A condutividade dos filmes automontados aumenta com o número de bicamadas tendendo para um valor constante. Um filme com 12 bicamadas já apresenta condutividades da ordem de 10^{-2} S/cm.

5.8.3 Condutividade pelo Método das Duas Pontas

Para se tentar compreender porque a condutividade destas amostras é dependente do tempo de medida, começou-se a medir as características pelo método de duas pontas usando dois eletrodos depositados sobre a superfície do filme, de acordo com a figura 3.9.

Após aplicar a diferença de potencial entre eletrodos, verificou-se que a corrente não é constante, decaindo no tempo, cuja taxa de decaimento depende da atmosfera onde o filme se encontra. Isso é mostrado na figura 5.17, que representa a corrente em função do tempo de aplicação de uma diferença de potencial de 300 V a dois filmes de POMA/PVS, com 20 bicamadas (espessura aproximada de 500 Å) sobre substratos de vidro, um exposto a uma atmosfera de nitrogênio e outro ao ar ambiente com uma umidade relativa de 50%. A distância entre eletrodos foi de 12 mm.

Figura 5.17 - Corrente em função do tempo de aplicação de uma diferença de potencial de 300 V, em filmes de POMA/PVS com 20 bicamadas sobre substratos de vidro, expostos ao ar ambiente (50 %HR) e na atmosfera de nitrogênio.

Conclui-se da análise da figura 5.17 que a taxa de decaimento da corrente é muito maior quando o filme se encontra ao ar ambiente. Deve-se acrescentar que em nitrogênio a corrente se torna constante ao fim de cerca de 200 minutos. Quando a atmosfera é ar ambiente, a corrente tende para valores da ordem dos nA, ou seja, a condutividade da amostra diminui, o que nos levaria a concluir que a presença da umidade ambiente faz diminuir a condutividade das amostras. Para testarmos essa hipótese começamos por medir no tempo a corrente quando uma amostra de 26 bicamadas de POMA/PVS sobre substrato de vidro se encontra à atmosfera ambiente, aplicando-se uma diferença de potencial entre eletrodos de 100 V (ver figura 5.18). Após cerca de 100 minutos de medida

começou-se a umidificar a amostra e verifica-se de acordo com esta figura que a corrente começou a subir. Isso indica que o aumento da umidade relativa faz aumentar a condutividade do material, tal como tinha sido verificado pelo método das 4 pontas. Quando a umidade relativa atingiu o máximo, a cerca de 180 minutos de medida, o campo elétrico foi desligado e quando a umidade voltou a atingir um valor próximo de 55% HR, o campo elétrico foi novamente ligado e a corrente voltou a decrescer com o tempo seguindo a mesma taxa de decaimento do início de medida. Tudo se passou como se o campo tivesse sido mantido aplicado à amostra sob a atmosfera de 55%HR.

Figura 5.18 - Corrente e umidade relativa em função do tempo de aplicação de um campo elétrico de 10 V/mm a um filme de POMA/PVS com 26 bicamadas sobre substrato de vidro.

Figura 5.19 - Corrente em função da umidade relativa quando se aplica um campo elétrico de 10 V/mm a um filme de POMA/PVS com 26 bicamadas sobre substrato de vidro.

Para um intervalo de tempo de medida muito curto a corrente é proporcional à umidade relativa ambiente, como mostra a figura 5.19. Destes resultados podemos concluir que o aumento (diminuição) rápido da umidade relativa faz aumentar (diminuir) a condutividade. Em atmosfera ambiente a condutividade do material tende a diminuir com o tempo e, portanto, diminui o tempo de vida das amostras.

Para melhor compreender a influência da atmosfera nas propriedades elétricas destas amostras, foram medidas as correntes no tempo quando se aplicam a várias amostras diferentes diferenças de potencial. As figuras 5.20 e 5.21 mostram tais resultados para atmosfera ambiente ~50%HR e nitrogênio, respectivamente.

Figura 5.20 - Corrente em função do tempo de aplicação do campo elétrico em filmes de POMA/PVS com 20 bicamadas (espessura média de 500Å) sobre substratos de vidro, expostos ao ar ambiente (50 %HR) .

Figura 5.21 - Corrente em função do tempo de aplicação do campo elétrico em filmes de POMA/PVS com 20 bicamadas (espessura média de 500 Å) sobre substratos de vidro, expostos à atmosfera de nitrogênio .

De acordo com estas figuras verifica-se que quando a atmosfera é o ar ambiente, para todos os potenciais aplicados a corrente decai e

ao fim de um dia a corrente tende para correntes da ordem do nano-ampere. À medida que o tempo de aplicação do campo elétrico decorre, verifica-se o crescimento de uma mancha azul, coloração típica da amostra desprotonada, junto ao eletrodo mais negativo. Nos casos em que as amostras ficam muito tempo sujeitas ao campo elétrico, toda a região entre eletrodos fica azul. Isso indica que ocorre a desprotonação das moléculas, uma vez que é junto do eletrodo negativo que começa a ocorrer esta reação, a água adsorvida ajuda a que ela aconteça. Embora neste tenham sido usados campos elétricos da ordem 20 kV/m, o mesmo acontece para campos mais baixos, sendo o processo mais lento. Estes resultados corroboram o mecanismo proposto por Matveeva [40], que sugere que em presença de água adsorvida há migração de cargas positivas através da cadeia do polímero. Estas cargas serão lacunas que se movem através dos centros imina com moléculas de água adsorvida. Quando a atmosfera é nitrogênio a corrente tende para um valor constante, tal como Agbor et al [41] observaram em filmes de polianilina obtidos por centrifugação, por evaporação e pela técnica de Langmuir-Blodgett.

Figura 5.22 - Razão da corrente estacionária obtida a partir dos dados da figura 5.21 pela espessura de cada amostra em função da tensão aplicada.

O valor final da corrente é dependente do potencial aplicado. Se representarmos tal valor dividido pela espessura da amostra em função do potencial aplicado, verifica-se que esses valores seguem uma linha reta, de acordo com a figura 5.22. A partir do declive desta reta e usando a lei de Ohm pode-se calcular a condutividade destes filmes chegando-se ao valor de 0,004 S/m. Deve-se enfatizar que não se tomou em conta o parâmetro da geometria real do campo elétrico, e portanto, este resultado é uma aproximação. No entanto, aproxima-se do valor calculado pelo método das 4 pontas que foi de 0,01 S/m.

Um fato que precisa ser comentado é o decaimento da corrente no tempo quando a atmosfera é nitrogênio. Isto se deve ao

comportamento capacitivo do material, pois verifica-se que quando a distância entre eletrodos for menor, é necessário menos tempo para estabilizar a corrente.

5.8.4 Efeito da atmosfera durante as medidas elétricas nos espectros de absorção

Para interpretar o que acontece ao filme de POMA/PVS quando este fica sujeito a um campo elétrico, obtiveram-se espectros de UV-vis de amostras de POMA/PVS sucessivamente antes de se começarem as medidas elétricas, após estarem sujeitas a um campo elétrico numa atmosfera de nitrogênio e após estarem submetidas a um campo elétrico à atmosfera ambiente. Estes espectros para uma amostra de 18 bicamadas, sujeita a um campo elétrico numa atmosfera de nitrogênio durante 3 h, e à atmosfera ambiente durante 22 h, encontram-se representados na figura 5.23.

Após a aplicação de um campo elétrico verifica-se que a intensidade do pico de absorvância diminui. Pode interpretar-se esta diminuição como sendo originada pela orientação conferida às moléculas de POMA pelo campo elétrico. Por outro lado, a atmosfera de nitrogênio não parece prejudicar a protonação do filme, uma vez que o pico não se desloca para comprimentos de onda menores mesmo para tempos muito longos de aplicação do campo elétrico, tal como é mostrado na figura 5.24. O mesmo não acontece quando as

amostras sujeitas a um campo elétrico se encontram expostas ao ar ambiente. Neste último caso, ocorre desdopagem do filme, posto que o pico se desloca para comprimentos de onda mais baixos.

Figura 5.23 - Espectros de UV-visível de uma amostra de 18 bicamadas: I-antes de se aplicar um campo elétrico à amostra; II- após se aplicar, durante 3 h, um campo elétrico à amostra numa atmosfera de nitrogênio; III- após se aplicar um campo elétrico, durante 22 h, à amostra, mantendo-a à atmosfera ambiente.

O efeito da diminuição da intensidade da banda polarônica é dependente do tempo de aplicação do campo elétrico. A figura 5.24 mostra a sequência de espectros de absorvância na região do visível de uma amostra sujeita a uma diferença de potencial de 200 V numa atmosfera de nitrogênio. Sempre que se mediu o espectro, o campo elétrico foi desligado e só se voltou a ligar após a amostra ter estado sujeita a vácuo e a câmara ser de novo preenchida com nitrogênio. A diminuição da absorvância máxima da banda polarônica é mostrada na figura 5.25.

Figura 5.24 - Espectros de UV-visível de uma amostra de POMA/PVS sujeita a uma diferença de potencial de 200 V no tempo, numa atmosfera de nitrogênio.

A diminuição de intensidade mostrada na figura 5.25 poder-se-ia interpretar como a diminuição da espessura da amostra por esta estar sujeita a vários períodos de vácuo, mas a absorvância no comprimento de onda a 475 nm não varia. Além disso, quando não se aplica campo elétrico, não se verifica o abaixamento do pico. Deixando a amostra em nitrogênio e sem campo aplicado, a intensidade e a posição do pico não se alteram, o que indica que não é um caso de orientação das moléculas. Finalmente, este resultado parece indicar que o campo elétrico está a ter algum efeito sobre a banda polarônica das moléculas, e que não é desprotonação.

Figura 5.25 - Absorvância máxima de uma amostra de POMA/PVS em função do tempo de aplicação de uma diferença de potencial de 200 V numa atmosfera de nitrogênio.

5.8.5 Medidas de condutividade no modo alternado

O comportamento da condutividade em função da frequência também mostrou ser dependente da atmosfera de medida, como é mostrado na figura 5.26. A condutividade aumenta à medida que a umidade da atmosfera também aumenta. Em termos de comportamento, estas curvas são semelhantes às obtidas por Lepienski [42] em amostras de POMA com diferentes graus de dopagem, isto é, apresentam um comportamento típico da condutividade ac de sólidos desordenados [43]. No entanto, as curvas não se adaptam à lei $\sigma = \sigma_0 + b\omega^m$ com $m < 1$, embora a curva obtida para o nitrogênio se aproxime desta lei com $m=2$. Uma das propostas

como trabalho futuro será a aplicação do modelo de Lepienski-Faria-Leal Ferreira [42] aos filmes automontados de POMA/PVS. Finalmente deve-se acrescentar que os valores de condutividade obtidos para baixas frequências acompanham os valores obtidos pelas outras técnicas. As constantes dielétricas real e imaginária atingem valores superiores a 10^6 para baixas frequências, tal como é verificado para as polianilinas protonadas [36].

Figura 5.26 - Condutividade no modo ac de um filme automontado de POMA/PVS em diferentes atmosferas. A amplitude da diferença de potencial aplicada foi de 1V.

5.8.6 Filmes de POMA/PVS como Sensores de Gases

Na literatura já apareceram algumas propostas de utilização de filmes finos de polianilinas como sensores de gases. Agbor et al [41] verificaram a sensibilidade de filmes de polianilina a NO_x e a SO_2 . Unde et al. [44] estudaram compósitos com diferentes percentagens

de polianilina e verificaram a sua sensibilidade ao metanol. Chen et al [45] verificaram a sensibilidade de filmes Langmuir-Blodgett de POMA a ácidos. Estes trabalhos indicam, portanto, que filmes finos de polianilinas podem ter interesse na construção de sensores de diferentes gases. Os filmes automontados têm ainda a vantagem de serem economicamente mais viáveis que os outros processos utilizados, porque podem ser fabricados em larga escala com um custo mínimo.

Podemos aventar, assim, a utilização destes filmes como sensores de umidade. Entretanto, embora muito sensíveis à umidade, em modo de corrente contínua a condutividade do material decresce no tempo. Esta desvantagem pode ser ultrapassada se a condutividade for medida em modo ac. Com efeito, se medirmos o espectro de impedância a diferentes frequências de amostras de POMA/PVS com dois eletrodos paralelos, a componente real da impedância complexa (Z') decresce com a umidade relativa para frequências menores que 10 Hz. Isso indica que a condutividade da amostra aumenta, o que é consistente com os resultados de condutividade em modo contínuo. Para frequências maiores que 10 kHz a parte real da impedância aumenta com a umidade relativa. De fato, para uma frequência fixa entre 10 kHz e 100 kHz há um aumento exponencial da parte real da impedância com a umidade relativa tal como é ilustrado no pormenor da figura 5.27. Deve-se

notar que Z' foi representado logaritmicamente e portanto neste gráfico a curva é linear. Verificou-se ainda que as curvas de impedância obtidas em amostras de POMA/PVS em atmosfera de oxigênio e dióxido de carbono foram semelhantes às obtidas em nitrogênio.

Figura 5.27 - Componente real da impedância de um filme com 20 bicamadas de POMA/PVS medida com dois eletrodos na superfície em diferentes atmosferas. 0%HR corresponde ao nitrogênio. No pormenor a parte real da impedância a 50 kHz foi representada em função da umidade relativa.

Contrariamente ao caso da condutividade em modo dc, em que o tempo de aplicação do campo elétrico faz diminuir a condutividade em filmes de POMA/PVS em presença de umidade, no modo ac a altas frequências verificou-se reprodutibilidade em sequências de medidas em diferentes atmosferas. Para os filmes automontados de POMA/PVS poderem ser considerados como bons sensores de gases

será necessário estudar-se a sua fiabilidade, reprodutibilidade e tempo de vida.

5.9 CONCLUSÕES

O estudo do crescimento de filmes automontados por espectrofotometria de visível mostrou que a partir de uma determinada bicamada (bicamada esta que depende do substrato), a quantidade de POMA adsorvida por unidade de área cresce linearmente com o número de bicamadas. Os espectros de infravermelho permitiram-nos verificar que tanto a POMA como o PVS crescem linearmente com o número de bicamadas. Igualmente a espessura destes filmes foi medida por elipsometria, por perfilometria e por AFM, e também se verificou que é proporcional ao número de bicamadas.

A quantidade de POMA adsorvida por unidade de área foi estimada, determinando-se em primeiro lugar os coeficientes de extinção do polímero em solução aquosa e no filme a 475 nm e depois calculado para 385 nm nos filmes de POMA/PVS. As moléculas adsorvidas não se encontram organizadas no plano de cada camada, mas existe uma estrutura de camadas.

A condutividade dos filmes de POMA/PVS é 10^5 vezes superior à condutividade da POMA fracamente dopada [36,37]. No entanto, a

condutividade dos filmes de POMA/PVS é fortemente dependente da atmosfera circundante. Em nitrogênio, o valor típico da condutividade é 0,01 S/m, enquanto que numa atmosfera saturada de umidade a condutividade é de 0,09 S/m.

Outro fator que influencia a condutividade é o próprio campo elétrico aplicado durante a medida de condutividade, isto numa atmosfera com umidade. Com efeito, a condutividade destas amostras diminui e o espectro de absorvância mostra uma desprotonação do filme. No entanto, se houver variações de umidade ambiente, há uma variação rápida da corrente medida, sendo esta proporcional à umidade relativa.

Numa atmosfera de nitrogênio a condutividade tende para um valor constante, embora se verifique para tempos muito longos de aplicação do campo elétrico o desaparecimento da banda polarônica sem desprotonação.

Os resultados de condutividade no modo ac seguem o comportamento típico de sólidos desordenados e é dependente também da atmosfera. Do ponto de vista da utilização dos filmes de POMA/PVS como sensores, pode-se concluir que embora a sua condutividade a baixas frequências seja dependente do tempo de aplicação do campo elétrico, para altas frequências a parte real da impedância é exponencialmente dependente da umidade relativa quando a frequência é mantida constante.

5.10 REFERÊNCIAS

- [1] A. ULMAN, "An introduction to ultrathin organic films: from *Langmuir-Blodgett* to self-assembly", (Academic Press, 1991)
- [2] R.M.A. AZZAM and N.M. BASHARA, "Ellipsometry and Polarized Light", (North-Holland Publishing Company, 1977)
- [3] I. HARADA, Y. FURUKAWA and F. UEDA, *Synth. Met.* **29**, E303-E312 (1989)
- [4] G.E. ASTURAS, A.G. MACDIARMID, R.P. MCCALL and A.J. EPSTEIN, *Synth. Met.* **29**, E157, (1989)
- [5] S. QUILLARD, G. LOUARN, S. LEFRANT and A.G. MACDIARMID, *Phy. Rev. B.* **50** (17), 12496 (1994)
- [6] W. ZHENG, M. ANGELOPOULOS, A.J. EPSTEIN and A.G. MACDIARMID, *Macromolecules*, 1997, 30, 2953-2955; M. ANGELOPOULOS, R. DIPIETRO, W. G. ZHENG, A.G. MACDIARMID and A.J. EPSTEIN, *Synth. Met.* **84**, 35 (1997)
- [7] W. B. STOCKTON and M.F. RUBNER, *Macromolecules* **30**, 2717 (1997)
- [8] M. K. RAM, S. CARRARA, S. PADDEN, E. MACCIONI and C. NICOLINI, *Langmuir* **13**, 2760 (1997)
- [9] M. RAPOSO, R.S. PONTES, L.H.C. MATTOSO and O.N.OLIVEIRA Jr., *Macromolecules* **30**, 6095 (1997)
- [10] R.F.M. LOBO, M. PEREIRA-DA-SILVA, M. RAPOSO, R.M. FARIA and O.N.OLIVEIRA, Nanotechnology, aceito
- [11] R.F.M. LOBO, M. PEREIRA-DA-SILVA, M. RAPOSO, R.M. FARIA and O.N.OLIVEIRA, em preparação
- [12] Y. LVOV, H. HAAS, G. DECHER, H. MÖHWALD and A. KALACHEV, *J. Phys. Chem.* **97**, 12835 (1993)
- [13] J. SCHMITT, T. GRÜNEWALD, G. DECHER, P.S. PERSHAN, K. KJAER and M. LÖSCHE, *Macromolecules* **26**, 7058 (1993)

- [14] Y. LVOV, G. DECHER, H. HAAS, H. MÖHWALD and A. KALACHEV, *Physica B*, **198**, 89(1994)
- [15] Y. LVOV, G. DECHER, J. SCHMITT and S. YARADAIKIN, *Thin Solid Films* **244**, 772 (1994)
- [16] D. KORNEEV, Y. LVOV, G. DECHER, J. SCHMITT and S. YARADAIKIN, *Physica B* **213&214**, 954 (1995)
- [17] J.L. BRÉDAS and G.B. STREET, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309 (1985)
- [18] S. STAFSTRÖM, J.L. BRÉDAS, A.J.EPSTEIN, H.S. WOO, D.B. TANNER, W.S. HUANG and A.G. MACDIARMID, *Phys. Rev. Letters* **59(13)**, 1464 (1987)
- [19] A.J. EPSTEIN and A.G. MACDIARMID , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **160**, 165 (1988)
- [20] A. RAY, A.F. RICHTER, A.G. MACDIARMID and A.J. EPSTEIN, *Synth. Met.* **29**, E151-E158 (1989)
- [21] Y. WEI, W.W. FOCKE, G.E. WNEK, A. RAY and A.G. MACDIARMID, *J. Phys. Chem.* **93**, 495, (1989)
- [22] D.S. GALVÃO, D.A. DOS SANTOS, B. LAKS, C.P. DE MELO, M.J. CALDAS, *Phys. Rev. Letters* **63(7)**, 786-789 (1989)
- [23] J.G. MASTERS, Y. SUN, A.G. MACDIARMID and A.J. EPSTEIN, *Synt. Met.* **41-43**, 715 (1991)
- [24] J.L. BRÉDAS and R.SILBEY, “*Conjugated Polymers- The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Polymers*”, (Kluwer Academic Publishers, 1991)
- [25] J.-M. ANDRÉ, J. DELHALLE and J.L. BRÉDAS, “ *Quantum Aided Design of Organic Polymers- An introduction to the Quantum Chemistry of Polymers and its Applications*”, (World Scientific Publishing Co, 1991)
- [26] A.P. MONKMAN and P. ADAMS, *Solid State Comm*, **78**, 91 (1991).
- [27] L.H.C. MATTOSO, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1992

- [28] M. WAN and J. YANG, *J. of Applied Polymer Science* **55**, 399 (1995)
- [29] E.M. GENIÈS, A. BOYLE, M. LAPKOWSKI and C.TSINTAVIS, *Synth. Met.* **36**, 139 (1990)
- [30] J.C. CHIANG and A.G. MACDIARMID, *Synth. Met.*, **13**, 193 (1986)
- [31] H.H.S. JAVADI, M. ANGELOPOULOS, A.G. MACDIARMID and A.J. EPSTEIN, *Synth. Met.* **26**, 1 (1988)
- [32] M. ANGELOPOULOS, A. RAY, A.G. MACDIARMID and A.J. EPSTEIN, *Synth. Met.*, 21, 21, (1987)
- [33] B.Z. LUBENTSOV, O.N. TIMOFEEVA and M.L. KHIDEKEL, *Synth. Met.* **45**, 235 (1991)
- [34] E.S. MATVEEVA, R. DIAZ CALLEJA and V.P. PARKHUTIK, *Synth. Met.* **72**, 105 (1995)
- [35] P.K. KAHOL, A.J. DYAKONOV and B.J. MCCORMICK, *Synth. Met.* **89**, 17, (1997)
- [36] J.S. NOGUEIRA, L.H.C. MATTOSO and R.M. FARIA, "Proceedings of the 9th International Symposium on Electrets(ISE9)", edited by XYA Zhongfu and Zhang Hongyan, 1996, 147.
- [37] J.S. NOGUEIRA, L.H.C. MATTOSO and R.M. FARIA, *Synth. Met.* **84**, 813 (1997)
- [38] K. AASMUNDTVEIT, F. GENOUD, E. HOUZÉ and M. NECHTSCHHEIN, *Synth. Met.* **69**, 193 (1995)
- [39] J. CRANK, "The Mathematics of diffusion", (Clarendon Press, Oxford, 1975)
- [40] E.S. MATVEEVA, *Synth. Met.*, 79, 127-139 (1996)
- [41] N.E. AGBOR, M.C. PETTY and A.P. MONKMAN, *Sensors and Actuators* **B28**, 173, (1995)
- [42] C.M. LEPIENSKI, R.M. FARIA and G.F. LEAL FERREIRA, *Appl. Phys. Letters* **70(14)**, 1906 (1997)

- [43] J.C. DYRE, *Appl. Phys. Letters* **64**(5), 2546 (1988)
- [44] S. UNDE, J. GANU and S. RADHAKRISHNAN, *Advanced Materials for Optics and Eletrronics* **6**, 151, (1996)
- [45] Z. CHEN, S. Ng, S.F.Y. LI, L. ZHONG, L. XU, H. S.O. CHAN, *Synth. Met.* **87**, 201 (1997)

CAPÍTULO VI - ESTUDO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM FILMES AUTOMONTADOS DE POLI(O-METOXIANILINA)

6.1 NOTA INTRODUTÓRIA

Com o intuito de se entender os mecanismos que levam à adsorção das bicamadas, este capítulo debruçar-se-á sobre a adsorção de uma camada de POMA sobre substratos de vidro e sobre bicamadas de POMA/PVS já adsorvidas. Conjuntamente será feita uma averiguação dos trabalhos teóricos e experimentais disponíveis na literatura com o fim de se interpretar os resultados obtidos.

Assim, este capítulo será iniciado por uma pequena introdução sobre a adsorção na interface sólido-líquido, dando ao leitor uma rápida visão das linhas gerais acerca do fenômeno de adsorção nessa interface. Em seguida entrar-se-á no estudo de adsorção de POMA, nomeadamente quanto à cinética verdadeira de adsorção de POMA

sobre bicamadas já adsorvidas em função da concentração, e isotermas de adsorção que nos permitem entender um pouco melhor as interações em jogo. Seguir-se-á a evolução da quantidade adsorvida em função do pH das soluções de POMA e o estudo da dessorção termicamente estimulada. Finalmente será feita uma interpretação dos resultados obtidos à luz dos mecanismos de adsorção da POMA.

6.2 ADSORÇÃO NA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO

A preparação de filmes automontados consiste na adsorção de camadas de um material sobre camadas de outro a partir de soluções líquidas. Não obstante os fenômenos de adsorção terem sido já bastante estudados [1-3], a adsorção na interface sólido/líquido a partir de soluções líquidas de polímeros e polieletrólitos ainda apresenta algumas incógnitas, uma vez que entram em jogo inúmeras variáveis. De acordo com Hoogeveen et al [4], as condições que determinam a estabilidade das multicamadas não foram ainda sistematicamente estudadas e o conhecimento sobre as condições de formação de multicamadas estáveis é ainda muito pequeno. Com vista a se entender melhor estes processos passaremos revista a alguns tópicos já assentes na literatura.

Para que haja adsorção é necessário que o soluto adsorvido (adsorvato) no substrato (adsorvente) interaja com este. As interações podem se classificar em químicas e físicas de acordo com as ligações entre os componentes. A adsorção é química se as ligações envolvidas são covalentes. A adsorção física pode ser devida a: i) ligações iônicas (ou coulômbicas); ii) ligações de hidrogênio (ou pontes de hidrogênio) que correspondem a interações atrativas intermoleculares causadas por dipolos permanentes que ocorrem entre elementos altamente eletronegativos, tais como o flúor, o oxigênio, o nitrogênio ou o cloro de um componente e o elemento como o hidrogênio do outro; iii) ligações hidrofóbicas, que normalmente são causadas pela associação e adsorção de cadeias de hidrocarbonetos que se encontrem em solução aquosa de modo a repelir as moléculas de água; e iv) forças de Van der Waals que desempenham um papel constante na adsorção física porque estão presentes em todos os materiais. Deve-se ressaltar contudo que as moléculas de adsorvato podem interagir com o substrato por intermédio de mais de um tipo de ligações, devendo-se isto à estrutura química de ambos.

Embora o tipo de interações entre o adsorvato e o adsorvente tenha um grande peso na adsorção, as interações entre o adsorvato e o solvente e entre o solvente e o adsorvente não podem ser desprezadas na maioria dos casos, uma vez que podem vir a contribuir negativa ou positivamente para a adsorção. O fenômeno de

adsorção pode ocorrer se a entropia do sistema aumentar mesmo que haja interações repulsivas, o que significa que a adsorção é o resultado do compromisso entre os fatores energéticos (soma das várias interações em jogo) e os entrópicos. O mecanismo de adsorção de um determinado sistema pode ser entendido a partir da análise da cinética de adsorção, tal como já foi discutido no capítulo anterior e que também será discutido ainda neste capítulo. Isso pode-nos dar informação sobre os processos que ocorrem durante a adsorção, tais como processos de nucleação, crescimento por difusão e dessorção. Já o estudo das isotermas de adsorção pode indicar a energia de adsorção, o que também será discutido neste capítulo.

A determinação das isotermas consiste na medida da quantidade adsorvida em função da concentração de soluto em equilíbrio. Consoante a forma das isotermas podem relacionar-se os mecanismos de adsorção [1-3], uma vez que a forma depende das energias envolvidas entre o adsorvato e o substrato [5] e que foram classificadas em 1960 por Giles [6]. Entre estas isotermas encontra-se a de Langmuir inicialmente deduzida para a adsorção de gases, e adaptada por Everett em 1964 [7], para a adsorção em sólidos a partir de soluções líquidas. Nesta adaptação, foram consideradas soluções perfeitas (ideais) chegando-se à isoterma de Langmuir na forma:

$$\Gamma(x) = \frac{\Gamma_{\max} kx}{(1 + kx)} \quad (6.1)$$

onde $\Gamma(x)$ e $\Gamma_{\max}$ são, respectivamente, a quantidade adsorvida por unidade de área a uma dada concentração e a quantidade máxima adsorvida por unidade de área, x é a fração molar de soluto em solução que é praticamente proporcional à concentração de soluto na solução, e k é a constante de equilíbrio de adsorção que é dependente da temperatura absoluta T . A isoterma de Langmuir é válida se [8]: o adsorvente é homogêneo; o soluto e o solvente têm áreas superficiais de igual molaridade (“equal molar surface areas”); as fases na superfície e no volume comportam-se como ideais (não há interações soluto-solvente e soluto-soluto em cada uma dessas fases); e o filme adsorvido é monomolecular. De acordo com Rosen [8], a isoterma de Langmuir adapta-se a muitos casos, mesmo quando as premissas não são verificadas. De fato, Heit et al apud [9] mostraram que se as interações substrato-solvente e substrato-soluto ocorrem nos mesmos sítios, a isoterma de Langmuir pode ainda teoricamente adaptar-se aos dados de adsorção do soluto. Giles et al [9] verificaram também que no caso de os termos de energia serem independentes da concentração, uma curva do tipo de Langmuir deverá ser sempre produzida [9]. Vários têm sido os autores que usam este modelo [10,11], inclusive para a adsorção de polieletrólitos [12].

O efeito da temperatura no comportamento das isotermas pode-nos ajudar a determinar a entalpia de adsorção e consequentemente a entropia. Note-se que as isotermas de adsorção são um caminho necessário para descrever a termodinâmica de adsorção, mas não é suficiente. A calorimetria usualmente oferece a possibilidade de estudar os diferentes tipos de interação entre substrato/soluto/solvente. No entanto, há poucas publicações acerca do calor de adsorção de polímeros em meio aquoso em sólidos dispersos e dos trabalhos que existem empregam condições diferentes, o que torna difícil a sua comparação. Outros fatores que podem ser estudados são a adsorção de solvente e a orientação das moléculas adsorvidas.

O estudo da dessorção também nos pode dar alguma informação sobre a adsorção. Se a dessorção for termicamente ativada, pode-se facilmente determinar a energia de ativação de dessorção, que será portanto a soma da energia de adsorção com a energia de ativação de adsorção.

A adsorção de polímeros envolve muitos fatores, pois além de serem moléculas de massa molar elevada, apresentam normalmente grande polidispersividade por causa dos métodos usados na sua síntese. A polidispersividade torna-se, portanto, uma variável que vem complicar a análise dos resultados e leva a teorias sofisticadas de adsorção. Apesar disso, a maioria dos resultados experimentais de

adsorção de polímeros adapta-se às diferentes isotermas dentro do erro experimental, e entre elas à isoterma de Langmuir [1]. Note-se ainda que as isotermas de adsorção de um polímero heterodispersivo têm um comportamento característico: a quantidade adsorvida aumenta rapidamente para muito baixas concentrações, em seguida o crescimento torna-se lento (arredondamento) e só então a quantidade adsorvida se torna constante. A região de crescimento lento aumenta se a distribuição de massa molar é mais alargada, se a razão entre a área da superfície onde ocorre a adsorção e o volume da solução for menor e se o solvente for fraco [13]. Isso ocorre porque as propriedades dos polímeros em solução são fortemente condicionadas pelas interações entre os monômeros do polímero e as moléculas de solvente, e as interações entre os próprios monômeros. Estas interações são caracterizadas pela energia livre de Flory-Huggins, $F = \frac{1}{2} T \phi^2 (1 - 2\chi)$, onde T é a temperatura, ϕ é a fração volumétrica de monômero e χ é o parâmetro de Flory que caracteriza a solvência. Num bom solvente, $\chi < 1/2$, os monômeros preferem ser rodeados pelo solvente, e as moléculas de polímero adotam uma configuração de modo a evitar-se a elas próprias.

6.3 A ADSORÇÃO DE POLIELETRÓLITOS

Os parâmetros eletrostáticos fundamentais que descrevem a interação de uma superfície carregada dentro de uma solução são a densidade superficial de carga e o potencial. Assim, um substrato carregado (isolado) numa solução induzirá uma determinada distribuição espacial de íons na solução. Isto é, a concentração de íons que tem carga oposta à da superfície aumenta à medida que a distância ao substrato diminui, enquanto que a concentração de íons de carga igual à do substrato é mínima junto a este e aumenta à medida que a distância ao substrato aumenta. Este comportamento dos íons corresponde à chamada dupla camada ou modelo de Gouy-Chapman, veja por exemplo [1,14-16]. Contudo, este modelo é bastante aproximado porque considera os íons como cargas pontuais e portanto num determinado volume pode caber um número infinito de íons. Os valores de concentrações de íons junto à superfície obtidos são absurdamente elevados para valores razoáveis de potencial e concentração de eletrólito da solução. Por outro lado, os íons pontuais podem se aproximar tanto da superfície que o potencial dos íons é o potencial de superfície. Este modelo também não considera a adsorção das espécies carregadas na superfície e ainda é presumido que a constante dielétrica é independente da distância à superfície, embora se saiba que a constante dielétrica de um líquido dipolar varia com a intensidade do campo elétrico.

Para aperfeiçoar o modelo de Gouy-Chapman [1,14-16], Stern introduziu o conceito de íons com volume que não se podem aproximar mais da superfície do que a distância igual ao seu raio, ou melhor, do seu raio hidratado. Pode haver ainda adsorção de íons na superfície e a interação da primeira camada iônica com a superfície é descrita pela isoterma de Langmuir, $\frac{n_{ads}}{N} = \frac{kc_{\infty}}{1 + kc_{\infty}}$, onde n_{ads} é o número de íons adsorvidos, N é o número total de sítios na superfície considerando o tamanho finito dos íons, c_{∞} é a concentração de íons no volume e k é a constante de adsorção representada por $k = \exp((ze\phi_{\delta} + \Phi)/k_B T)$ onde Φ é a energia associada à adsorção, ϕ_{δ} é o potencial na superfície de Stern, isto é, no plano paralelo à superfície que passa pelo centro dos íons adsorvidos, z é a valência do íon, e a carga do elétron e k_B a constante de Boltzmann. Ressalta-se, também, que se deve levar em conta os pressupostos da isoterma de Langmuir (seção 6.2).

O problema da adsorção começa a complicar-se quando se passa para a adsorção de polieletrólitos. Quando um polímero se encontra carregado, a repulsão entre os segmentos carregados aumenta e opõe-se à acumulação de carga junto à superfície do substrato. De fato, no processo de adsorção de polieletrólitos o tamanho das moléculas tem uma grande importância porque à medida que o número de cargas do políon aumenta, a molécula

torna-se mais estendida em solução. Isso é causado pela repulsão das cargas elétricas da própria cadeia, fato este que é comprovado pelo aumento drástico da viscosidade de soluções de polieletrólito com o aumento da densidade de carga [17]. Por outro lado, supondo o modelo de Hesselink [17], a energia de adsorção deve tomar em conta: a mudança conformacional do polímero que se encontra na forma de enovelamento aleatório em solução para uma sequência de trens e voltas após a adsorção na superfície, tal como é mostrado na figura 6.1; a interação dos trens adsorvidos entre eles próprios e com o solvente; a interação das voltas pendentes com o solvente; as mudanças na dupla camada pela chegada de mais cadeias carregadas; e as interações dipolares dos segmentos em trem adsorvidos com a carga da superfície [17].

Face ao que foi exposto, a adsorção de polieletrólitos envolve um conjunto complexo de conceitos que dificilmente se conseguem traduzir numa expressão analítica. No entanto, os polieletrólitos têm sido bastante estudados e alguns modelos têm sido desenvolvidos, nomeadamente, modelos analíticos [18-21] e métodos numéricos e simulação de Monte Carlo [3,13,17,22-29]. Mas ainda não há explicações teóricas satisfatórias que descrevam a adsorção e a cinética de adsorção de polieletrólitos em superfícies planares.

Figura 6.1 - Modelo de um polieletrólito catiônico adsorvido num substrato carregado negativamente.

Dentre os modelos de adsorção propostos, o que tem tido mais impacto no estudo da adsorção dos polímeros/polieletrólitos é o do grupo da Wageningen Agricultural University, na Holanda, que tem contribuído para o estudo da adsorção nos últimos 20 anos [22,23]. Neste modelo, a adsorção de polieletrólitos é governada pelas interações de longo alcance: como a densidade superficial de carga, a carga do polieletrólito e a força iônica, e pelas interações de curto alcance: pelo parâmetro de solvência χ e pelo parâmetro de energia de adsorção adimensional $\chi^s = \frac{\Delta_{ads} U_{m1} - \Delta_{ads} U_{m2}}{k_B T}$ onde $\Delta_{ads} U_{m1}$ é a energia de adsorção de uma molécula de solvente, $\Delta_{ads} U_{m2}$ é a

energia de adsorção de um segmento de polímero. De acordo com esta definição, χ^s será positivo se houver atração da molécula com a superfície, ou melhor, se a energia de adsorção do solvente for menos negativa que a do segmento de polímero, e negativo se não ocorrer adsorção. Se χ^s for nulo ou com um valor positivo mínimo, não ocorre adsorção, uma vez que a cadeia de polímero junto ao substrato baixa a entropia configuracional porque metade do espaço deixa de ser acessível aos segmentos do polímero. Do ponto de vista das interações eletrostáticas, Böhmer [22,23,27] considerou um conjunto de multicamadas de Stern que conseguem descrever bastante bem os resultados experimentais [22,23,27]. No entanto, sendo estes modelos computacionais torna-se difícil a sua utilização pelos experimentalistas que não tenham ao seu dispor estes programas para aplicar de imediato aos resultados experimentais. Porém, estes modelos são suficientemente ricos em conclusões que podem vir a ser usadas na discussão de resultados puramente experimentais. Algumas dessas conclusões serão usadas ao longo deste capítulo.

6.4 A ADSORÇÃO DE UMA CAMADA DE POMA

Dedicar-nos-emos agora ao estudo de adsorção de uma camada de POMA no que diz respeito à cinética verdadeira de adsorção de

POMA sobre filmes automontados de POMA/PVS, tomando como variável a concentração das soluções de POMA. Serão obtidas também isotermas de adsorção de POMA sobre vidro e sobre filmes automontados de POMA/PVS, e será estudado o efeito do pH das soluções na adsorção.

6.4.1 Cinética de adsorção- Efeito da Concentração

A cinética de adsorção de uma camada de POMA sobre bicamadas já depositadas pode também ser determinada preparando-se filmes de POMA/PVS com diferentes tempos de adsorção de POMA e usando o método de preparação descrito no capítulo III. O crescimento destes filmes, em quantidade de POMA adsorvida por unidade de área, é mostrado na figura 6.2. O tempo de imersão na solução de PVS foi sempre de 3 minutos e neste caso a concentração de POMA foi de $0,35 \pm 0,01 \text{g/L}$.

Figura 6.2 - Crescimento de bicamadas de POMA/PVS sobre substratos de vidro com diferentes períodos de adsorção na solução de POMA. O tempo de adsorção no PVS foi de 3 minutos. A concentração de POMA foi de $0,35 \pm 0,01 \text{ g/L}$.

A curva de cinética de adsorção (curva I da figura 6.3) foi obtida calculando-se os declives na região linear das várias curvas da figura 6.2. A curva II da figura 6.3 é a repetição da curva da figura 4.15 que foi obtida com uma concentração de POMA de $0,23 \pm 0,01 \text{ g/L}$. Para estas duas concentrações, como veremos adiante, a quantidade máxima adsorvida é a mesma, fato que também foi confirmado pelos valores da quantidade adsorvida nas curvas de cinética. Estas curvas não são coincidentes para pequenos tempos de imersão, levando-nos à conclusão imediata que os dois métodos de obtenção não são coincidentes e que um ou outro método pode estar comprometido. No entanto, esta diferença nos resultados experimentais pode ser

facilmente explicada se a quantidade de POMA adsorvida inicialmente depender da concentração da solução de POMA.

Figura 6.3 - Cinética verdadeira de adsorção de POMA sobre filmes automontados de POMA/PVS: I- Os pontos experimentais foram obtidos a partir do declive do crescimento de filmes automontados com diferentes períodos de adsorção (a concentração de POMA foi de $0,35 \pm 0,01$ g/L); II- Os pontos experimentais foram obtidos com um único filme de POMA/PVS, mudando de 4 em 4 bicamadas o tempo de imersão na solução de POMA (concentração de POMA foi de $0,23 \pm 0,01$ g/L).

Para testar a hipótese levantada de que a quantidade de POMA inicialmente adsorvida depende da concentração da solução polimérica, foram preparados filmes com soluções com diferentes concentrações de POMA e o período de imersão do substrato nestas soluções foi de 5 segundos; tais resultados são apresentados na figura 6.4. O tempo de imersão do substrato nas soluções de PVS foi mantido constante (3 minutos) e a concentração foi de 10^{-2} M.

Figura 6.4 - Crescimento de bicamadas de POMA/PVS sobre substratos de vidro a partir de soluções de POMA de diferentes concentrações. O tempo de adsorção nas soluções de POMA e de PVS foi de 5 segundos e 3 minutos, respectivamente.

A quantidade de POMA adsorvida por bicamada em função da concentração pode ser obtida a partir do declive da região linear da curva da figura 6.4. Os valores dos declives obtidos encontram-se na figura 6.5. Deve-se ressaltar que o ponto a $0,23\pm0,01\text{g/L}$ é o resultado obtido pelo processo de obtenção da curva de cinética no capítulo IV, este ponto cai dentro da sequência dos outros resultados obtidos pelo segundo processo. Esta sequência tem ainda um comportamento linear na região de concentrações estudadas. Contudo, espera-se que a quantidade adsorvida sature, de acordo com os resultados das isotermas de adsorção descritos adiante. A quantidade de POMA adsorvida nos primeiros segundos de adsorção aumenta com a concentração porque quando o substrato entra na solução tanto as

moléculas de água como as de polímero que ficam próximas deste são imediatamente adsorvidas, e portanto a quantidade de POMA adsorvida será proporcional à que existe em solução.

Figura 6.5 - Quantidade de POMA adsorvida por unidade de área por bicamada em função da concentração da solução de POMA quando o tempo de imersão nesta solução é de 5 segundos.

A figura de cinética verdadeira (curva II da figura 6.3) poderia ser facilmente explicada pela proposta de Dijt [30]. Ele investigou a cinética de adsorção, a partir de uma solução com uma mistura de duas frações de óxido de polietileno com massas moleculares com pequena dispersão, e bem distintas, e ambas com uma concentração 5 g/m^3 . De acordo com esse autor [30], o patamar observado por volta de 30 segundos tem a ver com a adsorção das moléculas com baixa massa molar e, portanto, com um coeficiente de difusão maior. Segue-se um patamar de saturação associado à adsorção de

moléculas com o valor de massa molar superior. Seria, portanto, possível, uma vez que o polímero que estamos a usar é polidisperso, que os resultados de cinética de POMA fossem explicados também pela adsorção inicial de moléculas com baixa massa molar seguida da adsorção das moléculas com maior massa. Deve-se ressaltar que a concepção da experiência de Dijt [30] foi diferente da usada neste trabalho. Dijt colocou o substrato (sílica) dentro do solvente e só então injetou o polímero, ou seja, a adsorção muito tem a ver com um processo de difusão. No presente trabalho, entretanto, a solução de POMA já se encontrava estabilizada e o substrato foi colocado dentro desta, o que faz com que as moléculas de POMA e água que se encontrem próximas do substrato fossem imediatamente adsorvidas. Portanto, justifica-se que a adsorção de moléculas de POMA, para períodos de imersão muito curtos, seja proporcional à concentração de POMA. As moléculas de POMA adsorvidas serão independentes do seu tamanho, o que é em parte comprovado pelos diferentes tamanhos dos pequenos núcleos que aparecem nas imagens topográficas obtidas por AFM, para 10 segundos de adsorção (figura 4.10). No entanto, deve ser lembrado que os polímeros com maior massa molar são preferencialmente adsorvidos. Esta constatação poderia ser explicada pelo aumento de número de sítios de ancoramento das moléculas mais compridas, mas os sítios onde pode ocorrer a adsorção são igualmente cobertos por moléculas de

tamanhos diferentes, e a energia por unidade de área no sistema talvez não seja afetada.

O que faz com que sejam as moléculas maiores as primeiras a adsorverem é a diminuição da entropia de mistura da solução com o aumento do comprimento das cadeias [22], pois de acordo com a teoria de Flory-Huggins a entropia de mistura $S - S^*$ é dada por:

$$\frac{(S - S^*)}{k} = -n_s \left\{ \varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r} \ln \varphi_2 \right\}. \quad (6.2)$$

e a energia de mistura é:

$$\frac{U - U^*}{kT} = n_s \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (6.3)$$

sendo φ_1 e φ_2 , respectivamente, a fração volumétrica de solvente e de polímero e χ o parâmetro de solvência. Em ambos os casos o estado de referência $*$ corresponde aos componentes não misturados, ou seja $n_s \varphi_1$ moléculas de solvente em solvente puro e $\frac{n_s \varphi_2}{r}$ cadeias de polímero em polímero amorfo puro. Neste modelo a solução é descrita como uma rede contendo n_s sítios em que $n \varphi_1$ são ocupados por solvente e $n_s \varphi_2$ por segmentos de polímero com $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$. Cada cadeia ocupa r sítios, de tal forma que o número de cadeias de polímero na rede é $\frac{n_s \varphi_2}{r}$. O parâmetro r é a razão de volume entre a cadeia de polímero e a molécula de solvente. Se a cadeia é subdividida em segmentos do mesmo volume que a molécula de

solvente, e se o número de segmentos por cadeia aumentar, a entropia diminuirá.

Do ponto de vista quantitativo, a quantidade de POMA adsorvida no substrato pode ser representada pelo modelo de cinética de adsorção analítico mais simples, o modelo de Langmuir, que leva em conta o equilíbrio entre a taxa de adsorção e a taxa de dessorção e que pode ser representada pela equação:

$$\frac{d\Gamma(t)}{dt} = k_{ads}(\Gamma_{max} - \Gamma(t))x - k_{des}\Gamma(t) \quad (6.4)$$

onde $\Gamma(t)$ é a quantidade de adsorvato por unidade de área, t é o tempo, Γ_{max} é a quantidade máxima a ser adsorvida por unidade de área, ou melhor, o número de sítios disponíveis por unidade de área, x é a fração molar de soluto considerando que se pode considerar proporcional à concentração para soluções diluídas, como é o caso, k_{ads} e k_{des} são, respectivamente, as constantes de adsorção e de dessorção e que contêm os efeitos combinados dos processos de transporte e de adsorção na superfície. Quando a adsorção é reversível e o equilíbrio é alcançado entre o volume da solução e a camada na superfície, então $d\Gamma/dt$ torna-se zero e obtém-se a isoterma de Langmuir (equação 6.1). Supondo que não haja dessorção, e considerando tempos muito curtos de adsorção, aquela equação pode tomar a seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{\Gamma_{\max}}{\Gamma_{\max} - \Gamma(t)}\right) = k_{\text{ads}} t x \quad (6.5)$$

Mantendo o tempo de adsorção constante, tal como foi a experiência realizada para a obtenção da figura 6.5, poder-se-á calcular a constante de adsorção representando $\ln\left(\frac{\Gamma_{\max}}{\Gamma_{\max} - \Gamma(t)}\right)$ em função da concentração e adaptando os resultados a uma reta vem que a constante de adsorção toma o valor $(3,4 \pm 0,4) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. Este valor será mais adiante usado na determinação de energia livre da adsorção (seção 6.5).

6.4.2 Isotermas de Adsorção de POMA sobre Vidro a Diferentes Temperaturas

As isotermas de adsorção foram obtidas preparando-se soluções de POMA como foram descritas anteriormente na seção 3.2.2.2, onde para se obterem concentrações menores, as soluções iniciais são diluídas com soluções aquosas de HCl 10^{-3} M. As soluções assim obtidas são colocadas em frascos de vidro de 50 mL que se deixam dentro do banho termostático, e a temperatura é deixada a estabilizar. Após o que se colocam os substratos para que ocorra a adsorção. O tempo de adsorção, exceto para algumas experiências, foi de 2 horas.

De acordo com Fleer [13,22], a forma isoterma de adsorção de um polímero polidisperso depende da área superficial onde ocorre a adsorção dividida pelo volume da solução (A/V) e para o álcool polivinílico quanto menor for este valor menor é a concentração para atingir a saturação [13]. Embora no presente caso só tenhamos usado uma razão de área sobre volume, o valor desta razão é de $67,2 \text{ m}^{-1}$ (ou de acordo com Fleer [13] $0,0672 \text{ mm}^{-1}$) e verificar-se-á mais adiante que a quantidade adsorvida cresce logo para pequenas concentrações.

A figura 6.6 mostra as isotermas de adsorção de POMA sobre substratos de vidro a 25°C e a 40°C . Desta figura pode-se verificar que à temperatura de 25°C a quantidade de POMA adsorvida aumenta rapidamente a baixas concentrações, o que indica uma grande afinidade deste polímero com o vidro. Este crescimento rápido é seguido de um patamar e acima de $0,25 \text{ g/L}$ a quantidade adsorvida aumenta novamente, atingindo finalmente uma saturação. O ponto no qual a saturação ocorre é usualmente denominado de concentração crítica de agregação (cma) que neste caso poderá ser considerada por volta de $0,8 \pm 0,2 \text{ g/L}$ e não se conseguiram concentrações de poli(o-metoxianilina) superiores a $0,95 \text{ g/L}$ após filtragem das soluções. Quando a adsorção é obtida a 40°C , a quantidade adsorvida aumenta até atingir o patamar que se mantém para concentrações elevadas. O valor da quantidade adsorvida no

patamar é o mesmo para ambas as temperaturas. Constatou-se também que para concentrações inferiores a 0,05 g/L e a uma dada temperatura a quantidade adsorvida aumenta com a temperatura.

Figura 6.6- Isotermas de adsorção da POMA sobre substratos de vidro hidrofílicos a 25 °C e a 40 °C. O pH das soluções aquosas foi de $3,0 \pm 0,2$. As linhas a cheio correspondem às adaptações às isotermas de Gu e de Langmuir, respectivamente.

Na tentativa de explicar os processos termodinâmicos envolvidos, os resultados experimentais foram adaptados a vários modelos de isotermas [3]. Os resultados experimentais obtidos a 40 °C foram adaptados com sucesso a uma isoterma de Langmuir [31]. Os dados experimentais obtidos a 25 °C foram adaptados, abaixo do ponto de saturação, com a isoterma de Gu [11,32] que é descrita por dois mecanismos que podem ser representados por:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{k_{G1}c / c_0 \left(n^{-1} + k_{G2}(c / c_0)^{n-1} \right)}{1 + k_{G1}c / c_0 \left(1 + k_{G2}(c / c_0)^{n-1} \right)} \quad (6.6)$$

onde $\Gamma_{\max}$ é a quantidade máxima adsorvida por unidade de área, k_{G1} e k_{G2} são as constantes de equilíbrio reduzidas das duas etapas, $c_0 = 1 \text{ g/L}$ e n é o número de agregação de agregados de alta densidade adsorvidos. A partir da adaptação dos resultados n toma o valor 3 o que indica que os agregados são compostos por 3 moléculas. Deve-se ainda acrescentar que Trompette et al [33] ao estudarem a adsorção de um surfactante catiônico, o brometo de benzildimetildodecilamônio sobre sílica hidrofilizada, obtiveram isotermas de adsorção semelhantes à de POMA sobre vidro a 25°C. A partir de medidas de microcalorimetria puderam concluir que a adsorção é causada por dois mecanismos: um para baixas concentrações até se atingir o primeiro patamar, onde a entalpia de adsorção decresce em módulo e, portanto, a adsorção é causada pelas interações eletrostáticas, e outro mecanismo para mais altas concentrações quando a quantidade adsorvida começa novamente a crescer, bem como o módulo da entalpia. Neste último caso, o mecanismo é associado à formação de agregados ou precipitados na superfície do substrato.

Para concentrações abaixo de 0,25 g/L, todos os resultados experimentais, mesmo para a temperatura de 25°C, podem ser ajustados à isoterma de Langmuir. A Tabela 6.1 mostra os parâmetros calculados para as várias temperaturas.

Tabela 6.1- Parâmetros calculados a partir do ajuste dos resultados experimentais à isoterma de Langmuir, onde $\Gamma_{\max}$ é a quantidade máxima adsorvida, k é a constante de equilíbrio, ΔG° é a energia livre de adsorção e ΔS a entropia de adsorção.

Temperatura (°C)	$\Gamma_{\max}$ (mg/m ²)	k	ΔG° (kJ/mol)	ΔS (J/Kmol)
15	2,5±0,2	1,1×10 ⁶	-33,4	184
25	2,9±0,2	1,6×10 ⁶	-35,4	184
40	2,6±0,1	2,1×10 ⁶	-37,9	183
60	2,6±0,1	3,8×10 ⁶	-41,9	185
80	2,1±0,2	5,0×10 ⁶	-45,3	184

A energia livre de adsorção ΔG° é relacionada com a constante de equilíbrio k por:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(k) \quad (6.7)$$

onde R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta. Consequentemente, a constante de equilíbrio de adsorção pode ser representada por:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (6.8)$$

onde k_0 é o fator pré-exponencial, relacionado com a entropia de adsorção, e ΔH a entalpia de adsorção. Uma vez que o valor de k_0 é desconhecido, ΔH pode ser estimada dividindo todos os valores calculados de $k(T)$ por um deles. Por exemplo, dividindo-os pelo

calculado para os dados experimentais a 80°C (T_o), a equação 6.8 tomará a seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{k}{k(T_o)}\right) = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta H}{RT_o} \quad (6.9)$$

Figura 6.7 - $\ln\left(\frac{k}{k(T_o)}\right)$ em função de $1/T$.

Representando $\ln\left(\frac{k}{k(T_o)}\right)$ graficamente em função de $1/T$, tal

como é ilustrado na figura 6.7, a entalpia de adsorção pode ser calculada a partir do declive da reta que se adapta aos dados. O valor estimado da entalpia de adsorção da POMA em substratos de vidro foi de 20 ± 2 kJ/mol. Valor este que é positivo e indica que a adsorção é acompanhada por absorção de calor, o que significa que o termo de

entropia associado com este processo de adsorção ($T\Delta S$) deverá ser maior que o valor da diferença de entalpia para que a energia livre de adsorção diminua, ou melhor, para que haja adsorção. A partir da equação 6.7 pode-se determinar a energia livre de adsorção (ΔG°) bem como a entropia de adsorção (ΔS), que também se encontram na Tabela 6.1. Os valores de entropia de adsorção são equivalentes para as diferentes temperaturas, indicador de que a desordem nas cadeias do polímero adsorvido é independente da temperatura na gama estudada. A partir deste modelo podemos ainda verificar que a energia livre varia linearmente com a temperatura. Deve-se, no entanto, ressaltar que as experiências realizadas não estão dentro dos pressupostos de Langmuir e além disso trata-se de um polímero heterodisperso e que de acordo com Fleer et al [22] não se deve tentar aplicar modelos analíticos para tentar adaptar os resultados experimentais. No entanto, esta polêmica torna-se fascinante porque os resultados experimentais adaptam-se a modelos simples. Para se chegar a um resultado conclusivo estamos tentando medir as energias de adsorção por microcalorimetria.

6.4.3 Adsorção de POMA Sobre Filmes De POMA/PVS

De acordo com o modelo de automontagem [34-36], a adsorção de uma camada de polímero depende do número de cargas elétricas

da camada de polímero anteriormente adsorvida, de tal forma que a quantidade adsorvida por camada é constante. Se cada camada de POMA adsorvida é dependente da carga da camada depositada anteriormente, espera-se que a quantidade de POMA a ser adsorvida seja independente da concentração da solução, embora dependente do tempo de adsorção. Para clarificar este ponto obtiveram-se isotermas de adsorção de POMA a 25 °C sobre filmes já preparados de POMA/PVS com diferentes números de bicamadas, tal como mostra a figura 6.8. Cada ponto das isotermas foi obtido a partir de quatro filmes de POMA/PVS distintos e o tempo de adsorção foi de duas horas, para garantir que a camada adsorvida fique completa para todas as concentrações. A partir dos resultados experimentais obtidos, observa-se que a quantidade de POMA adsorvida aumenta à medida que aumenta o número de bicamadas de POMA/PVS. Isso contradiz o modelo de automontagem em que se espera que a quantidade adsorvida seja dependente do número de cargas da última camada. Deve-se ainda acrescentar que para preencher um metro quadrado com monômeros, seriam necessários cerca de 3×10^{18} monômeros deitados, nessa área enquanto na realidade nessa mesma área, para o caso da adsorção sobre 10 bicamadas, são adsorvidos 6×10^{19} monômeros, o que indica enrolamento das cadeias de POMA adsorvidas.

Figura 6.8 - Isotermas de adsorção de POMA sobre substratos já com 1, 5 e 10 bicamadas (ou seja crescimento da 3ª, 11ª e 21ª camada).

A partir dos dados experimentais da figura 6.8, pode-se também calcular os parâmetros de adsorção, tais como a constante de equilíbrio (k) e a energia livre de adsorção (ΔG°), adaptando-se estes resultados a modelos de isotermas [31]. Os resultados experimentais foram adaptados à isoterma de Langmuir, equação 6.1, com sucesso (curvas a cheio na figura 6.8) e os parâmetros calculados encontram-se na tabela 6.2. A energia livre de adsorção (ΔG°) é praticamente constante, à medida que o número de bicamadas que já se encontravam depositadas aumenta.

Tabela 6.2 - Parâmetros calculados a partir do ajuste dos resultados experimentais à isoterma de Langmuir, onde Γ_{inicial} é a quantidade de POMA adsorvida por unidade de área inicial, e Γ_{max} é a quantidade de POMA máxima adsorvida por unidade de área durante a isoterma.

Número de Bicamadas	Γ_{inicial} (mg/m ²)	Γ_{max} (mg/m ²)	k	ΔG° (kJ/mol)
0	0	2,9±0,2	1,6×10 ⁶	-35±1
1	1,8±0,8	4,4±0,3	4,2×10 ⁵	-32±1
5	13±2	8,8±0,4	9,2×10 ⁵	-34±1
10	24±6	11,4±0,4	1,0×10 ⁶	-34±1

Se se representar a quantidade de POMA adsorvida por unidade de área em função da quantidade de POMA inicial adsorvida (Γ_{inicial}), figura 6.9, observa-se que a quantidade de POMA adsorvida aumenta com a quantidade inicial, tendendo para um valor constante, uma vez que esses pontos são facilmente adaptados por uma função exponencial. A partir destes resultados pode-se prever que a quantidade adsorvida torna-se constante (94% do valor final) quando o substrato tem 25 mg/m² já depositados.

Figura 6.9- Quantidade máxima de POMA adsorvida por unidade de área durante o estudo da isoterma em função da quantidade de POMA inicial.

Figura 6.10 - Comparação das quantidades de POMA adsorvida por unidade de área normalizadas em função do número de bicamadas de filmes automontados de POMA/PVS depositadas sobre substratos de vidro, durante períodos de adsorção de 3 minutos e de 2 horas. O pH das soluções de POMA foi $3,0 \pm 0,2$ e os processos de adsorção foram obtidos a 25°C .

O comportamento da quantidade de POMA adsorvida por unidade de área sobre um filme de POMA/PVS em função do número de bicamadas desses filmes não depende do tempo de imersão. Este resultado é ilustrado na figura 6.10, onde as quantidades adsorvidas durante períodos de imersão de 3 minutos e de 2 horas foram normalizados, isto é, a quantidade adsorvida dividida pelo valor máximo adsorvido, e representados no mesmo gráfico.

Uma interpretação possível para que a quantidade de POMA adsorvida aumente com o número de bicamadas de POMA/PVS já adsorvidas pode ter a ver com o fato de a adsorção da POMA ser causada por pontes de hidrogênio, idéia defendida por Rubner para o caso da polianilina [37]. Assim, aliando-se este fato à não uniformidade dos filmes POMA/PVS (resultados de microscopia de força atômica), podemos pensar no seguinte mecanismo: à medida que o número de camadas vai aumentando, a rugosidade do filme aumenta e conseqüentemente a área útil de adsorção, até que a rugosidade dos filmes se torne constante tal como a quantidade adsorvida.

De fato, a rugosidade superficial de amostras preparadas com uma solução de POMA de $0,22 \pm 0,01$ g/L, analisando uma área de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ por microscopia de força atômica, aumenta com o número de bicamadas até que se torne constante. Estes resultados são mostrados na figura 6.11 conjuntamente com a quantidade de POMA

adsorvida por unidade de área sobre filmes com diferente número de bicamadas.

Figura 6.11 - Quantidade de POMA adsorvida por unidade de área e rugosidade média (numa área observada de $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$) em função do número de bicamadas de filmes automontados de POMA/PVS depositadas sobre substratos de vidro. O pH das soluções de POMA foi $3,0\pm 0,2$ e os processos de adsorção foram obtidos a 25°C .

O aumento da rugosidade observado comprova que o aumento da quantidade de POMA adsorvida por unidade de área quando se aumenta o número de bicamadas é causado por um aumento do número de sítios onde pode ocorrer a adsorção, tal como é esquematizado na figura 6.12. Nela se observa que à medida que as moléculas são adsorvidas em cada bicamada, a rugosidade vai aumentar. Consequentemente o número de sítios onde pode ocorrer a próxima camada também aumenta, até que a rugosidade se torne constante. A quantidade adsorvida também se mantém constante e os filmes automontados passam a crescer linearmente com o número

de bicamadas. Este resultado também permite concluir que a adsorção de POMA sobre bicamadas se transforma num caso de adsorção heterogênea, que ainda vem complicar mais os processos em estudo.

Figura 6.12 - Esquematização do processo de adsorção justificando o aumento da área superficial à medida que aumenta o número de bicamadas (Bic). Os círculos maiores representam as moléculas de POMA e os menores as de PVS.

Por outro lado, se há uma variação da rugosidade das amostras à medida que se aumenta o número de bicamadas, então a energia superficial deverá também variar, energia esta que é devida à interação entre o substrato e a solução polimérica. Estas interações podem ser analisadas pelo estudo do ângulo de contato entre uma gota de solução de POMA e substratos com diferentes números de

bicamadas, uma vez que a forma desta gota em equilíbrio está relacionada com o somatório das energias livres nas várias interfaces, pela equação de Young [1]:

$$\gamma_{LV} \cos \vartheta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (6.10)$$

onde γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} são, respectivamente, as energias livres superficiais (ou tensões superficiais) nas interfaces líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido e ϑ é o ângulo de contato. A figura 6.13 esquematiza estas variáveis e onde e_{lv} , e_{sv} e e_{sl} são, respectivamente, os vetores unitários ao longo das interfaces líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido e com origem no ponto de interseção das três interfaces.

Figura 6.13 - Representação esquemática de uma gota de líquido sobre uma superfície.

De acordo com a equação 6.10 a tensão superficial na interface sólido-líquido pode ser representada por:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \vartheta \quad (6.11)$$

A tensão superficial entre a solução de POMA e o vapor medida tomou o valor de 43 mJ/m^2 . Supondo que a tensão superficial entre o sólido e o vapor não varie muito com o aumento do número de bicamadas, então a tensão superficial na interface sólido-líquido deverá aumentar com o aumento do ângulo de contato. De fato, a tensão superficial sobre filmes com diferentes números de bicamadas mostra um comportamento semelhante ao crescimento da quantidade adsorvida quando se aumenta o número de bicamadas, tal como mostra a figura 6.14.

Figura 6.14 - Quantidade de POMA adsorvida por unidade de área e tensão superficial normalizada em função do número de bicamadas de filmes automontados de POMA/PVS depositadas sobre substratos de vidro. O pH das soluções de POMA foi $3,0 \pm 0,2$ e os processos de adsorção foram obtidos a 25°C .

6.4.4 Aplicação de Modelos Analíticos não Langmuiranos às Isotermas de POMA sobre vidro e sobre Filmes de POMA/PVS

6.4.4.1 Isoterma de Frumkin

Embora a isoterma de Langmuir se adapte aos resultados experimentais, as premissas desta isoterma não são satisfeitas. Entre as premissas encontra-se a inexistência de forças de interação com as moléculas de adsorvato, que normalmente nos casos reais nunca acontece, especialmente no caso da POMA/PVS em que existem forças eletrostáticas contribuindo para a adsorção. Um dos modelos mais simples que considera tais interações é a isoterma de Frumkin [38], que pressupõe que a energia de adsorção ΔG_{ads} (equação 6.7) é representada por:

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{ads}}^0 + \gamma_F \theta \quad (6.12)$$

isto é, assume que a interação no adsorvato, γ_F , será proporcional à fração já adsorvida e a isoterma resultante será:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = x \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT} - \frac{\gamma_F \theta}{RT}\right) \quad (6.13)$$

sendo θ a fração adsorvida ou cobertura da superfície, x a fração molar do soluto em solução, ΔG_{ads}^0 uma componente da energia que não depende da quantidade já adsorvida, e a contribuição de γ_F é positiva se as partículas adsorvidas forem repelidas e negativa se elas forem atraídas. Com $\gamma_F=0$ corresponde à isoterma de Langmuir. Os resultados experimentais foram adaptados por esta equação, vide figura 6.15, e os parâmetros ΔG_{ads} e γ_F encontram-se na tabela 6.3.

Figura 6.15 - Adaptação ao modelo de Frumkin da isoterma de adsorção de uma camada de POMA sobre: a) vidro hidrofiliado; b) 1 bicamada de POMA/PVS; c) 5 bicamadas de POMA/PVS; d) 10 bicamadas de POMA/PVS. A curva teórica é representada pelo traço a cheio.

Tabela 6.3 - Parâmetros obtidos pelo modelo de Frumkin.

Substrato	ΔG_{ads}^0 (kJ/mol)	γ_F (kJ/mol)
Vidro	-37 ± 3	4 ± 2
1 Bicamada POMA/PVS	-30 ± 3	-2 ± 1
5 Bicamadas POMA/PVS	-30 ± 3	-5 ± 1
10 Bicamadas POMA/PVS	-30 ± 3	-3 ± 2

Estes resultados permitem concluir que a adsorção sobre vidro hidrofílico é diferente da adsorção da POMA sobre substratos já com bicamadas adsorvidas, uma vez que o parâmetro de interação γ_F é positivo para o primeiro caso e negativo para o segundo. Este resultado indica, portanto, que a POMA não é atraída pelo vidro, confirmando os resultados obtidos pela adaptação dos resultados à isoterma de Langmuir, em que se verifica que a entalpia de adsorção é positiva. A interação entre a POMA e os filmes já com bicamadas será atrativa, também consistente com uma entalpia negativa que será obtida na seção 6.5.

6.4.4.2 Modelo de Filippova

O modelo analítico mais recente na teoria de adsorção e dessorção de polieletrólitos é o de N.L Filippova [21] este modelo considera o papel da carga superficial para a adsorção/dessorção e cinética de adsorção/dessorção controlada por difusão obedecendo a diferentes tipos de isothermas e cinética de adsorção de polieletrólitos. Neste modelo é mostrado que a adsorção e a dessorção para polieletrólitos em superfícies planares, numa larga escala de concentrações, é governada por 3 regimes: a) pela cinética de adsorção e de dessorção de polieletrólito em para tempos curtos ou baixas concentrações; b) pela cinética de adsorção/dessorção do

polieletrólito e pela difusão das moléculas de polieletrólito na dupla camada e nas camadas adsorvidas para tempos e concentrações médios; e c) difusão de moléculas de polieletrólitos na dupla camada e nas camadas adsorvidas para tempos longos ou altas concentrações. A cinética de adsorção/dessorção de polieletrólitos e uma mistura de íons em superfícies planares pode ser representada pela equação 6.14, considerando o caso de adsorção em superfícies parcialmente cobertas [39] :

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_i(t)}{dt} = & K_i^{\text{ad}} c_i(0,t) [1 - \theta_{\Sigma}(t)] \exp \left[- \left(\frac{z_i \gamma_i}{2} \right) \theta_{\Sigma}^2(t) - z_i \varphi_0(t) \right] - \\ & - K_i^{\text{des}} \theta_i \exp \left\{ - \left(\frac{z_i \gamma_i}{2} \right) [1 - \theta_{\Sigma}(t)]^2 \right\} \end{aligned} \quad (6.14)$$

$$\text{com: } \Gamma_0 + \Gamma_{\Sigma} = \Gamma^{\infty}; \quad \Gamma_{\Sigma} = \sum_{k=1}^n \Gamma_k; \quad \theta_i = \Gamma_i / \Gamma^{\infty}; \quad \theta_{\Sigma} = \Gamma_{\Sigma} / \Gamma^{\infty}; \quad \theta_{\Sigma} = \sum_{k=1}^n \theta_k;$$

$\gamma_i = (-\Delta H_i) / RT$ e $1 \leq i \leq n$ e onde K_i^{ad} e K_i^{des} são respectivamente as constantes de taxa de adsorção e de dessorção para a i -ésima espécie; $c_i(0,t)$ é a concentração de polieletrólitos (e/ou íons) na superfície; $\varphi_0(t)$ é o potencial elétrico que depende da quantidade adsorvida da i -ésima espécie, $\Gamma_i(t)$; Γ_{Σ} e Γ_0 são respectivamente a quantidade total de polieletrólito adsorvido e a quantidade de solvente adsorvido; Γ^{∞} é a quantidade total de polieletrólito e solvente adsorvido; θ_{Σ} é a cobertura superficial total da mistura de íons; e γ_i e $(-\Delta H_i)$ são, respectivamente, o parâmetro de interação e a energia de ativação para a adsorção da i -ésima espécie, caracterizando as interações

entre polieletrólito/interface, polieletrólito/polieletrólito e polieletrólito/solvente.

A isoterma de adsorção de um polieletrólito numa superfície planar pode ser determinada quando a adsorção entra em equilíbrio, isto é, quando $d\theta_i(t)/dt = 0$ e a equação de cinética reduz-se a :

$$b_i C_i = \left(\frac{\theta_i}{1 - \theta_\Sigma} \right) \exp \left[- \left(\frac{z_i \gamma_i}{2} \right) (1 - 2\theta_\Sigma) + z_i \varphi_0(t) \right] \quad (6.15)$$

sendo $C_i = c_i/c_{oi}$; $b_i = K_i^{(p)} c_{oi}$; $K_i^{(p)} = K_i^{ad}/K_i^{des}$; $1 \leq i \leq n$, $K_i^{(p)}$ é a constante de equilíbrio de adsorção da i -ésima espécie iônica, c_{oi} e C_i são, respectivamente, a concentração dimensional e adimensional de polieletrólito no volume; e b_i é a constante de equilíbrio adimensional para a i -ésima espécie. Considerando um polieletrólito não simétrico com $n=2$; $z_1 \gg 1$; $z_2 = -1$ e $\theta_{o1} \gg \theta_{o2}$, Filippova [21] chegou a que a isoterma de adsorção é do tipo de Freundlich e pode ser representada por:

$$\theta_1 \approx (\tilde{r}_1 C_1)^{1/2} \exp \left[- \left(\frac{\gamma_1}{4} \right) (1 - 2\theta_1) \right] \quad (6.16)$$

sendo $\tilde{r}_1$ uma constante. Esta expressão pode ser usada para determinar as interações a que está sujeito o polieletrólito na dupla camada e camadas adsorvidas. Note-se que a isoterma de Freundlich foi recentemente deduzida teoricamente por C. Yang [40], a partir de modelos de mecânica estatística considerando interação lateral entre

as moléculas adsorvidas e adsorção com energia superficial heterogênea.

Uma vez que cada cadeia de POMA tem em média 800 unidades de monômero, a carga de cada cadeia é $z_1 \gg 1$ e, portanto, pode-se usar a isoterma representada pela equação 6.16 que, rearranjada, pode ser apresentada por:

$$C_1 \approx \frac{\theta_1^2}{\bar{r}_1} \exp\left[\left(\frac{\gamma_1}{2}\right)(1 - 2\theta_1)\right] \quad (6.17)$$

Os resultados experimentais obtidos nas isotermas de adsorção foram agora adaptados por esta equação de acordo com a figura 6.16 e os parâmetros obtidos encontram-se na tabela 6.4.

Figura 6.16- Adaptação ao modelo de Filippova da isoterma de adsorção de uma camada de POMA sobre: a) vidro hidrofiliado; b) 1 bicamada de POMA/PVS; c) 5 bicamadas de POMA/PVS; d) 10 bicamadas de POMA/PVS. A curva teórica é representada pelo traço a cheio.

Tabela 6.4 - Parâmetros obtidos pela adaptação do modelo de Filippova às isotermas de adsorção de POMA em diferentes substratos.

Substrato	γ_1	ΔH_1 (kJ/mol)
Vidro hidrofiliado	$1,4 \pm 0,7$	-4 ± 2
1 bicamada de POMA/PVS	$2,2 \pm 0,7$	-6 ± 2
5 bicamadas de POMA/PVS	5 ± 2	-13 ± 5
10 bicamadas de POMA/PVS	7 ± 2	-17 ± 5

Os valores da energia de adsorção de ativação calculados encontram-se representados na figura 6.17 simultaneamente com a quantidade de POMA adsorvida em função do número de bicamadas que já se encontrava no substrato. Portanto, mostra-se que à medida

que o número de bicamadas aumenta, a interação é mais forte, tendendo para um valor constante.

Figura 6.17 - Energia de ativação de adsorção do modelo de Filippova e quantidade de POMA adsorvida por unidade de área em função do número de bicamadas de filmes automontados de POMA/PVS depositadas sobre substratos de vidro. O pH das soluções de POMA foi $3,0 \pm 0,2$ e os processos de adsorção foram obtidos a 25°C.

6.4.5 Efeito da Temperatura na Adsorção de POMA em Filmes de POMA/PVS

O estudo do processo de adsorção de POMA sobre filmes automontados já com camadas de POMA/PVS adsorvidas foi também realizado às temperaturas de 15°C, 25°C, 40°C e 60°C. Neste estudo foram utilizadas soluções de POMA com diferentes concentrações e pH=3. As isotermas obtidas a 15°C e a 25 °C são muito próximas e devido ao erro de medida é impossível distinguir as diferenças entre as curvas correspondentes. Na figura 6.18 encontram-se

representadas as isotermas obtidas a 25°C e a 40°C. Quando a temperatura é de 40 °C, e as concentrações inferiores a 0,2 g/L, muito baixas concentrações, há dessorção em vez de adsorção. Tal fenômeno também ocorreu quando as isotermas foram obtidas a 60°C. Estes resultados indicam que a dessorção é um fenômeno termicamente ativado, uma vez que aumenta com a temperatura.

A dessorção que ocorre quando a temperatura aumenta e a baixas concentrações pode ser explicada por um processo de difusão de POMA controlado pelo gradiente de concentração. A constante de equilíbrio k da isoterma de Langmuir é uma razão entre a taxa de adsorção (k_{ads}) e a taxa de dessorção (k_{des}), isto é, $k = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$. Supõe-se que a variação na taxa de adsorção seja muito pequena quando a temperatura aumenta, na gama de temperaturas consideradas, isto porque a taxa de adsorção é proporcional à concentração e ao número de estados desocupados. Por outro lado, se a dessorção é termicamente ativada, a taxa de dessorção aumenta com a temperatura, ou seja, a constante de equilíbrio k diminui com a temperatura e consequentemente a entalpia de adsorção é negativa. A grande dispersão de valores e a pequena variação com a temperatura tornam o cálculo da entalpia de adsorção impraticável por este método. O sinal da entalpia de adsorção também pode ser estimado a partir da equação de Clausius-Clapeyron [41, 42]:

$$\Delta H_{\text{ads}} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln(x)}{\partial T} \right)_{P, \Gamma} \quad (6.18)$$

onde ΔH_{ads} é a entalpia de adsorção, R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta, x a fração molar em solução e mantendo a pressão P e a quantidade adsorvida constante. Assim, para um valor constante de quantidade adsorvida, a fração molar x é menor para as temperaturas mais baixas e então $\frac{\partial \ln(x)}{\partial T} > 0$, o que confirma que $\Delta H_{\text{ads}} < 0$.

Quando as concentrações são superiores a 0,35 g/L a quantidade adsorvida é semelhante à obtida a 25 °C, o que indica que nestas condições o gradiente de concentração é favorável à adsorção.

Figura 6.18 - Isotermas de adsorção de POMA sobre filmes de POMA/PVS com 10 bicamadas a 25°C e 40°C. O pH das soluções de POMA foi de 3,0±0,2.

6.4.6 Adsorção de POMA em Diferentes pHs

O pH das soluções é um fator importante no processo de adsorção da POMA uma vez que esta é dopada por protonação, de tal forma que se esperaria que a adsorção máxima ocorresse para pHs mais baixos. Contudo, os resultados experimentais revelaram que a quantidade adsorvida aumenta quando o pH da solução é superior a 4,8, como é mostrado na figura 6.19, onde a quantidade de POMA adsorvida em substratos de vidro hidrofílicizado por unidade de área é representada em função do pH da solução. A concentração de POMA foi mantida constante, $0,16 \pm 0,01$ g/L, em todas as soluções. Imediatamente após o processo de adsorção, as amostras foram lavadas com uma solução aquosa de HCl 10^{-3} M para garantir que algumas moléculas de POMA fiquem dopadas e o ponto isobéstico ainda continue a ser válido. A partir destes resultados e excluindo os pontos obtidos nas soluções com pH=1,5 e pH=1,6, onde ocorreu precipitação da POMA, pode-se observar que a quantidade de POMA adsorvida decresce ligeiramente, considerando os valores médios, quando o pH das soluções variou entre 2,2 e 4,8. O aumento da adsorção quando pH diminui nesta região é explicado pela maior protonação em baixos pHs.

Quando o pH da solução é de 4,8, a quantidade adsorvida aumenta rapidamente e é mantida praticamente constante até que o pH da solução seja 9, onde novamente ocorre a precipitação da POMA e portanto a concentração da solução diminui drasticamente. Deve-se aqui enfatizar os resultados de condutividade da polianilina em função do pH obtidos por MacDiarmid et al [43]. Segundo esses autores, a condutividade é mínima para pH maiores que 4,5, indicando que a polianilina para esse pH já não se encontra dopada, isto é, na forma sal de esmeraldina, e consequentemente não é eletricamente carregada.

Figura 6.19- Quantidade de POMA adsorvida por unidade de área em vidro hidrofílicizado por unidade de área em função do PH da solução polimérica. A concentração de POMA foi constante em todas as soluções.

O efeito do aumento da quantidade adsorvida com o pH da solução poderia ser explicado se durante a lavagem das amostras com

a solução aquosa de HCl (10^{-3} M) e ao protonar as moléculas de POMA, mais moléculas de POMA fossem adsorvidas (durante a etapa de lavagem). Porém, algumas amostras após a adsorção em soluções com $\text{pH} > 5$ foram lavadas com uma solução aquosa com o mesmo pH e em seguida lavadas com uma solução aquosa de HCl 10^{-3} M. A quantidade adsorvida neste último caso foi semelhante à obtida quando as amostras foram lavadas só com uma solução de $\text{pH} = 3$, excluindo a hipótese proposta. Desta forma, a evolução da quantidade adsorvida com o pH pode ser devida ao decréscimo da solubilidade da POMA quando o pH da solução aumenta.

Nas soluções com $\text{pH} \geq 4,5$ a poli(o-metoxianilina) encontra-se na forma base de esmeraldina e tem tendência em agregar-se, segundo o recente trabalho de Zheng et al. [44,45]. Estes últimos autores concluíram, a partir de dados de espectrofotometria de infravermelho e cromatografia de GPC, que a agregação da polianilina na forma base de esmeraldina é causada por pontes de hidrogênio entre os grupos imina e amina entre moléculas de polianilina adjacentes. Mas os seus resultados não foram obtidos em filmes preparados a partir de soluções aquosas. Por isso, deixamos soluções aquosas de POMA de igual concentração e pHs diferentes em descanso durante vários meses em frascos selados, e em todas as soluções ocorreu precipitação. A quantidade de precipitado foi muito maior em soluções com $\text{pH} > 5$ do que em soluções $\text{pH} = 3$. Portanto,

estes resultados são consistentes com o aumento de agregação de POMA, quando este polímero se encontra na forma base de esmeraldina.

A adsorção de POMA sobre filmes com 10 bicamadas de POMA/PVS já depositadas em substratos de vidro hidrofílico também foi estudada em função do pH das soluções aquosas. Os filmes de POMA/PVS foram obtidos de acordo com o procedimento adotado anteriormente. Para o estudo da adsorção foram preparadas soluções aquosas de POMA com uma concentração de $0,24 \pm 0,01$ g/L com diferentes pHs usando soluções aquosas de HCl e de NH_4OH . As experiências de adsorção foram obtidas a 25°C e durante 380 minutos. Após a adsorção as amostras foram lavadas com solução aquosa HCl 10^{-3} M, e o espectro de UV-vis foi medido. A quantidade de POMA adsorvida por unidade de área em função do pH da solução encontra-se na figura 6.20. A partir destes dados pode-se observar que a quantidade adsorvida decresce com o pH, atingindo um mínimo em $\text{pH} \approx 3,5$, aumenta e volta novamente a decrescer, sendo praticamente nula em $\text{pH} = 7,5$. A dispersão nestes resultados experimentais pode ser atribuída às diferenças nos filmes de POMA/PVS, nomeadamente à quantidade de polímero inicial, uma vez que a quantidade de POMA adsorvida depende do número de bicamadas já adsorvidas.

Figura 6.20 - Quantidade de POMA adsorvida por unidade de área sobre filmes automontados de POMA/PVS depositados sobre vidro hidrofílico por unidade de área em função do pH da solução polimérica. A concentração de POMA foi constante em todas as soluções.

Estes resultados permitem ainda concluir que o crescimento de uma camada não é só devida à carga elétrica do polímero, uma vez que a adsorção máxima ocorre quando a POMA não se encontra dopada. Portanto, a adsorção poderá também ser causada por outro tipo de interação, como do tipo íon-dipolo, pontes de hidrogênio, dipolo-dipolo ou dispersão de London. Deve-se ainda comentar o fato de que quando a POMA se encontra desprotonada, as forças de repulsão encontram-se minimizadas. Portanto, pode ocorrer um empacotamento mais denso entre as moléculas na solução ou na superfície. Isto é corroborado pela facilidade com que a polianilina estabelece pontes de hidrogênio com ela própria. Por outro lado, Böhmer et al. [27] concluíram, a partir de resultados teóricos, que se

um polieletrólito se encontra carregado a camada adsorvida é fina (menos quantidade adsorvida). Onde as moléculas carregadas adsorvidas criam uma barreira de potencial que evita a adsorção de mais moléculas (figura 6.21a)). Quando as moléculas são neutras não há essa barreira e mais moléculas podem ser adsorvidas (figura 6.21b)).

Figura 6.21 - Representação esquemática do processo de adsorção quando em presença de moléculas: a) carregadas eletricamente forma-se uma barreira eletrostática (BE) que impede que mais moléculas sejam adsorvidas; b) neutras, neste caso as moléculas não se repelem e mais moléculas conseguem ser acomodadas na superfície.

A topografia dos filmes em que a camada de POMA é adsorvida a partir de soluções com diferentes pHs sobre filmes automontados de POMA/PVS pode nos dar alguma informação sobre o estado de agregação do polímero POMA em solução aquosa. De acordo com as medidas de topografia obtidas por microscopia de força atômica no modo contato de amostras de POMA adsorvida a partir de soluções com pH=3 e pH=6,4 sobre 10 bicamadas de POMA/PVS, mostradas,

Figura 6.22 - Topografia de um filme com a camada de POMA é adsorvida a partir de soluções com pH=3 sobre filmes automontados de POMA/PVS.

Figura 6.23 - Topografia de um filme com a camada de POMA é adsorvida a partir de soluções com pH=6,4 sobre filmes automontados de POMA/PVS.

respectivamente, nas figuras 6.22 e 6.23, as rugosidades médias destas amostras, em regiões observadas de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$, foram de 5,6 nm e 8,2 nm, respectivamente para aqueles pHs. Estas figuras indicam também que o tamanho de grão é maior no caso da amostra preparada com a solução de pH=6,4.

6.5 DESSORÇÃO ESTIMULADA TERMICAMENTE

A dessorção de polímero é geralmente promovida mudando alguns parâmetros tais como: temperatura, solvente, pH, etc. [46]. Normalmente as medidas de dessorção de filmes sobre substratos são obtidas deixando-se as amostras em solução aquosa durante um determinado tempo e medindo-se a quantidade dessorvida [47]. A energia de dessorção pode ser obtida por um processo termo-estimulado tal como é obtida a dessorção de gases de sólidos por aquecimento [1]. No presente trabalho a dessorção do polímero é obtida colocando os substratos já com camadas de POMA/PVS depositadas dentro de uma solução aquosa. Para que haja dessorção é necessário que a energia térmica das moléculas do polímero aumente, perfazendo no mínimo o valor da barreira de energia que mantém as moléculas adsorvidas. A este processo pode-se associar um tempo de relaxação ($\tau(T)$), que pode ser descrito por uma equação de Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) \quad (6.19)$$

onde τ_{∞} é o inverso da frequência natural de dessorção (frequência vibracional da ligação da molécula ao substrato), E_{des} é a energia de ativação de dessorção, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. O processo de dessorção pode ser descrito pela equação diferencial:

$$\frac{d\Gamma_{des}}{dt} = \frac{(\Gamma_i - \Gamma_{des})}{\tau(T)} = k_{des}(\Gamma_i - \Gamma_{des}) \quad (6.20)$$

onde Γ_{des} é a quantidade dessorvida, Γ_i é a quantidade inicial adsorvida, t é o tempo e a constante de dessorção é definida por $k_{des} = \tau_{\infty}^{-1} \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right)$. Considerando que a taxa de aquecimento é

constante, $\alpha = \frac{dT}{dt}$, a taxa de quantidade dessorvida pode ser representada por:

$$\frac{d\Gamma_{des}}{dt} = \alpha \frac{d\Gamma_{des}}{dT} = (\Gamma_i - \Gamma_{des}) \tau_{\infty}^{-1} \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right) \quad (6.21)$$

A energia de ativação de dessorção pode ser calculada representando graficamente a reta $\ln\left(\frac{d\Gamma_{des}}{dt}\right)$ versus $\frac{1}{T}$. Contudo se as variações medidas são pequenas e o respectivo erro de medida é grande, o erro associado à derivada aumenta significativamente, tornando-se difícil obter esta reta. Isto nos levou a calcular a integral da equação 6.21, considerando a expansão assintótica da integral da exponencial, levando em conta só os primeiros termos da série:

$$\ln\left(\frac{\Gamma_i - \Gamma_{des}(T_0)}{\Gamma_i - \Gamma_{des}(T)}\right) = \frac{\tau_{\infty}^{-1}R}{\alpha E_{des}} \left(T^2 \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right) - T_0^2 \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT_0}\right) \right) \quad (6.22)$$

Esta segunda opção pode ser usada quando as variações da quantidade dessorvida são pequenas.

Para estudar a dessorção termestimulada usou-se um banho termoeletrônico programável e que aquece a taxa constante, no qual se colocaram frascos tapados cheios com uma solução aquosa de HCl 10^{-3} M a uma temperatura de 10°C . Deixou-se a temperatura do banho estabilizar, colocaram-se 4 amostras com filmes com 10 bicamadas mais 1 camada de POMA, tendo esta última camada sido obtida de uma adsorção de 2 horas, e começou-se a aquecer lentamente a uma taxa de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Quando a temperatura atingiu 20°C retiraram-se as amostras rapidamente da solução e mediram-se os respectivos espectros. Em seguida o banho foi posto novamente a aumentar linearmente a temperatura a partir de 10°C e quando a temperatura atingiu 20°C colocaram-se as amostras novamente na solução até a temperatura atingir 25°C , temperatura à qual se retiraram novamente as amostras para se medirem os espectros. Esta sequência foi repetida até se atingir a temperatura de 80°C .

A figura 6.24 mostra a quantidade de POMA por unidade de área no substrato e a quantidade dessorvida por unidade de área em

função do tempo. Acima de 80 °C somente 35% da quantidade de POMA foram dessorvidos. Não foram usadas temperaturas superiores, uma vez que nas experiências empregaram-se soluções aquosas. Por outro lado, aumentando também a temperatura o pH da solução vai variar. O resultado da quantidade dessorvida em função da temperatura mostra tendência à saturação, indicando que poderá haver outro pico termoestimulado associado a ligações de maior energia.

Figura 6.24- Quantidade de POMA por unidade de área que a amostra apresenta e a quantidade dessorvida em função da temperatura.

A figura 6.25 mostra a quantidade dessorvida em função da temperatura, só que os resultados experimentais foram ajustados com uma função polinomial (tracejado na figura). A função polinomial obtida foi derivada em relação ao tempo; esta derivada encontra-se representada na figura a cheio e apresenta um pico a

cerca de 55 °C. Outro pico começa a aparecer a 75 °C, e de acordo com cálculos preliminares, a energia de ativação de dessorção deste pico é da ordem da centena de kJ/mole. Um valor desta ordem indica que poderá haver ligações iônicas, mas este pico também poderá ser devido a pontes de hidrogênio fortes como Matveeva encontrou [48].

Figura 6.25 - Dessorção termicamente estimulada da quantidade de POMA de um filme de automontado de POMA/PVS. A linha tracejada corresponde à adaptação dos dados experimentais com uma função polinomial. A derivada no tempo dos dados adaptados encontra-se representada pela linha a cheio.

Figura 6.26- Adaptação dos resultados experimentais à equação 6.22.

Na tentativa de determinar quais as energias associadas ao pico a 55°C representou-se $\ln\left(\frac{\Gamma_i - \Gamma_{des}(T_o)}{\Gamma_i - \Gamma_{des}(T)}\right)$ em função da temperatura (figura 6.26) e adaptaram-se os pontos à equação 6.22 (curva a cheio). A tabela 6.5 mostra os valores dos parâmetros calculados, bem como os valores da constante de dessorção e o tempo de vida médio a 25°C, que podem ser determinados se se pensar que o processo é a temperatura constante integrando a equação 6.20 em relação ao tempo.

A energia de dessorção associada a este pico foi estimada em de 75 ± 15 kJ/mol, que é maior que o valor calculado para a energia de adsorção (~ 35 kJ/mol). A diferença destes dois valores é de 40 kJ/mol e corresponde a uma energia de ativação de adsorção. Para

interpretarmos tal energia é necessário supor que no início do processo de adsorção, o polímero e a água (solvente) ambos adsorvem no substrato. Deve aqui ser notado que de acordo com os resultados de cinética para um pequeno período de adsorção, o processo começa com a adsorção de algumas moléculas de polímero e moléculas de água. O processo de adsorção de polímero só continua se moléculas de polímero trocarem de lugar com as moléculas de água adsorvidas. Um tipo possível de ligações que as moléculas de água podem fazer com o substrato são as pontes de hidrogênio. Este valor é próximo do valor obtido para a energia de ativação de adsorção.

Tabela 6.5- Parâmetros calculados a partir da equação 6.22.

E_{des} (kJ/mol)	τ_{∞}^{-1} (s)	$k_{des}(25^{\circ}C)$ (s ⁻¹)	$t_{1/2}(25^{\circ}C)$ (s)
75±15	$(8\pm2)\times10^7$	$5,7\times10^{-6}$	$1,2\times10^5$ (~1,4 dias)

O tempo de vida médio ($t_{1/2}$) da parte dessorvível de um filme de POMA/PVS a 25 °C e em solução aquosa calculado (1,4 dias) está de acordo com os resultados de ausência de dessorção de filmes de POMA/PVS preparados com períodos de adsorção de 3 minutos e colocados numa solução de HCl 10^{-3} M durante dias, porque a quantidade dessorvida no tempo de vida médio calculado tem a ver

com a quantidade adsorvida via pontes de hidrogênio enquanto no caso de filmes preparados com períodos de adsorção curtos (3 minutos) espera-se que as interações iônicas sejam a força motora para que as camadas adsorvam e a adsorção seguinte já tem a ver com pontes de hidrogênio.

Finalmente, usando o valor da constante de adsorção (seção 6.4.1) e o valor da constante de dessorção estima-se que a energia livre de adsorção é 49 kJ/mol. No entanto, deve-se ter cuidado com este valor porque só representará um valor médio, uma vez que foi calculado a partir da constante de adsorção para as primeiras moléculas a serem adsorvidas e a constante de dessorção das primeiras moléculas a saírem do filme.

6.6 UMA INTERPRETAÇÃO PARA A ADSORÇÃO DE POMA

Nesta seção serão propostos alguns dos possíveis mecanismos que possam justificar os resultados obtidos, considerando também resultados na literatura. Um dos pontos a ser focado será a natureza das interações que levam à adsorção espontânea. A técnica de automontagem, tal como foi concebida por Decher [34-36], consiste na adsorção de camadas alternadas de materiais carregados eletricamente, isto é, as interações eletrostáticas são as forças motoras para que ocorra a adsorção. Os resultados experimentais

obtidos neste trabalho não podem ser explicados em termos de atrações eletrostáticas puras. Os efeitos do aumento da quantidade de material adsorvido quando se interrompe o processo de adsorção muitas vezes (seções 4.2.5 e 4.5.3) apontam para um processo que não pode ser limitado a atração iônica. Outra evidência também forte vem das experiências de adsorção de POMA a diferentes pHs, em que a quantidade máxima adsorvida foi obtida quando a POMA se encontra numa solução com $\text{pH} > 5$ (na forma desprotonada) e portanto é necessário supor forças adicionais.

Um caminho possível para se investigar os mecanismos responsáveis pela adsorção são as energias envolvidas, mesmo que os valores encontrados sejam aproximados. Tendo em vista este fim, foram obtidas isotermas de adsorção e dessorção termicamente estimulada, e partindo destes resultados foram identificados três tipos de interações: iônica, pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals. Estas últimas são onnipresentes, mas praticamente não têm um papel muito importante na adsorção de POMA.

O fenômeno de adsorção é o resultado final do compromisso entre os fatores energéticos, tais como as forças eletrostáticas, as forças de Van der Waals, as pontes de hidrogênio e a qualidade do solvente, e os fatores entrópicos. A variação de entalpia na adsorção de um polímero deverá incluir todos os calores de interação: a entalpia de interação das moléculas de polímero com o substrato, a

das moléculas de solvente com o substrato, a das moléculas de polímero com elas próprias e a do polímero com o solvente.

Considerando que o substrato apresenta cargas elétricas negativas e a poli(o-metoxianilina) em pH=3 é positivamente carregada, a adsorção poderá ser originada pela interação dessas cargas (interação coulômbica) ou por pontes de hidrogênio, que em certos casos também são consideradas como interações coulômbicas [15]. A interação entre os grupos $-OCH_3$ e a superfície negativa do substrato tem um caráter repulsivo. As interações entre o substrato e as ligações π dos anéis aromáticos se estes se encontrarem paralelos ao substrato também têm um caráter repulsivo. Contudo, os anéis aromáticos podem rodar e formarem-se ligações atrativas entre os hidrogênios dos anéis benzênicos e a superfície do substrato. A entalpia de interação do polímero com o substrato deverá, considerando que as interações coulômbicas têm maior energia, ser negativa- interação atrativa.

A entalpia de adsorção das moléculas de água (solvente) no substrato (hidrofilico) deverá também ser negativa e o valor deverá cair na gama das ligações de hidrogênio, i.e. 10-40 kJ/mol [27]. A entalpia de interação entre as cadeias de polímero poderá também cair na gama das pontes de hidrogênio, de acordo com os resultados de Zheng et al. [44,45].

A entalpia de interação do polímero POMA com o solvente é também devida a ligações de hidrogênio entre a água e os grupos amina, imina e $-OCH_3$ (interação atrativa) e devida à interação da água com os grupos benzenos (interação repulsiva). A partir de resultados experimentais e teóricos, Shacklette [49] provou que a polianilina interage fortemente com moléculas polares e/ou ligações de hidrogênio e, ainda, que as moléculas de água (solvente) tendem a associar-se à cadeia principal do polímero e não tendem a associar-se com o ânion. A aproximação das moléculas de água à cadeia principal é suficiente para a formação de uma ponte de hidrogênio entre o nitrogênio ligado a um hidrogênio (doador) e o oxigênio da molécula de água (aceitador) [49]. Matveeva [48] concluiu que a água residual é reversivelmente adsorvida em polianilina na base de esmeraldina (PANI-EB) no nitrogênio amina, que atua como aceitador de prótons, com uma energia de ativação entre 12,5 e 20,9 kJ/mol. As moléculas de água ligam-se também aos nitrogênios imina, que atuam como doadores de prótons, e cuja energia de ativação é de 62,7-75,3 kJ/mol [48].

Quando os substratos de vidro são imersos na solução de POMA, imediatamente as moléculas de água e algumas de POMA são adsorvidas (de acordo com os resultados de cinética). Quando as moléculas de polímero atingem a superfície do substrato, somente alguns segmentos do polímero interagem com o substrato, ou seja,

são estabelecidas ligações localizadas. Efetivamente, a molécula de POMA é muito maior que a de água. Este argumento também já foi usado por Hoogeveen et al [4] para explicar as atrações fracas entre um polieletrólito e o substrato. O deslocamento da banda polarônica observado no capítulo anterior e que foi associado à redução do nível de protonação do polímero durante o processo de nucleação [50] e o valor negativo da energia de ativação de Filippova são também uma indicação de que há interação entre as cargas positivas da POMA e o substrato. Para que as moléculas de polímero adsorvam completamente é necessário que as moléculas de água que já se encontrem adsorvidas saiam do substrato. Da mesma forma, a adsorção de mais moléculas só ocorre se também as moléculas de água saírem do substrato. Portanto, tanto num caso como noutro é necessário quebrar as ligações da água com o substrato, requerendo calor para tal. Esta explicação justifica os valores positivos da entalpia de adsorção no modelo de Langmuir e do parâmetro de Frunkim. A adsorção do polímero POMA só acontece porque a entropia do sistema aumenta e este aumento é suficiente para baixar a energia livre do sistema. Deve ainda ser notado que durante a adsorção do polímero, a área superficial do substrato aumenta (dados de AFM), o que corrobora que foi realizado trabalho na formação da superfície.

Quando os substratos passam a ser vidro já com bicamadas de POMA/PVS depositadas, a área superficial e o número de sítios onde a adsorção pode ocorrer aumentam. Como resultado destes novos fatores, a quantidade de POMA adsorvida por unidade de área aumenta. Por outro lado, a entalpia de adsorção é negativa, uma vez que a quantidade adsorvida diminui à medida que a temperatura aumenta. Os valores de energia de adsorção (-35 kJ/mol), e de energia de ativação de dessorção ($75 \pm 15 \text{ kJ/mol}$), indicam que o processo tem uma energia de ativação de 40 kJ/mol . Ou seja, é necessário fornecer inicialmente energia para quebrar as ligações de hidrogênio para que a adsorção ocorra. Deve ser sublinhado que as moléculas de polímero estão também ligadas a moléculas de água, especialmente nos grupos amina e imina. A adsorção só ocorre se algumas dessas ligações forem quebradas e ao invés destas sejam estabelecidas ligações entre o polímero em solução e o substrato (que pode ser a última camada de polímero adsorvida)- figura 6.27 a). Outra possibilidade para promover a adsorção é a formação de redes de moléculas de água entre o polímero em solução e o substrato (figura 6.27 b)). Em qualquer dos casos as energias envolvidas têm a ver com as de pontes de hidrogênio. As medidas de infravermelho corroboraram esta explicação.

Figura 6.27 - Representação esquemática da adsorção da poli(o-metoxianilina)(POMA) no poli(ácido vinilsulfônico) (PVS) ou vice versa: a) adsorção em presença de carga elétrica e b) adsorção na ausência de carga elétrica.

Os resultados de adsorção de POMA a partir de soluções com pHs diferentes indicam que a quantidade de POMA adsorvida por unidade de área aumenta quando o polímero se encontra na forma não iônica, base de esmeraldina (pH>5). Isto está de acordo com os resultados de Zheng et al [44,45], que verificaram que as ligações de hidrogênio entre as cadeias de polianilina são responsáveis pela formação de agregados. Consequentemente, se os agregados em solução são maiores, a quantidade adsorvida será também maior.

A estabilidade dos filmes automontados foi recentemente abordada por Lowack and Helm [51], que estudaram as interações entre o poliestireno sulfonado (PSS) sobre uma camada de hidrocloreto de polialilamina (PAH) com o aparelho de força de superfície ("surface force apparatus) [52]. Eles verificaram que

durante a adsorção do PSS sobre a monocamada de PAH, somente de um terço a metade da carga pontual positiva foi neutralizada com as moléculas de PSS. Estes resultados foram interpretados com o modelo de Cohen-Stuart e colaboradores [24,51], que supõe que as moléculas de polieletrólito adsorvem até que comecem a ser repelidas pelas já adsorvidas e não porque os lugares onde possa ocorrer a adsorção estejam saturados, o que corresponde ao “equilíbrio verdadeiro”. Consequentemente, o modelo de Cohen-Stuart justifica também a dificuldade em remover os polieletrólitos adsorvidos numa superfície em condições adversas, como durante os processos de lavagem. De fato, quando os filmes de POMA/PVS são colocados durante dias em soluções aquosas de HCl 10^{-3} M à temperatura ambiente, não ocorre dessorção. Também de acordo com Hoogeveen et al [4], a estabilidade das multicamadas é determinada principalmente pelas interações eletrostáticas dos pares de polieletrólito (ou polímero) aniônico e catiônico e pela densidade de carga do polieletrólito (polímero). Quando a carga do polímero é maior do que 20%, que é o caso da POMA e do PVS, ligações fortes entre o polímero e o substrato e entre as camadas de polímero (polieletrólito) são estabelecidas e são formadas multicamadas estáveis [4].

6.7 CONCLUSÕES

Este capítulo foi vocacionado para o estudo de adsorção de uma camada de POMA com a finalidade de se entender os mecanismos que levam à adsorção destes filmes.

O estudo de cinética de adsorção de POMA sobre bicamadas já adsorvidas permitiu-nos concluir que para concentrações de POMA baixas, 0,2 g/L, a quantidade de POMA adsorvida por unidade de área segue um comportamento semelhante ao obtido para a adsorção de POMA sobre vidro, isto é, pode ser associado a 2 processos. Contudo, se a concentração de POMA aumenta, o primeiro processo prevalece sobre o segundo, indicando que há interação entre a POMA da solução e o filme de POMA/PVS já depositado.

Um dos resultados mais interessantes é que a quantidade inicial adsorvida, isto é, para períodos de tempo curtos (5 segundos de adsorção), é proporcional à concentração, indicando que assim que se coloca o substrato na solução polimérica imediatamente as moléculas de POMA são adsorvidas e que a fase dita de nucleação tem a ver com isso. Estes resultados permitem concluir que as moléculas que se encontram muito próximas do substrato são rapidamente adsorvidas, a adsorção das moléculas seguintes é devida a difusão.

As isotermas de adsorção de POMA sobre vidro, para baixas concentrações ($<0,25$ g/L), seguem a isoterma de Langmuir.

Determinando-se os valores da constante de equilíbrio para diferentes temperaturas, obteve-se a entalpia de adsorção que tomou o valor de 20 ± 2 kJ/mol. Este valor positivo indica que a adsorção é controlada por entropia. Para concentrações menores do que 0,1 g/L a quantidade adsorvida aumenta com a temperatura, o que significa que tanto a constante de equilíbrio como a energia livre aumentam com a temperatura. Para as concentrações entre 0,1 e 0,25 g/L a quantidade adsorvida é semelhante para todas as temperaturas usadas. Para as concentrações acima de 0,25 g/L e à temperatura de 25°C, a quantidade adsorvida aumenta e tende a saturar a cerca de 0,8 g/L. Nestas condições os resultados podem ser adaptados pela isoterma de Gu. O aumento da quantidade adsorvida é explicado pela agregação das moléculas de POMA na solução, devido e à diminuição da solubilidade deste polímero, o que na realidade é observado.

O estudo de adsorção de POMA sobre filmes de POMA/PVS com diferentes bicamadas mostrou que a quantidade de POMA adsorvida é dependente do número de bicamadas que já se encontram depositadas. Estes resultados também puderam ser adaptados pela isoterma de Langmuir. Tal adaptação mostrou que as energias de adsorção, embora aumentem com o número de bicamadas, não diferem muito. Verificou-se ainda que a quantidade máxima de POMA adsorvida por unidade de área segue uma exponencial quando representada em função da quantidade inicial de POMA já adsorvida.

Este resultado levou-nos a levantar a hipótese de que a adsorção pode estar relacionada com a rugosidade de superfície. Tal hipótese foi provada por microscopia de força atômica, onde a rugosidade média, analisando-se uma área de $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$, aumenta até se tornar constante. Outro fato interessante é que a quantidade de massa adsorvida, durante 3 minutos ou 2 horas de imersão na solução de POMA, tem um comportamento semelhante quando representada em função da quantidade inicial de POMA, bem como a tensão superficial.

A adaptação destes resultados de isotermas ao modelo de Frunkim permitiu concluir que a interação entre a POMA sobre o vidro tem um caráter repulsivo, enquanto é atrativo quando o substrato de vidro já apresenta bicamadas de POMA/PVS já depositadas. O modelo de Filippova foi também aplicado aos resultados experimentais. A energia de ativação de adsorção, que corresponde à entalpia de adsorção, é negativa para o caso de adsorção de POMA sobre o vidro e torna-se mais negativa à medida que os substratos têm mais bicamadas depositadas. Além disso, essa energia apresenta o mesmo comportamento que a quantidade de POMA adsorvida sobre bicamadas, indicando que é proporcional à quantidade adsorvida.

O efeito da temperatura para a adsorção de POMA sobre POMA/PVS indicou que o processo de adsorção é controlado por

entalpia negativa, o que está de acordo com os valores obtidos pelo modelo de Frumkin e de Filippova.

A quantidade de POMA adsorvida aumenta quando o pH da solução aumenta, excetuando os casos em que há precipitação do polímero. Verificou-se ainda que a rugosidade aumenta quando o pH também aumenta, o que é um forte indicador de que a solubilidade da POMA diminui com o aumento de pH.

Contudo, foi a experiência de dessorção termoestimulada que finalmente permitiu discriminar os tipos de interação na adsorção da POMA: forças iônicas, pontes de hidrogênio e forças de Van-der-Waals.

Finalmente, pôde-se propor um mecanismo de adsorção que se sumariza na seguinte descrição: quando um substrato é colocado na solução de POMA, as moléculas de POMA próximas do substrato imediatamente são adsorvidas e a quantidade adsorvida será proporcional à concentração da solução bem como à área do substrato (rugosidade). No entanto, as moléculas de POMA podem fazer pontes de hidrogênio entre si e então continua a ocorrer adsorção por difusão.

6.8 REFERÊNCIAS

- [1] A.W. ADAMSON, *"Physical Chemistry of Surfaces"*, John Wiley Sons, Inc., 1982
- [2] R. H. OTTEWILL, C. H. ROCHESTER and A.L. SMITH, *"Adsorption from solution"* , 1983
- [3] G.D. PARFITT and C.H. ROCHESTER, *"Adsorption from solution at the solid/liquid interface"*, (Academic Press, 1983)
- [4] N.G.HOOGVEEN, M.A.COHEN STUART, G.F.FLEER and M.R. BÖHMER, *Langmuir* **12**, 3675 (1996)
- [5] M. PRUTTON, *"Introduction to Surface Physics"*, 1994
- [6] C.H. GILES, T.H. MACEWAN, S.N. NAKHWA and D. SMITH, *J. Chem Soc.* 3973, (1960)
- [7] D. H. EVERETT, "Thermodynamics of Adsorption from Solution, part 1, Perfect systems, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 1803, (1964)
- [8] M. J. ROSEN, *"Surfactants and Interfacial Phenomena"*, Wiley, 1989
- [9] C.H. GILES, *J. Colloids and Interface Science*, **47**, 755 (1974)
- [10] S.H. CHEN and C.W. FRANK, *Langmuir* **5**, 978-987 (1989)
- [11] M. A. AWAN, V.L. DIMONIE, L.K. FILIPPOV and M.S. EL-AASSER, *Langmuir*, **13**, 130, (1997)
- [12] A. TSORTOS and G.H. NANCOLLAS, *J. Of Colloid and Interface Science*, 209, 109-115 (1999)
- [13] G.J. FLEER and J. LYKLEMA, in *"Adsorption from solution at the solid/liquid interface"*, edited by G.D. Parfitt and C.H. Rochester (Academic Press, 1983)
- [14] R. AVEYARD and D.A. HAYDON, *"An Introduction to the Principles of Surface Chemistry"*, (Cambridge University Press, 1973)
- [15] J.N. ISRAELACHVILI, *"Intermolecular and Surface Force"*, (Academic Press, 1985)

- [16] F. GARBASSI, M. MORRA and E. OCCHIELLO, "Polymer Surfaces From Physics to Tecnology", (John Wiley&Sons, 1994)
- [17] F. TH. HESSELINK, in "Adsorption from solution at the solid/liquid interface", edited by G.D. Parfitt and C.H. Rochester (Academic Press, 1983)
- [18] G. J. FLEER, J. VAN MALE and A. JOHNER, *Macromolecules* **32**, 825 (1999)
- [19] S.H. CHEN and C. W. FRANK, *Langmuir* **5**, 978 (1989)
- [20] J.F. DOUGLAS, H.E. JOHNSON and S. GRANICK, *Science* **262**, 2010 (1993)
- [21] N.L. FILIPPOVA, *Langmuir* **14**, 1162 (1998)
- [22] G.J. FLEER, M.A. COHEN STUART, J.M.H.M. SCHEUTJENS, T. COSGROVE and B. VINCENT, "Polymers at Interfaces", (Chapman&Hall, 1993)
- [23] J. LYKLEMA, "Fundamentals of Interface and Colloid Science, Vol. II: Solid-Liquid Interfaces", (Academic Press, 1995)
- [24] M.A. COHEN STUART, C.W. HOOGENDAM and A. DE KEIZER, *J. Phys.:Cond. Matter* **9**, 7767 (1997)
- [25] T. WALLIN and P. LINSE, *J. of Chem. Phys.* **109(12)**, 5089 (1998)
- [26] B. LI and E. RUCKENSTEIN, *Langmuir* **12**, 5052 (1996)
- [27] M. R. BÖHMER, O.A.EVERS and J.M.H.M. SCHEUTJENS, *Macromolecules* **23(8)**, 2288, (1990)
- [28] A. VORONOV, I. LUZINOV, S. MINKO, A. SIDORENKO, E. VAKARIN and M. HOLOVKO, *Macromolecules* **30**, 6929 (1997)
- [29] C.Y. KONG and M. MUTHUKUMAR, *J. Chem. Phys.* **109(4)**, 1522 (1998)
- [30] J.C. DIJT, PhD Thesis, Wageningen Univ. (1993)
- [31] D. G. KINNIBURGH, *Environ. Sci. Technol.* **20**, 895 (1986)
- [32] T. GU and B.-Y. ZHU, *Colloids and Surfaces* **44**, 81 (1990)

- [33] J.L. TROMPETTE, J. ZAJAC, E. KEH and S. PARTYKA, *Langmuir* **10**, 812 (1994)
- [34] G. DECHER, J.D. HONG and J. SCHMITT, *Thin Solid Films*, **210/211**, 831 (1992)
- [35] Y. LVOV, H. HAAS, G. DECHER and H. MÖHWALD, *J. Phys. Chem.* **97**, 12835 (1993)
- [36] Y. LVOV, G. DECHER, H. MÖHWALD, *Langmuir* **9**, 481 (1993)
- [37] W.B. STOCKTON and M.F. RUBNER, *Macromolecules* **30**, 2717 (1997)
- [38] W. SCHNICKLER, “*Interfacial Eletrochemistry*”, (Oxford University Press, 1996)
- [39] M. BOUDART in “*Physical Chemistry An Advanced Treatise*”, Vol. VII, edited by H. Eyring, (Academic Press, 1975)
- [40] C.-H. YANG, *J. Of Colloid and Interface Science* **208**, 379 (1998)
- [41] D.G. Hall in *Adsorption from Solution*” edited by R.H. Ottewill, C.H. Rochester and A.L. Smith, 1983
- [42] C. WITTROCK and H.-H. KOHLER, *J. Phys. Chem.* **97**, 7730 (1993)
- [43] A.G. MACDIARMID, J.C. CHIANG, A.F. RICHTER and A.J. EPSTEIN, *Synth. Met.* **18**, 285 (1987)
- [44] W. ZHENG, M. ANGELOPOULOS, A.J. EPSTEIN and A.G. MACDIARMID, *Macromolecules* **30**, 2953 (1997)
- [45] M. ANGELOPOULOS, R. DIPIETRO, W. G. ZHENG, A.G. MACDIARMID and A.J. EPSTEIN, *Synth. Met.* **84**, 35 (1997)
- [46] E. PEFFERKORN, A. HAOUAM and R. VAROQUI, *Macromolecules* **22**, 2677 (1989)
- [47] B.W. GREENE , *J. of Coll. and Interf. Sci.*, **37(1)**, 144 (1971)
- [48] E.S. MATVEEVA, *Synth. Met.* **79**, 127 (1996); E. S. MATVEEVA, R. DIAZ CALLEJA, V. P. PARKHUTIK, *Synth. Met.* **72**, 105 (1995)

- [49] L.W. SHACKLETTE, *Synth. Met.* **65**, 123 (1994)
- [50] M. RAPOSO, R. S. PONTES, L.H.C. MATTOSO and O.N. OLIVEIRA JR., *Macromolecules* **30**, 6095 (1997)
- [51] K. LOWACK and C.A. HELM, *Macromolecules* **31(3)**, 823 (1998)
- [52] J. N. ISRAELACHVILI and P.M. MCGUIGGAN, *J. Mater. Res.* **5(10)**, 2223 (1990)

CAPÍTULO VII- CONCLUSÃO

7.1 CONCLUSÕES

A presente tese teve o seu enfoque no estudo do crescimento de camadas em filmes automontados de poli(o-metoxianilina) e de poli(ácido vinilsulfônico) (POMA/PVS) e caracterização de algumas das suas propriedades. Nesta conformidade, foram realizados os estudos de cinética de POMA para a 1ª e a n-ésima camada tendo o crescimento de uma camada de POMA sido associado a dois processos. Um muito rápido com uma constante de tempo da ordem de 5 segundos que foi associado a um fenômeno de nucleação, e um outro processo associado a um crescimento controlado por difusão. Este último segue a lei de Johnson-Mehl-Avrami com $n=1,5$, número este que se relaciona com um crescimento a duas dimensões, ou seja, na superfície controlado por um processo de difusão. Os processos de

cinética dependem de como a experiência é realizada e nas condições em que são preparados os filmes automontados. Ou seja, mergulhando-se os substratos carregados eletricamente nas soluções poliméricas, as cadeias com cargas de sinais contrários e que se encontrem próximo do substrato são rapidamente atraídas pelo substrato e portanto não se verifica um crescimento devido só à difusão tal como se esperava. A cinética de adsorção de uma camada só deverá ser explicada por um único processo, ou melhor por difusão, em experiências em que o substrato já se encontra no solvente e o polímero é injetado no solvente. Estas são as condições nas quais são normalmente realizados os estudos de adsorção de camadas em substratos geralmente não planos. No entanto, esta metodologia não pode ser aplicada em filmes automontados, se for desejada a sua produção em larga escala. Deve-se acrescentar que uma cinética associada a dois processos pode vir a ser aplicada a outros polímeros, tal como o politiofeno.

O estudo da cinética de adsorção permitiu ainda verificar que o número de vezes que se mergulha e o tempo de mergulho do substrato na solução de POMA influenciam substancialmente o crescimento da camada. Pode-se, no caso das polianilinas, fazer crescer um filme suficientemente espesso, ou melhor da espessura que quisermos, só mergulhando e retirando o substrato da solução. Esta constatação levou-nos a analisar os processos que fazem

acontecer a adsorção para as polianilinas, e conseqüentemente estudaram-se outras variáveis que muito influenciam a adsorção, nomeadamente, a concentração, a temperatura, o pH e a dessorção.

O processo de cinética que foi atribuído a nucleação foi mais uma vez confirmado quando se estudou a influência da concentração para tempos muito curtos de adsorção, uma vez que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração. Esta experiência permitiu-nos determinar, considerando os modelos mais simples de adsorção, a constante inicial de adsorção que conjuntamente com a constante de dessorção permite calcular a constante de equilíbrio do processo de adsorção. Esta experiência também nos fez concluir que os filmes automontados podem crescer linearmente sem que as camadas fiquem completamente adsorvidas e a quantidade adsorvida é dependente do tempo de imersão e da concentração. Com efeito, o crescimento de filmes automontados de POMA/PVS foi confirmado, uma vez que a quantidade de POMA e a de PVS adsorvidas cresce linearmente com o número de bicamadas. Isso foi confirmado por espectrofotometria de visível e de infravermelho, por medidas de espessura por elipsometria, por perfilometria e por microscopia de força atômica.

Estudando a influência da concentração e da temperatura para longos tempos de adsorção de POMA, quasi-equilíbrio, sobre vidro hidrofílico e sobre filmes automontados de POMA/PVS,

verificamos quais as interações são responsáveis pela adsorção de POMA. Os resultados experimentais foram interpretados utilizando os modelos de Langmuir, de Frumkin e de Filippova. Utilizando-se o modelo de Langmuir verificou-se que a adsorção de POMA sobre vidro é controlada por entropia, uma vez que a quantidade adsorvida aumenta com a temperatura, o que indica que a entalpia de adsorção é positiva. No entanto, quando o vidro já tem bicamadas de POMA/PVS a interação entre a POMA e a superfície do substrato já aumenta e apresenta uma entalpia de adsorção negativa. Quando se aplica o modelo de Frumkin verifica-se que a interação entre a parte já adsorvida e a molécula a ser adsorvida é positiva, isto é, há repulsão, o que está de acordo com o modelo de Langmuir. Quando já existem bicamadas adsorvidas, esta interação passa a negativa o que indica o aumento das forças de interação. No caso da aplicação dos resultados ao modelo de Filippova verifica-se que a entalpia de adsorção aumenta e é negativa quando a adsorção se dá sobre o vidro e sobre as bicamadas. De notar que o valor desta entalpia é bastante baixa no caso da adsorção sobre vidro. Deve-se no entanto deixar bem claro que os valores de energias dos diferentes modelos correspondem a energias diferentes, e portanto não se podem comparar os valores, mas sim o seu comportamento.

Por outro lado, deve-se também clarificar que quando se fala na adsorção de um polieletrólito, onde em princípio existem fortes

interações entre os sítios de adsorção e o substrato, deve-se analisar a adsorção como um todo. A POMA é um polímero que apresenta sítios que dificultam a adsorção, que é o caso dos anéis aromáticos, e de acordo com os dados de AFM deve-se pensar na adsorção de POMA como se ela se comportasse como um pequeno novelo mais aberto ou mais fechado dependendo do pH. Quando adsorve só em poucos sítios, acontecem interações coulombianas, havendo ainda pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals e repulsões. De fato, as medidas de dessorção termoestimulada em solução, técnica que até aqui tem sido usada para a dessorção de gases, permitiram concluir que existem pelo menos 3 tipos de interação nestes filmes: forças de Van der Waals, pontes de hidrogênio e forças iônicas.

A rugosidade das camadas já adsorvidas ajuda no processo de adsorção, uma vez que a quantidade adsorvida, a energia obtida pelo modelo de Filippova e a tensão superficial apresentam comportamentos equivalentes.

Finalmente, dentro das propriedades destes filmes destacam-se as propriedades elétricas que mostraram que os filmes de POMA/PVS têm uma condutividade superior em 5 ordens de grandeza à condutividade da POMA preparada nas mesmas condições de pH. A condutividade é dependente da atmosfera, o que permite que estes filmes possam vir a ser utilizados como sensores de gases.

7.2 TRABALHOS FUTUROS

Do ponto de vista de trabalho futuro, as propriedades elétricas destes filmes precisam de ser mais detalhadamente estudadas, uma vez que depende do número de bicamadas, assunto que não foi sistematicamente explorado, e depende das condições do meio circundante, o que os torna interessantes para serem aplicados como sensores de gases.

Perspectiva-se ainda a determinação experimental das entalpias de adsorção por microcalorimetria em colaboração com o Prof. Watson Loh, do Instituto de Química da Universidade de Campinas (UNICAMP).

Este estudo abriu caminho para a pesquisa de um outro aspecto relevante e que trata da adsorção de polímeros condutores heterodispersos/monodispersos e com diferentes massas molares. Este assunto já faz parte do programa de doutorado intitulado "*Adsorção de Polímeros Condutores em Filmes Automontados*" da aluna Nara Cristina de Souza, programa já iniciado e com o qual se espera continuar o intercâmbio entre o Instituto de Física de São Carlos e o Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

7.3 ARTIGOS PRODUZIDOS NESTE TRABALHO DE TESE

- [1] M. RAPOSO, R.S. PONTES, L.H.C. MATTOSO and O.N. OLIVEIRA JR., “Kinetics of adsorption of poly(o-methoxyaniline) self-assembled films” , *Macromolecules* **30**, 6095-6101 (1997)
- [2] M. RAPOSO and O.N.OLIVEIRA Jr.” *Adsorption mechanisms in layer-by-layer films*”, *Braz. J. Phys.* **28 (4)**, 2-14 (1998)
- [3] M. RAPOSO, L.H.C. MATTOSO and O.N. OLIVEIRA JR., “Adsorption isotherms of poly(o-methoxyaniline)”, *Thin Solid Films* **329**, 739-742 (1998)
- [4] R.S. PONTES, M. RAPOSO, C.S. CAMILO, A. DHANABALAN, M. FERREIRA and O.N. OLIVEIRA JR., “Non-equilibrium adsorbed polymer layers via hydrogen bonding”, *Physica Status Solidi (a)* **173**, 41-50 (1999)
- [5] R.F.M. LOBO, M. PEREIRA-DA-SILVA, M. RAPOSO, R.M. FARIA and O.N. OLIVEIRA JR., “In-situ thickness measurements of ultra-thin multilayer polymer films by atomic force microscopy”, a ser publicado na revista Nanotechnology.
- [6] M. RAPOSO and O.N. OLIVEIRA JR., “On The Energies of Adsorption of Poly(o-Methoxyaniline) Layer-By-Layer Films”, submetido
- [7] M. RAPOSO and O.N. OLIVEIRA JR., “Adsorption Of Poly(o-Methoxyaniline) in Layer-By-Layer Films”, em preparação

- [8] M. RAPOSO and O.N. OLIVEIRA JR., "A Study of the viability of *Poly(o-Methoxyaniline) Layer-By-Layer Films as Gas Sensors*", submetido
- [9] R.F.M. LOBO, M. A. PEREIRA-DA-SILVA, M. RAPOSO, R.M. FARIA and O.N. OLIVEIRA JR., "The Morphology of Layer-by-layer Films of Polymer/polyelectrolyte studied by Atomic Force Microscopy", em preparação