



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA

**Obtenção e caracterização de filmes nanoestruturados de
Polianilina / látex de Borracha Natural**

Dissertação apresentada para
obtenção do grau de Mestre em
Ciência dos Materiais apresentada
ao programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais.

Orientador: José Antonio Malmonge

Co-orientador: Luiz Francisco Malmonge

Ilha Solteira - SP

Fevereiro de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

S586o	<p>Silva, Cícero Rafael Cena da Obtenção e caracterização de filmes nanoestruturados de Polianilina/látex de borracha natural / Cícero Rafael Cena da Silva. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2008 101 f. : il., fots. color.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência dos Materiais, 2008</p> <p>Orientador: José Antonio Malmonge Co-orientador: Luiz Francisco Malmonge Bibliografia: p. 95-99</p> <p>1. Filmes finos. 2. Polímeros condutores. 3. Borracha. 4. Látex. 5. Materiais nanoestruturados. 6. Adsorção.</p>
-------	--



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE POLIANILINA / LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

AUTOR: CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. ANTONIO RIUL JÚNIOR

Campus de Sorocaba / Universidade Federal de Sao Carlos

Data da realização: 29 de fevereiro de 2008.

Presidente da Comissão Examinadora
Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO MALMONGE

O LUTADOR

Lutar com palavras
é a luta mais vã.
Enquanto lutamos
mal rompe a manha.
São muitas, eu pouco.
Algumas, tão fortes
como o javali.
Não me julgo louco.
Se o fosse, teria
poder de encantá-las.
Mas lúcido e frio,
apareço e tento
apanhar algumas
para meu sustento
num dia de vida.
Deixam-se enlaçar,
tontas a carícia
e súbito fogem
e não há ameaça
e nem há sevícia
que as traga de novo
ao centro da praça.

Insisto, solerte.
Busco persuadi-las.
Ser-lhes-ei escravo
de rara humildade.
Guardarei sigilo
de nosso comércio.
Na voz, nenhum travo
de zanga ou desgosto.
Sem me ouvir deslizam,
perpassam levíssimas
e viram-me o rosto.
Lutar com palavras
parece sem fruto.
Não têm carne e sangue...
Entretanto, luto.

Palavra, palavra
(digo exasperado),
se me desafia,
aceito o combate.
Quisera possuir-te
neste descampado,
sem roteiro de unha
ou marca de dente
nessa pele clara.

Preferes o amor
de uma posse impura
e que venha o gozo
da maior tortura.

Luto corpo a corpo,
luto todo o tempo,
sem maior proveito
que o da caça ao vento.
Não encontro vestes,
não seguro formas,
é fluido inimigo
que me dobra os músculos
e ri-se das normas da boa peleja.

Iludo-me às vezes,
pressinto que a entrega
se consumará.
Já vejo palavras
em coro submisso,
esta me ofertando
seu velho calor,
aquela sua glória
feita de mistério,
outra seu desdém,
outra seu ciúme,
e um sapiente amor
me ensina a fruir
de cada palavra
a essência captada,
o sutil queixume.
Mas ai! É o instante
de entreabrir os olhos:
entre beijo e boca,
tudo se evapora.

O ciclo do dia
ora se conclui
e o inútil duelo
jamais resolve.
O teu rosto belo,
ó palavra, esplende
na curva da noite.
que toda me envolve.
Tamanha paixão
e nenhum pecúlio.
Cerradas as portas,
a luta prossegue
nas ruas do sono.

Carlos Drummond de Andrade

Dedico com muito amor aos meus pais:

Cícero Cena da Silva e

Ana Teixeira da Silva

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo suporte e apoio financeiro.

Ao professor José Antonio Malmonge pela amizade e orientação.

Aos Professores Luiz Francisco Malmonge, Darcy Hiroe Fuji Kanda e Marcelo Orlandi Ornaghi pelo apoio, orientação, companheirismo e amizade.

Ao professor Mário Sussumo Haga e sua esposa Kuniko Haga, por toda sua amizade, carinho e companheirismo em todos estes anos.

Aos Técnicos: Mário Carneiro, Gilberto Antonio, Levi Jacinto, Erlon Batista. Por todo apoio e amizade e dedicação. Marcelo A. Pereira (IFSC) pelas medidas de AFM e dedicação.

Aos professores do DFQ, por toda sua amizade e companheirismo: Eudes Borges Araújo, Edinilton Moraes Cavalcante, Cláudio L. de Carvalho, Walter Sakamoto, Victor C. Solano R., Haroldo N. Nagashima, Hermes A. de Aquino, João Carlos Silos Moraes, Keizo Yukimito, Marcos U. Martins, Gustavo C. Rocha.

Aos Colegas e Amigos: Augusto F. S. Santos (*Firmão*), Elton C. Lima (*Peta*), Gilberto C. F. Júnior (*Pelão*), Guilherme B. Torsoni (*Beavis*), Ângelo Rodrigo R. Ladeia (*Porco*), Helio I. Junior, Lucas Saliba, Salmo Sidel, Reginaldo Naves, Michael Jones (*Pirica*), João Borges, Eliza S. Martin (*Soninho*), Acelino (*Popó*), Bruno Vitta (*Paraná*), Paulo de Tarso, Diego Caobianco (*Égua*), Tobias, Karen I. Tasca, Elen Poli. Arlindo, Silvana Paulan, Marcela Prisco, Deise Reis, Aline A. Monteiro, Fabrício G. Baptista, Alaison (*Lalo*), Paulo, Lívia, Simone, Ana Letícia, Paula D. Saraiva.

A minha Família: Tata (Ana Claudia Cena da Silva) e Família, Bibi (Flávia Cena da Silva) e Família, Helio Teixeira e Família, José Cena e Família, Antônio Teixeira e Família.

RESUMO

Este trabalho apresenta estudos sobre a obtenção de filmes finos de polianilina (Pani) e látex de borracha natural (BN) através da técnica de automontagem. A caracterização dos filmes compreendeu o estudo dos mecanismos cinéticos de adsorção, determinado o tempo de deposição e quantidade de material adsorvido de acordo com mudanças nas condições de deposição como pH, concentração, dopante, solvente e substrato. Foram obtidos filmes com um crescimento tipicamente linear durante todo o processo de deposição com até 10 bicamadas. Os efeitos destas mudanças sobre a estabilidade do filme foram estudados com base na cinética de dessorção, onde o filme foi lavado, sob agitação constante, em água destilada por vários dias. O estudo da cinética de dessorção revelou que o filme passa por um processo de hidratação antes que ocorra a perda de material adsorvido. A morfologia do filme foi estudada utilizando diferentes técnicas de microscopia, das quais foi possível determinar as características morfológicas dos polímeros puros e após adsorver ao substrato, assim como dos filmes com 10 bicamadas. As partículas de borracha natural puderam ser visualizadas em sua forma esférica em diferentes tamanhos, a rugosidade do filme apresentou alterações consideráveis de acordo com a quantidade de material adsorvido. Por fim realizou-se a deposição do filme sobre um eletrodo interdigitado onde estudo de sua potencialidade como sensor foi realizado. Estes estudos foram realizados por meio de medidas de capacitância do filme quando imerso em solução, variando a frequência num intervalo de 1 à 10kHz, para isto utilizou-se a técnica de espectroscopia de impedância. Como analitos foram empregados o HCl (ácido clorídrico), NaCl (cloreto de sódio), sacarose e cafeína. Na avaliação preliminar do filme como sensor, este mostrou-se seletivo a presença dos analitos em solução aquosa em diferentes concentrações demonstrando sua potencialidade na aplicação como sensor.

ABSTRACT

In this work, we report the build-up of thin film self-assembled of polyaniline (Pani) alternated with natural rubber (NB). The influence of deposition parameters such as pH, concentration, dopants, solvent and substrate were investigating using different techniques. Films with 10 bilayers were successfully produced with film thickness increase linearly with the number of bilayers. The effects of different conditions on the stability of layers were studied based on the kinetics of desorption, where the films were washed under constant stirring in distilled water for several days. The films suffer a process of hydration before the occurrence of the loss of adsorbed material. The morphology of the films was studied using different microscopy techniques, which could determine the morphological characteristics of individual polymers and self-assembled one. The particles of natural rubber could be viewed on its spherical shape in different sizes and the roughness of the film showed a tendency to decrease with the amount of adsorbed material. Finally, self-assembled thin film was obtained on an interdigitated electrode (sensor) and its capacitance response was investigated as function of frequency in different analytes. Pure water was used as reference and HCl (hydrochloric acid), NaCl (sodium chloride), sucrose and caffeine were employed as analyte. The sensor was sensitive to these analytes at 1 KHz showing its capability in sensor application.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama esquemático de obtenção de um filme nanoestruturado pelo do método de automontagem.	17
Figura 2: Representação estrutural da polianilina.....	22
Figura 3: Esquema do processo de dopagem da polianilina por protonação.	23
Figura 4: Estrutura química do cis-1,4-poliisopreno, principal componente da borracha natural.	26
Figura 5: Esquema de um eletrodo utilizado como sensor com camada de filme polimérico depositada. .	27
Figura 6: Figura ilustrativa de montagem e utilização da “língua eletrônica” em (a) análise da solução e em (b) arranjo de sensores.	28
Figura 7: Ilustração do sistema para estudo da cinética de dessorção: (a) lavagem e (b) cisalhamento na interface filme/fluído causado pelo vórtice.	38
Figura 8: Esquema gráfico para determinação do tempo de equilíbrio.	38
Figura 9: Ilustração do eletrodo utilizado como sensor utilizado e suas dimensões.....	40
Figura 10: Influência do tipo de dopante e solvente utilizado na solução de polianilina com mesmas concentrações sobre o espectro de absorção no UV-vis (a) três diferentes dopantes em água/DMAc à pH=2,5 (b) três diferentes solventes sem uso de dopante e com pH=5,0.	43
Figura 11: Determinação gráfica dos pontos isobésticos para o sistema Pani/DMAc/H ₂ O/HCl.	43
Figura 12: Determinação gráfica do coeficiente de extinção molar para o sistema Pani/DMAc/H ₂ O.	44
Figura 13: Estudo da cinética de adsorção da 1 ^a camada de Pani com pH = 5,0 e concentração de 1,0 g/L para dois intervalos distintos de imersão (a) 20s e (b) 60s, sobre substrato de vidro.	47
Figura 14: Estudo da cinética de adsorção em função do tempo de imersão da 1 ^a camada de Pani com concentração de 0,8g/L para dois pHs distintos, sobre substratos de vidro.	49
Figura 15: Cinética de adsorção de um filme de Pani/BN com um total de 15 bicamadas formado em diferentes tempos de deposição. A Pani com (a) pH=2,5 e (b) pH=5,0, com concentração de 1,0g/L e a BN com pH=7,0 e concentração de 1,0g/L.....	51
Figura 16: Estudo da cinética de adsorção em função do tempo de imersão da 1 ^a camada de Pani. Sobre substrato de vidro para diferentes concentrações de Pani com pH=5,0.....	53
Figura 17: Estudo da cinética de adsorção do filme de Pani/ BN formado a diferentes concentrações: (a) de Pani (b) de BN. Sendo a Pani adsorvida em pH=5,0 e a BN em pH=7,0.	54
Figura 18: Estudo da cinética de adsorção da primeira camada de Pani em função do tempo de imersão para diferentes pHs. Pani em concentração de 0,8g/L.....	55
Figura 19: Estudo da cinética de adsorção do filme de Pani/BN: (a) em diferentes pHs de Pani e pH=7,0 da BN e (b) em diferentes pHs de BN e pH=5,0 da Pani. A Pani adsorvendo com concentração de 0,8g/L e a BN de 1,0g/L.....	56
Figura 20: Esquema ilustrativo das cadeias de Pani adsorvendo sobre o substrato em diferentes conformações, de acordo com seu grau de dopagem em (a) enovelada em pHs acima de 3,0 e (b) estendida em pHs abaixo de 3,0.	57

Figura 21: Cinética de adsorção (a) em função do tempo e (b) de formação do filme, para diferentes dopantes utilizados. Pani adsorvida com pH=2,5 e concentração de 0,8g/L e a BN com pH=7,0 e concentração de 1,0g/L.....	58
Figura 22: Estrutura química dos dopantes utilizados.	59
Figura 23: Cinética de adsorção (a) em função do tempo e (b) de formação do filme, para diferentes solventes. Pani com pH=5,0 e concentração de 0,8g/L e BN com pH=7,0 e concentração de 1,0g/L.	60
Figura 24: Cinética de adsorção (a) em função do tempo e (b) de formação do filme, para diferentes substratos utilizados. . Soluções com pH 5,0 e 7,0 e concentração de 0,8g/L e 1,0g/L para a Pani e BN, respectivamente.	61
Figura 25: Estudo da cinética de dessorção dos filmes Pani/BN sob diferentes concentrações de Pani com pH=5,0. (a) 1,0g/L; (b) 0,8g/L; (c) 0,6g/L; (d) 0,4g/L; (e) 0,2g/L.....	63
Figura 26: Espectro de absorção do filme de Pani/BN, formado com a Pani em pH=5,0 e concentração de 1,0g/L e a BN em pH=7,0 e concentração de 1,0g/L, antes e depois do processo de lavagem.	64
Figura 27: Estudo da cinética de dessorção dos filmes formados sob diferentes concentrações de BN com pH=7,0. (a) 1,0g/L; (b) 0,8g/L; (c) 0,6g/L; (d) 0,4g/L; (e) 0,2g/L.....	66
Figura 28: Estudo da cinética de dessorção dos filmes de Pani/BN formados sob diferentes pHs de Pani, com concentrações de 0,8g/L para a Pani e pH=7,0 e concentração de 1,0g/L para a BN.	68
Figura 29: Estudo da cinética de dessorção dos filmes de Pani/BN formados em diferentes pHs de BN com concentrações de 1,0g/L, Pani com pH=5,0 e concentração de 0,8g/L.	69
Figura 30: Cinética de dessorção de filmes Pani/BN formados por diferentes dopantes. Com pH 2,5 e concentração de 0,8g/L para a Pani e pH=7,0 e concentração de 1,0g/L para a BN.	71
Figura 31: Cinética de dessorção de filmes Pani/BN formados em diferentes solventes. Com pH 5,0 e concentração de 0,8g/L para a Pani e pH=7,0 e concentração de 1,0g/L para a BN.	72
Figura 32: Cinética de dessorção de filmes Pani/BN formados sobre diferentes substratos. Com pH 5,0 e concentração de 0,8g/L para a Pani e pH=7,0 e concentração de 1,0g/L para a BN.	73
Figura 33: Espectro no infravermelho obtido para (a) borracha natural, (b) Filme de Pani/BN em pH 5,0 e 7,0 e concentração de 0,8g/L e 1,0g/L, respectivamente e (c) polianilina.	74
Figura 34: Espectros no infravermelho obtido para filme de Pani/BN obtidos sob diferentes concentrações (a) Pani e (b) BN. Como pH=5,0 para a Pani e pH=7,0 para a BN.	76
Figura 35: Espectros no infravermelho obtido para filme de Pani/BN obtidos sob diferentes pHs e concentrações 0,8 e 1,0g/L, respectivamente.	78
Figura 36: Espectros no infravermelho obtido para filme de Pani/BN obtidos sob diferentes (a) dopantes e (b) solventes, com concentrações de 0,8 e 1,0g/l e pH 5,0 e 7,0, respectivamente.	80
Figura 37: Imagens obtidas pela técnica de FEG para (a) BN depositada por casting em substrato condutor; (b) BN depositada por casting em substrato de vidro; Pani depositada por automontagem em substrato de vidro (c) e (d) desdopada (e) e (f) dopada.	82
Figura 38: Micrografias dos filmes de Pani/Látex (BN) com 10 bicamadas: (a) 2x e (b) 5x ; terminadas em látex (BN) com Pani a pH=3,0; (c) 3x e (d) 5x; terminadas em látex (BN) com Pani a pH=5,0; (e) 2x e (f) 5x; terminadas em Pani a pH=3,0; (g) 2x e (h) 3x; terminadas em Pani a pH=5,0.	84

Figura 39: Imagem obtida por AFM do filme de Pani/BN. Pani com pH=5,0 e concentração de 0,8g/L e BN com pH=7,0 e concentração de 1,0g/L.....	85
Figura 40: Comportamento da rugosidade e absorbância do filme em função da concentração de (a) Pani e (b) BN. Pani adsorvida a pH=5,0 e BN com pH=7,0.	86
Figura 41: Comportamento da rugosidade e absorbância do filme em função do pH de (a) Pani e (b) BN. Pani adsorvida a concentração de 0,8g/L e BN com concentração de 1,0g/L.	87
Figura 42: Esquema de adsorção de cadeias de Pani sobre camada de BN (a) Pani desdopada configuração compacta (b) Pani dopada configuração estendida.	88
Figura 43: Comportamento da rugosidade e absorbância do filme em função do dopante. Pani adsorvida com pH=2,5 e concentração de 0,8g/L e BN com pH=7,0 e concentração de 1,0g/L.	89
Figura 44: Comportamento da rugosidade e absorbância do filme em função do solvente. Pani adsorvida com pH=5,0 e concentração de 0,8g/L e BN com pH=7,0 e concentração de 1,0g/L.	90
Figura 45: Espectro de absorção no UV-vis do sensor utilizado.	91
Figura 46: Resultados de espectroscopia de impedância para o sensor em diferentes analitos.	91
Figura 47: Variação da capacitância em 1kHz para diferentes analitos.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição do látex recém coletado.....	25
Tabela 2: Composição das soluções de lavagem.....	32
Tabela 3: Ponto isobástico encontrados, dados em nm.....	44
Tabela 4: Coeficiente de extinção molar calculados, dados em mg/m^2	45
Tabela 5: Resultados para a quantidade de material dissolvida na solução após 24 horas.	46
Tabela 6: Parâmetros de estabilidade dos filmes formados para diferentes concentrações de Pani.....	65
Tabela 7: Parâmetros de estabilidade dos filmes formados para diferentes concentrações de BN.	67
Tabela 8: Parâmetros de estabilidade dos filmes obtidos a diferentes pHs da Pani.	68
Tabela 9: Parâmetros de estabilidade dos filmes obtidos a diferentes dopantes.	71
Tabela 10: Parâmetros de estabilidade dos filmes obtidos a diferentes solventes.....	73
Tabela 11: Freqüências e atribuições das bandas identificadas nos espectros de FTIR para a borracha natural ⁴²	75
Tabela 12: Freqüências e atribuições das bandas identificadas nos espectros de FTIR para a Pani.....	75
Tabela 13: Números de onda das bandas identificadas nos espectros de FTIR para filme com diferentes concentrações de Pani. Bandas atribuídas a Pani destacada com (*).	77
Tabela 14: Números de onda das bandas identificadas nos espectros de FTIR para filme com diferentes concentrações de BN. Bandas atribuídas a Pani destacada com (*).	77
Tabela 15: Números de onda das bandas identificadas nos espectros de FTIR para filme com diferentes pHs de Pani. Bandas atribuídas a Pani destacada com (*).	79
Tabela 16: Números de onda das bandas identificadas nos espectros de FTIR para filme com diferentes pHs de BN. Bandas atribuídas a Pani destacada com (*).	79
Tabela 17 Números de onda das bandas identificadas nos espectros de FTIR para filme com diferentes dopantes. Bandas atribuídas a Pani destacada com (*).	81
Tabela 18: Números de onda das bandas identificadas nos espectros de FTIR para filme com diferentes solventes. pHs de BN. Bandas atribuídas a Pani destacada com (*).	81

SUMÁRIO

RESUMO	5
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	10
CAPÍTULO 1	13
1. - Introdução	13
1.1. - Objetivo	15
CAPÍTULO 2	16
2. - Revisão bibliográfica	16
2.1. - A técnica da automontagem	16
2.1.1. - Mecanismos de adsorção em filmes automontados	18
2.1.2. - Fatores que influenciam os mecanismos de adsorção.	20
2.2. - Polianilina (Pani).....	22
2.3. - Látex de borracha Natural (BN).....	25
2.4. - Sensores baseados em filmes finos poliméricos.....	26
CAPÍTULO 3	29
3. – Material e Métodos	29
3.1. - Reagentes utilizados	29
3.2. - Síntese química comum da polianilina.....	30
3.3. - Obtenção do látex de borracha natural	30
3.4. - Obtenção dos filmes automontados.....	31
3.4.1. - Limpeza dos substratos	31
3.4.2. - Preparo das soluções	32
3.5. - Caracterização das soluções.....	32
3.5.1. - Determinação do Ponto Isobéstico e Coeficiente de Extinção Molar (ϵ).....	33
3.5.2. - Teste de solubilidade dos polímeros	34
3.6. - Caracterização dos filmes	35
3.6.1. - Deposição dos filmes através da técnica de automontagem.....	35
3.6.2. - Estudo da cinética de adsorção.....	36
3.6.3. - Estudo da cinética de dessorção	37
3.6.4. - Caracterização por espectroscopia no infravermelho FTIR	39
3.6.5. - Caracterização morfológica.....	39
3.7. - Estudo da viabilidade dos filmes como sensor.....	40
CAPÍTULO 4	42

4. - Resultados e discussões	42
4.1. – Caracterização das soluções	42
4.1.1. - Determinação do Ponto Isobéstico e Coeficiente de Extinção Molar (ϵ).....	42
4.1.2. - Teste de solubilidade dos polímeros.	45
4.2. - Caracterização dos filmes	46
4.2.1. - Estudo da Influência do tempo de Imersão	47
4.2.2. - Estudo da Influência da Concentração	52
4.2.3. - Estudo da Influência do pH de deposição	55
4.2.4. - Estudo da Influência do Dopante	58
4.2.5. - Estudo da Influência do Solvente.....	59
4.2.6. - Estudo da Influência do Substrato.....	61
4.3. - Estudo da cinética de dessorção	62
4.4. - Estudo por espectroscopia no infravermelho – FTIR.....	74
4.5. - Estudo da morfologia da morfologia dos filmes	82
4.6. - Estudo da potencialidade dos filmes como sensor	90
CAPÍTULO 5	93
5. - Conclusão	93
6. - Sugestões para trabalhos futuros	94
7. - Referências bibliográficas	95

CAPÍTULO 1

1. - Introdução

Nas últimas décadas houve um grande desenvolvimento na aplicação de novos materiais em diversas áreas tecnológicas o que ocasionou no meio científico um aumento considerável no número de trabalhos envolvendo técnicas de obtenção, caracterização e aplicação dos mesmos.

Dentre esta classe de novos materiais destacam-se, entre outros, os polímeros naturais¹ e os polímeros intrinsecamente condutores^{1,2}, tendo como principal vantagem seu baixo custo de produção e disponibilidade, além de variedade de propriedades/aplicações³.

O grande potencial tecnológico atribuído aos polímeros intrinsecamente condutores baseia-se principalmente por sua capacidade de combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante ao dos metais e semicondutores inorgânicos³. Este tipo de material pode encontrar aplicação em diversas áreas como: ótica integrada⁴, dispositivos eletrônicos⁵, sensores químicos⁶ e térmicos, biosensores⁷, diodos emissores de luz⁸, entre outros.

Quanto aos polímeros naturais, a borracha natural (BN)⁹, vem se destacando como uma alternativa à borracha sintética por ser proveniente de uma fonte natural renovável, econômica e ambientalmente correta. Devido à suas características físico-químicas, elasticidade, resistência ao desgaste, impermeabilidade a líquidos e gases, isolante elétrico, plasticidade etc., a borracha tem sido utilizada em diversos setores da economia mundial como, por exemplo, em indústria automobilística, indústria naval, aeroespacial, indústria farmacêutica, construção civil, eletrônica etc¹⁰.

Um polímero é constituído basicamente de átomos de carbono, embora moléculas baseadas em carbono ofereçam um grande potencial para aplicações

tecnológicas em virtude de suas propriedades e processabilidade, geralmente podem sofrer algum tipo de instabilidade quando expostas ao calor, agentes oxidantes, radiação eletromagnética ou desidratação. O que torna necessário a combinação de um ou mais materiais diferentes dando origem a um novo material (blenda e/ou compósito) que supra a falta de alguma propriedade necessária a determinado tipo de aplicação. Destas combinações de propriedades, por meio de processos físicos ou químicos é possível então obter dispositivos altamente funcionalizados, que são obtidos pelo controle da orientação molecular e organização em nanoescala¹¹ utilizando, por exemplo, técnicas de obtenção de filmes finos.

As técnicas de obtenção de filmes finos *Langmuir-Blodgett (LB)*^{12,13} e Automontagem (AM)¹¹ (do inglês *Self-assembly*), possibilitam o controle e ordenamento de moléculas individuais em escala nanométrica com controle de espessura e arquiteturas altamente organizadas, propiciando ainda o planejamento das propriedades finais do filme que em geral dependem das condições de fabricação, como velocidade de transferência, número de camadas, tipo de material empregado, pH, força iônica e temperatura¹³.

Atualmente, há na literatura um grande volume de trabalhos dedicados à obtenção de filmes finos automontados de diversos tipos de materiais com as mais diferentes aplicações. Trabalhos envolvendo a polianilina (Pani) e seus derivados podem ser encontrados visando os mais variados tipos de aplicações. Como sensor esta é empregada juntamente com diversos tipos de materiais^{6,7,14}, desde polieletrólitos convencionais até biomateriais, na detecção de diferentes analitos na forma de gás¹⁵ ou líquido⁶.

Neste trabalho estudou-se a obtenção de filmes automontados de polianilina alternada com látex de borracha natural em função de diferentes condições de fabricação, tais como pH, concentração, dopante etc., uma vez que estes fatores influenciam as propriedades gerais do filme, tais como condutividade, morfologia, estabilidade e sensibilidade a analitos. Compreender como o processo de obtenção dos filmes é influenciado por estes fatores torna-se importante em determinadas aplicações garantindo que características como morfologia, estabilidade, quantidade de material adsorvido e homogeneidade tornem-se conhecidas e que estas possam ser reprodutíveis. O processo de obtenção foi estudado monitorando o processo de adsorção das cadeias poliméricas através de mudanças na absorbância do filme no UV-vis, em função do tempo de imersão ou em função do número de camadas depositadas. As propriedades

finais dos filmes obtidos como morfologia, estabilidade e aplicação potencial como sensor, também foram analisadas. A estabilidade dos filmes foi avaliada com base no estudo de cinética de dessorção (perda de material adsorvido para solução de lavagem) e sua morfologia foi avaliada com base em resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de varredura com canhão por emissão de campo (FEG-MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Sua resposta como sensor foi estudada pela técnica de espectroscopia de impedância, na qual a resposta do filme depositado sob eletrodo interdigitado foi avaliada imergindo o conjunto em soluções, com diferentes concentrações, de diferentes analitos (sacarose, cafeína, cloreto de sódio (NaCl) e ácido clorídrico (HCl)). A aplicação de filmes finos obtidos de Pani/BN como sensor, torna-se interessante por aliar às propriedades seletivas da Pani com as propriedades físicas e químicas da BN, baixo custo e disponibilidade de matéria prima.

O uso da BN deve-se à possibilidade desta prover alta estabilidade mecânica ao filme, melhorando a interação entre camadas vizinhas por facilitar a interpenetração de cadeias, devido à forma e tamanhos de suas partículas. Quando a camada de Pani é recoberta por partículas de Borracha Natural, sendo estas esféricas e com diferentes tamanhos, ocorre a presença de interstícios entre partículas vizinhas de BN, sendo assim cadeias de Pani podem interligar-se com cadeias de Pani de camadas superiores com maior facilidade. Estes mecanismos de interpenetração formando superredes tornam-se possível apenas para arranjos na escala molecular. Tal arranjo pode facilitar também os mecanismos de difusão do analito pelo filme tornando a superfície disponível mais funcional melhorando a interação entre filme e analito.

1.1. - Objetivo

Este trabalho tem como objetivo a obtenção e caracterização de filmes nanoestruturados de polianilina (Pani) e látex de borracha natural (BN) pela técnica de automontagem e avaliar sua potencialidade como sensor químico gustativo.

CAPÍTULO 2

2. - Revisão bibliográfica

2.1. - A técnica da automontagem

A técnica de automontagem surgiu como uma alternativa a técnica de LB que tem como exigência, ambientes de trabalho extremamente limpos, além de ser uma técnica sofisticada onde o processo de obtenção do filme e sua transferência para o substrato nem sempre é um processo simples e possui grande limitação com relação ao tamanho e topologia do substrato utilizado bem como a qualidade e estabilidade do filme. Por outro lado, a técnica de automontagem se destaca por não exigir aparatos experimentais muito sofisticados, o que torna o método barato e com grande potencial tecnológico, não possui grandes exigências com relação à forma e tipo do substrato e permite a obtenção de filmes altamente estáveis, apesar de possuir um menor grau de organização das cadeias do que as obtidas por LB^{11,13}.

Inicialmente a técnica de automontagem foi proposta baseada no processo de quimissorção, na qual um substrato sólido, quimicamente modificado, era imerso em uma solução contendo moléculas bifuncionais. Estas se ligavam covalentemente ao substrato e a parte da cadeia ainda não ligada em uma nova imersão poderia servir de sítio de ancoragem para uma nova camada¹³. Consequentemente, por ser um processo baseado em interações covalentes ou de coordenação química este acabava restrito apenas a algumas classes de materiais orgânicos. A demanda estérica neste processo também era elevada devido à exigência de reações químicas com alto rendimento ($\approx 100\%$), que é requisito para a preservação da densidade de grupos funcionais a cada camada depositada¹¹. A presença de impurezas ou contaminação das soluções poderia

levar a proteção dos sítios reativos da molécula limitando o processo de deposição, dificultando a reprodutibilidade de filmes com multicamadas¹³.

Dadas estas limitações, no início da década de 90, Decher¹³ propõe o método de automontagem baseado em interações eletrostáticas entre moléculas contendo grupos iônicos. O processo de adsorção não exigiria mais a formação de ligações químicas primárias, o que não apenas aumentou a gama de materiais que podem ser utilizados na obtenção dos filmes finos como também possibilitou a obtenção de filmes possuindo dezenas de multicamadas homogêneas e fortemente adsorvidas e com boa reprodutibilidade camada por camada. A Figura 1 ilustra a obtenção de um filme pela técnica de automontagem baseada na interação eletrostática.

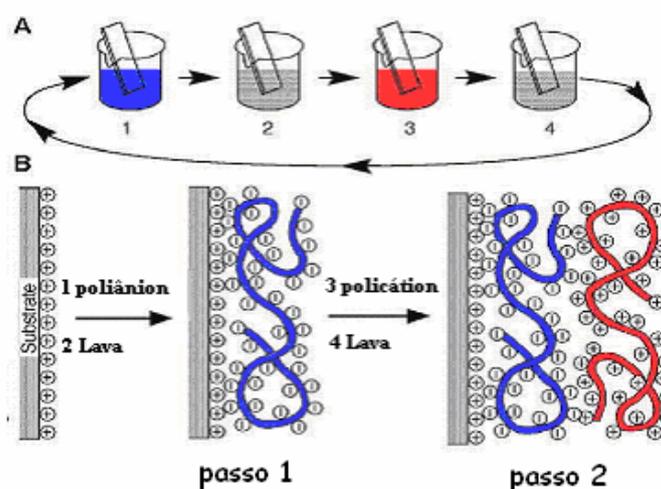


Figura 1: Diagrama esquemático de obtenção de um filme nanoestruturado pelo do método de automontagem¹¹.

A deposição dos filmes automontados é geralmente feita sobre um substrato sólido inorgânico (vidro ou quartzo) previamente tratado de forma que sua superfície passe a possuir sítios carregados. O tratamento mais comum é conhecido como Método RCA de hidrofilição¹⁶ que confere à superfície do substrato cargas negativas por meio de um banho químico.

O substrato previamente tratado é imerso por um determinado tempo (tempo de deposição) em uma solução contendo moléculas opostamente carregadas à carga do substrato. Devido à interações eletrostáticas do tipo coulombiana ocorre a adsorção dessas moléculas na superfície do substrato. Transcorrido este intervalo de tempo o

substrato é retirado, e sobre o mesmo está formado, uma monocamada polimérica (filme), Figura 1B (passo 1). Esta monocamada provoca uma inversão no sinal de carga do substrato, como se houvesse ocorrido uma supercompensação de cargas durante o processo de adsorção. O conjunto substrato/primeira camada é então lavado, visando à retirada de moléculas fracamente adsorvidas para evitar a contaminação da próxima solução e melhorar a estabilidade mecânica do filme como um todo, em seguida a camada é seca para remoção de possíveis moléculas de água.

No próximo passo de deposição o substrato (substrato/primeira camada), que agora possui sinal de carga oposto ao sinal inicial, é imerso em uma nova solução agora de carga contrária a solução anterior. Mais uma vez devido à interação eletrostática entre as moléculas carregadas em solução e a superfície opostamente carregada ocorre a adsorção de uma nova camada, Figura 1B (passo 3), formando assim uma bicamada (poliânion/policação). Posteriormente, o conjunto é lavado e seco, a fim de eliminar o excesso de material. Como resultado final destes passos é obtido uma espécie de “sanduíche” formado por camadas moleculares aniônicas e catiônicas, alternadamente adsorvidas. A repetição deste processo leva à formação de filmes ultrafinos com multicamadas. Este método é dito auto-limitado, pois a camada já adsorvida de polieletrólito irá impedir que mais material adsorva sobre a nova camada através de repulsão eletrostática, entretanto se mais algum tipo de interação estiver agindo sobre o processo de adsorção (interações secundárias) em determinadas condições de fabricação do filme é possível observar processos não auto-limitados, nos quais a adsorção parece ocorrer indefinidamente sem atingir um ponto de equilíbrio^{11,13}.

2.1.1. - Mecanismos de adsorção em filmes automontados

Existem vários fatores relevantes a serem considerados no processo de fabricação dos filmes automontados que influenciam as propriedades finais de maneira drástica. Para entender com clareza como esta influência afeta a formação do filme é necessário compreender primeiramente os mecanismos de adsorção.

O mecanismo de adsorção diz respeito à maneira com que as moléculas em solução irão adsorver sobre o substrato de acordo com o tipo de interação envolvida. Para uma interação eletrostática conforme no método proposto por Decher, sabe-se que, em polieletrólitos, a deposição dos filmes é governada basicamente por interações eletrostáticas entre seus grupos iônicos, levando à formação de pares iônicos¹⁷ e que a energia envolvida na adsorção eletrostática é baixa, $\sim KT$, mas apesar da baixa energia envolvida, a estabilidade das camadas adsorvidas é alta devido ao grande número de ligações realizadas entre as cadeias do polímero e o substrato^{11,13}.

Um aspecto importante a ser considerado no processo de automontagem baseado em interações eletrostáticas é o de supercompensação de cargas. Quando o substrato é imerso na solução ocorre à adsorção das cadeias poliméricas de sinal oposto ao do substrato, por meio de atração eletrostática.

No término do processo de adsorção uma monocamada é formada cobrindo todo o substrato e conseqüentemente ocorre a neutralização das cargas do substrato^{13,18}. Entretanto, não seria possível a deposição de uma nova camada se ocorresse apenas a neutralização das cargas superficiais, logo o que ocorre é um tipo de supercompensação de cargas, caracterizadas pela inversão do sinal da carga líquida inicial do substrato.

Após a inversão da carga líquida do substrato, entre as cadeias em solução e as adsorvidas no substrato predominará repulsão eletrostática, característica do sistema, levando a autoregulação impedindo que novas cadeias adsorvam.

A adsorção então pode ser vista como sendo resultado da transposição de uma barreira energética, devido principalmente à repulsão eletrostática imposta pelas cadeias pré-adsorvidas, para a qual interações secundárias, como as de Van der Waals também contribuem. Embora a interação eletrostática seja predominante, não impede que atue também no processo de adsorção interações secundárias como íon-dipolo, ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, Van der Waals¹⁹ ou ainda interações bioespecíficas¹³. É comum encontrar na literatura trabalhos em que a deposição pode ser dirigida basicamente por ligações de hidrogênio ou interações bioespecíficas^{18,20}.

Outro fator que afeta os mecanismos de adsorção é a possibilidade de haver interpenetração de cadeias, ou seja, quando uma segunda camada é depositada sobre o conjunto substrato/primeira-camada esta primeira é hidratada e terminações não ligadas são projetadas para fora. Isto possibilitaria a deposição, por exemplo, de polycation sobre um filme contendo a última camada de polycation, apesar de a carga líquida do substrato ser positiva, pode haver sítios de cargas negativas, sendo originários de

segmentos de cadeias de poliânions que interpenetraram através do filme¹³. Isto daria origem a uma estrutura de super-redes, observada por Schmitt e colaboradores por difração de raios X, onde não há um ordenamento perpendicular das cadeias em curto alcance, apenas a longo alcance após 4 bicamadas²¹.

2.1.2. - Fatores que influenciam os mecanismos de adsorção.

Com relação à obtenção dos filmes automontados alguns fatores podem interferir sua formação através de mudanças nos mecanismos de adsorção, influenciando assim características importantes do filme tanto em sua obtenção como em suas propriedades finais como espessura das camadas, rugosidade, condutividade e estabilidade^{13,22}. Na literatura é possível encontrar alguns trabalhos dedicados ao estudo destes fatores, onde os mais comuns estudados são: tipo de polímero empregado²³, dopante²⁴, solução de lavagem^{11,19}, pH²⁵, força iônica^{24,25}, concentração²⁶, tempo de deposição¹⁹, solvente²⁷, temperatura^{19,28} e topologia dos substratos.

O tempo de imersão do substrato na solução reflete diretamente, e de maneira marcante, na quantidade de material que será adsorvido. Estudos de cinética de deposição revelam que é necessário um tempo mínimo de imersão para que todo o substrato seja coberto e uma monocamada formada, garantindo assim a reprodutibilidade camada por camada^{19,29}. Filmes automontados em tempo inferior a um tempo mínimo de deposição podem apresentar alta rugosidade e um crescimento desordenado em função do número de bicamadas¹⁹. Por outro lado, repetidas imersões em curtos intervalos pode levar a uma maior quantidade de material adsorvido em virtude da remoção de uma quantidade maior de moléculas de água que competem com as cadeias poliméricas pelos sítios de adsorção do substrato³⁰. A remoção de água diminui também o volume hidrodinâmico das cadeias, que ocuparão menos espaço no substrato facilitando o empacotamento de mais material sobre a superfície, resultando em uma densa camada polimérica. Entretanto, esta maior quantidade de material depositado acaba implicando em uma maior rugosidade no filme em virtude do aumento de defeitos ao longo do processo de deposição³⁰.

O tempo de deposição depende da massa molar, agitação molecular e concentração da solução¹⁹. A concentração do material em solução é irrelevante para polímeros que exibem alta afinidade. No entanto, para a maioria dos sistemas esta pode influenciar significativamente a quantidade de material adsorvido²⁶, pois quanto maior o número de cadeias em solução, maior será o número de cadeias próximas ao substrato para serem adsorvidas em um mesmo intervalo de tempo, devido à alta competitividade por sítios ligantes do substrato. Por outro lado, aumentando muito a concentração da solução o risco de ocorrer agregação do material em solução também aumenta, uma vez que as cadeias agora mais próximas umas das outras podem interagir mais facilmente entre si, o que é uma desvantagem para a deposição do material³¹.

A agregação do polímero em solução está também estreitamente relacionada com o tipo de solvente utilizado³¹. Para polímeros não solúveis em água, estes são dissolvidos em um solvente orgânico ao qual é adicionado água, empobrecendo assim a natureza do solvente e facilitando a deposição de material no substrato, embora a precipitação do material possa ocorrer com maior facilidade³². A agregação do material em solução é fator limitante para a obtenção do filme, podendo causar alta rugosidade ou mesmo interromper a adsorção e esta relacionada tanto a concentração como natureza do solvente³¹. É importante conhecer qual solvente proporciona uma melhor solução para deposição e possibilita uma boa adsorção do material no substrato.

A influência do solvente é marcante nas propriedades finais dos filmes automontados, uma vez que boa interação polímero/solvente impede interações secundárias entre cadeias; alterando sua conformação em solução, altera seu volume hidrodinâmico, o que acarreta diferenças na quantidade de material adsorvido, e podendo até promover uma dopagem secundária em alguns polímeros³³.

Existem ainda alguns polímeros como a polianilina, por exemplo, que podem ter a carga de sua cadeia regulada de acordo com o pH da solução na qual se encontram, e isto poderá refletir em mudanças conformacionais na cadeia do polímero afetando morfologia e propriedades finais dos filmes, como a quantidade de material depositado sobre o substrato. Para pHs altos (>3,0) a polianilina se encontra no estado desdopado, caracterizado pelo equilíbrio de cargas em sua cadeia polimérica esta apresentando uma conformação compacta. Quando o pH é baixado (<3,0) a Pani passa para um estado dito dopado, marcado pela presença de cargas positivas ao longo de sua cadeia polimérica, o fato de haver estes sítios carregados ao longo da cadeia acarretarão em uma repulsão entre as partes carregadas da mesma alterando sua conformação de um estado enovelado

para um mais estendido³⁴. No entanto, este efeito irá se refletir de diferentes formas de acordo com o dopante utilizado, pois, o contra-íon tem um importante papel na determinação das propriedades do polímero^{13,34}. O contra-íon pode ser definido em termos de sua eletronegatividade, peso molecular, orientação e solvatação³⁴. Dopantes com grandes contra-íons são capazes de mascarar o efeito das cargas na cadeia, o que leva a uma conformação mais compacta, diminuindo o volume hidrodinâmico do polímero, além de influenciar suas propriedades como processabilidade, estabilidade térmica e resistência mecânica. Com uma conformação mais compacta, menor volume hidrodinâmico e o mascaramento dos efeitos das cargas das cadeias, a quantidade de material que pode ser depositado no substrato aumenta, melhorando o empacotamento superficial^{24,34}.

2.2. - Polianilina (Pani)

Dentre os polímeros condutores que são estudados e utilizados no processo de automontagem destaca-se a polianilina, por ter potencial em aplicações principalmente como sensores químicos de líquidos e gases.

A Figura 2 ilustra a estrutura da polianilina, composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente³. O valor de y pode variar continuamente entre 1, para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina), e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina).

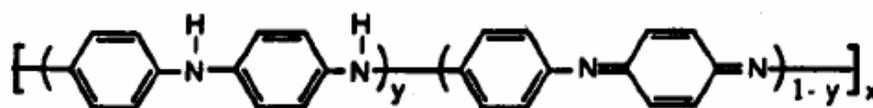


Figura 2: Representação estrutural da polianilina.

O estado mais estável e que apresenta maior condutividade elétrica depois de protonado é quando y é igual a 0,5, que é conhecido como base esmeraldina (EB). O espectro de absorção da polianilina na região UV-visível apresenta duas bandas de

absorção, uma em 320nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides, e a segunda em torno de 620nm devido à transição do exciton molecular que está relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzenóides para os anéis quinóides³⁵.

A dopagem da polianilina e seus derivados é um processo reversível que ocorre por meio de protonação, quando na presença de ácidos³. A protonação dos nitrogênios imina da base esmeraldina (EB) resulta na formação de defeitos na cadeia chamados polarons. O espectro da polianilina dopada apresenta 3 bandas de absorção: em 325nm atribuídas à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides, em 439nm (2,9eV) e em 860nm, correspondentes às bandas que são interpretadas como excitação para a banda de polarons formados pela protonação^{36,37}.

A Figura 3 ilustra o processo de dopagem ácida da Pani, onde estrutura química da polianilina em seu estado isolante esmeraldina base (EB) ao interagir como o dopante tem as ligações duplas do nitrogênio imina quebradas, se realizada então uma ligação entre os nitrogênios da cadeia e o hidrogênio em solução. Logo após acontece um rearranjo das cargas e a dopagem se completa dando origem a Pani em seu estado condutor sal de esmeraldina (ES).

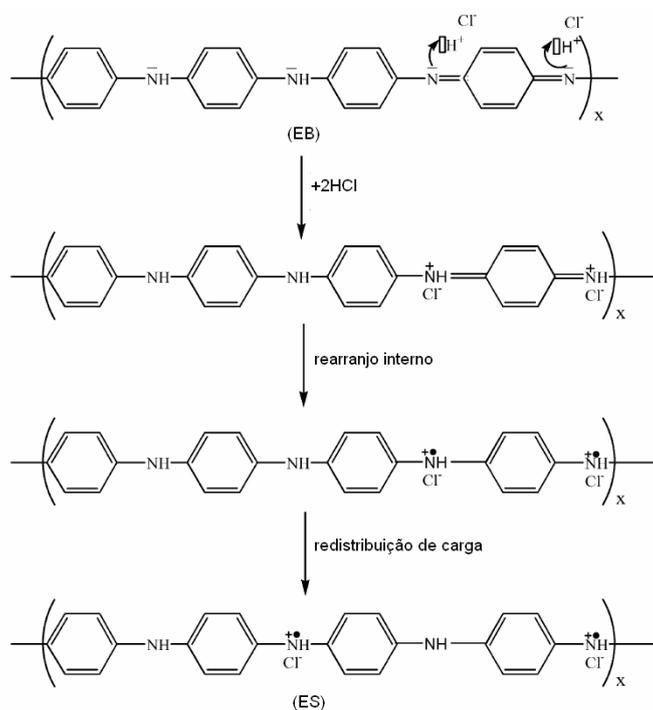


Figura 3: Esquema do processo de dopagem da polianilina por protonação³⁸.

A Pani em seu estado dopado, conhecido como sal de esmeraldina (ES) apresenta ao longo de sua cadeia sítios carregados, que lhe confere alta condutividade elétrica³. Em seu estado condutor a cadeia polimérica da Pani apresenta-se positivamente carregada, sendo assim hábil para deposição por automontagem. Quando a Pani é submetida à pHs elevados (>3,0) esta passa para o estado isolante e se comporta como um polímero neutro, fato este que não impede sua deposição por automontagem. Trabalhos recentes têm demonstrado a possibilidade de sua adsorção através de interações secundárias como ligações de hidrogênio¹⁸.

A polianilina e seus derivados destacam-se do ponto de vista tecnológico por apresentar as maiores possibilidades de aplicações, devido a sua excelente estabilidade química no estado dopado em condições ambientais, solubilidade, processabilidade, baixo custo, facilidade de polimerização e dopagem, em relação aos demais polímeros condutores³. Na aplicação como sensor a Pani e seus derivados destacam-se principalmente por sua alta seletividade a líquidos e gases⁴⁸, podendo ser sensível também à umidade e proporcionando ainda a incorporação de materiais biologicamente ativos para aplicações em biosensores⁷. A condutividade da Pani depende de sua habilidade no transporte de cargas ao longo da cadeia e transporte entre cadeias, qualquer interação com a Pani que altere estes processos afetará suas propriedades elétricas. Este é um princípio químico que habilita a Pani a ser usada como camada seletiva em sensores químicos, e devido sua sensibilidade à temperatura ambiente fácil deposição sobre uma variedade de substratos e ricas modificações estruturais, tem-se tornado atrativa para aplicações em sensores³⁹.

A síntese convencional da polianilina tem vantagem de produzir um polímero de alto peso molecular, uma importante vantagem dentro da tecnologia de polímeros para o melhoramento de suas propriedades elétricas e mecânicas³. Muito de suas propriedades e dos filmes obtidos desta dependem fortemente das condições de preparo⁴⁰, pois os tipos de dopante⁴¹ e solvente^{27,33} utilizados podem promover mudanças conformacionais nas cadeias, alterar sua condutividade, solubilidade e estabilidade térmica³.

Toda a versatilidade da polianilina e seu potencial tecnológico são demonstrados dado o número de trabalhos envolvendo este polímero com as mais diversas aplicações tecnológicas desde unidades sensoriais¹⁴ passando pela microeletrônica³ à ótica⁵.

2.3. - Látex de borracha Natural (BN)

O látex de borracha de natural proveniente da seringueira (*Hevea Brasiliensis*) é uma dispersão coloidal na qual as partículas de borracha estão envolvidas por uma membrana negativamente carregada, com densidade de carga surpreendentemente alta, com potencial zeta em torno de -70mV^{42} .

No látex da borracha natural é encontrado cerca de 5% w/v (peso/volume) de substâncias não poliméricas tais como: aminoácidos, sais inorgânicos, ácidos nucleicos, lipídeos, proteínas, carboidratos, ácidos graxos, etc (ver tabela 1). A maioria destas substâncias é facilmente extraída por centrifugação a alta velocidade, permanecendo somente as proteínas e os lipídeos quimicamente ligados ao polímero⁴³.

Tabela 1: Composição do látex recém coletado⁴⁴.

Constituinte	% em massa no látex
Borracha	30-45
Proteína	1-1,8
Carboidratos	1-2
Lipídeos neutros	0,4-1,1
Lipídeos polares	0,5-0,6
Inorgânicos	0,4-0,6
Aminoácidos, amins, etc.	0,4
Água	49-71

O diâmetro das partículas de borracha encontradas no látex varia entre 5nm e 3 μm , e elas são rodeadas por misturas complexas de proteínas, lipídios, e longas cadeias de ácidos graxos, os quais concede a carga negativa às partículas, tal configuração estável apenas a pHs maiores que 5,0^{45,46}.

A borracha natural é um polímero linear composto de cadeias cis-1,4-poliisopreno de alto peso molecular⁴⁶, cuja fórmula química pode ser representada pela Figura 4.

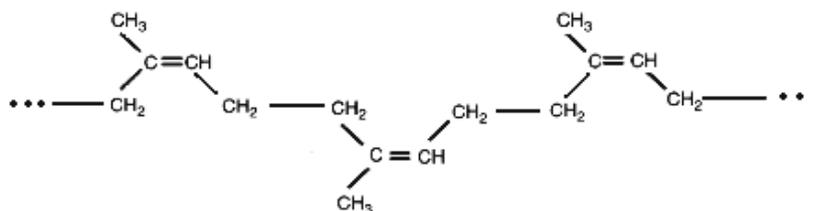


Figura 4: Estrutura química do cis-1,4-poliisopreno, principal componente da borracha natural.

Amônia é usualmente adicionada ao látex como um conservante para aumentar a alcalinidade (pH) e retardar ataque de microorganismos⁴⁴. Um benefício adicional na adição de amônia é o aumento da estabilidade do látex devido ao aumento na superfície carregada negativa da partícula de borracha⁴³. A desestabilização do látex é marcada por um processo de coagulação que tem seu início com o decréscimo do pH para valores inferiores a 5,0 (cinco). Mantendo o pH maior que 7,0 (sete) a coagulação espontânea é prevenida. Alguns fatores têm sido propostos para explicar a espontânea desestabilização: (i) desenvolvimento de ácido devido a atividade bacteriana, (ii) interação de ânions com cátions ácidos voláteis adsorvidos, (iii) agregação por proteínas catiônicas e ataque por enzimas do soro lutoíde⁴².

O látex sofre grandes mudanças durante a adição de amônia e estocagem. Tipicamente, algumas das proteínas são parcialmente degradadas por condições alcalinas. A mudança na composição de proteínas no látex pode ter efeito sobre suas propriedades físicas. Algumas proteínas perdem suas estruturas secundárias e são parcialmente hidrolisadas para pequenos peptídeos⁴³.

2.4. - Sensores baseados em filmes finos poliméricos

Desde a metade do século XX, o interesse no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos que possam ser utilizados como sensor cresceu consideravelmente, visando aplicações em diversos campos como medicina, biologia, química, entre outros⁴⁷.

Um sensor pode ser visto como um dispositivo que converte informações advindas de mudanças ocorridas no material sensetivo quanto exposto a um analito em um sinal mensurável, seja este elétrico, eletroquímico ou óptico.

A classificação de um sensor pode ser feita com base na natureza do analito ou quantidade a ser medida (pH, umidade, líquido ou gás), natureza da espécie sensetiva (química ou biológica), propriedade medida (resistência, capacitância, refletância etc.) entre outros. O tipo de sensor mais comum encontrado é o sensor tipo impedância, no qual o fenômeno de sensibilidade é monitorado pelas mudanças na capacitância ou resistência elétrica⁴⁷. Neste, geralmente, é utilizado um filme polimérico depositado sobre um substrato sólido inorgânico ou orgânico, contendo um eletrodo metálico, Figura 5.

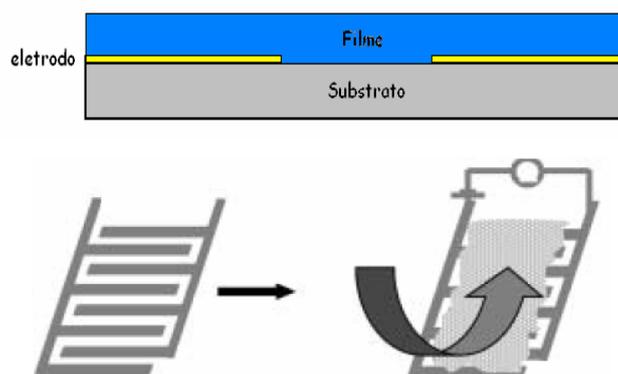


Figura 5: Esquema de um eletrodo utilizado como sensor com camada de filme polimérico depositada.

Quando este polímero entra em contato com alguma substância, dita analito, e ocorrem mudanças em suas propriedades elétricas dizemos que este polímero é sensível ao analito. A modificação das propriedades do filme é detectada pela parte metálica dos eletrodos que converte esta mudança em um sinal elétrico mensurável, por isto o acoplamento da camada sensetiva ao meio físico deve ser a melhor possível, pois terá efeito direto sobre o desempenho do sensor⁴⁷. Neste tipo de configuração entre o filme e o analito podem ocorrer diferentes tipos de interação que podem ser vista de forma geral como sendo superficial ou volumétrica. Na superficial o analito é adsorvido na superfície e na volumétrica o analito é absorvido pela camada sensetiva⁴⁷.

A grande vantagem de se utilizar filmes poliméricos automontados como sensor está na diversidade, disponibilidade, boa resposta a muitos analitos e baixo custo dos polímeros aliado ao tempo de resposta curto, sensibilidade e boa seletividade dos filmes

finos, além de permitir o controle da arquitetura molecular e combinar materiais distintos nos filmes⁴⁷.

A sensibilidade de um sensor está relacionada a confiabilidade do sinal de resposta pode ser confiável, sendo de tal importância que mudanças na estrutura do polímero para facilitar a interação entre moléculas do analito e o polímero foi grande alvo de pesquisas. Uma maneira encontrada de melhorar a interação polímero/analito é reduzir a espessura do filme, aumentando a área superficial disponível a interagir com o analito, como em uma monocamada com ordenamento molecular, e diminuindo o tempo de resposta³⁹.

Estes tipos de sensores, quando empregados na detecção de sabores, responde de uma forma global ao interagir com o analito, as respostas elétricas são associadas a sabores. Entretanto, é possível que a presença de outras substâncias na solução interfira no sinal obtido, ou seja, o filme pode ser sensatoivo a mais de uma espécie química presente, daí faz-se necessário o uso de um arranjo de sensores, conhecido como “língua eletrônica”, Figura 6, na qual cada unidade sensorial é condicionada a responder a presença de uma determinada espécie química e a interpretação dos sinais obtidos é realizada por um software apropriado⁴⁸.

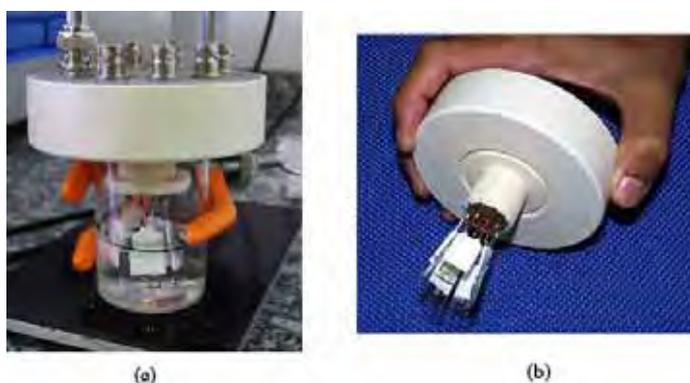


Figura 6: Figura ilustrativa de montagem e utilização da “língua eletrônica” em (a) análise da solução e em (b) arranjo de sensores⁴⁹.

A saída do sensor mostra diferentes padrões para substâncias químicas as quais são associadas a diferentes qualidades de sabor, são exemplo destas: HCl, ácido acético, ácido cítrico (azedo); NaCl (salgado); sacarose e glucose (doce); quimina, cafeína e MgCl₂ (amargo) e por fim o umami encontrado em carnes, peixes e frutos do mar⁴⁸.

CAPÍTULO 3

3. – Material e Métodos

3.1. - Reagentes utilizados

Na síntese da polianilina:

- Monômero anilina (Sigma-Aldrich);
- Peroxidissulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$) (Merck P.A.);
- Ácido clorídrico HCl (Synth P.A.);
- Hidróxido de amônio NH_4OH (Dinâmica P.A.).

Solventes Orgânicos:

- N,N-Dimetilacetamida (**DMAc** - C_4H_9NO) (Dinâmica P.A.);
- N,N-Dimetilformamida (**DMF** - $HCON(CH_3)_2$) (Vetec P.A.);
- N,N-Metilpirrolidona (**NMP** - C_5H_9NO) (Vetec P.A.).

Dopantes:

- Ácido canforsulfônico (**CSA** – $C_{10}H_{16}O_4S$) (Sigma-Aldrich);
- Ácido p-toluenosulfônico (**TSA** – $CH_3C_6H_4SO_3H$) (Sigma-Aldrich);
- Ácido clorídrico **HCl** (Synth P.A.).

Limpeza dos substratos:

- Peróxido de hidrogênio H_2O_2 (Dinâmica P.A.).
- Hidróxido de amônio NH_4OH (Dinâmica P.A.).
- Ácido clorídrico HCl (Synth P.A.).

3.2. - Síntese química comum da polianilina

Após a prévia destilação do monômero anilina, 20mL do mesmo (0,2192 mol) foi dissolvido em 300ml de HCl 1,0M sob agitação constante, em seguida a solução foi resfriada a uma faixa de temperatura entre 2 – 0°C. De modo análogo 11,5g (0,0504 mol) do agente oxidante, peroxidissulfato de amônio, foi dissolvido em 200mL de HCl 1,0M, sendo a solução resfriada a mesma faixa de temperatura, entre 2 - 0 °C.

A solução contendo oxidante foi adicionada lentamente à solução do monômero, mantendo a agitação constante e temperatura entre 0 e 2 °C. Após 2 horas de reação, a solução foi filtrada e lavada com HCl 1,0M até que o resíduo da lavagem ficasse incolor, para retirada de resíduos do agente oxidante ou mesmo de oligômeros provenientes de cadeias não formadas. O produto assim obtido, na forma de um pó, apresentou a cor verde escura característica do polímero no estado condutor (sal de esmeraldina).

Esse pó passou por um processo de desdopagem que consiste em deixá-lo por 16 horas em 1 litro de solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) 0,1M, sob agitação constante a temperatura ambiente.

Novamente, foi feita a lavagem com NH₄OH 0,1M (hidróxido de amônio 0,1 molar). O pó agora apresenta uma cor azul escuro, característica do polímero no estado não dopado (base de esmeraldina). Após este procedimento o pó foi colocado para secar sob vácuo dinâmico por 24 horas sendo macerado a cada 2 horas.

3.3. - Obtenção do látex de borracha natural

O látex de borracha natural foi obtido de árvores da Seringueira (*Hevea brasiliensis*) clone RIMM 600, localizadas na Fazenda Experimental da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS/UNESP), através do processo de sangria e estabilizado com hidróxido de amônia a 10%M.

O látex foi purificado por centrifugação a uma velocidade de 12500rpm a 4°C por 20min. O processo de centrifugação nestas condições é importante por possibilitar

uma melhor separação das partículas de borracha dos demais constituintes do látex ou mesmo eventuais impurezas. Em seguida, o mesmo foi dissolvido em água deionizada a uma concentração de aproximadamente 1g/L e seu pH ajustado para valor superior a 10 e mantido na geladeira, não excedendo o prazo máximo de um mês para sua utilização.

3.4. - Obtenção dos filmes automontados.

A obtenção dos filmes automontados envolve uma série de procedimentos que, embora sejam simples, são requisitos básicos para a formação de filmes regulares e com boa estabilidade mecânica. O preparo de filmes automontados, em geral, envolve os passos descritos a seguir.

3.4.1. - Limpeza dos substratos

Como substrato utilizou-se neste trabalho placas de vidro óptico, acrílico e quartzo de dimensões em torno de 1,0 x 3,0cm. Estes substratos, com exceção do acrílico, foram submetidos a um processo de limpeza conhecido como método RCA de hidrofilição. Este método consiste na utilização de duas soluções diferentes, uma de caráter básico e outra de caráter ácido, cujas composições são descritas na Tabela 2. O procedimento adotado foi o seguinte:

(i) As placas de vidro foram imersas em uma solução básica e então aquecidas e mantidas entre 75 – 80°C por 10 min. Em seguida, as lâminas foram lavadas extensivamente com água deionizada.

(ii) A solução ácida foi então aquecida à mesma temperatura, em torno de 80° C. Após atingir esta temperatura as placas de vidro foram imersas e mantidas por 20 min entre 75 - 80°C, e novamente lavadas extensivamente com água deionizada.

As placas de vidro foram então imersas em água deionizada e armazenadas a baixa temperatura ($\sim 10^{\circ}\text{C}$) para uso posterior. Este processo confere ao substrato cargas superficiais negativas.

Tabela 2: Composição das soluções de lavagem.

<i>Solução</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	Proporção
Básica	H ₂ O (deionizada)	H ₂ O ₂	NH ₄ OH (1,0M)	5:1:1
Ácida	H ₂ O (deionizada)	H ₂ O ₂	HCl (1,0M)	6:1:1

3.4.2. - Preparo das soluções

A polianilina em sua forma base EB foi dissolvida lentamente em um solvente orgânico (DMAc) na concentração de 1,0g/L sendo mantida sob agitação constante entre 13 – 15 horas. Após este período a solução passou por um processo de filtragem, para retirar possíveis precipitados, em filtro de papel com porosidade de 14 μm . Ao volume de solução filtrada foram adicionadas cinco partes iguais de água deionizada.

Finalmente, foi realizado o ajuste de sua concentração e pH para os valores desejados. Estes ajustes são realizados utilizando-se uma curva de calibração previamente determinada (relacionada ao coeficiente de extinção molar ϵ) e ácido clorídrico/hidróxido de amônia, respectivamente. O pH da solução de borracha natural foi ajustado para o valor desejado, próximo a 7,0, e filtrada da mesma forma que a solução anterior.

3.5. - Caracterização das soluções

A caracterização das soluções envolve determinar alguns parâmetros físico-químicos importantes para o estudo de formação dos filmes. A estabilidade das soluções

utilizadas na obtenção dos filmes é um importante fator que influenciará diretamente a morfologia e adsorção dos filmes. Para um sistema solvente/polímero que possibilita a formação de precipitados é comum à ocorrência de mudanças marcantes na topologia do filme e na conformação das cadeias em solução.

3.5.1. - Determinação do Ponto Isobéstico e Coeficiente de Extinção Molar (ϵ)

O ponto isobéstico é o ponto cujo valor da absorvidade não varia em função do pH e está relacionado com o equilíbrio ácido-base das espécies presentes na solução. Para determinação do ponto isobéstico, espectros UV-vis, utilizando um espectrofotômetro da Varian modelo Cary 50, foram obtidos de alíquotas à mesma concentração de soluções de Pani/solvente/H₂O com pHs ajustados em diferentes valores. O comprimento de onda correspondente à intersecção dos espectros corresponde ao ponto isobéstico. A determinação do ponto isobéstico é essencial para o estudo comparativo do crescimento do filme e estimativa da quantidade de material adsorvido, uma vez que a absorvidade neste ponto irá refletir apenas a quantidade de material absorvente presente, indiferente à condição na qual esteja ocorrendo a adsorção.

Para a conversão de absorbância em quantidade de material adsorvido, ou realizar qualquer ajuste na concentração das soluções, é importante determinar o coeficiente de extinção molar ou absorvidade molar (ϵ). O coeficiente de extinção molar ϵ é dado em m^2/g (metro quadrado por grama), e este foi determinada no ponto isobéstico e está relacionado à absorbância através da *lei de Lambert-Beer*, equação 01.

$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

onde **A** é o valor da absorção da amostra em *u.a.* (unidades arbitrárias), **b** é o caminho óptico dado em *m* (metro) e **c** é a concentração dada em g/m^3 (gramas por m^3).

Ainda é possível estimar a quantidade de material depositado (Γ) dado em mg/m^2 (miligrama por metro quadrado) dividindo a absorção no ponto isobéstico pelo coeficiente de extinção molar ϵ . Este resultado é apenas uma aproximação utilizada em nível de comparação. Para resultados mais precisos faz necessário à utilização de outras técnicas, como por exemplo, a técnica de microbalança de quartzo.

Na determinação do coeficiente de extinção molar, alíquotas de soluções com mesmo pH tiveram os valores de suas concentrações variadas e sua absorbância foi medida no intervalo de comprimento de onda correspondente ao ultravioleta - visível. Traçando o gráfico da absorção no ponto isobéstico versus a concentração da solução o valor de ϵ pode ser determinado pela inclinação da reta.

3.5.2. - Teste de solubilidade dos polímeros

O teste de solubilidade dos polímeros é feito com base na estabilidade da solução. O Estudo de estabilidade da solução visa determinar qual sistema (polímero/solvente/água) é mais estável para a deposição por automontagem, ou seja, determina o solvente que proporciona uma solução na qual ocorra mínima ou nenhuma precipitação durante o processo de deposição do filme.

Este estudo consiste basicamente em verificar a quantidade de material ainda dissolvido em cada solvente após um período de 24h, durante o qual o sistema permanece em repouso. Através da equação 2 é possível determinar qual a porcentagem de material dissolvido $\Gamma(\%)$ após este período.

$$\Gamma(\%) = 100 \left(\frac{A_{\infty}}{A_0} \right) \quad (2)$$

onde A_{∞} é a absorbância após 24h e A_0 é a absorbância inicial.

Este teste foi realizado para três diferentes solventes: DMAc, DMF e NMP. As soluções foram preparadas numa concentração de 0,1 g/L, mantidas sob agitação constante por 2 horas e filtradas em filtro de papel com porosidade de 14 μ m. Cinco partes de água deionizada foram adicionadas em cada uma delas e a absorção no UV-vis destas soluções foi monitorada em $\lambda=620$ nm.

3.6. - Caracterização dos filmes

A caracterização dos filmes consistiu basicamente em estudar sua dinâmica de formação, ou seja, como as camadas são formadas em função das condições de fabricação, sua estabilidade, morfologia e tipos de interação envolvida.

3.6.1. - Deposição dos filmes através da técnica de automontagem

A obtenção dos filmes baseou-se no método de automontagem. Este consiste basicamente, na imersão de substrato sólido (vidro óptico) negativamente carregado na solução de polianilina para a formação da primeira camada.

Esta imersão é feita por um determinado tempo, estipulado a partir do estudo de cinética de adsorção em função do tempo. Transcorrido este intervalo de tempo o conjunto substrato/1^a camada passou por um estágio de lavagem em água deionizada e secagem com gás nitrogênio. A solução de lavagem teve seu pH ajustado ao da solução anterior para evitar mudanças no nível de dopagem do polímero. Este passo de lavagem e secagem é necessário para remoção de impurezas e cadeias fracamente adsorvidas, garantindo assim a estabilidade do filme como um todo, e que a próxima solução não seja contaminada com resíduos da primeira^{11,13,30}.

O próximo passo de deposição levou à formação da primeira bicamada (Pani/BN). Neste o conjunto substrato/1^a camada foi imerso na solução de Látex de Borracha Natural, em que as partículas de Borracha Natural são negativamente carregadas. Estas

são adsorvidas ao substrato através de interações eletrostáticas, pois após a adsorção da Pani o substrato sofre inversão de sua carga líquida, encontrando-se agora positivamente carregado. Após este passo de imersão o conjunto passou por um novo estágio de lavagem e secagem. A repetição destes passos levou a formação de filmes de multicamadas.

3.6.2. - Estudo da cinética de adsorção

A técnica de espectroscopia no UV-vis tem sido extensivamente empregada no estudo do crescimento de filmes automontados, permitindo conhecer os mecanismos cinéticos de adsorção e dessorção. Neste estudo a absorbância no ponto isobéstico foi monitorada em função de dois fatores importantes, o tempo de imersão e o número de bicamadas depositadas. Estes fatores são essenciais para avaliação do crescimento do filme no decorrer da deposição, no controle da formação das multicamadas e reprodutibilidade camada por camada.

Quando este acompanhamento é realizado em função do tempo de imersão, é possível determinar o tempo ideal de deposição do filme, ou seja, o intervalo de tempo necessário para que a quantidade de material depositado no substrato seja máxima, isto é, tempo após o qual pouca ou nenhuma deposição ocorre. Este intervalo de tempo é conhecido como “tempo de deposição” e depende fortemente das condições de deposição (pH²⁵, concentração da solução³², tipo de dopante e tipo de solvente²⁴).

No estudo em função do tempo de imersão, a absorbância da primeira camada de polieletrólito a ser depositada sobre o substrato foi monitorada em intervalos de tempos regulares, até que a deposição atingisse um equilíbrio, após o qual a quantidade depositada passou a ser irrelevante frente à quantidade total já depositada. Consideramos então como tempo de deposição, o tempo após o qual a quantidade de material adsorvido foi inferior a 20% da quantidade total adsorvida até aquele momento. Utilizando a equação 3, o tempo de deposição foi determinado como sendo o tempo correspondente a t_0 quando a quantidade de material (Γ_{t_0}) adsorvido foi $\leq 20\%$.

$$\Gamma_{t_0} (\%) = 100 \left[\frac{(\Gamma_f - \Gamma_t)}{(\Gamma_f - \Gamma_i)} \right] \quad (3)$$

Γ_t é quantidade de material adsorvido no tempo de deposição, Γ_i e Γ_f são as quantidades de material adsorvido inicial e final, respectivamente.

O tempo de deposição é o tempo mínimo necessário para a formação uniforme de uma camada sobre o substrato, com o estudo do crescimento do filme em função do número de bicamadas obtêm-se informações importantes com respeito às características morfológicas (espessura e rugosidade). Para este estudo a absorvância no ponto isobéstico a cada bicamada depositada do filme foi medida e um gráfico de Absorvância versus o Número de bicamadas foi traçado. Observando dados gráficos foi possível constatar se houve um crescimento do filme durante a deposição e se houve um aumento linear da absorvância do filme formado à medida que cada camada é depositada.

O aumento linear garante que a deposição ocorre de forma uniforme camada por camada, uma vez que, sendo a absorvância diretamente proporcional à quantidade de material adsorvente, cada camada depositada contribui com aproximadamente uma mesma quantidade de material, o que permite um controle da espessura do filme por camada depositada. Esta espessura pode ser controlada alterando-se parâmetros experimentais como a força iônica, a concentração de material adsorvente, o pH e a temperatura das soluções empregadas.

3.6.3. - Estudo da cinética de dessorção

O estudo de cinética de dessorção (perda de material do filme para solução de lavagem) permite avaliar a estabilidade de filmes finos, podendo assim determinar qual sistema de deposição (pH, concentração da solução, etc) proporciona filmes mais estáveis.

Este estudo foi feito monitorando a intensidade da banda de absorção do filmes, em um comprimento de onda fixo, em função do tempo de lavagem. O processo de

lavagem segue o esquema de Figura 7(a), usualmente feito com uso de água destilada em agitação constante. Na Figura 7(b) pode-se observar o processo de dessorção, onde a perda de material do filme ocorre por cisalhamento na interface filme/fluido, gerado pelo movimento circular do fluido (vórtice).

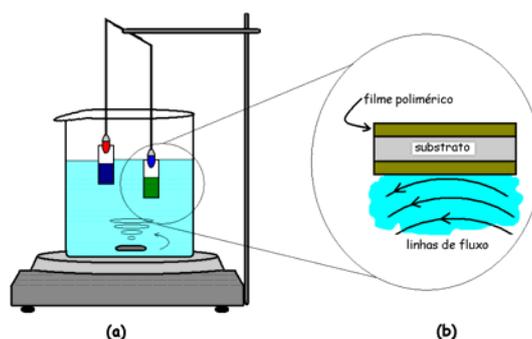


Figura 7: Ilustração do sistema para estudo da cinética de dessorção: (a) lavagem e (b) cisalhamento na interface filme/fluido causado pelo vórtice.

A partir dos dados obtidos é possível traçar um gráfico de absorvância em função do tempo de lavagem. A Figura 8 ilustra um gráfico típico, o tempo necessário para atingir o equilíbrio (t_e) e a razão entre a Absorção inicial e a Absorção de equilíbrio (A_0/A_∞) fornece dados quantitativos para comparar a estabilidade dos filmes, ou seja, um filme estável é aquele que não sofre dessorção para a solução ($A_\infty \rightarrow A_0$) e que seu equilíbrio de dessorção é atingido num intervalo de tempo muito curto ($t_e \rightarrow 0$).

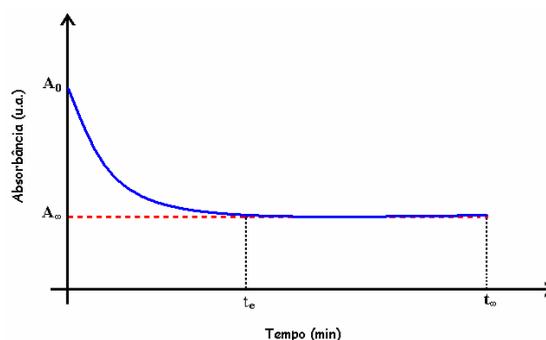


Figura 8: Esquema gráfico para determinação do tempo de equilíbrio.

Neste trabalho, o estudo da cinética de dessorção foi regido sobre as seguintes condições: lavagem em água destilada sob agitação constante de 500rpm com absorvância monitorada em 620nm.

3.6.4. - Caracterização por espectroscopia no infravermelho FTIR

Os estudos de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizados utilizando um espectrofotômetro Nexus 670 da Nicolet Instrument Corporation.

As amostras para os polímeros puros foram preparadas em anéis de KBr e medidas pelo método de transmissão. A Pani na forma de pó foi macerada juntamente com o pó de KBr, e a mistura foi prensada formando uma pastilha de Pani/KBr.

A análise de FTIR para a borracha foi feita em filmes finos depositados na superfície de pastilhas de KBr. Para isto, a borracha obtida do látex centrifugado foi dissolvida em clorofórmio e uma pequena quantidade dessa solução foi derramada na superfície de KBr e em seguida seca em vácuo dinâmico.

Pelo método de transmissão também foi avaliado um filme de Pani/BN de 10 bicamadas depositado sob substrato de seleneto de zinco (ZnSe), onde a Pani foi depositada com pH=5,0 e concentração de 0,8g/L, e a BN com pH=7,0 e concentração de 1,0g/L. Os demais filmes, obtidos sob diferentes condições foram estudados pelo método de reflexão especular, sob um ângulo de 30°, em substrato de vidro óptico. Todas as medidas foram feitas na faixa do infravermelho médio que compreende o intervalo de 400 – 4000 cm⁻¹.

3.6.5. - Caracterização morfológica

Estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) foram realizados no Instituto de Física de São Carlos/USP. O Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado foi da marca ZEISS modelo DSM 960, com feixe de elétron de 20 keV. As amostras foram fixadas sobre suporte de alumínio e as bordas pintadas com tinta prata para se obter um bom contato elétrico. Foram analisados filmes preparados sob a mesma concentração de 0,8g/L em dois pHs distintos (2,5 e 5,0). Para todos os pHs, foram preparadas duas amostras distintas, sendo

uma delas com a última camada formada por polianilina e a outra por látex; todos os filmes possuíam um total de 10 bicamadas depositadas.

Na caracterização morfológica dos polímeros puros, a Pani adsorvida por automontagem em substrato de vidro e a BN depositada por “*casting*” em substrato de vidro e metálico foi realizada na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Neste estudo foi utilizada a técnica microscopia eletrônica de varredura com canhão por emissão de campo (FEG-MEV) utilizando um microscópio Zeiss modelo supra 35.

A influência das diferentes condições de obtenção sobre a morfologia dos filmes foi estudada a partir da técnica de microscopia de força atômica (AFM) utilizando um Microscópio da Digital Instruments Nanoscope III operando em modo intermitente.

3.7. - Estudo da viabilidade dos filmes como sensor

No estudo da viabilidade do filme como sensor foi utilizado microeletrodos interditalizados fornecido pela Embrapa CNPDIA de São Carlos/SP. As especificações destes microeletrodos são ilustradas na Figura 9, onde este possui 50 pares de dígitos paralelos com 10 μ m de largura, 10 μ m de espaçamento e 0,1 μ m de espessura da camada de ouro.

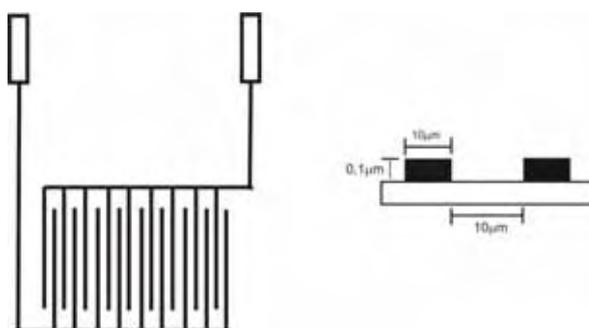


Figura 9: Ilustração do eletrodo utilizado como sensor utilizado e suas dimensões.

Sobre estes eletrodos foi depositado um filme automontado com 10 bicamadas de Pani/BN, sob determinadas condições, resultando em um sensor do tipo impedância, onde o fenômeno de sensibilidade foi monitorado por ocasionais mudanças na

capacitância deste sistema. Os testes de sensibilidade foram realizados com diferentes analitos simulando diferentes sabores, são estes a sacarose (doce), cafeína (amargo), ácido clorídrico (azedo) e cloreto de sódio (salgado). Para cada analito foi preparada cinco diferentes concentrações, nas quais foi avaliada a resposta do sensor.

As medidas foram procedidas da seguinte forma: como parâmetro inicial, atribui-se a resposta do sensor em água deionizada como sendo a referência. Em seguida o sensor foi imerso no analito permanecendo em repouso por 5 minutos antes do início da medida, após este período a capacitância do sistema é medida em função da frequência no intervalo de 0,01 – 10.000 kHz utilizando um analisador de impedância da Hewlett Packard 4192A. No final de cada medida o sensor foi lavado em água deionizada por um tempo de 5 minutos.

CAPÍTULO 4

4. - Resultados e discussões

4.1. – Caracterização das soluções

4.1.1. - Determinação do Ponto Isobéstico e Coeficiente de Extinção Molar (ϵ)

Em um sistema onde se encontram duas ou mais espécies absorventes, existirá ao menos um ponto onde a absorbância do sistema não muda em função das espécies químicas presentes.

A Figura 10 ilustra a influência do solvente e do dopante sobre o espectro de absorção da solução. A altura dos picos e sua posição são deslocadas um em relação ao outro, e esta mudança deve-se não somente às diferenças entre as espécies presentes, mas também a possíveis mudanças conformacionais da cadeia de Pani providas pelo solvente e/ou dopante.

Logo a determinação do ponto isobéstico e coeficiente de extinção molar devem ser realizados para cada sistema (polímero/solvente/dopante) a ser estudado.

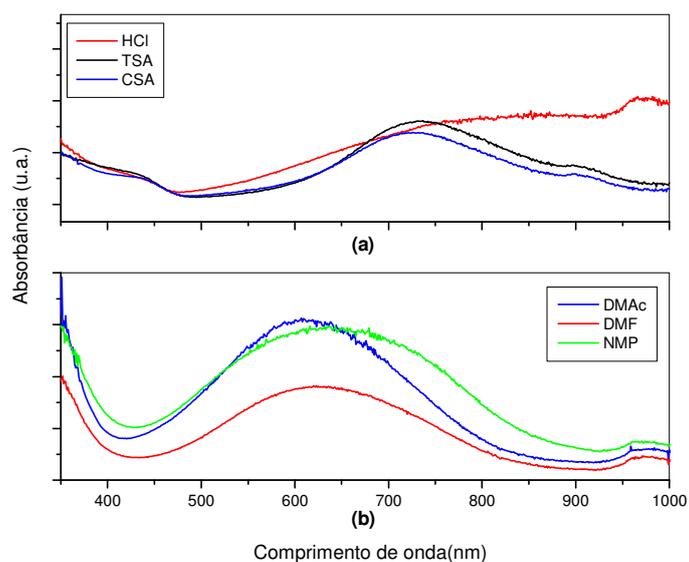


Figura 10: Influência do tipo de dopante e solvente utilizado na solução de polianilina com mesmas concentrações sobre o espectro de absorção no UV-vis (a) três diferentes dopantes em água/DMAc à pH=2,5 (b) três diferentes solventes sem uso de dopante e com pH=5,0.

A determinação do ponto isobéptico para o sistema Pani/DMAc/HCl está ilustrado na Figura 11, na qual a intersecção dos espectros determina a posição do ponto isobéptico, para todos os sistema estudos foi observado um total de três pontos isobépticos.

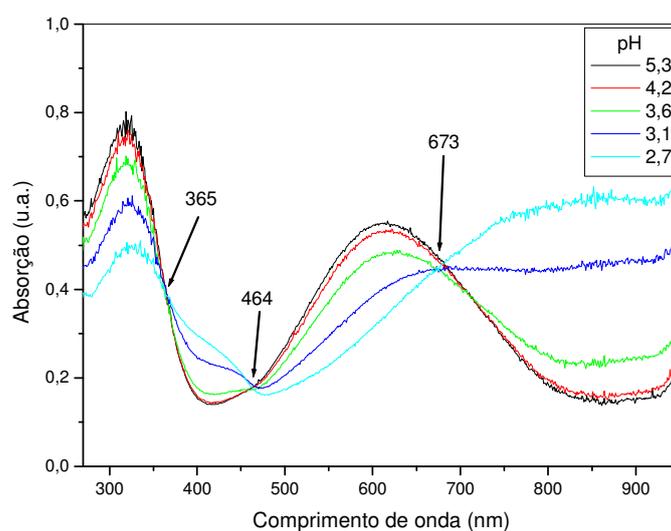


Figura 11: Determinação gráfica dos pontos isobépticos para o sistema Pani/DMAc/H₂O/HCl.

As mudanças conformacionais das cadeias e diferenças entre dopantes e solventes resulta em mudanças no valor do ponto isobéstico. Os valores dos pontos encontrados para os diferentes sistemas estudados estão listados na Tabela 3.

Tabela 3: Ponto isobéstico encontrados, dados em nm.

Solvente	dopante	1º ponto (nm)	2º ponto (nm)	3º ponto (nm)
DMAc	HCl	365	464	673
DMAc	TSA	366	455	677
DMAc	CSA	370	454	681
DMF	HCl	368	469	699
NMP	HCl	369	466	704

Observou-se uma pequena variação no valor do ponto isobéstico para os diferentes sistemas estudados, embora esta variação tenha sido pequena o valor da absorbância associado a cada comprimento de onda pode ser significativamente grande, logo para cada sistema estudado o crescimento do filme será monitorado em um determinado comprimento de onda, referente ao seu segundo ponto isobéstico.

Outro parâmetro importante no estudo da cinética de crescimento é o coeficiente de extinção molar, a partir do qual é possível estimar a quantidade de material depositado sobre o substrato, além de utilizá-lo no ajuste da concentração das soluções.

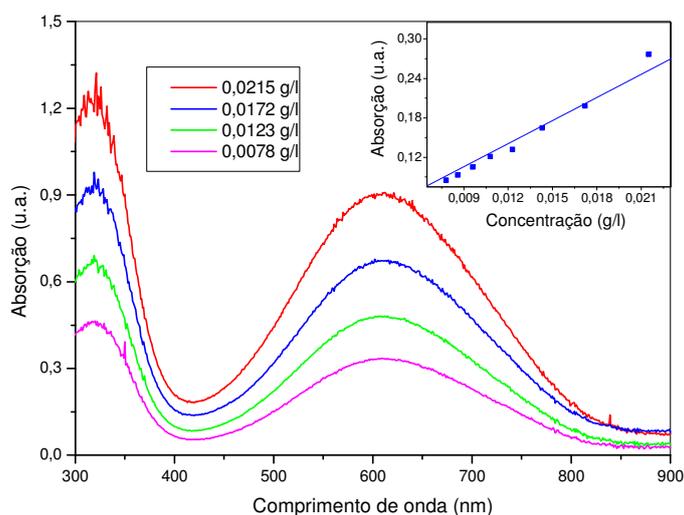


Figura 12: Determinação gráfica do coeficiente de extinção molar para o sistema Pani/DMAc/H₂O.

A Figura 12 ilustra o método gráfico de determinação do coeficiente. Em detalhe é ilustrado o gráfico de Absorbância versus concentração cuja inclinação da reta será igual ao valor de (ϵ).

A Tabela 04 ilustra os resultados para determinação do coeficiente de extinção molar determinados para os diferentes sistemas.

Tabela 4: Coeficiente de extinção molar calculados, dados em mg/m².

Solvente	Dopante	1º ponto	2º ponto	3º ponto
DMAc	HCl	26,0±0,3	11,7±0,3	34,0±0,4
DMAc	TSA	24,7±0,2	10,5±0,3	33,0±0,3
DMAc	CSA	22,2±0,1	10,3±0,3	31,9±0,3
DMF	HCl	6,72±0,06	3,00±0,03	7,00±0,04
NMP	HCl	17,5±0,6	9,3±0,4	23,1±0,9

Para um mesmo solvente (DMAc) observou-se uma pequena flutuação nos valores do coeficiente de extinção molar para cada ponto isobéstico estudado, estes associado aos diferentes dopantes. Uma maior diferença de valores pode ser percebida quando o solvente foi alterado. Estes valores possibilitarão a estimativa da quantidade de material adsorvido ao filme no estudo da cinética de adsorção.

4.1.2. - Teste de solubilidade dos polímeros.

O teste de solubilidade foi realizado apenas para a polianilina, uma vez que esta é obtida na forma de pó e precisa ser dissolvida em solvente orgânico apropriado. O processo de adsorção pode ser facilitado com a adição de água deionizada a solução, devido ao empobrecimento do solvente tornando o meio pouco solúvel facilitando a adsorção das moléculas ao substrato^{27,40}. Entretanto, a adição em excesso de água pode levar a precipitação do polímero comprometendo a deposição do filme.

À medida que a interação entre polímero e solvente é empobrecida ocorre simultaneamente a mudança conformacional da cadeia, adquirindo esta uma conformação mais enovelada e a interação entre cadeias vizinhas aumenta. Este conjunto de fatores levaria a precipitação do polímero em solução^{27,40}.

Logo a adição deve ser feita de forma a não prejudicar o processo de automontagem com a precipitação do polímero durante a fabricação do filme. O látex de borracha natural em sua forma natural se encontra suspenso em uma solução coloidal onde cerca de 70% deste líquido é água, logo sua dissolução em água é simples, provendo uma solução estável por meses, dispensando assim este tipo de estudo.

A Tabela 05 ilustra os resultados obtidos neste estudo, realizado para as mesmas condições de concentração e pH.

Tabela 5: Resultados para a quantidade de material dissolvida na solução após 24 horas.

Solvente	A_0	A_∞	A_∞ / A_0	$\Gamma(\%)$
DMAc	0,4290	0,3868	0,9016	90,16
DMF	0,0734	0,0480	0,6539	65,39
NMP	0,3371	0,0181	0,0537	5,37

Sendo assim, a partir dos resultados obtidos pela determinação da quantidade de material ainda dissolvida em solução após 24 horas de repouso, adotou-se como solvente padrão o DMAc, que possibilitou uma solução mais estável.

4.2. - Caracterização dos filmes

A caracterização dos filmes automontados é um passo primordial para compreender seus mecanismos de formação, conhecer como as condições de obtenção influenciam a formação, morfologia e estabilidade, tendo-se assim uma previsão das propriedades alcançadas ao fim do processo de adsorção.

Este estudo iniciou-se com o estudo da cinética de adsorção dos filmes, estudo da formação do filme ao longo do processo de deposição, partindo para estudo de estabilidade, análises de FTIR e morfologia. Todos os filmes foram obtidos a temperatura ambiente entre 26 – 30°C.

4.2.1. - Estudo da Influência do tempo de Imersão

Acompanhar a evolução da adsorção sobre o substrato em função do tempo de imersão é um passo vital para determinar o tempo correto de deposição dos filmes, ou seja, o tempo mínimo necessário para que uma camada homogênea seja formada sobre todo o substrato. Para que cada camada seja adsorvida ao substrato (ou mesmo sobre o conjunto substrato/camada anterior) é assumido que o substrato deve permanecer imerso na solução por um tempo mínimo, o tempo de deposição. O estudo da cinética de adsorção em função do tempo, assim como para a obtenção do filme ao longo do processo de deposição, irá depender de fatores como o pH, concentração, dopante, solvente, substrato etc., exigindo que a cada condição alterada um novo estudo seja realizado, levando possivelmente a diferentes tempos de deposição para um mesmo material.

No processo de obtenção do filme, o tempo de deposição entre outros fatores pode garantir que a formação de cada camada seja homogênea, permitindo a obtenção de filmes homogêneos, estáveis e com boa reprodutibilidade dos resultados.

A Figura 13 ilustra resultados obtidos no estudo de cinética de adsorção em função do tempo de imersão para dois distintos intervalos de tempo. A Figura 13(a) a cada 20s de imersão o filme foi retirado seco e uma medida foi tomada enquanto que para a Figura 13(b) este intervalo foi acrescido para 60s de imersão.

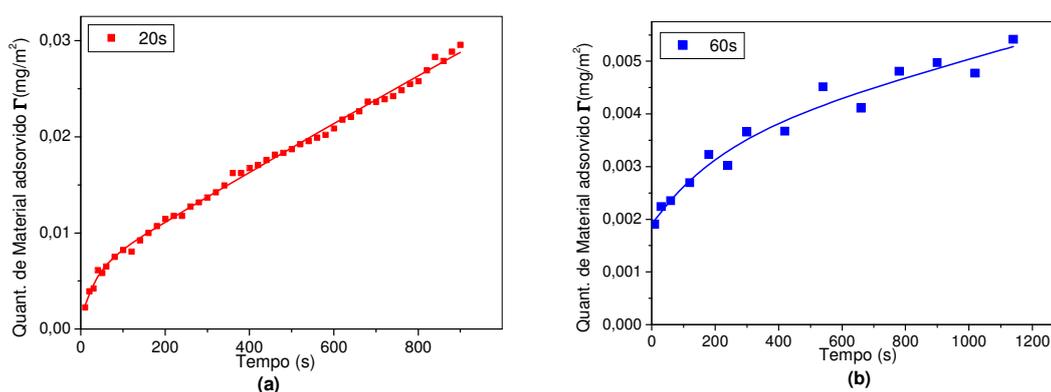


Figura 13: Estudo da cinética de adsorção da 1^a camada de Pani com pH = 5,0 e concentração de 1,0 g/L para dois intervalos distintos de imersão (a) 20s e (b) 60s, sobre substrato de vidro.

Os pontos dos gráficos na figura 13 representam dados experimentais obtidos sob as mesmas condições de deposição, o traço contínuo corresponde a um ajuste teórico feito a partir da equação 4, na qual os parâmetros da equação podem ser encontrados no apêndice.

$$\Gamma = \Gamma_0 + k_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + k_2(1 - e^{-t/\tau_2}) \quad (4)$$

Γ é a quantidade de material adsorvido, Γ_0 é quantidade de material adsorvido inicial, k_1 e k_2 são constantes e τ_1 e τ_2 são tempos característicos e esta relacionado a duração de cada estágio de adsorção¹⁹.

Como as condições de deposição são as mesmas para as duas situações era de se esperar um comportamento similar entre ambos. Entretanto, observou-se que a quantidade de material adsorvido final em 13(a) foi cerca de 5 vezes maior que a quantidade adsorvida em 13(b). Notou-se em ambos um comportamento de dois estágios distintos (crescimento inicial abrupto e uma taxa de adsorção constante em seguida), e em 13(b) este comportamento é mais marcante enquanto que em 13(a) tem um caráter sutil com um segundo estágio predominantemente marcado por um crescimento linear.

Tal comportamento pode ser explicado como sendo relacionado à imersão e retirada sucessiva do substrato da solução, pois as condições de adsorção são as mesmas para ambos. Assumindo que o processo de adsorção das cadeias é resultado de uma competição entre solvente/polímero/substrato, onde as moléculas de água presentes na solução também contribuem, podendo adsorver ao substrato, competindo assim com as moléculas de polímero por sítios de ligação. Quando o substrato é retirado e seco as moléculas de água são removidas dando origem a novos sítios ligantes, que na próxima imersão possibilitará a adsorção de novas moléculas de polímero, fazendo com que o sistema não atinja o equilíbrio facilmente. Quanto maior a imersão e retirada do substrato em curtos intervalos de tempo, maior será a quantidade de material adsorvido³⁰.

Quanto aos dois estágios de adsorção, os observados na Figura 13 são bem sutis, entretanto, são marcantes quando o intervalo de imersão é aumentado, Figura 14. Apesar da existência de dois estágios distintos em 13(a) o segundo estágio deveria ser correspondente a uma estabilização na quantidade de material adsorvido, portanto, o

equilíbrio não foi atingido e em seu segundo estágio ainda ocorre um processo contínuo de adsorção, no qual as moléculas do polímero estão adsorvendo em novos sítios ligantes ou ainda existe a possibilidade de adsorverem umas sobre as outras através de interações secundárias como ligações de hidrogênio. O crescimento linear apresentado por 13(a) é uma importante característica, abrindo a possibilidade de se obter monocamadas mais espessas. Segundo a literatura¹⁹, os estágios de adsorção correspondem a dois processos físicos distintos, o primeiro estágio (rampa crescente) corresponde a moléculas adsorvendo ao “substrato” por interações eletrostáticas ou secundárias, e o segundo estágio (após estabilização) irá corresponder a prováveis rearranjos estruturais de moléculas poliméricas sobre o substrato.

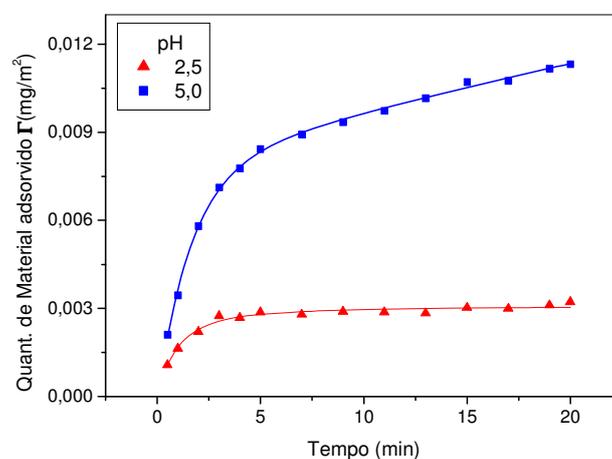


Figura 14: Estudo da cinética de adsorção em função do tempo de imersão da 1ª camada de Pani com concentração de 0,8g/L para dois pHs distintos, sobre substratos de vidro.

A Figura acima ilustra a determinação do tempo de deposição para dois distintos pHs, a escolha destes pHs deve-se aos diferentes tipos de interação possíveis que podem reger o processo de adsorção; interação eletrostática (para a Pani dopada) e interações secundárias (para a Pani desdopada), observando assim como se comporta a adsorção da primeira camada quando dirigida por dois diferentes mecanismos. Devido ao intervalo de tempo adotado para o estudo a presença dos dois estágios de adsorção tornou-se marcante, ao determinar o tempo de adsorção para o caso acima encontraremos um tempo de 10min e 3min para pH=5 e pH=2,5, respectivamente. A fim de verificar se este tempo de deposição encontrado é realmente adequado para deposição dos filmes foi realizado um estudo do crescimento do filme em função do número de bicamadas para diferentes tempos de deposição.

A Figura 15 ilustra os resultados obtidos para filmes automontados de Pani/BN. Da Figura 15 observou-se que os tempos de deposição determinados anteriormente não são suficientes para uma formação homogênea do filme (indicada por um crescimento linear), sendo marcado por um crescimento do tipo exponencial. Quando $t = 5\text{min}$, para os dois pHs, a adsorção ocorreu de forma lenta para as primeiras bicamadas, e após a 6^a bicamada inicia-se um crescimento quase que linear.

Quando $t=5\text{min}$, as primeiras camadas a adsorverem não cobrem completamente o substrato devido ao pouco tempo disponível para estas aderirem ao substrato, à medida que a deposição prossegue as camadas formadas tornam-se cada vez mais homogêneas e passam a cobrir todo o substrato. Em estágios posteriores observou-se uma boa adsorção para o mesmo tempo de adsorção. Isto possivelmente devido à formação das camadas a interação entre as moléculas em solução e o substrato melhora, pois há a possibilidade de ocorrer interações secundárias entre as mesmas, ou mesmo, dado um maior número de cargas, associado às cadeias adsorvidas.

Entretanto, a cinética de adsorção anterior indicou uma boa interação do polímero com o substrato, sendo boa parte do material adsorvido logo nos primeiros minutos de adsorção, além de ser possível obter um filme com crescimento praticamente linear para um tempo de deposição de 10min. Sendo assim, a 5min de adsorção conclui-se que a formação da monocamada não foi bem estabelecida, ou seja, esta não é formada de maneira regular necessitando ser complementada em próximos passos de adsorção.

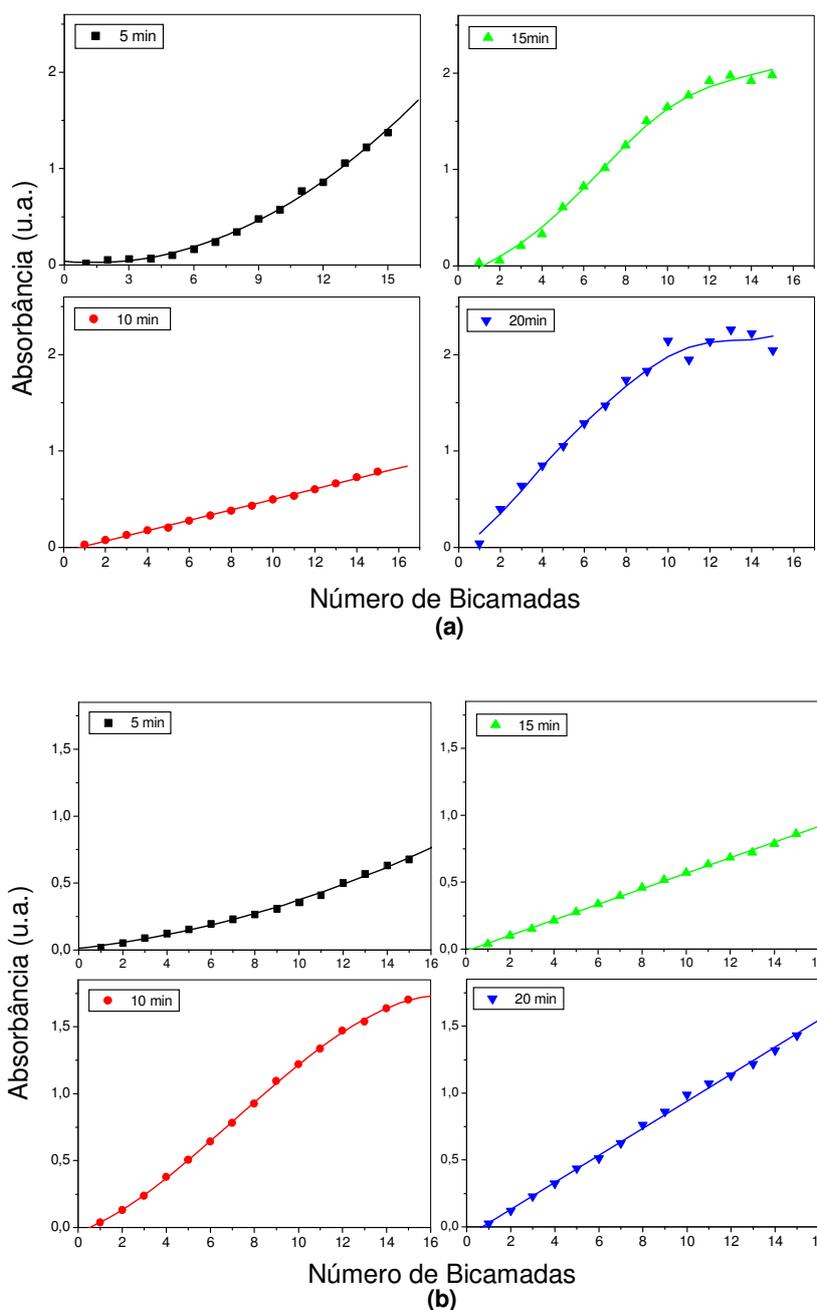


Figura 15: Cinética de adsorção de um filme de Pani/BN com um total de 15 bicamadas formado em diferentes tempos de deposição. A Pani com (a) pH=2,5 e (b) pH=5,0, com concentração de 1,0g/L e a BN com pH=7,0 e concentração de 1,0g/L.

Quando o tempo de adsorção foi acrescido para valores superiores a 10min, observou-se uma melhor linearidade do que para pH=5, por outro lado, a quantidade de material adsorvido diminui devido possivelmente a pouca ocorrência da retirada de moléculas de água que adsorvem ao filme. O mesmo não ocorre para pH=2,5, em que a

adsorção das moléculas de polímero carregada devem superar a difusão de moléculas de água sendo rapidamente adsorvidas ao substrato, formando rapidamente a monocamada antes que os sítios ligantes sejam protegidos pelas moléculas de água. A linearidade no crescimento dos filmes fica comprometida a partir de 12^a bicamada, após a qual pouco ou nenhum material adicional foi adsorvido, possivelmente devido a grande quantidade de material já presente no filme saturação tenha sido atingida, após a qual passa agora a agir repulsão entre as moléculas adsorvidas e aquelas em solução.

Conclui-se então que para filmes de Pani formados, seja com base em interações eletrostáticas ou secundárias, um tempo de deposição de 10min foi suficiente para obter filmes regulares.

O estudo da cinética de adsorção em função do tempo torna-se útil para avaliar como se comporta o processo de deposição, sendo este marcado por dois estágios ou não, qual a quantidade de material que pode ser adsorvida em cada monocamada antes que o equilíbrio seja atingido e se há uma boa interação entre o polímero e os substrato. Para determinar um tempo de deposição corretamente seria necessário fazer um estudo com base na cinética “real” de adsorção da primeira camad, na qual o substrato é imerso na solução apenas uma única vez, o que levará a um tempo de saturação real, entretanto, para a formação do filme de Pani/BN um tempo de 10min foi suficiente, conforme já foi mostrado.

4.2.2. - Estudo da Influência da Concentração

A concentração da solução tem um papel marcante na quantidade de material que é adsorvida ao filme, para as mesmas condições de pH, temperatura, tempo de deposição e substrato. Espera-se que à medida que a concentração seja alterada os mecanismos cinéticos de adsorção também se alterem. Mudanças no número de cadeias disponíveis em solução implica em alterações na interação polímero/solvente/substrato podendo refletir em agregação do polímero, diferentes tempos de deposição e até dificuldades na transferência das cadeias em solução para o substrato.

A Figura 16 ilustra os resultados obtidos na cinética de deposição em função do tempo para cinco diferentes concentrações de polianilina a $\text{pH}=5,0$. O ajuste gráfico foi realizado com base na equação 4.

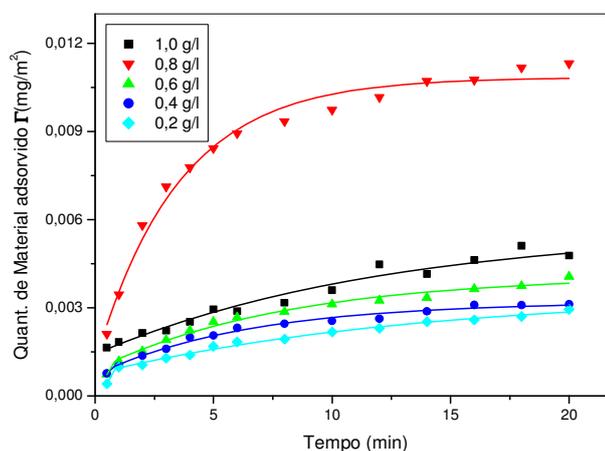


Figura 16: Estudo da cinética de adsorção em função do tempo de imersão da 1ª camada de Pani. Sobre substrato de vidro para diferentes concentrações de Pani com $\text{pH}=5,0$.

Observou-se a presença de dois estágios distintos de adsorção e também uma boa interação com o substrato para uma concentração de $0,8\text{g/L}$, marcada pela rápida adsorção (rampa crescente) logo nos primeiros minutos de deposição. O tempo de deposição foi alterado de 10min para a concentração de $0,8\text{g/L}$ para 14min para a concentração de $0,2\text{g/L}$. Esta mudança era esperada, pois a baixas concentrações o número de cadeias próximo ao substrato competindo por sítios ligantes diminui, além das cadeias se manterem em solução com maior facilidade que a altas concentrações, pois a medida que mais moléculas são adicionadas menor torna-se a qualidade do solvente favorecendo sua transferência ao substrato. Em altas concentrações, a probabilidade de agregação também aumenta, e devido à proximidade entre as cadeias, a polianilina pode facilmente interagir entre si através de ponte de hidrogênio entre os sítios imina e amina levando a agregação desta em solução, o que torna a solução pouco estável para a deposição do filme, a Figura 16 ilustra resultados obtidos para o crescimento do filme em diferentes concentrações.

A escolha da concentração é um importante fator para determinar as propriedades finais do filme, a quantidade de material final presente no filme irá influenciar sua condutividade, estabilidade e morfologia.

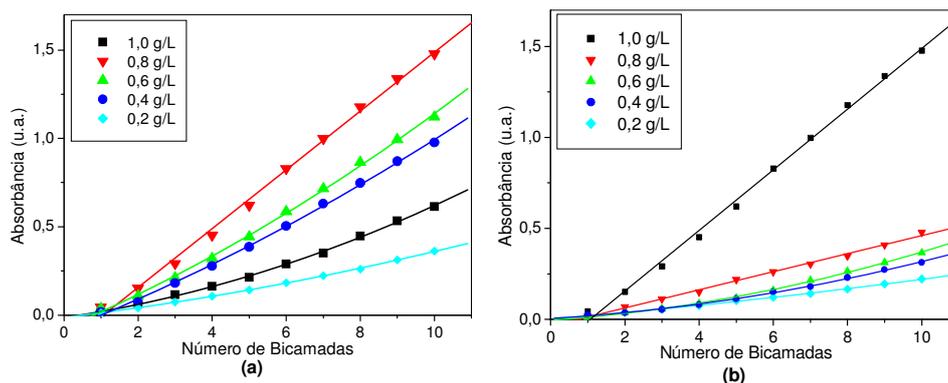


Figura 17: Estudo da cinética de adsorção do filme de Pani/ BN formado a diferentes concentrações: (a) de Pani (b) de BN. Sendo a Pani adsorvida em pH=5,0 e a BN em pH=7,0.

A Figura 17(a) ilustra o crescimento do filme em função da concentração de Pani em pH=5,0. À medida que a concentração aumenta a quantidade de material adsorvido também aumenta até atingir um máximo, após o qual o aumento na concentração não implica aumento na quantidade de material adsorvido. Conforme a quantidade de cadeias em solução aumenta a competição por sítios ligantes no substrato aumenta fazendo que o substrato seja recoberto por inteiro cada vez com mais material, sendo que não ocorre repulsão entre estas cadeias por estarem neutras.

Para a concentração de 1,0g/L a quantidade de material adsorvido apresentou um valor bem menor que as demais concentrações. Este fato pode ser atribuído ao seguinte mecanismo; além de um determinado valor de concentração passa a predominar no sistema interações entre cadeias vizinhas fazendo com que a adsorção ao substrato não ocorra preferencialmente, além de que é possível que ocorram precipitados dificultando a adsorção, comprometendo a homogeneidade do filme e sua morfologia. Por fim verificou-se que a melhor concentração para obtenção dos filmes em princípio foi a de 0,8g/L em que a quantidade de material adsorvido foi maior e apresentou um crescimento predominantemente linear.

A Figura 17(b) ilustra o crescimento do filme de borracha em função da concentração, ao contrário do que ocorre para a Pani, a BN apresenta um comportamento bem estabelecido; à medida que a concentração aumenta a quantidade de material adsorvido também aumenta. Quanto maior o número de partículas de BN disponíveis para adsorver maior será a quantidade de material adsorvido. Em concentrações menores que 1,0g/L a quantidade de material adsorvido foi menor,

devido a pouca quantidade de partículas disponíveis na solução, diminuindo assim a repulsão eletrostática entre elas desfavorecendo a deposição ao substrato.

4.2.3. - Estudo da Influência do pH de deposição

O pH da solução de deposição tem influência marcante na formação do filme por estar relacionado ao nível de carga na cadeia da Pani, o que irá refletir em mudanças no mecanismo de adsorção, levando a diferenças em sua morfologia e quantidade de material adsorvido. Quanto à BN, o pH está diretamente ligado à estabilidade da membrana protéica que envolve a partícula. Logo avaliar as condições de fabricação do filme em função do pH é um passo importante para obter filmes de boa qualidade.

A Figura 18 ilustra os resultados obtidos no estudo da cinética de deposição da primeira camada de Pani em função do tempo, para uma concentração de 0,8g/L em diferentes pHs. O ajuste gráfico foi realizado com base na equação 4.

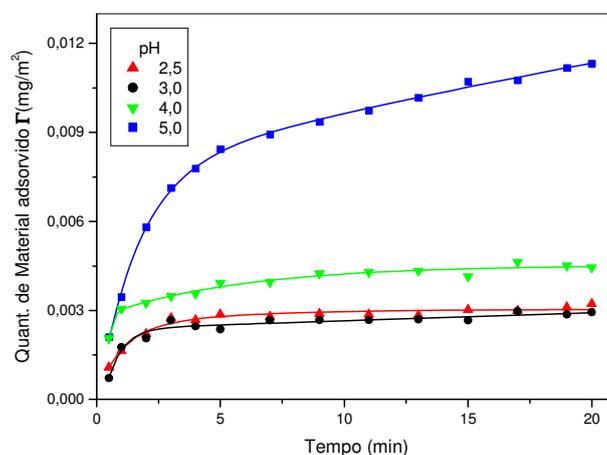


Figura 18: Estudo da cinética de adsorção da primeira camada de Pani em função do tempo de imersão para diferentes pHs. Pani em concentração de 0,8g/L.

O processo foi marcado por dois distintos estágios de adsorção, o primeiro estágio ocorreu muito rapidamente antes dos 5 primeiros minutos, o que implica na boa interação do polímero com o substrato. Para pH baixos a Pani se encontra positivamente carregada e a adsorção ocorre de forma muito rápida, logo atingindo o equilíbrio, após o

qual passa a predominar repulsão eletrostática entre as cadeias e a quantidade de material adsorvido praticamente não se altera. O tempo de deposição encontrado foi de 3min, 4min, 5min e 10min para os pHs 2,3; 3,0; 4,0 e 5,0, respectivamente.

Para o pH=5,0 a quantidade de material adsorvido foi bem maior e o equilíbrio de adsorção foi atingido em um intervalo de tempo aproximadamente 3 vezes maior, fato que pode ser atribuído aos diferentes mecanismos envolvidos, pois a Pani a altos pHs deposita ao substrato como se fosse um polímero neutro e não há repulsão entre as cadeias o que possibilita uma maior aproximação entre as mesmas no substrato, possibilitando assim um empacotamento denso, onde a quantidade de material adsorvido conseqüentemente será maior, tornando assim o estágio de adsorção mais lento quando comparado com a Pani a baixos pHs, que devido a forte interação eletrostática entre as cadeias e o substrato adsorve muito rapidamente e o processo logo se auto-limita devido à repulsão eletrostática entre as cadeias.

A Figura 19 ilustra resultados obtidos para a o crescimento do filme a diferentes pHs de Pani e BN a concentrações de 0,8 e 1,0g/L, respectivamente.

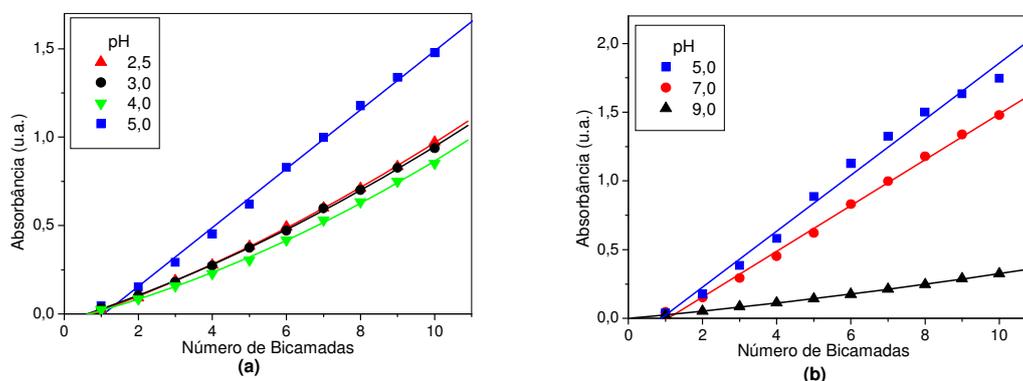


Figura 19: Estudo da cinética de adsorção do filme de Pani/BN: (a) em diferentes pHs de Pani e pH=7,0 da BN e (b) em diferentes pHs de BN e pH=5,0 da Pani. A Pani adsorvendo com concentração de 0,8g/L e a BN de 1,0g/L.

Quando a cadeia de Pani se encontra sem cargas (Pani desdopada) esta toma uma configuração mais enovelada ao contrário do que ocorre quando se encontra carregada (Pani dopada), tendo uma configuração mais estendida. Devido ao grande número de sítios carregados ao longo da cadeia, a Pani dopada irá adquirir uma configuração mais estirada, devido à repulsão de cargas entre os sítios carregados^{24,40,41}.

Ao adsorver ao substrato as cadeias enoveladas ocupam menos espaço, proporcionando a acomodação de um número maior de cadeias em um mesmo espaço. Cadeias carregadas por estarem estendidas e haver uma maior repulsão entre elas, o espaço ocupado por estas no substrato será maior, a Figura 20 traz uma ilustração de como seria este comportamento.

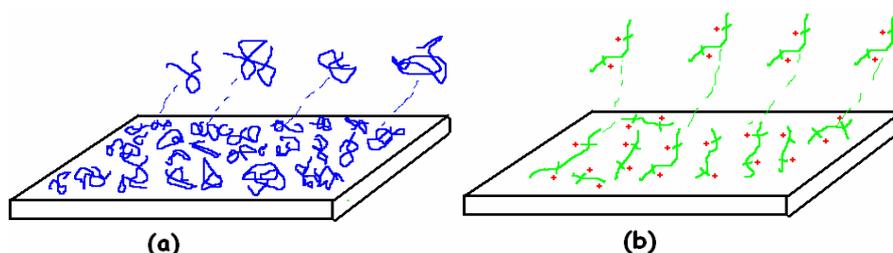


Figura 20: Esquema ilustrativo das cadeias de Pani adsorvendo sobre o substrato em diferentes conformações, de acordo com seu grau de dopagem em (a) enovelada em pHs acima de 3,0 e (b) estendida em pHs abaixo de 3,0.

Este fato explicaria a deposição de uma quantidade maior de material a pHs mais elevados observado para a Pani em 19(a). A Figura 19(b) traz o mesmo tipo de estudo realizado variando o pH da BN. Quando extraída da seringueira, a BN deve ser conservada à pHs elevados para evitar a ação de microorganismos e conseqüente coagulação da mesma, e manter a borracha a pHs elevados proporciona uma maior estabilidade à partícula de borracha em solução. Por outro lado, quando exposta a um meio com pH inferior a 5,0, esta sofre uma desestabilização, marcada pelo rompimento da membrana protéica que a envolve, culminando na coagulação da solução. A membrana protéica quando intacta é responsável pela carga negativa atribuída à partícula, e com o seu rompimento a característica esférica das partículas é perdida junto com a sua carga.

Desta forma, alterar o pH da BN é trabalhar em um intervalo curto de valores, pois o máximo que se pode diminuir o pH são valores próximo a 5,0, e valores máximos não são interessantes de se trabalhar, pois devido a alta estabilidade da partícula em solução sua transferência para o substrato ficou comprometida, como pode ser verificado na Figura 19(b) para o pH=9,0. Quando o valor do pH diminui para próximo de 5,0 a quantidade de material adsorvido tornou-se bem maior, entretanto, o crescimento do filme não possui uma característica predominantemente linear como pode ser observado quando o pH de deposição é igual a 7,0 possuindo uma quantidade de material adsorvido próxima.

4.2.4. - Estudo da Influência do Dopante

O pH tem um papel marcante na adsorção do polímero ao substrato, mudando a conformação das cadeias de Pani e também está aliado ao número de cargas presentes na mesma. O processo de dopagem da Pani consiste na protonação dos nitrogênios imina, onde sua ligação dupla com o anel carbônico é quebrada e o hidrogênio se liga a cadeia, Figura 3. O contraíon do ácido permanece ligado à cadeia por meio de interação eletrostática, influenciando decisivamente as propriedades do polímero³⁴.

A Figura 21 ilustra dados obtidos para estudo de cinética de adsorção com a Pani sendo depositada a um pH=2,5 e concentração de 0,8g/L. O ajuste gráfico em 21(a) foi realizado com base na equação 4.

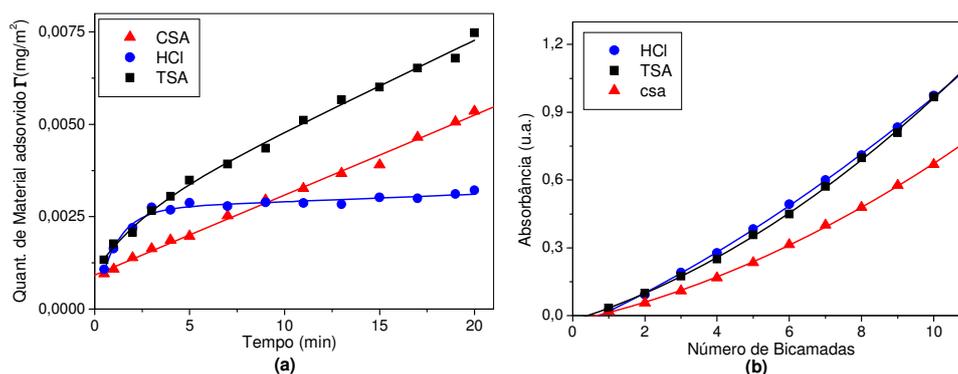


Figura 21: Cinética de adsorção (a) em função do tempo e (b) de formação do filme, para diferentes dopantes utilizados. Pani adsorvida com pH=2,5 e concentração de 0,8g/L e a BN com pH=7,0 e concentração de 1,0g/L.

Na determinação do tempo de deposição encontrou-se para o HCl um tempo de 3min, enquanto que para o TSA e CSA não foi possível determinar um tempo de deposição por estes não atingirem um equilíbrio, apresentando um crescimento na quantidade de material adsorvido praticamente linear durante todo o intervalo estudado. Isto implica que o tempo ideal de deposição para estes dopantes é superior a 20min. A adsorção contínua de material para estes dopantes está associado à influência do contraíon do ácido. De acordo com o peso molecular e solvatação do contraíon, os efeitos atribuídos às cargas na cadeia como, repulsão eletrostática entre cadeias e a auto-limitação do processo de adsorção, podem ser mascarados. No caso dos contraíons do

CSA e TSA, que possuem alto peso molecular, Figura 22, e baixa solvatação, os efeitos de carga são mascarados levando as cadeias de Pani à uma conformação mais compacta e, conseqüentemente, a uma quantidade de material adsorvido maior, além de permitir que as cadeias se aproximem mais umas das outras. O contraíon Cl^- por possuir uma alta solvatação e baixo peso molecular os efeitos de carga não são mascarados, levando a uma adsorção de dois estágios bem definidos e estabilização após 3min de adsorção.

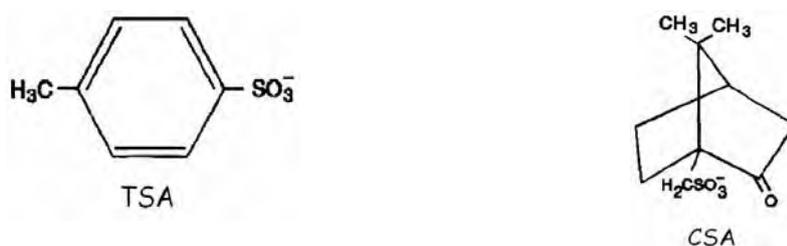


Figura 22: Estrutura química dos dopantes utilizados.

Na Figura 21(b) o crescimento do filme foi realizado sob um tempo de deposição estipulado de 10min. Segundo o que foi proposto anteriormente esperava-se que a quantidade de material depositado para o CSA e TSA fosse maior que para o HCl, o que não foi observado. Este fato está relacionado com o tempo utilizado para a adsorção das cadeias que não foi suficiente para a formação completa das monocamadas, levando assim a um crescimento não linear, e com menor quantidade de material adsorvido.

4.2.5. - Estudo da Influência do Solvente

Assim como o tipo de dopante, o tipo de solvente utilizado tem grande influência sobre as propriedades do polímero. Na obtenção de filmes automontados desde a estabilidade da solução para a deposição até as propriedades finais, como condutividade e ordenamento das moléculas, o papel do solvente é marcante.

A Figura 23 ilustra resultados obtidos do estudo de cinética de adsorção para filmes depositados a $\text{pH}=5,0$ e concentração de $0,8\text{g/L}$ da Pani em três diferentes tipos de solventes contendo a mesma proporção de água deionizada 5:1. O ajuste gráfico em 23(a) foi realizado com base na equação 4.

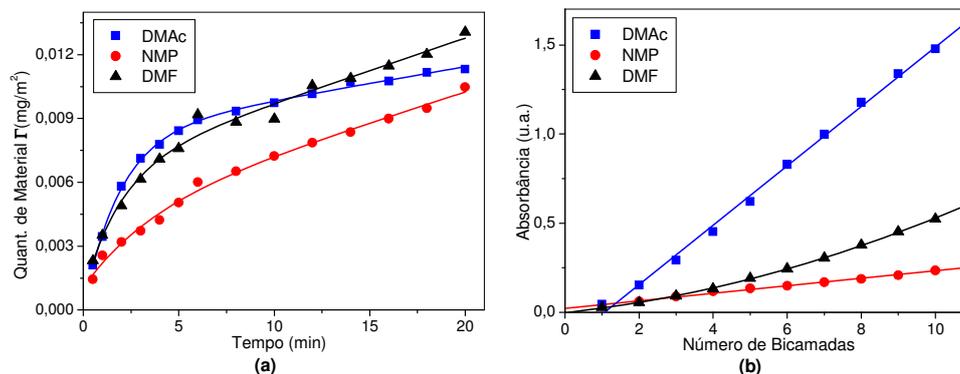


Figura 23: Cinética de adsorção (a) em função do tempo e (b) de formação do filme, para diferentes solventes. Pani com pH=5,0 e concentração de 0,8g/L e BN com pH=7,0 e concentração de 1,0g/L.

A cinética de deposição em função do tempo de deposição, Figura 23(a), foi marcada por dois estágios distintos de adsorção, adsorção das cadeias em solução e rearranjos estruturais, o tempo de deposição determinado para este sistema foi de 10min, 14min e 15min para o DMAc, DMF e NMP, respectivamente. A quantidade de material depositado pouco varia entre o DMAc e o DMF embora o tempo de deposição encontrado seja bem diferente. Este comportamento está relacionado à conformação da cadeia ao ser adsorvida, estudos de estabilidade do polímero em solução, indicaram o DMF/água como sendo um solvente relativamente pobre quando comparado com o DMAc/água, sendo assim as cadeias na solução de DMF se encontrariam mais enoveladas e a adsorção marcada por um empacotamento denso sobre o substrato, explicando assim tanto a diferença na quantidade de material depositado quanto o tempo de deposição maior encontrado para o DMF na 1^a camada²⁷.

Quanto ao NMP, este apesar de ser um ótimo solvente para a Pani, quando se adiciona água ao conjunto Pani/NMP torna-se pouco estável. A adição de água ao solvente prejudica a interação entre polímero/solvente fato que ocasionará uma adsorção lenta marcada por pequena quantidade de material adsorvido.

A Figura 23(b) traz o crescimento do filme para os três solventes estudados, o tempo de deposição foi estipulado em 10min. Apesar de um tempo de deposição de 15min ser necessário para o NMP, este apresentou um crescimento uniforme ao longo do processo de deposição, entretanto, a quantidade de material adsorvido foi menor que as de outros solventes. O DMAc apresentou o melhor crescimento, sendo marcado por uma reta linear durante todo o processo de deposição e alta quantidade de material

adsorvido, enquanto que o DMF apresentou um crescimento de segunda ordem (tipo x^2) devido a necessidade de um tempo de adsorção maior que 10min para que suas camadas sejam formadas uniformemente.

4.2.6. - Estudo da Influência do Substrato

A grande vantagem de se trabalhar com sistemas poliméricos é a possibilidade de adsorção sobre uma variedade de substratos, seja estes orgânicos ou inorgânicos, característica esta vital para certos tipos de aplicações pretendidas. Como substrato utilizou-se três diferentes tipos de materiais, o vidro, o acrílico e o quartzo, dos quais somente o vidro e o quartzo receberam um tratamento de limpeza. A maneira como o substrato pode influenciar a adsorção das moléculas irá depender de sua carga superficial, topologia e natureza química.

A Figura 24 ilustra resultados do estudo da cinética de adsorção para os diferentes tipos de substratos utilizados. As condições de deposição foram de pH=5,0 e 7,0 e concentração de 0,8g/L e 1,0g/L para a Pani e a BN, respectivamente, e tempo de deposição de 10min. O ajuste gráfico em 24(a) foi realizado com base na equação 4.

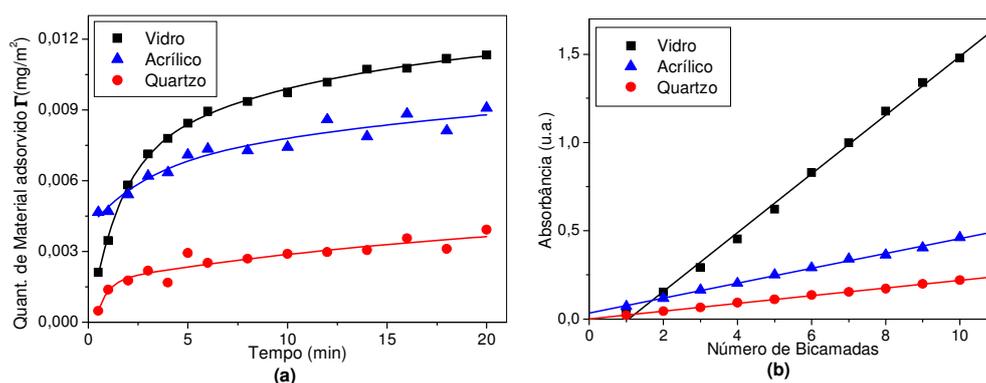


Figura 24: Cinética de adsorção (a) em função do tempo e (b) de formação do filme, para diferentes substratos utilizados. . Soluções com pH 5,0 e 7,0 e concentração de 0,8g/L e 1,0g/L para a Pani e BN, respectivamente.

Os tempo de deposição encontrados para o vidro, o acrílico e o quartzo foram 10min, 11min e 15min, respectivamente. Em todos os substratos utilizados a presença de dois estágios distintos de adsorção foi marcante, significando que independentemente do tipo de substrato utilizado o mecanismo de adsorção é o mesmo. Apesar do acrílico não ter passado por nenhum tratamento, e em princípio não apresentar carga superficial, a quantidade de material depositado nos primeiros minutos de adsorção foi consideravelmente maior quando comparada aos demais, o que indica a boa interação entre as moléculas e o substrato. A adsorção marcante sobre o acrílico nos primeiros instantes abre margens a duas hipóteses, a primeira estaria ligada à topologia do substrato que facilitaria a adesão das moléculas de polímero ao substrato, enquanto que dificultaria a adsorção de moléculas de água; a segunda hipótese estaria relacionada à natureza química do substrato melhorando a interação polímero/substrato levando a uma adsorção mais rápida e significativa nos primeiros instantes frente à adsorção promovida pelo vidro ou quartzo, fatos estes possíveis se considerarmos também que a adsorção pode basear-se em interações secundárias.

Apesar desta alta afinidade nos primeiros instantes para o acrílico, a quantidade de material adsorvido foi maior para o vidro. O crescimento dos filmes, Figura 24(b), mostrou que os substratos permaneceram imersos o tempo mínimo necessário para a formação completa e homogênea das camadas indicado pelo aumento linear na absorbância.

4.3. - Estudo da cinética de dessorção

O estudo da cinética de dessorção visou estudar sob quais condições de fabricação (pH, concentração, solvente etc.) os filmes automontados obtidos são mecanicamente mais estáveis quando submetidos a uma situação de estresse. Os filmes foram submetidos à lavagem em água deionizada sob agitação constante de 500rpm a temperatura ambiente, por um período total de 228 horas. A absorbância dos filmes foi monitorada em um comprimento de onda fixo de 600nm, correspondente a banda de máxima absorção da Pani em seu estado desdopado, o monitoramento da absorbância neste ponto mostrou o comportamento do filme ao longo do processo de lavagem, sendo

que a perda de material do filme para a solução (dessorção) pode ser observada através da diminuição no valor da absorbância do filme.

A Figura 25 ilustra os resultados obtidos para lavagem dos filmes com diferentes concentrações de polianilina; três comportamentos distintos podem ser observados.

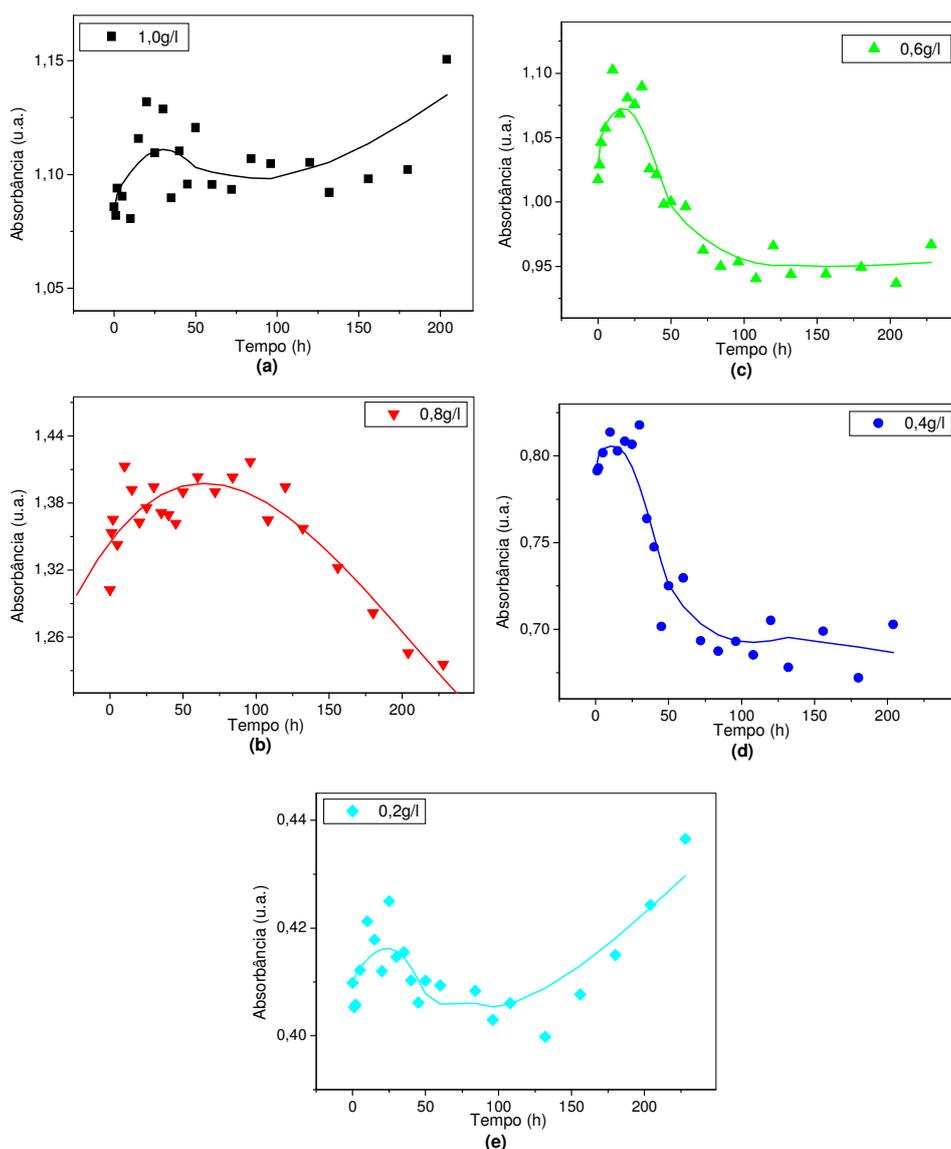


Figura 25: Estudo da cinética de dessorção dos filmes Pani/BN sob diferentes concentrações de Pani com pH=5,0. (a) 1,0g/L; (b) 0,8g/L; (c) 0,6g/L; (d) 0,4g/L; (e) 0,2g/L.

Em todos os casos foi observado nas primeiras 10 horas de lavagem um aumento na absorbância do filme. A ocorrência deste aumento representa a adsorção de moléculas de água ao filme, hidratando as cadeias de BN e/ou Pani, e a hidratação

destas implica em uma mudança conformacional das cadeias levando à diferenças na topologia do filme alterando sua espessura, o que representaria uma mudança no meio absorvente e, conseqüentemente, no valor da absorbância. Fato que pode ser confirmado ao observar o espectro de absorção do filme antes e depois do início do processo de lavagem, Figura 26. A mudança conformacional da cadeia de Pani leva a mudanças no pico de absorção para valores menores do comprimento de onda e um aumento no valor da absorbância, comprovando assim a mudança sofrida pela cadeia.

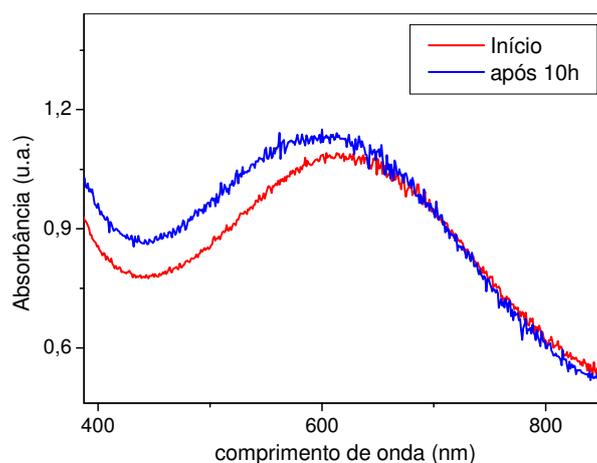


Figura 26: Espectro de absorção do filme de Pani/BN, formado com a Pani em pH=5,0 e concentração de 1,0g/L e a BN em pH=7,0 e concentração de 1,0g/L, antes e depois do processo de lavagem.

Para as concentrações de 1,0g/L e 0,2g/L a quantidade de material adsorvido ao filme foi menor quando comparado com as concentrações 0,8g/L e 0,6g/L, como pode ser observado na Figura 17(a). A hidratação destes filmes ocorre rapidamente devido ao menor número de cadeias presentes o que ocasionará um processo de desorção rápido e sutil, como pode ser observado pela pequena inflexão decrescente nos gráficos 25(a) e 25(e). Após este processo de hidratação e desorção o filme passou por um terceiro estágio, no qual o valor da absorbância volta a aumentar. Para quantidades maiores de material depositado, Figuras 25(c) e 25(d), o processo de hidratação ocorre cada vez mais lentamente, seguido por uma rápida desorção, atingindo um ponto de equilíbrio. Quando a quantidade de material adsorvido foi máxima, Figura 25(b), após a hidratação a desorção ocorre, entretanto, o equilíbrio não foi atingido dentro do intervalo estudado. A Tabela 6 ilustra os resultados obtidos para os parâmetros necessários na determinação da estabilidade dos filmes.

Tabela 6: Parâmetros de estabilidade dos filmes formados para diferentes concentrações de Pani.

Filme	t_e (h)	A_0	A_∞	A_∞/A_0
1,0g/L	-	1,08	-	-
0,8g/L	-	0,66	-	-
0,6g/L	115	1,01	0,95	0,94
0,4g/L	107	0,79	0,69	0,87
0,2g/L	-	0,40	-	-

O filme mais estável é aquele para o qual t_e tende a zero e $A_\infty/A_0 \approx 1$, a absorvância inicial é aquela após 1 hora de lavagem. O filme de 0,8g/L não foi apresentou estabilização na dessorção de material no intervalo estudado assim como para os filmes com 1,0g/L e 0,2g/L. Portanto, com base no comportamento gráfico e os dados apresentado na tabela 6 determinou-se como filme mais estável como sendo aquele formado com uma concentração de Pani de 0,6g/L e 0,4g/L.

A Figura 27 ilustra os resultados obtidos em função da concentração de borracha no filme, note que a quantidade de material adsorvido acompanha o aumento na concentração de borracha, Figura 17(b).

O mesmo processo descrito anteriormente pode ser utilizado para explicar os resultados observados na Figura 27, ou seja, a cinética de dessorção dos filmes foi marcada por dois estágios distintos, o primeiro deve-se a um processo de hidratação das cadeias e ao término deste estágio tem-se início a dessorção de material que deve culminar em uma estabilização. Em 27(a) são observados os estágios de hidratação e dessorção, como a quantidade de material adsorvida foi grande a hidratação das cadeias ocorreu lentamente, acompanhada pela dessorção do material, conforme pode ser observado, a estabilização da quantidade de material dessorvido não foi observada no período de tempo estudado, indicando que este equilíbrio ocorrerá em um tempo maior que 228 horas.

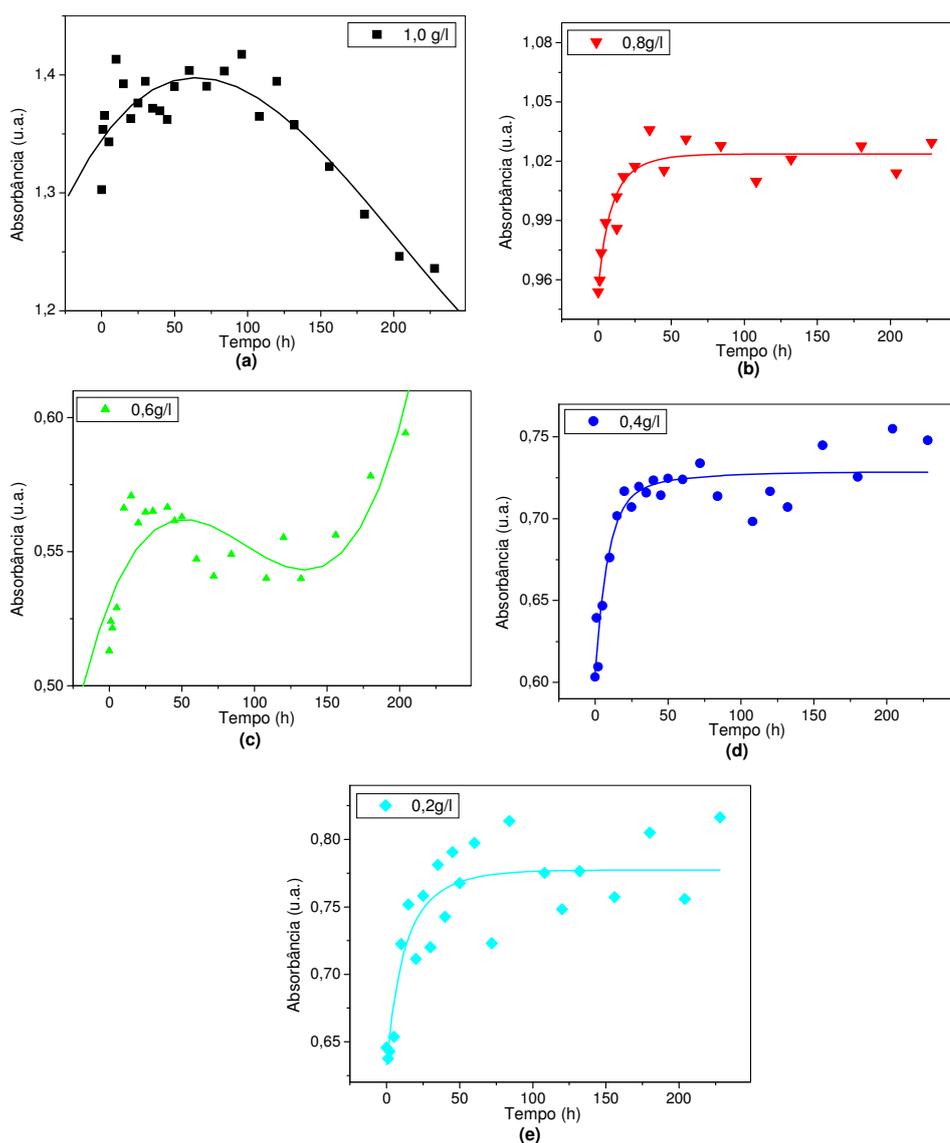


Figura 27: Estudo da cinética de desorção dos filmes formados sob diferentes concentrações de BN com pH=7,0. (a) 1,0g/L; (b) 0,8g/L; (c) 0,6g/L; (d) 0,4g/L; (e) 0,2g/L.

Em concentrações menores de BN observou-se um único estágio dentro do intervalo estudado (com exceção da concentração de 0,6g/L), as cadeias passam por uma hidratação, marcadas pelo aumento no valor da absorbância. Após este processo o valor da absorbância do filme sofre pouca variação mantendo-se constante durante todo o processo de lavagem.

O fato do valor da absorbância não ser alterado durante todo o processo de lavagem sugere altíssima estabilidade do filme para concentrações menores que 0,8g/L, possivelmente atribuído à alta interação entre as camadas adjacentes do filme. A

presença de um número menor de partículas de BN pode facilitar a ocorrência de interpenetração de cadeias, embora haja também pouca quantidade de Pani, as partículas de borracha são relativamente grandes e quando em excesso cobrem com facilidade toda a superfície. Um número reduzido das mesmas pode facilitar a difusão de cadeias através das camadas do filme, e este fator facilita a alta interação entre cadeias subseqüentes e, conseqüentemente, promove alta estabilidade ao filme. Entretanto, esta é uma suposição que deve ser confirmada através de estudos mais aprofundados, como por exemplo, raios X.

Tabela 7: Parâmetros de estabilidade dos filmes formados para diferentes concentrações de BN.

Filme	t_e (h)	A_0	A_∞	A_∞ / A_0
1,0g/l	-	0,48	-	-
0,8g/l	35	0,47	1,03	2,19
0,6g/l	-	0,48	-	-
0,4g/l	40	0,67	0,72	1,07
0,2g/l	49	0,67	0,77	1,14

A absorvância inicial descrita na Tabela 7 corresponde à absorvância do filme após 1 hora de lavagem. Segundo os dados obtidos, o filme que apresentou maior estabilidade foi o filme formado com concentração de 0,4g/L de borracha.

As Figuras 28 e 29 ilustram os dados obtidos nos estudos de dessorção realizados em função do pH das soluções de Pani e BN, respectivamente.

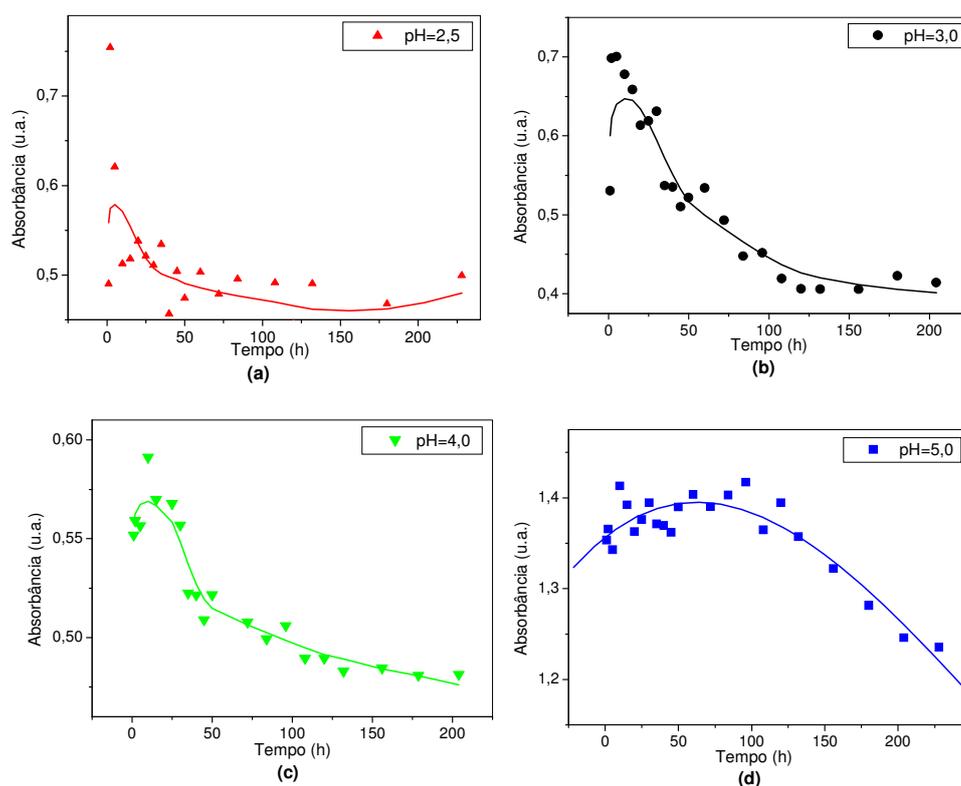


Figura 28: Estudo da cinética de dessorção dos filmes de Pani/BN formados sob diferentes pHs de Pani, com concentrações de 0,8g/L para a Pani e pH=7,0 e concentração de 1,0g/L para a BN.

Os resultados observados em 28 estão relacionados à quantidade de material adsorvido ao filme e o comportamento na cinética de dessorção. Como predito anteriormente, deve-se a estágios de hidratação das cadeias adsorvidas seguida por um estágio de dessorção. Quanto maior a quantidade de material adsorvido mais lento o processo de dessorção o equilíbrio ocorrem. A Tabela 8 apresenta os dados obtidos na cinética de dessorção para filmes obtidos em diferentes pHs da Pani.

Tabela 8: Parâmetros de estabilidade dos filmes obtidos a diferentes pHs da Pani.

Filme	t_c (h)	A_0	A_∞	A_∞ / A_0
pH=2,5	132	0,49	0,47	0,96
pH=3,0	142	0,53	0,41	0,77
pH=4,0	133	0,55	0,48	0,87
pH=5,0	-	0,35	-	-

Os resultados obtidos acima indicam como filme mais estável aquele formado a pH=2,5. A quantidade de material adsorvido para os pHs 2,5; 3,0 e 4,0 foi praticamente

a mesma, fato que implicou em um comportamento similar da cinética de dessorção dos filmes. Entretanto, notou-se que para adsorção de cadeias com maior nível de dopagem, pHs menores, o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido tornou-se menor. Isto sugere que a adsorção das cadeias a pHs mais elevados, apesar da possível interpenetração e alta estabilidade das camadas, estas dessorvem mais que aquelas formadas a baixos pHs, pois uma adsorção dirigida por interações eletrostáticas promove camadas mais fortemente adsorvidas que aquelas em que interações secundárias regem o processo de adsorção. O filme formado a pH=5,0 possui uma quantidade de material adsorvido maior, e comportamento de dessorção foi contínuo não atingindo o equilíbrio no intervalo estudado.

As cadeias de BN também estão sujeitas a alterações estruturais quando estas são imersas em uma solução com pHs menores que 5,0, estas alterações podem ocorrer de forma a afetar sua estabilidade, o que levaria a uma boa adesão das cadeias de Pani e BN. A Figura 29 ilustra os resultados obtidos para alterações no pH da solução de borracha.

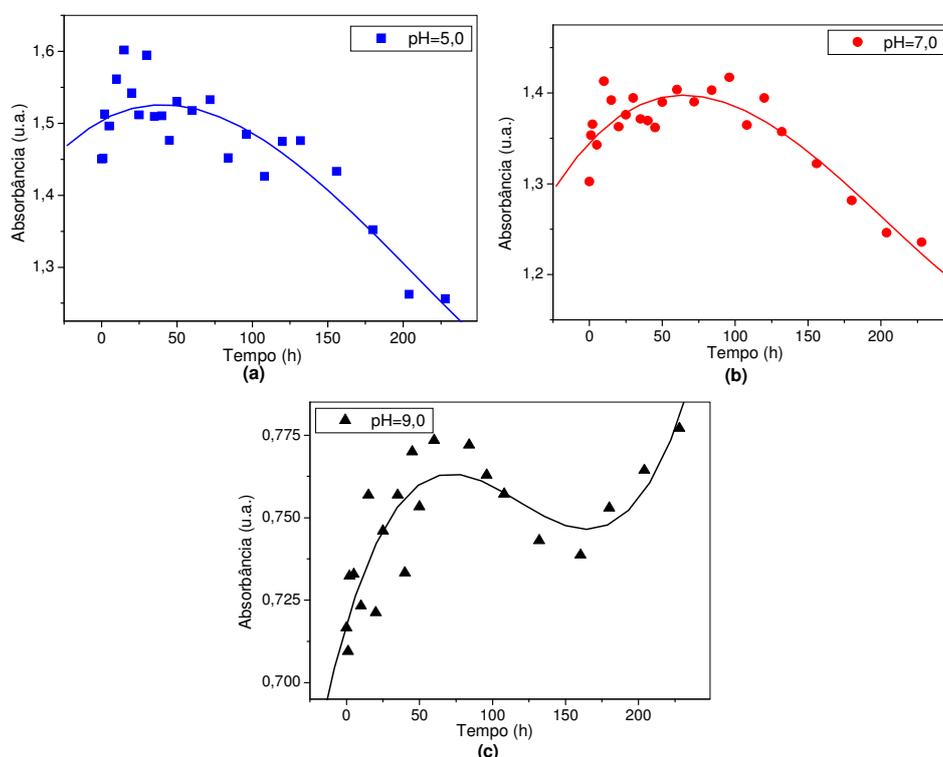


Figura 29: Estudo da cinética de dessorção dos filmes de Pani/BN formados em diferentes pHs de BN com concentrações de 1,0g/L, Pani com pH=5,0 e concentração de 0,8g/L.

Quando o filme foi adsorvido com pH da BN igual a 5,0, a quantidade de material adsorvido foi maior que para a BN a pH=7,0, Figura 19(b). O comportamento para os pHs 5,0 e 7,0 na cinética de dessorção foram análogos, sugerindo processos similares.

Para maiores quantidades de material adsorvido espera-se que o tempo de equilíbrio seja atingido em um intervalo maior quando comparado com quantidades menores de material adsorvido, devido à maior quantidade de cadeias presentes para serem hidratadas e dessorvidas. O observado sugeriu um tempo menor a pH=5,0 indicando boa estabilidade das camadas do filme formado nestas condições, como as condições de deposição da Pani são as mesmas sugere-se que a BN seja responsável pela boa estabilidade das camadas. A boa estabilidade da BN pode ser atribuída a mudanças nas partículas da BN devido a alterações de pH.

Para o pH=9,0 devido à baixa quantidade de material adsorvido, observou-se neste pH um comportamento similar ao encontrado em 25(a), onde após uma aparente estabilização a absorvância do filme volta a aumentar. Logo para estas condições de formação dos filmes os resultados obtidos não possibilitaram conclusões sobre a estabilidade dos mesmos.

A Figura 30 ilustra os resultados obtidos da influência do dopante sobre a cinética de dessorção.

As quantidades de material depositado para os três dopantes empregados são aproximadamente as mesmas, Figura 21, e o processo de dessorção foi marcado por estágios de hidratação, dessorção e equilíbrio para os dopantes HCl e TSA. Como as quantidades de material adsorvido para ambos são próximas estes resultados certamente estão associados à influência do contraíon empregado, que conforme observou-se tem fortes efeitos sobre as propriedades do polímero. Contraíons menores promovem um estiramento das cadeias devido à repulsão de cargas entre sítios carregados do polímero, enquanto que contraíons maiores mascaram estes feitos de carga e dão origem a cadeias mais enoveladas.

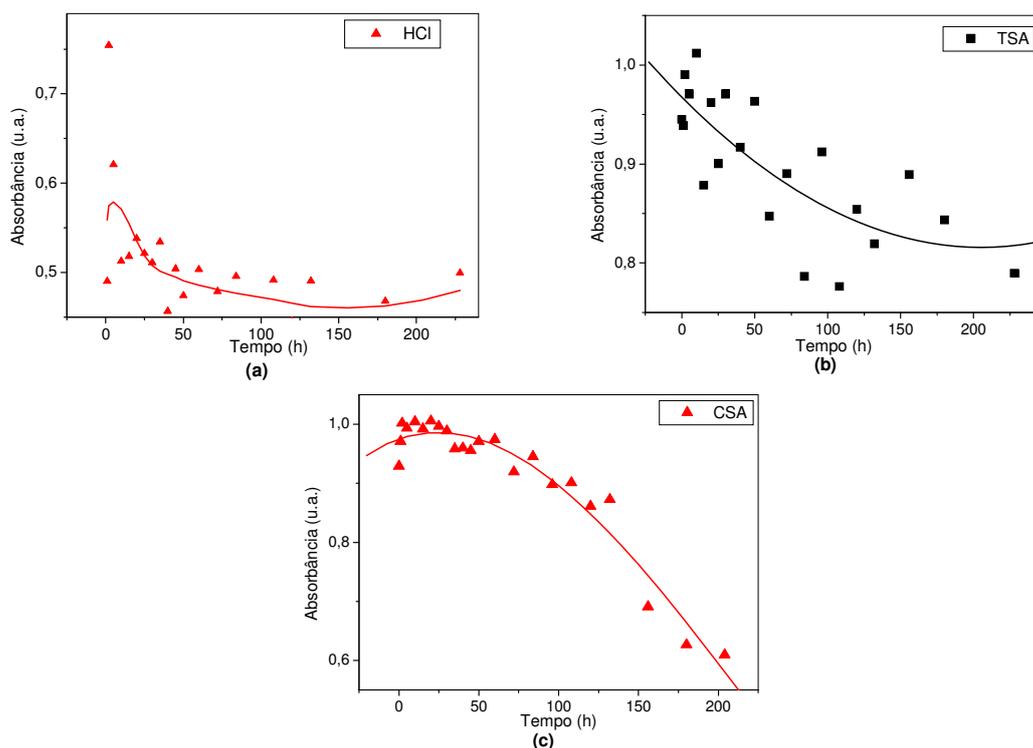


Figura 30: Cinética de dessorção de filmes Pani/BN formados por diferentes dopantes. Com pH 2,5 e concentração de 0,8g/L para a Pani e pH=7,0 e concentração de 1,0g/L para a BN.

A Tabela 9 mostra os parâmetros obtidos neste estudo para a dessorção dos filmes obtido com diferentes dopantes.

Tabela 9: Parâmetros de estabilidade dos filmes obtidos a diferentes dopantes.

Filme	t_c (h)	A_0	A_∞	A_∞ / A_0
HCl	132	0,49	0,47	0,96
TSA	179	0,93	0,84	0,90
CSA	-	0,97	-	-

O filme mais estável segundo os dados obtidos foi aquele obtido para o dopante HCl, possivelmente devido à forte interação eletrostática responsável pela adsorção das camadas ao substrato.

A dessorção mais longa para o TSA pode ser interpretada em virtude do arranjo formado pelas cadeias ao adsorver ao substrato. Tendo os efeitos de carga mascarados estas adsorvem em uma conformação mais enovelada formando uma estrutura compacta que para dessorver necessita de um tempo maior de lavagem. A proximidade das

cadeias leva a uma melhor interação entre as camadas do filme e cadeias vizinha originando camadas fortemente adsorvidas. O mesmo ocorre para o CSA, que por ter um peso molecular maior e baixa solvatação acaba criando um efeito mais intenso que o TSA, tendo uma dessorção lenta na qual o tempo de equilíbrio não foi atingido dentro do intervalo de tempo estudado.

A figura 31 ilustra os resultados obtidos da cinética de dessorção, quando diferentes solventes são empregados na fabricação dos filmes automontados.

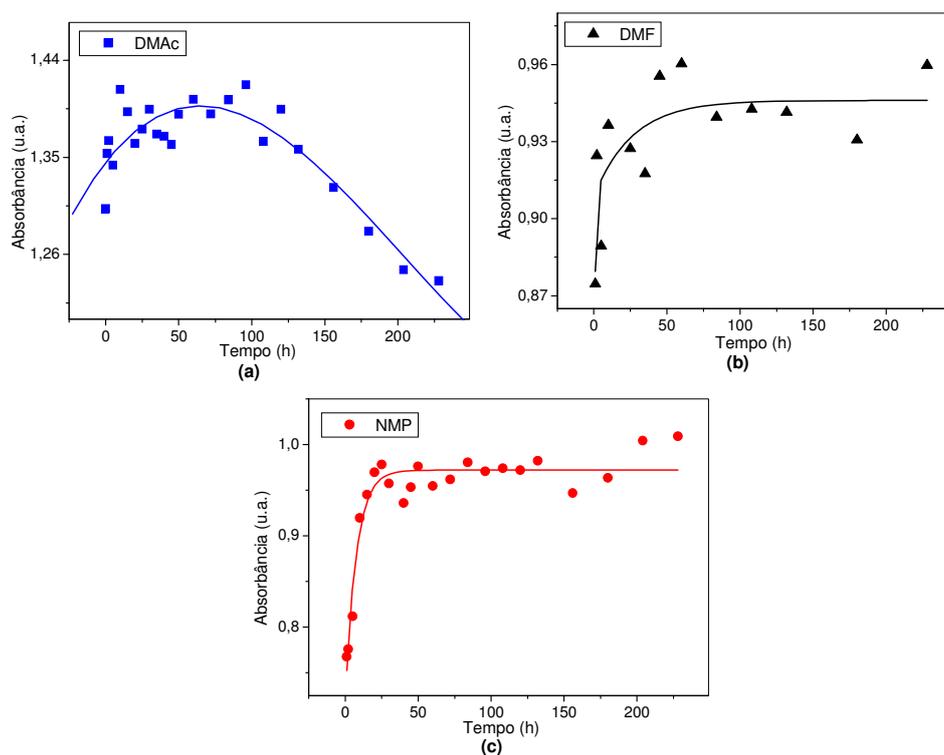


Figura 31: Cinética de dessorção de filmes Pani/BN formados em diferentes solventes. Com pH 5,0 e concentração de 0,8g/L para a Pani e pH=7,0 e concentração de 1,0g/L para a BN.

Para o DMF e NMP observou-se uma forte estabilidade do filme que após passar pelo processo de hidratação não dessorveu durante o período de tempo estudado, esta alta estabilidade dos filmes está relacionada à alta interação entre as cadeias, promovidas pelos solventes e também pela pouca quantidade de material adsorvido. Nestas situações, as camadas formadas são bem estáveis, pois quando depositadas com a Pani desdopada nestes solventes adquire uma configuração bem compacta que origina uma estrutura compacta com alta afinidade entre as cadeias. No caso do DMAC, a quantidade de material adsorvido foi bem maior e, por este ser um bom solvente, as

cadeias embora adsorvam de forma compacta pouco interagem entre si quando comparada com as de outros solventes, implicando em um processo de desorção como o observado. A Tabela 10 mostra os resultados obtidos para estes filmes.

Tabela 10: Parâmetros de estabilidade dos filmes obtidos a diferentes solventes.

Filme	t_e (h)	A_0	A_∞	A_∞ / A_0
DMAc	-	1,35	-	-
DMF	59	0,87	0,94	1,08
NMP	40	0,76	0,97	1,27

Os resultados obtidos reforçam a alta estabilidade dos filmes formados com DMF e NMP, ambos com comportamento similar na cinética de desorção.

Na Figura 32 ilustramos os resultados obtidos na cinética de desorção para filmes formados sobre diferentes tipos de substratos.

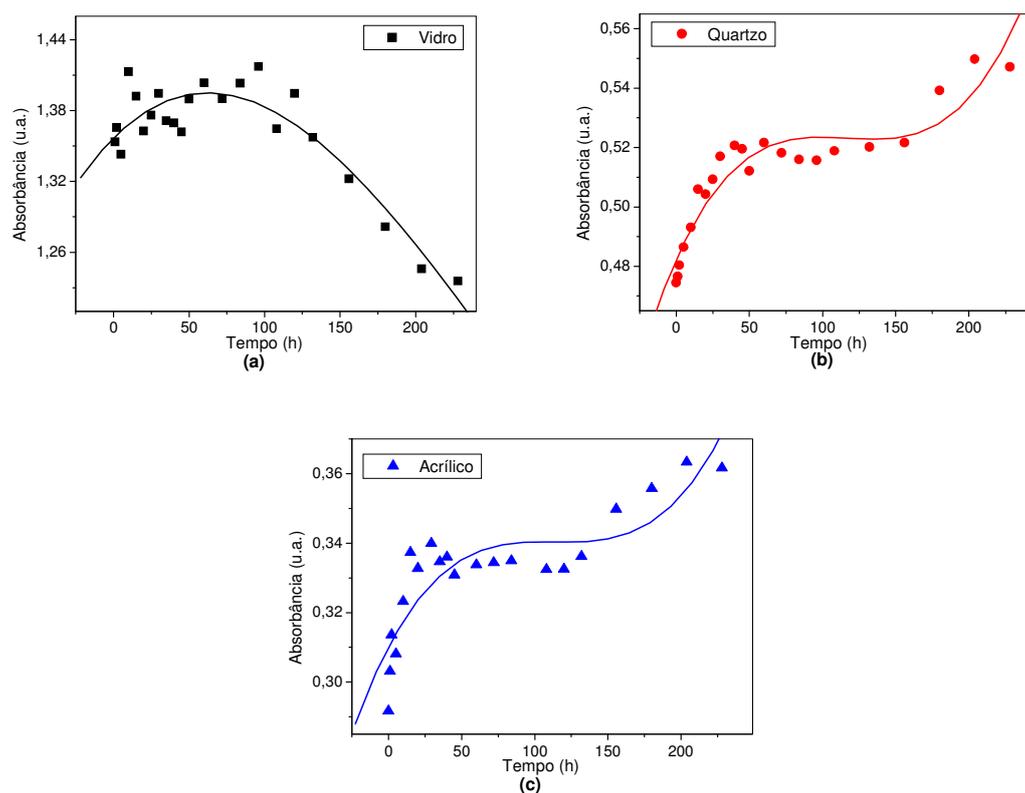


Figura 32: Cinética de desorção de filmes Pani/BN formados sobre diferentes substratos. Com pH 5,0 e concentração de 0,8g/L para a Pani e pH=7,0 e concentração de 1,0g/L para a BN.

Para o acrílico e quartzo o processo de dessorção foi caracterizado basicamente por um estágio inicial de hidratação seguido por um estágio de estabilização acompanhado por um novo aumento no valor da absorbância, quanto que para o vidro a hidratação ocorre seguida pela dessorção não atingindo equilíbrio durante o período de tempo estudado. Logo não foi possível concluir algo, pois os parâmetros de estabilidade não foram obtidos para os filmes formados sobre diferentes substratos.

4.4. - Estudo por espectroscopia no infravermelho – FTIR

Os espectros de FTIR obtidos para o filme automontado, para a Pani não dopada e para a borracha, estão apresentados na figura 33 e as principais bandas de absorção estão apresentadas nas tabelas 11 e 12. Os resultados obtidos para a Pani 33(c) e para a borracha natural 33(a) estão de acordo com o encontrado na literatura.

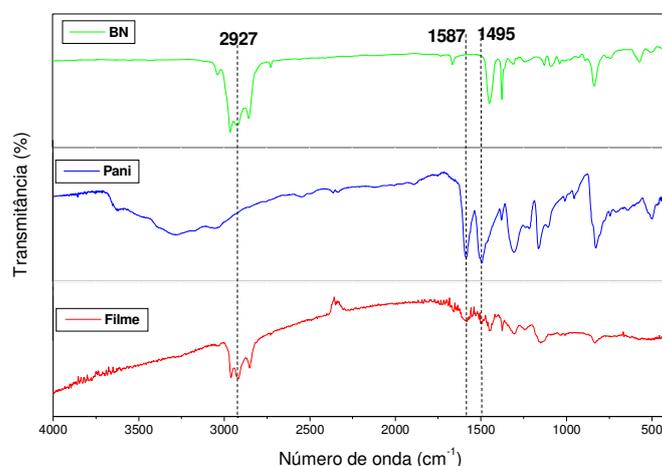


Figura 33: Espectro no infravermelho obtido para (a) borracha natural, (b) Filme de Pani/BN em pH 5,0 e 7,0 e concentração de 0,8g/L e 1,0g/L, respectivamente e (c) polianilina.

O espectro obtido para um filme de Pani/BN com 10 bicamadas, depositado sobre substrato de seleneto de zinco (ZnSe) foi obtido por transmitância, ilustrado em 33(b), no qual a presença da borracha natural (2962, 2927, 2852 e 1450cm⁻¹) e da

polianilina (1587,1495 e 1305 cm^{-1}) pode ser confirmada pela presença de suas principais bandas.

Tabela 11: Frequências e atribuições das bandas identificadas nos espectros de FTIR para a borracha natural⁴².

Experimental	Literatura	Atribuição
3035	3033	=CH stretching
2962	2962	C-H stretching do CH_3
2927	2927	C-H stretching do CH_2
2854	2855	C-H stretching do CH_3 e CH_2
1664	1664	C=C stretching
1448	1450	C-H bending do CH_2
1375	1375	C-H bending do CH_3
1126	1127	C-H bending
836	837	C=CH wagging

Tabela 12: Frequências e atribuições das bandas identificadas nos espectros de FTIR para a Pani⁵⁰.

Experimental	Literatura	Atribuição
1585	1587	N=Q=N stretching
1496	1495	N-B-N stretching
1305	1303	N-H bending
-	1259	C-N stretching
1169	1162	B-NH ⁺ -B ou Q ^a =NH ⁺ -B
829	829	C-H bending fora do plano

Filmes depositados sobre substratos de vidro com 10 bicamadas, sob diferentes condições de obtenção, foram estudados por espectroscopia no infravermelho utilizando o método de reflexão especular. Os espectros obtidos para filmes formados com diferentes concentrações de Pani e BN estão ilustrados na Figura 34, as Tabelas 13 e 14, mostram as principais bandas identificadas nos filmes.

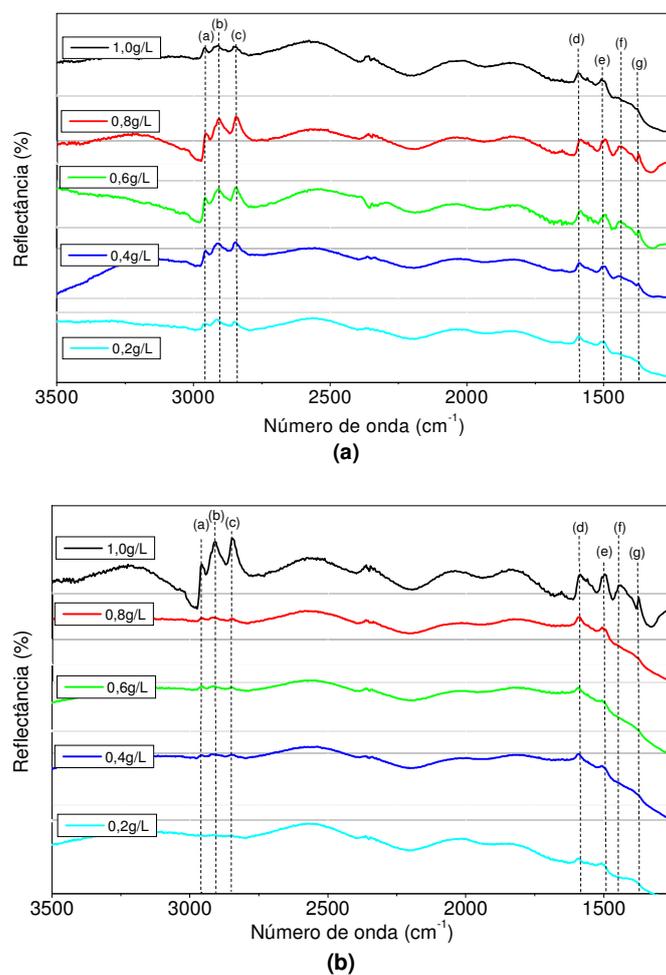


Figura 34: Espectros no infravermelho obtido para filme de Pani/BN obtidos sob diferentes concentrações (a) Pani e (b) BN. Como pH=5,0 para a Pani e pH=7,0 para a BN.

Observou-se em 34(a) que variações na concentração de Pani não promoveu alteração nas bandas características da Pani ou BN, apenas uma pequena diminuição da intensidade das bandas foi registrado à medida que ocorre uma diminuição na quantidade de material adsorvido. Algumas bandas não puderam ser identificadas devido à baixa intensidade, provavelmente devido a uma limitação do método aplicado para obtenção dos resultados, em virtude do substrato utilizado ou mesmo quantidade de material adsorvido. Em todos os espectros é possível ainda visualizar franjas de interferência causadas pela reflexão em duas interfaces distintas, a primeira filme/atmosfera e a segunda filme/substrato.

Tabela 13: Números de onda das bandas identificadas nos espectros de FTIR para filme com diferentes concentrações de Pani. Bandas atribuídas a Pani destacada com (*).

<i>índice</i>	<i>Bandas</i>	<i>Atribuição</i>	<i>1,0 g/L</i>	<i>0,8 g/L</i>	<i>0,6 g/L</i>	<i>0,4 g/L</i>	<i>0,2 g/L</i>
(a)	2962	C-H stretch do CH ₃	2960	2956	2958	2956	2958
(b)	2927	C-H stretch do CH ₂	2915	2908	2908	2910	2915
(c)	2855	C-H stretch do CH ₃ e CH ₂	2852	2846	2844	2848	2850
(d)	1587*	N=Q=N stretch	1591	1587	1587	1591	1589
(e)	1495*	N-B-N stretch	1506	1496	1496	1498	1502
(f)	1450	C-H bend do CH ₂	-	1444	1444	1448	-
(g)	1375	C-H bend do CH ₃	-	1373	1373	1375	-

A ausência das bandas em virtude da falta de material no estudo pode ser percebida em 34(b), onde à medida que a quantidade de material adsorvido diminui as bandas de absorção tornaram-se cada vez menos intensa até seu completo desaparecimento. Uma diminuição na intensidade da refletância assim como o deslocamento das bandas de absorção para valores maiores de número de onda também pode ser percebido quando a concentração de BN diminui, e a diminuição na concentração de BN está diretamente relacionada a uma diminuição na quantidade de material adsorvido.

Tabela 14: Números de onda das bandas identificadas nos espectros de FTIR para filme com diferentes concentrações de BN. Bandas atribuídas a Pani destacada com (*).

<i>índice</i>	<i>Bandas</i>	<i>Atribuição</i>	<i>1,0 g/L</i>	<i>0,8 g/L</i>	<i>0,6 g/L</i>	<i>0,4 g/L</i>	<i>0,2 g/L</i>
(a)	2962	C-H stretch do CH ₃	2956	2954	2958	2960	-
(b)	2927	C-H stretch do CH ₂	2908	2915	2915	2919	-
(c)	2855	C-H stretch do CH ₃ e CH ₂	2846	2848	2850	2852	-
(d)	1587*	N=Q=N stretch	1587	1592	1592	1592	1592
(e)	1495*	N-B-N stretch	1496	1498	1506	1506	1508
(f)	1450	C-H bend do CH ₂	1444	-	-	-	-
(g)	1375	C-H bend do CH ₃	1373	-	-	-	-

A Figura 35 traz informações a respeito da influência da variação do pH da Pani e da BN sobre o espectro de absorção no infravermelho dos filmes e as Tabelas 15 e 16 mostram as principais bandas observadas.

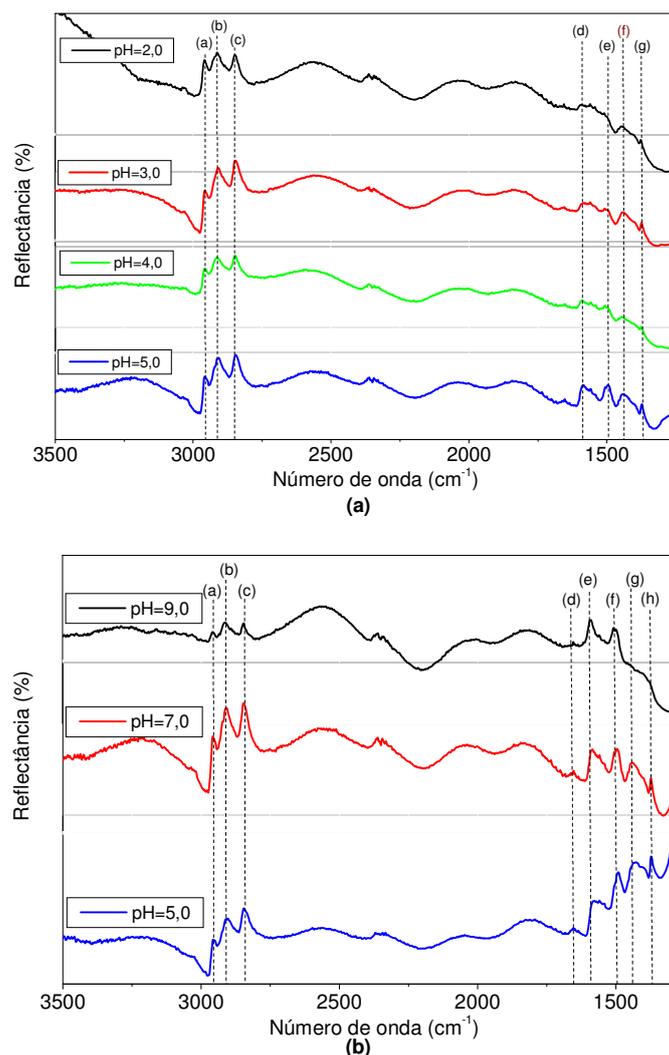


Figura 35: Espectros no infravermelho obtido para filme de Pani/BN obtidos sob diferentes pHs e concentrações 0,8 e 1,0g/L, respectivamente.

As bandas de absorção da Pani tornaram-se cada vez menos intensa, Figura 35(a), à medida que seu pH diminuiu. Em princípio este fator pode ser atribuído unicamente à quantidade de material que foi adsorvido em cada filme.

Nenhuma variação significativa foi observada nas bandas atribuídas a Pani, 1587 e 1495cm⁻¹, com relação a variação do pH, o que indica que não há alteração em seu estado de dopagem, fato esta já esperado pois esta passa por um processo de desdopagem quando imersa na solução de BN durante o processo de obtenção do filme. Quanto às bandas atribuídas a BN, estas também não sofrem mudanças consideráveis.

Tabela 15: Números de onda das bandas identificadas nos espectros de FTIR para filme com diferentes pHs de Pani. Bandas atribuídas a Pani destacada com (*).

<i>índice</i>	<i>Bandas</i>	<i>Atribuição</i>	<i>2,5</i>	<i>3,0</i>	<i>4,0</i>	<i>5,0</i>
(a)	2962	C-H stretch do CH ₃	2958	2956	2956	2956
(b)	2927	C-H stretch do CH ₂	2912	2908	2913	2908
(c)	2855	C-H stretch do CH ₃ e CH ₂	2848	2844	2848	2846
(d)	1587*	N=Q=N stretch	1591	1587	1592	1587
(e)	1495*	N-B-N stretch	-	1502	1506	1496
(f)	1450	C-H bend do CH ₂	1444	1442	1446	1444
(g)	1375	C-H bend do CH ₃	1375	1373	1375	1373

Comportamento análogo ao anterior ocorre em 35(b) para a posição das bandas e a intensidade da refletância quando o pH da solução de BN foi aumentado para 9,0. Quando o pH da BN foi variado para 5,0 observou-se que surge mais duas bandas características para a BN, em 1656 e 1259cm⁻¹ que deve estar relacionado com a maior quantidade de BN adsorvida.

Tabela 16: Números de onda das bandas identificadas nos espectros de FTIR para filme com diferentes pHs de BN. Bandas atribuídas a Pani destacada com (*).

<i>índice</i>	<i>Bandas</i>	<i>Atribuição</i>	<i>5,0</i>	<i>7,0</i>	<i>9,0</i>
(a)	2962	C-H stretch do CH ₃	2950	2956	2958
(b)	2927	C-H stretch do CH ₂	2908	2908	2912
(c)	2855	C-H stretch do CH ₃ e CH ₂	2844	2846	2844
(d)	1656	C=C stretching	1656	-	-
(e)	1587*	N=Q=N stretch	1583	1587	1591
(f)	1495*	N-B-N stretch	1492	1496	1496
(g)	1450	C-H bend do CH ₂	1436	1444	-
(h)	1375	C-H bend do CH ₃	1373	1373	-

A Figura 36 ilustra os resultados obtidos para diferentes dopantes e solventes que foram empregados na obtenção dos filmes de Pani/BN. As Tabelas 17 e 18 mostram as principais bandas observadas.

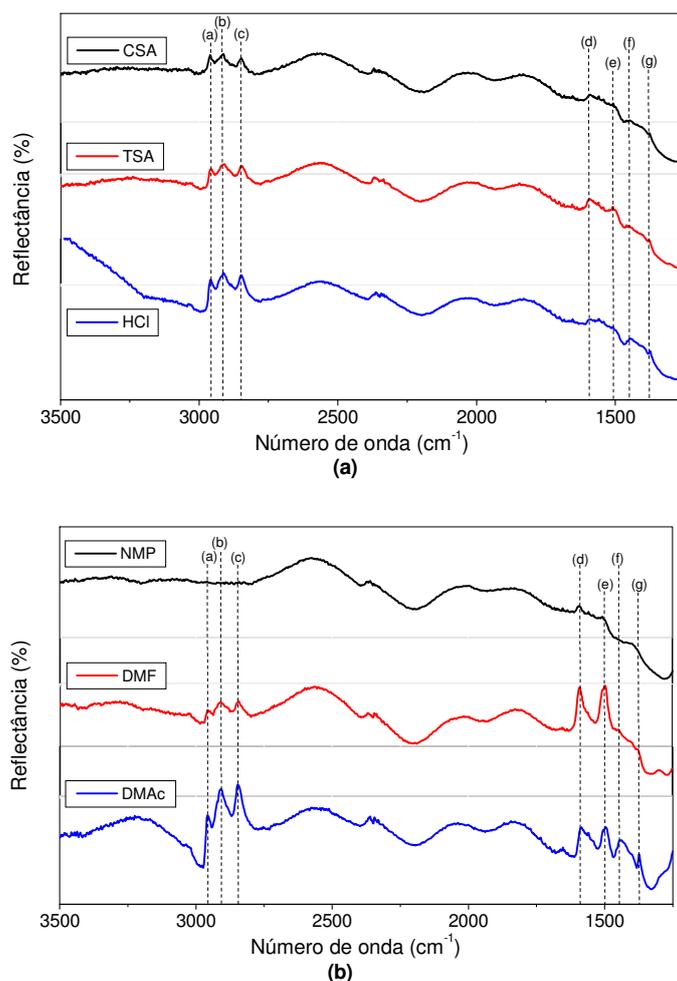


Figura 36: Espectros no infravermelho obtido para filme de Pani/BN obtidos sob diferentes (a) dopantes e (b) solventes, com concentrações de 0,8 e 1,0g/l e pH 5,0 e 7,0, respectivamente.

Em 36(a) tem-se ilustrado a influência do tipo de dopante sobre o espectro no infravermelho de um filme de Pani/BN. A quantidade de material adsorvido nestes filmes foi praticamente a mesma, figura 21(b), não sofrendo grandes alterações a variação do dopante com relação às demais variações realizadas, entretanto, ainda observou-se uma diminuição das bandas de absorção tanto da Pani como da BN à medida que o contraíon aumenta, embora ocorra à diminuição das bandas alterações com relação a sua posição foram mínimas.

Tabela 17 Números de onda das bandas identificadas nos espectros de FTIR para filme com diferentes dopantes. Bandas atribuídas a Pani destacada com (*).

<i>índice</i>	<i>Bandas</i>	<i>Atribuição</i>	<i>HCL</i>	<i>TSA</i>	<i>CSA</i>
(a)	2962	C-H stretch do CH ₃	2958	2958	2960
(b)	2927	C-H stretch do CH ₂	2912	2910	2912
(c)	2855	C-H stretch do CH ₃ e CH ₂	2848	2844	2846
(d)	1587*	N=Q=N stretch	1593	1591	1590
(e)	1495*	N-B-N stretch	-	1501	1496
(f)	1450	C-H bend do CH ₂	1448	-	-
(g)	1375	C-H bend do CH ₃	1375	1375	-

Com a alteração do tipo de solvente empregado, figura 36(b), as bandas características no infravermelho da Pani e do BN também sofrem uma diminuição na intensidade da refletância até sua completa extinção, a influência sobre as bandas está associada à quantidade de material adsorvido.

Tabela 18: Números de onda das bandas identificadas nos espectros de FTIR para filme com diferentes solventes. pHs de BN. Bandas atribuídas a Pani destacada com (*).

<i>índice</i>	<i>Bandas</i>	<i>Atribuição</i>	<i>DMAc</i>	<i>DMF</i>	<i>NMP</i>
(a)	2962	C-H stretch do CH ₃	2956	2956	-
(b)	2927	C-H stretch do CH ₂	2908	2908	-
(c)	2855	C-H stretch do CH ₃ e CH ₂	2846	2842	-
(d)	1587*	N=Q=N stretch	1587	1589	1594
(e)	1495*	N-B-N stretch	1496	1496	1508
(f)	1450	C-H bend do CH ₂	1444	-	-
(g)	1375	C-H bend do CH ₃	1373	-	-
(h)	1297	C-H bend do CH ₃	-	1297	-

Os estudos realizados de FTIR confirmaram a deposição da borracha nos filmes nas diferentes condições de deposição exceto para filmes formados com a Pani sendo dissolvida em NMP. A presença de interações secundárias, como ligações de hidrogênio, entre os polímeros empregados foram descartadas, sendo o processo regido basicamente por interações eletrostáticas.

4.5. - Estudo da morfologia da morfologia dos filmes

O estudo da morfologia para os polímeros puros foi realizado utilizando a técnica de MEV-FEG. Os resultados obtidos estão ilustrados na figura 37 para a Pani em seu estado dopado e desdopada, e para a BN.

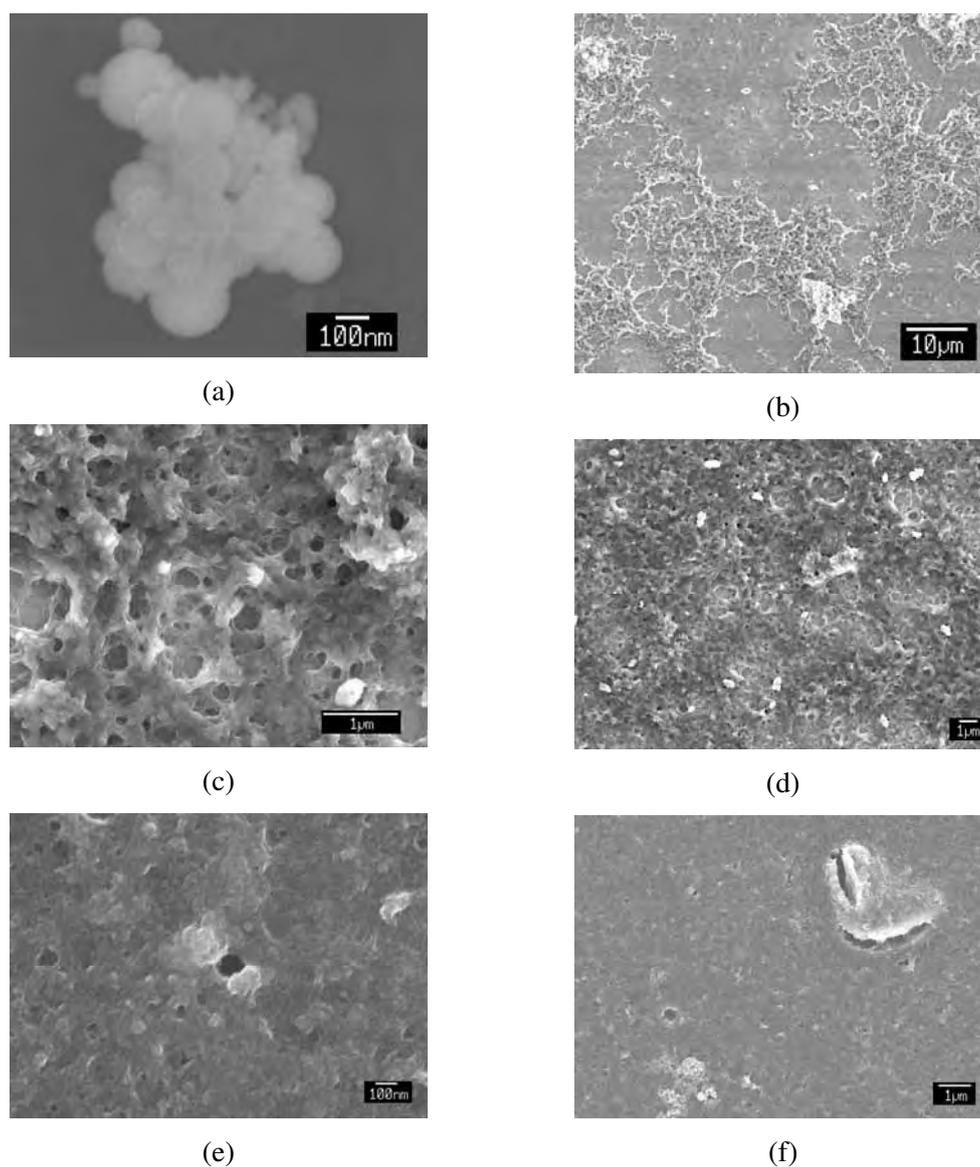


Figura 37: Imagens obtidas pela técnica de FEG para (a) BN depositada por casting em substrato condutor; (b) BN depositada por casting em substrato de vidro; Pani depositada por automontagem em substrato de vidro (c) e (d) desdopada (e) e (f) dopada.

Em 37(a) as partículas de borracha natural puderam ser claramente identificadas em um aglomerado ainda em sua forma esférica, possuindo diferentes tamanhos de partículas. A Figura 37(b) ilustra a BN depositada sobre o vidro onde se pode notar a formação de estruturas onde os aglomerados de partículas acumularam-se formando uma espécie de rede em parte do substrato, possivelmente a não cobertura e presença de áreas lisas deve-se ao processo de secagem da solução, uma vez que este foi depositado por casting. A Figura 37 traz também as imagens da Pani adsorvida sobre substrato de vidro pela técnica de automontagem em seu estado dopado e desdopado, em que pode-se notar claramente a influência do nível de dopagem sobre a morfologia do substrato. A Pani em seu estado desdopado, por adsorver de forma compacta e possibilitar um empacotamento denso sobre o substrato, apresentou uma estrutura tipo rede marcadamente composta por buracos, 36(c) e 36(d), enquanto que a Pani dopada, 36(e) e 36(f), mostrou uma estrutura mais homogênea com poucos defeitos no filme.

Através de microscopia eletrônica de varredura estudou-se a morfologia de filmes de Pani/BN formados com a Pani sendo adsorvida em seu estado dopado e desdopado, os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 38. As amostras estudadas foram filmes de 10 bicamadas com as últimas camadas formadas por Pani e BN, nas quais onde a polianilina foi depositada em pHs = 3,0 e 5,0 e a BN em pH=7,0

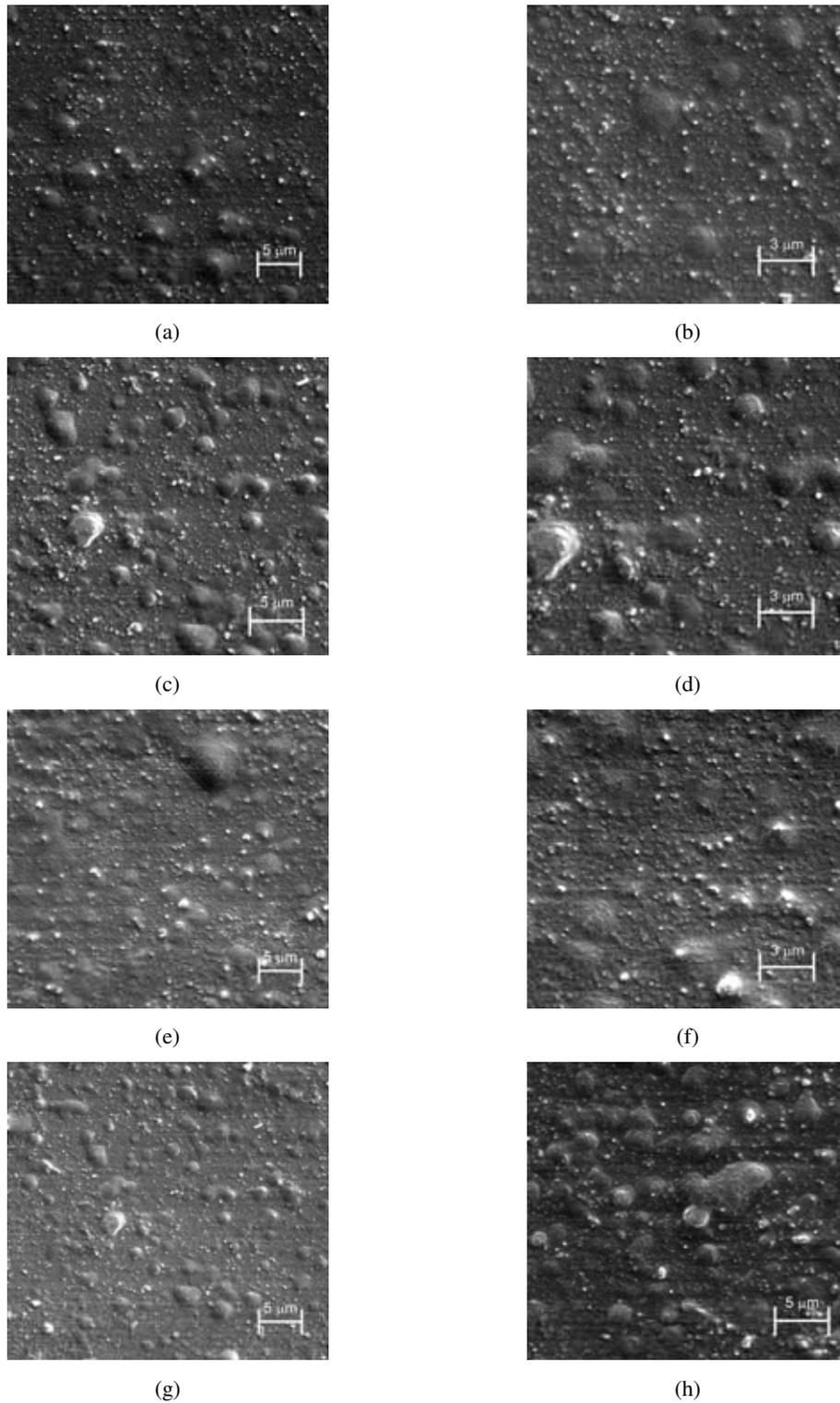


Figura 38: Micrografias dos filmes de Pani/Látex (BN) com 10 bicamadas: (a) 2x e (b) 5x ; terminadas em látex (BN) com Pani a pH=3,0; (c) 3x e (d) 5x; terminadas em látex (BN) com Pani a pH=5,0; (e) 2x e (f) 5x; terminadas em Pani a pH=3,0; (g) 2x e (h) 3x; terminadas em Pani a pH=5,0.

Foi possível visualizar claramente partículas de forma esférica, possivelmente devido à aglomerados de partículas de borracha natural, apresentando uma distribuição variada de tamanhos. Os filmes montados com a Pani a pH 5,0 apresentaram visivelmente um maior número de pontos esféricos que aqueles montados a pH 3,0, fato que pode influenciar diretamente a rugosidade dos filmes. Os resultados indicaram que a característica superficial do filme parece ser independente da última camada depositada, isto é, não é possível diferenciar se a última camada formada foi a de Pani ou de BN.

Os resultados para a rugosidade dos filmes a partir de estudos de AFM foram obtidos em uma única área do filme de $100\mu\text{m}^2$. Logo os resultados fornecem apenas uma idéia geral da rugosidade do filme podendo não corresponder a rugosidade global do mesmo.

A Figura 39 ilustra a imagem obtida por AFM de um filme de Pani/BN com 10 bicamadas depositadas a pH 5,0 e 7,0 e concentração de 0,8 e 1,0g/L, para a Pani e a BN, respectivamente. A parte superior ilustra o perfil de topologia na diagonal do filme e a parte inferior ilustra a topologia do filme. A rugosidade obtida foi à rugosidade quadrática média (rms), calculada utilizando o software de análise de imagens da Digital Instrumentes - NanoScope control.

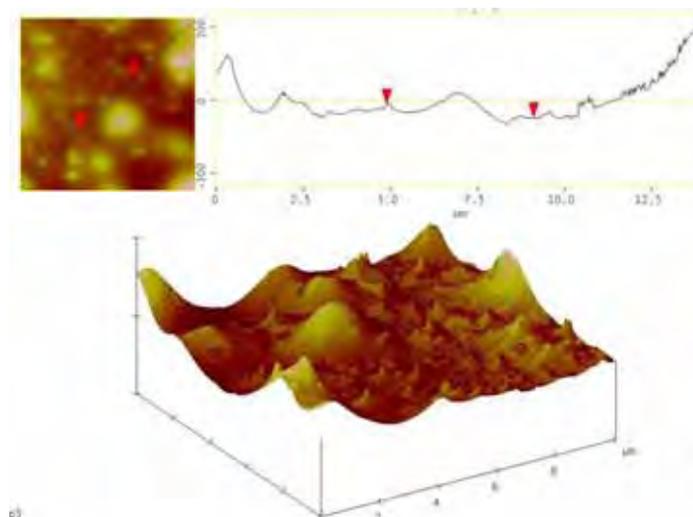


Figura 39: Imagem obtida por AFM do filme de Pani/BN. Pani com pH=5,0 e concentração de 0,8g/L e BN com pH=7,0 e concentração de 1,0g/L.

A Figura 40 ilustra os resultados obtidos para rugosidade em função de diferentes concentrações, traz também informações a respeito da absorbância média de filmes formados nestas condições para facilitar a comparação entre a rugosidade e quantidade de material adsorvido presente, uma vez que esta é proporcional à absorbância.

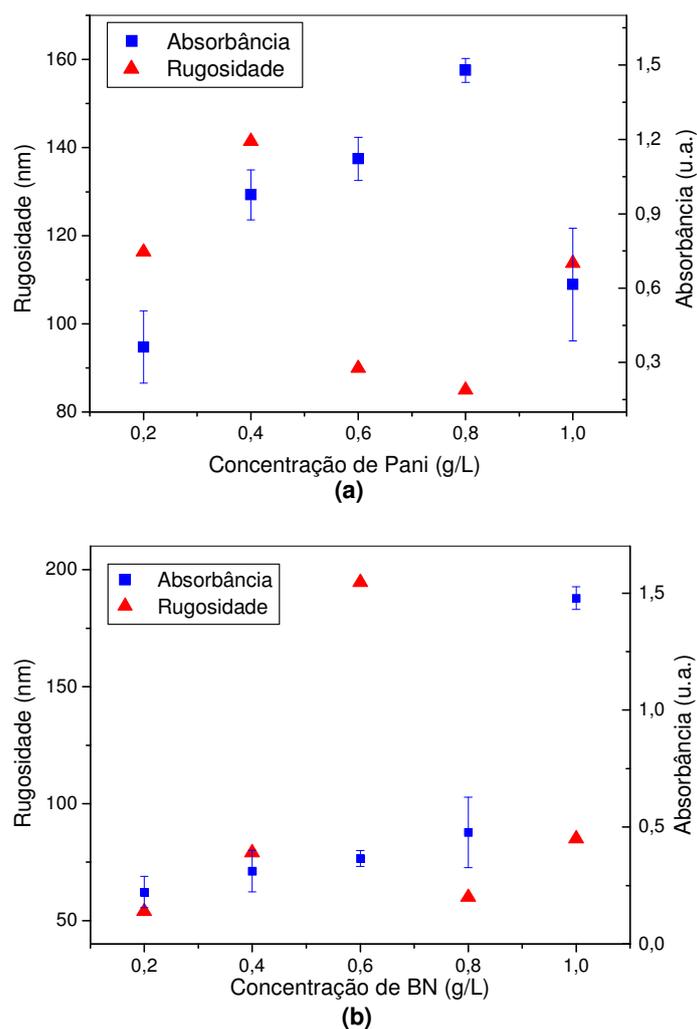


Figura 40: Comportamento da rugosidade e absorbância do filme em função da concentração de (a) Pani e (b) BN. Pani adsorvida a pH=5,0 e BN com pH=7,0.

Dos resultados obtidos notou-se que a rugosidade do filme diminui a medida que a quantidade de material adsorvido aumenta. Embora a adsorção de uma única camada de Pani tenha mostrado grande número de defeitos ao adsorver sobre substrato de vidro

quando desdopada 37(c), na obtenção do filme com 10 bicamadas à medida que a deposição evolui, as cadeias de Pani adsorvem cobrindo defeitos causados pelas partículas de BN com maior facilidade do que cadeias estendidas, onde a repulsão eletrostática não permite a aproximação das mesmas. A rugosidade do filme é determinada em função das partículas de borracha, de forma esférica e bem maiores que as cadeias de Pani, fato confirmado à medida que a concentração de BN para formar o filme diminui 40(b).

A figura 41 ilustra os resultados obtidos para a rugosidade dos filmes quando ocorrem variações no pH da Pani e da BN.

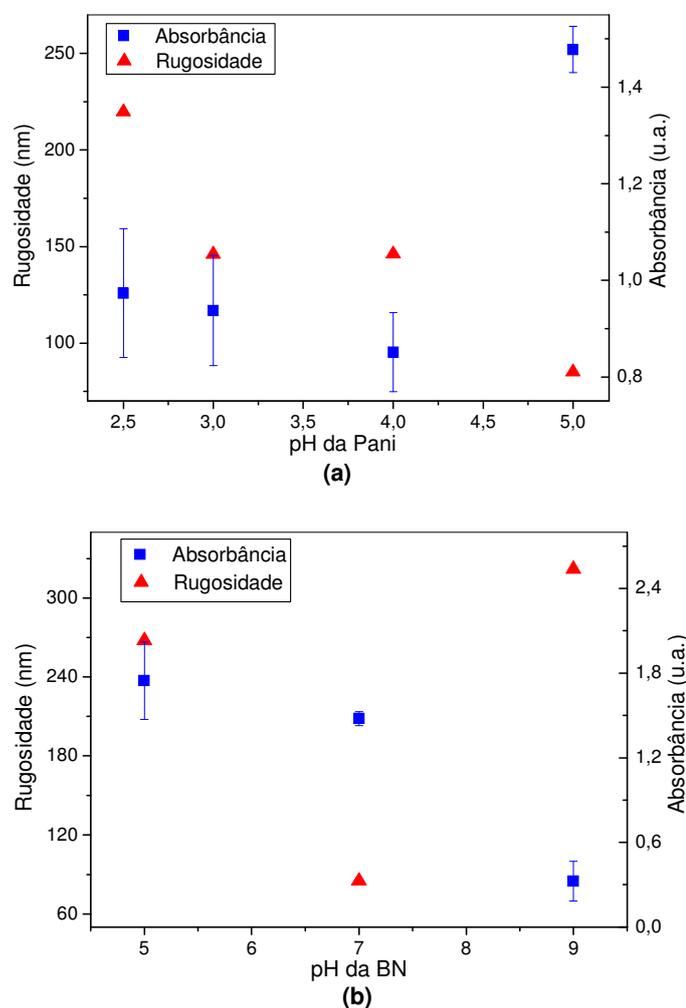


Figura 41: Comportamento da rugosidade e absorbância do filme em função do pH de (a) Pani e (b) BN. Pani adsorvida a concentração de 0,8g/L e BN com concentração de 1,0g/L.

Os resultados obtidos para variações no pH da Pani reforçam os argumentos anteriores, pois a rugosidade do filme aumenta a medida que o pH diminui, adsorvendo as cadeias de Pani de forma mais estendida em um processo limitado pela repulsão eletrostática entre as cadeias, não permitindo assim que estas se aproximem umas das outras no substrato. A rugosidade do filme é totalmente influenciada pelas partículas de BN, quando as cadeias de Pani são adsorvidas de forma compacta (enoveladas), Pani desdopada ($\text{pHs} > 3,0$) a aproximação destas cadeias e quantidade de material que é adsorvido aumenta tapando assim com maior facilidade possíveis relevos do filme, ao contrario das cadeias estendidas, Pani dopada ($\text{pHs} < 3,0$), que adsorvem de forma mais espaçada e em menor quantidade. A Figura 42 ilustra este modelo de adsorção e o efeito sobre a rugosidade do filme.

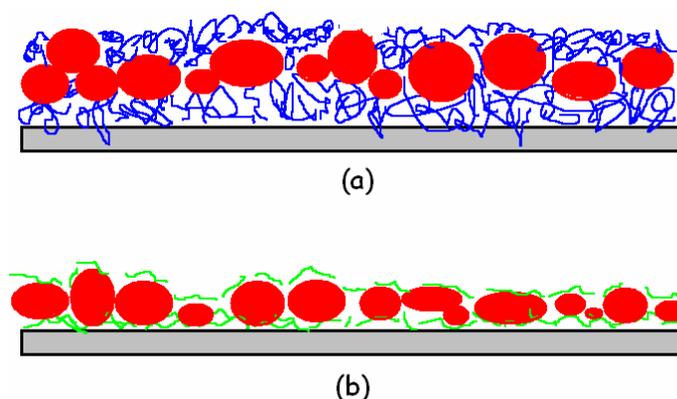


Figura 42: Esquema de adsorção de cadeias de Pani sobre camada de BN (a) Pani desdopada configuração compacta (b) Pani dopada configuração estendida.

A Figura 43 ilustra o efeito de diferentes dopantes sobre a rugosidade do filme. A quantidade de material adsorvido foi próxima para o HCl e TSA, entretanto, uma significativa diferença na rugosidade do filme foi notada para os diferentes dopantes utilizados. Dopantes com um maior peso molecular apresentou uma menor rugosidade no filme, este fato está associado à influência do contraíon sobre as propriedades do polímero, pois dopantes com maiores contraíons podem mascarar os efeitos de carga fazendo as cadeias passarem de uma conformação mais estendida para uma conformação mais enovelada. Assim, de forma análoga a discussão realizada anteriormente, quando ocorre alterações no pH da Pani, o comportamento da adsorção das cadeias e sua influência sobre a rugosidade do filme pode ser interpretado da mesma

forma. Dopante com menor contração, como o HCl, a influência marcante das cargas na cadeia faz com que estas adsorvam conforme 42(b), enquanto que para dopantes com maiores contrações, a influência de cargas é mascarada e as cadeias adsorvem como em 42(a), minimizando os efeitos das partículas de BN sobre a rugosidade do filme.

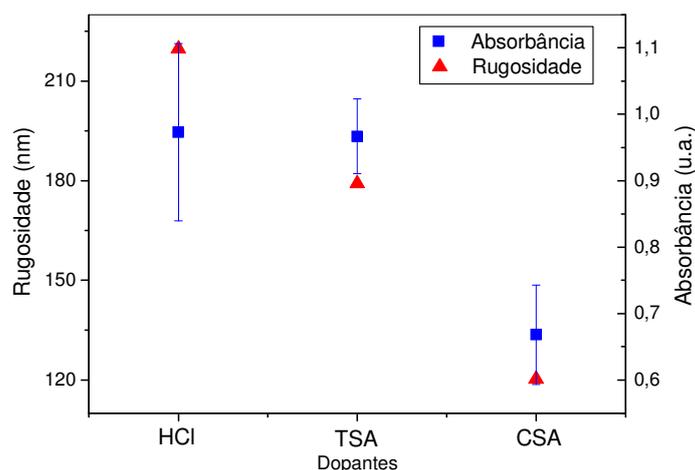


Figura 43: Comportamento da rugosidade e absorvância do filme em função do dopante. Pani adsorvida com pH=2,5 e concentração de 0,8g/L e BN com pH=7,0 e concentração de 1,0g/L.

A Figura 44 ilustra a influência do solvente sobre a rugosidade do filme. A rugosidade aumenta juntamente com a quantidade de material adsorvido, exceto para o caso do NMP. Considerando que estes resultados correspondam ao comportamento global do filme, como em todos os casos analisados as cadeias adsorvem ao filme em pH=5, logo em conformação compacta a diferença na rugosidade deve estar associada a natureza do solvente. A conformação das cadeias torna-se cada vez mais compacta à medida que a natureza do solvente torna-se mais pobre. As cadeias em DMF adsorvem em uma conformação mais compacta que aquelas em DMAc, e embora a quantidade de material adsorvido seja menor as cadeias em DMF mascararam com maior facilidade diferenças de relevo no filme. Quanto à rugosidade apresentada em NMP (solvente mais pobre que o DMF), esta é maior que aquela em DMF, embora as cadeias adsorvam de forma mais compacta deve-se considerar a pouca quantidade de material que foi adsorvida, não sendo suficiente para suavizar a rugosidade do filme de maneira mais eficaz que aquelas cadeias em DMF.

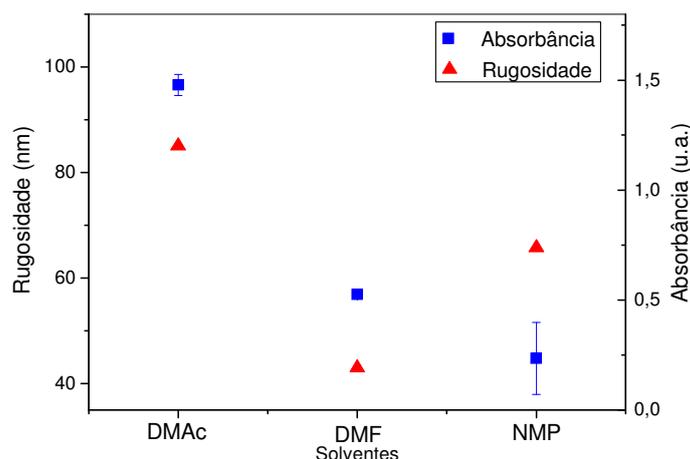


Figura 44: Comportamento da rugosidade e absorbância do filme em função do solvente. Pani adsorvida com pH=5,0 e concentração de 0,8g/L e BN com pH=7,0 e concentração de 1,0g/L.

Dos resultados obtidos do estudo de AFM observou-se que os dados obtidos para a rugosidade dos filmes em parte corroboram as previsões anteriores. Como por exemplo, que de acordo com a quantidade de material adsorvido de Pani a rugosidade do filme diminui e alterando o pH da Pani para valores menores as cadeias adsorvem de forma mais espaçada, umas das outras, o que possibilita a formação de maiores defeitos ao longo do processo de obtenção do filme, explicando assim o crescimento não linear em pH=2,5.

4.6. - Estudo da potencialidade dos filmes como sensor

A avaliação da potencialidade do filme como sensor, foi realizada para um filme depositado sob as seguintes condições: tempo de deposição de 10min, DMAc/água como solvente da Pani, pH=5,0 para a Pani e concentrações de 0,8g/L, pH=7,0 para a BN e concentração de 1,0g/L. A figura 45 ilustra o espectro de absorção no UV-vis do sensor, depois de pronto, contendo 10 bicamadas depositadas. O filme para integrar o sensor foi escolhido nestas condições por apresentar maior quantidade de material adsorvido frente aos demais.

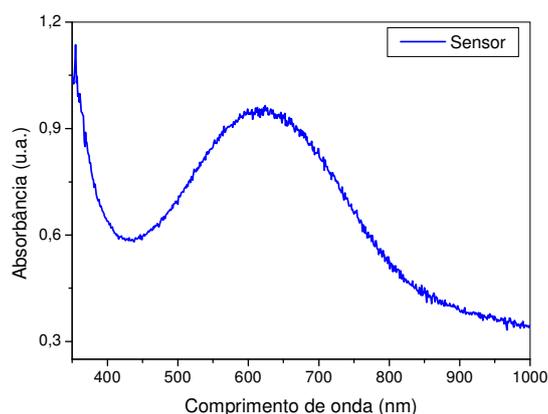


Figura 45: Espectro de absorção no UV-vis do sensor utilizado.

O estudo consistiu em avaliar a resposta do filme ao analito de forma qualitativa quando a este foi aplicada uma tensão conhecida, e a frequência foi variada em um intervalo de 0,01 à 10000 kHz. A resposta do filme a presença do analito foi analisada com base na sua resposta quando imerso em água deionizada e depois no analito.

A Figura 46 ilustra os resultados obtidos para os quatro diferentes analitos estudados.

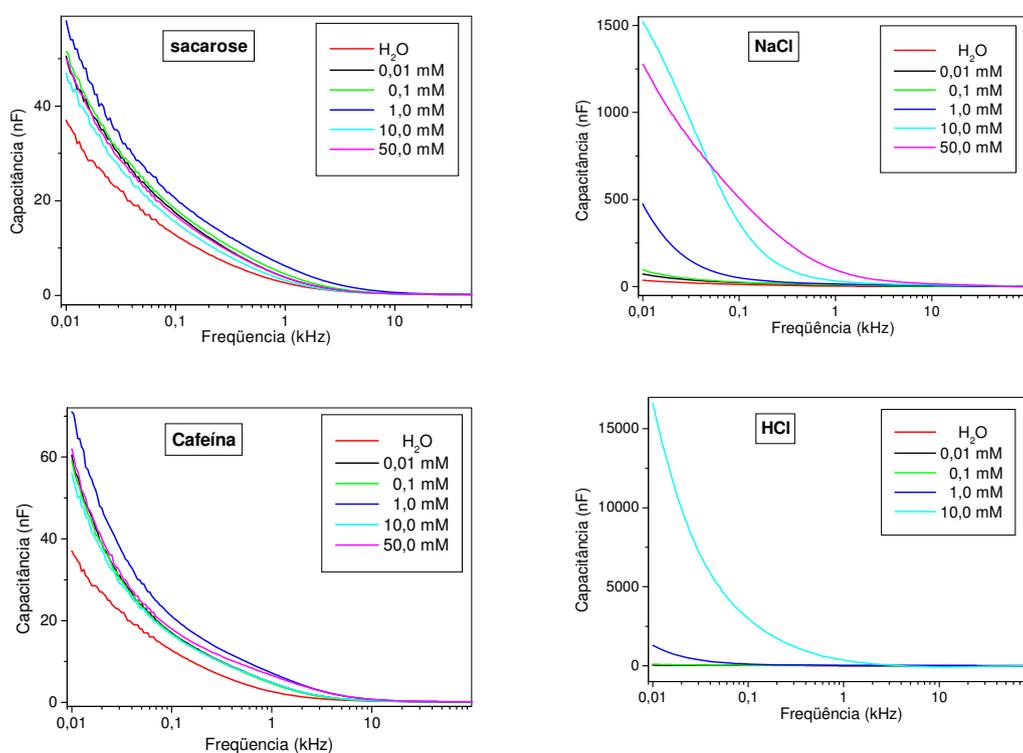


Figura 46: Resultados de espectroscopia de impedância para o sensor em diferentes analitos.

A Figura 47 ilustra os resultados obtidos para a capacitância nos diferentes analitos na frequência de 1,0kHz.

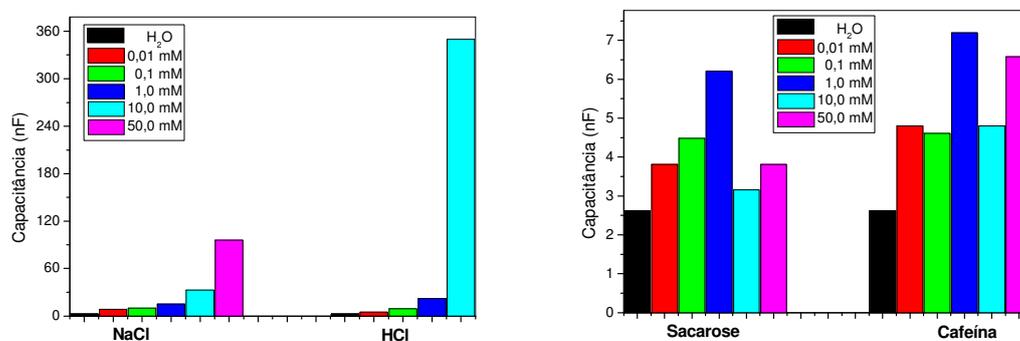


Figura 47: Variação da capacitância em 1kHz para diferentes analitos.

Nos resultados acima, observou-se a mudança que ocorre com a capacitância do circuito em cada analito, as maiores variações ocorrem devido à presença de íons livres em solução, como no caso do HCl e NaCl, estes íons devem interagir diretamente com as cadeias de polianilina, induzindo mudanças conformacionais e dopagem. Quanto à cafeína e sacarose os meios de detecção provavelmente ocorrem por interações físicas com o filme alterando assim a capacitância do sistema. As medidas apresentaram uma boa detecção destes analitos, demonstrando a potencialidade do filme em aplicações como sensor.

CAPÍTULO 5

5. - Conclusão

Filmes automontados de Polianilina (Pani) alternados com borracha natural (BN) foram obtidos pela técnica de automontagem com sucesso apresentando um crescimento linear em função do número de bicamadas depositadas para um tempo de deposição de 10 minutos. A quantidade de material depositado mostrou-se dependente das condições de fabricação e intervalos de imersão.

Estudos de FTIR confirmaram a deposição da borracha nos filmes e revelaram não haver interação secundária entre os polímeros empregados, sendo o processo regido basicamente por interações eletrostáticas.

Os filmes obtidos foram estáveis, não perdendo material para a solução de lavagem por vários dias. Estudos de microscopia revelaram certo grau de rugosidade nos filmes com uma superfície composta de partículas esféricas, atribuídas às partículas de borracha. A rugosidade do filme diminuiu com a quantidade de material adsorvido de Polianilina.

O estudo de viabilidade como sensor mostrou que o filme apresenta uma potencial aplicação como sensor na detecção de HCl, NaCl, sacarose e cafeína em solução mesmo em baixas concentrações molares.

6. - Sugestões para trabalhos futuros

1. Realizar estudo completo da cinética real de adsorção em função do tempo, em função dos parâmetros estudados aqui, sobre o substrato e diferentes números de bicamadas;
2. Com base nos modelos teóricos disponíveis realizar estudos sobre as energias de adsorção e isothermas de adsorção do sistema Pani/BN;
3. Caracterização elétrica dos filmes;
4. Caracterização óptica dos filmes;
5. Estudo da orientação das camadas do filme a partir de análises de raios-x e caracterização óptica não-linear.
6. Estudo da morfologia do filme.
7. Realizar estudos mais completos do filme para os analitos estudados, tais como reprodutibilidade e repetibilidade.

7. - Referências bibliográficas

- ¹ MARINHO, J.R.D. *Macromoléculas e polímeros*. São Paulo: Manole, 2005.
- ² MACDIARMID, A.G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Synthetic Metals*, Lausanne, v.125, p.11-22, 2002.
- ³ MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, São Paulo, v.19, p.388-399, 1996.
- ⁴ MAN, K.Y.K.; WONG, H.L.; CHAN, W.K. Use of a ruthenium-containing conjugated polymer as a photosensitizer in photovoltaic devices fabricated by a layer-by-layer deposition process. *Langmuir*, Whashington, v.22, p.3368-3375, 2006.
- ⁵ LIU, Z.; GUO, W.; FU, D.; CHEN, W. P-N Heterojunction diodes made by assembly of ITO/nano-crystalline TiO₂/polyaniline/ITO. *Synthetic Metals*, Lausanne, v.156, p.414-416, 2006.
- ⁶ LI, D.; JIANG, Y.; WU, Z.; CHEN, X.; LI, Y. Self-assembly of polyaniline ultrathin films based on doping-induced deposition effect and applications for chemical sensors. *Sensors and Actuators B*, Lausanne, v.66, p.125-127, 2000.
- ⁷ XU, X.H.; REN, G.L.; CHENG, J.; LIU, Q.; LI, D.G.; CHEN, Q. Self-assembly of polyaniline-grafted chitosan/glucose oxidase nanolayered films for electrochemical biosensor applications. *Journal Materials Science*, Norwell, v.41, p.4974-4977, 2006.
- ⁸ FOU, A.C.; ONITSUKA, O.; FERREIRA, M.; RUBNER, M.F. Fabrication and properties of light-emitting diodes base don self-assembled multilayers of poly(phenylene vinylene). *Journal Applied Physics*, New York, v.79, p.7501-7509, 1996.
- ⁹ TANAKA, Y. Recent advances in structural characterization of elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, v.64, p.325-385, 1991.
- ¹⁰ PENNACCHIO, H.L. Borracha Natural proposta de preço mínimo. Disponível em: http://www.conab.gov.br/conabweb/download/precos_minimos/proposta_de_precos_minimos_safra_2006_07_borracha.pdf. Acesso em: 20 dez. 2007.
- ¹¹ DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. *Science*, Alexandria, v.277, p.1232-1237, 1997.
- ¹² FERREIRA, M.; CAETANO, W.; ITRI, R.; TABAK, M.; OLIVEIRA Jr., O.N. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett(LB). *Química Nova*, São Paulo, v.28, p.502-510, 2005.

-
- ¹³ PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA Jr.; O. N. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. *Química Nova*, São Paulo, v.24, p.228-235, 2001.
- ¹⁴ GE, C.; ARMSTRONG, N.R.; SAAVEDRA, S.S pH-Sensing properties poly(aniline) ultrathin films self-assembled on indium-tin oxide. *Analytical Chemistry*, Washington, v.79, p.1401-1410, 2007.
- ¹⁵ XIE, D.; JIANG, Y.; PAN, W.; LI, D.; WU, Z.; LI, Y. Fabrication and characterization of polyaniline-based gas sensor by ultra-thin film technology. *Sensors and Actuators B*, Lausanne, v.81, p.158-164, 2002.
- ¹⁶ KERN, W. Purifying Si and SiO₂ surfaces with hydrogen peroxide. *International Semiconductors*, p.94-99, 1984.
- ¹⁷ LOWACK, K.; HELM, C.A. Molecular mechanisms controlling the self-assembly process of polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules*, Easton, v.31, p.823-833, 1998.
- ¹⁸ STOCKTON, W.B.; RUBNER, M.F. Molecular-level processing of conjugated polymers. 4. layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions. *Macromolecules*, Easton, v.30, p.2717-2725, 1997.
- ¹⁹ RAPOSO, M.; PONTES, R.S.; MATTOSO, L.H.C.; OLIVEIRA Jr., O.N. Kinetics of adsorption of poly(o-methoxyaniline) self-assembled films. *Macromolecules*, Easton, v.30, p.6095-6101, 1997.
- ²⁰ ZHANG, Y.; YANG, S.; GUAN, Y.; MIAO, X.; CAO, W.; XU, J. Novel alternating polymer adsorption/surface activation self-assembled film based on hydrogen bond. *Thin Solid Films*, Lausanne, v.437, p.280-284, 2003.
- ²¹ JOHANNES, S.; GRUNEWALD, T.; DECHER, G.; PERSHAN, P.S.; KJAER, K.; LOSCHE, M. Internal structure of layer-by-layer adsorbed polyelectrolyte films: a neutron and X-ray reflectivity study. *Macromolecules*, Easton, v.26, p.7058-7063, 1993.
- ²² RAPOSO, M.; OLIVEIRA Jr, O.N. Adsorption mechanisms in layer-by-layer films. *Brazilian Journal of Physics*, São Paulo, v.28, p.392-404, 1998.
- ²³ SEJDIC, J.T.; SOMAN, R.; PENG, H. Self-assembled polyaniline thin films: comparison of poly(styrene sulphonate) and oligonucleotide as a polyanion. *Thin Solid Films*, Lausanne, v.497, p.96-102, 2006.

-
- ²⁴ PATERNO, L.G.; MATTOSO, L.H.C. Influence of different dopants on the adsorption, morphology, and properties of self-assembled films of poly(o-ethoxyaniline). *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v.83, p.1309-1316, 2002.
- ²⁵ PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Effect of pH on the preparation of self-assembled films of poly(o-ethoxyaniline) and sulfonated lignin. *Polymer*, New York, v.42, p.5239-5245, 2001.
- ²⁶ MATTOSO, L.H.C.; PATERNO, L.P.; CAMPANA, S.P.; OLIVEIRA Jr., O.N. Kinetics of adsorption of self-assembled films from doped poly(o-ethoxyaniline). *Synthetic Metals*, Lausanne, v.84, p.123-124, 1997.
- ²⁷ AVLYANOV, J.K.; MIN, Y.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. Polyaniline: conformational changes induced in solution by variation of solvent and doping level. *Synthetic Metals*, Lausanne, v.72, p.65-71, 1995.
- ²⁸ RAPOSO, M.; OLIVEIRA Jr, O.N. Adsorption of poly(o-methoxyaniline) in layer-by-layer films. *Langmuir*, Washington, v.18, p.6866-6874, 2002.
- ²⁹ FERREIRA, M.; RUBNER, M.F. Molecular-level processing of conjugated polymers. 1. layer-by-layer manipulation of conjugated polyions. *Macromolecules*, Easton, v.28, p.7107-7114, 1995.
- ³⁰ VENANCIO, E.C.; PATERNO, L.G.; FILHO, N.C.; BORATO, C.E.; FIRMINO, A.; MATTOSO, L.H.C. Influence of the pH and substrate immersion time on the adsorption of poly(o-ethoxyaniline) in self-assembled films. *Journal Brazilian Chemical Society*, São Paulo, v.16, p.558-564, 2005.
- ³¹ ZHENG, W.; ANGELOPOULOS, M.; EPSTEIN, A.J.; MACDIARMID, A.G. Concentration dependence of aggregation of polyaniline in NMP solution and properties of resulting cast films. *Macromolecules*, Easton, v.30, p.7634-7637, 1997.
- ³² CHEUNG, J. H.; STOCKTON, W. B.; RUBNER, M. F. Molecular-level processing of conjugated polymers. 3.layer-by-layer manipulation of polyaniline via electrostatic interactions. *Macromolecules*, Easton, v.30, p.2712-2716, 1997.
- ³³ MANTOVANI, G.L.; MACDIARMID, A.G.; MATTOSO, L.H.C. Secondary doping in elastomeric polyaniline blends. *Synthetic Metals*, Lausanne, v.84, p.73-74, 1997.
- ³⁴ TRIVEDI, D.C. Influence of the anion on polyaniline. *Journal Solid State Electrochemistry*, v. 2, p.85-87, 1998.

-
- ³⁵ MASTERS, J.G.; SUN, Y.; MacDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. Polyaniline – allowed oxidation states. *Synthetic Metals*, Lausanne, v.41, p.715-718, 1991.
- ³⁶ MacDIARMID, A.G.; CHIANG, J.C.; RICHTER, A.F.; EPSTEIN, A.J. Polyaniline: a new Concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, Lausanne, v.18, p.285-290, 1987.
- ³⁷ WAN, M.X. Absorption-spectra of thin film of polyaniline. *Journal of Polymer Science A*, New York, v.30, p.543-549, 1992.
- ³⁸ DEBARNOT, D.N.; EPAILLARD, F.P. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v.475, p.1-15, 2003.
- ³⁹ HUANG, J.; VIRJI, S.; WEILLER, B.H.; KANER, R.B. Nanostructured Polyaniline sensors. *Chemical European Journal*, v.10, p.1314-1319, 2004.
- ⁴⁰ ANGELOPOULOS, M.; DIPIETRO, R.; ZHENG, W.G.; MACDIARMID, A.G. Effect of selected processing parameters on solution properties and morphology of polyaniline and Impact on conductivity. *Synthetic Metals, Lausanne*, v.84, p.35-39, 1997.
- ⁴¹ HATCHETT, D.W.; JOSOWICZ, M.; JANATA, J. Acid doping of polianiline: spectroscopic and electrochemical studies. *Journal Physics Chemistry b*, New York, v.103, p.10992-10998, 1999.
- ⁴² RIPPEL, M.M.; LEE, L.T.; LEITE, C.A.P.; GALEMBECK, F. Skim and cream natural rubber particles: colloidal properties, coalescence and film formation. *Journal Colloid and Interface Science*, New York, v.268, p.330-340, 2003.
- ⁴³ PERRELLA, F.W.; GASPARI, A.A. Natural rubber latex protein reduction with an emphasis on enzyme treatment. *Methods*, San Diego, v.27, p.77-86, 2002.
- ⁴⁴ RIPPEL, M. M. *Caracterização microestrutural de filmes e partículas de látex de borracha natural*. 2005, 319 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- ⁴⁵ RIPPEL, M.M.; LEITE, C.A.P.; GALEMBECK, F. Elemental mapping in natural rubber latex films by electron energy loss spectroscopy associated with transmission electron microscopy. *Analytical Chemistry*, Washington, v.74, p.2541-2546, 2002.
- ⁴⁶ TANAKA, Y. Recent advances in structural characterization of elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, v.64, p.325-385, 1991.

⁴⁷ MEDEIROS, E. S. *Desenvolvimento de sensores de polímeros condutores para avaliação de sucos de laranja*. 2006, 218 f.. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

⁴⁸ TOKO, K. Taste sensor. *Sensors and Actuators B*, Lausanne, v.64, p.205-215, 2000.

⁴⁹ Imagem disponível em www.cnpdia.embrapa.br. Acesso em 01/10/2006.

⁵⁰ TAO, S.; HONG, B.; KERONG, Z. An infrared and Raman spectroscopy study of polyanilines co-doped with metal ions and H⁺. *Spectrochimica Acta-A*, Oxford, v.66, p.1364-1368, 2007.

Apêndice - Ajustes gráficos.

- Equação número 4:

$$\Gamma = \Gamma_0 + k_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + k_2(1 - e^{-t/\tau_2})$$

Gráficos	Condição	Γ_0	k_1	k_2	τ_1	τ_2	R^2
13	20s	0,011±0,009	2,5±2,3	0,057±0,008	8039,8±7865,5	32,9±9,2	0,997
13	60s	0,022±0,003	0,46±57,1	0,02±0,06	22582,7±2913280,5	211,0±583,1	0,967
14	pH=2,5	0,0002±0,0005	0,001±0,001	0,0022±0,0009	4,7±7,6	1,0±0,7	0,970
14	pH=5,0	-0,0001±0,0003	0,0079±0,004	0,01±0,03	1,7±0,2	12,0±4,9	0,999
16	1,0g/l	-0,01234±0,0003	0,01375±0,004	0,0043±0,0006	8,0574E-24±0,0006	12,3±4,0	0,967
16	0,8g/l	-0,0001±0,0003	0,0078±0,004	0,01±0,03	1,7±0,2	12,0±4,9	0,999
16	0,6g/l	-0,02±0,7	0,0032±0,002	0,02±0,7	8,1±1,7	0,12±1,03	0,989
16	0,4g/l	-0,05±24,2	0,0035±0,001	0,1±24,2	6,5±1,2	0,08±7,0	0,988
16	0,2g/l	-0,05±1,3	0,0027±0,002	0,05±1,2	13,8±3,3	0,1±0,6	0,993
18	pH=2,5	0,0002±0,0005	0,001±0,001	0,0022±0,0009	4,7±7,6	1,0±0,7	0,970
18	pH=3,0	-0,001±0,001	0,01±0,4	0,0037±0,0009	344,6±14666,7	0,6±0,2	0,960
18	pH=4,0	-0,02±0,2	0,0018±0,002	0,03±0,2	5,7±1,7	0,1±0,3	0,978
18	pH=5,0	-0,0001±0,0003	0,0079±0,004	0,01±0,03	1,7±0,2	12,0±4,9	0,999
21(a)	HCl	0,0002±0,0005	0,0007±0,001	0,0022±0,0009	4,7±7,6	1,0±0,7	0,970
21(a)	TSA	0,001±0,002	0,001±0,001	0,06±0,4	2,4±2,8	212,6±1815,2	0,996
23(a)	DMAc	-0,0001±0,0003	0,0079±0,004	0,01±0,03	1,7±0,2	12,0±4,9	0,999
23(a)	DMF	0,0009±0,0007	0,0058±0,007	2083238,5±5,6E12	2,0±0,6	6820837048,7±1,8	0,987
23(a)	NMP	0,0011±0,0003	0,0035±0,006	1166098,32633±0,0003	3,6±1,4	4091155943,05727±0,0003	0,994
24(a)	Vidro	-0,0001±0,0003	0,0079±0,004	0,02±0,03	1,7±0,2	12,0±4,9	0,999
24(a)	Quartzo	-0,002±0,003	0,003±0,003	0,003±0,003	21,8±42,5	0,5±0,5	0,910
24(a)	Acrílico	0,004±0,006	0,005±0,05	0,003±0,007	37,9±615,6	3,0±6,4	0,948

- Ajustes do crescimento dos filmes.

$$y = a + bx$$

Gráfico	Condições	A	B	R
15(a)	10min	-0,0435±0,007	0,05409±7,7E-4	0,997
15(b)	15min	-0,01469±0,004	0,05811±5,01E-4	0,999
15(b)	20min	-0,07091±0,01	0,10098±0,001	0,999
17(a)	0,8g/l	-0,17718±0,02	0,16651±0,003	0,998
17(b)	1,0g/l	-0,17718±0,02	0,16651±0,003	
17(b)	0,8g/l	-0,03645±	0,04976±	0,998
19(a)	pH=5,0	-0,17718±0,02	0,16651±0,003	0,998
19(b)	pH=5,0	-0,17983±0,05	0,20361±0,008	0,994
19(b)	pH=9,0	-0,17718±0,02	0,16651±0,003	0,998
23(b)	DMAc	-0,17718±0,02	0,16651±0,003	0,998
23(b)	NMP	0,02303±0,004	0,02102±6,7E-4	0,996
21(a)	CSA	9,2E-4±4,6E-5	2,2E-4±4,1E-6	0,998
24(b)	Vidro	-0,17718± 0,02	0,1665± 0,003	0,998
	Quartzo	6,31833E-4± 0,002	0,02193± 2,9E-4	0,999
	Acrílico	0,03403± 0,005	0,04222± 7,5E-4	0,999

$$y = a + bx + cx^2$$

Gráfico	Condições	A	B	C	R
15(a)	5min	0,03903±0,02	-0,02005±0,006	0,00744±4,0E-4	0,997
15(b)	5min	0,01287±0,01	0,01796±0,003	0,00181±2,06E-4	0,997
17(a)	1,0g/l	-0,01317±0,008	0,03046±0,003	0,00328±3,1E-4	0,999
17(a)	0,6g/l	-0,07302±0,02	0,08859±0,008	0,00327±6,9E-4	0,999
17(a)	0,4g/l	-0,08642±0,02	0,08334±0,007	0,00245±6,0007E-4	0,999
17(a)	0,2g/l	-0,01351±0,003	0,02515±0,001	0,00122±1,08E-4	0,999
17(b)	0,6g/l	-0,0033±0,006	0,01377±0,003	0,00236±2,3E-4	0,998
17(b)	0,4g/l	0,00689±0,006	0,01161±0,002	0,00195±2,1E-4	0,998
17(b)	0,2g/l	0,00274±0,003	0,01648±0,001		0,999
19(a)	pH=2,5	-0,05632±0,007	0,07227±0,003	0,00302±2,6E-4	0,999
19(a)	pH=3,0	-0,04384±0,01	0,06839±0,004	0,00307±3,6E-4	0,999
19(a)	pH=4,0	-0,03739±0,01	0,05345±0,006	0,00368±5,09E-4	0,999
19(b)	pH=9,0	-7,0E-5±0,003	0,02499±0,001	7,57466E-4±1,1E-4	0,999
21(b)	HCl	-0,05632± 0,007	0,07227± 0,003	0,00302± 2,6E-4	0,999
	TSA	-0,02193± 0,009	0,05059± 0,004	0,00479± 3,2E-4	0,999
	CSA	-0,02596± 0,006	0,03564± 0,003	0,00343± 2,3E-4	0,999
23(b)	DMF	-0,00133±0,005	0,02267±0,002	0,00304±1,8E-4	0,999