

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE NÍQUEL EM MATRIZES  
POLIMÉRICAS OBTIDAS PELA TÉCNICA LBL

Marcos Bertrand de Azevedo

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof<sup>o</sup> Célio Albano da Costa, Ph.D.

---

Prof<sup>a</sup> Renata Antoun Simão, D.Sc.

---

Dra. Glória Regina da Silva Wildhagen, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2005

AZEVEDO, MARCOS BERTRAND DE

Estudo da Formação de Nanocom-  
pósitos de Níquel em Matrizes Poliméri-  
cas Obtidas pela Técnica LBL [Rio de  
Janeiro] 2005

IX, 67 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,  
M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais, 2005)

Tese – Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE

1. Polímeros

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE NÍQUEL EM MATRIZES  
POLIMÉRICAS OBTIDAS PELA TÉCNICA LBL

Marcos Bertrand de Azevedo

Fevereiro/2005

Orientadora: Marysilvia Ferreira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho estuda a formação de nanocompósitos de níquel em matrizes poliméricas obtidas pela técnica LBL. Filmes de Poli (Cloreto de Alilamina) (PAH)/Poli (Ácido Acrílico) (PAA) e Poli (Cloreto de Dialildimetilamônia) (PDAC)/Poli (Estireno Sulfonado) (PSS) foram montados com o objetivo de funcionarem como nanoreatores na absorção de íons  $\text{Ni}^{2+}$ , com sua posterior estabilização, na forma de Hidróxido de Níquel  $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ , através de reações de oxidação promovidas pela imersão alternada dos filmes em soluções de Cloreto de Níquel (II) Hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e soluções alcalinas de Hidróxido de Sódio (NaOH). Os filmes de PAH/PAA não resistiram aos procedimentos de absorção/estabilização propostos devido à perda de prótons do grupo funcional amina ( $\text{NH}_3^+$ ), presentes na estrutura do PAH, quando expostos a condições de elevado pH.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc)

INVESTIGATION OF NICKEL NANOCOMPOSITES FORMATION IN  
POLIMERIC MATRICES OBTAINED BY THE LBL TECHNIQUE.

Marcos Bertrand de Azevedo

February/2005

Advisor: Marysilvia Ferreira

Department: Metallurgical and Material Engineering

This work investigates the formation of nickel nanocomposites in polymeric matrices obtained by the LBL technique. Poly (Alillamine Hydrochloride) (PAH)/Poly (Acrylic Acid)(PAA) and Poly (Diallyldimethylamonium Chloride) (PDAC)/Poly (Styrene Sulfonate)(PSS) films were assembled to act as nanoreactors for a  $\text{Ni}^{2+}$  absorption with a subsequent stabilization, in the form of Nickel Hydroxide  $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ , by oxidation reactions promoted by the alternate immersion of the films in Nickel (II) Chloride Hexahydrate ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and alkaline Sodium Hydroxide (NaOH) solutions. The PAH/PAA films didn't resist to the procedure proposed due to a deprotonation of the functional group amina ( $\text{NH}_3^+$ ), present at the PAH structure, when exposed to high pH conditions.

## AGRADECIMENTOS

- Inicialmente agradeço a Deus, sem o qual aqui não estaríamos para realizar esse trabalho.
- Agradeço o apoio sempre presente da minha família, meus pais, Fernando e Dimara, minha irmã Roberta, meu cunhado Alexandre e sobrinhos Pedro e Gustavo.
- Agradeço a todos os colegas do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN) que sempre me incentivaram nessa jornada, dando-me ânimo nos momentos mais difíceis.
- Agradeço à chefe do meu departamento, no Instituto de Engenharia Nuclear, Gloria Regina da Silva Wildhagen pela motivação e liberdade que me foi dada durante a execução desse trabalho.
- Agradeço à Márcia Maria Barroso Rodrigues Garrido do Instituto de Engenharia Nuclear, pela ajuda oferecida, sempre com um sorriso no rosto, no manuseio das soluções empregadas nesse trabalho.
- Agradeço a Antonio Geraldo, do Instituto de Engenharia Nuclear, pela ajuda, sempre disposta, nos cortes dos diversos materiais utilizados como substratos nesse trabalho.
- Agradeço a Márcia Benzi, do Instituto de Macromoléculas (IMA/UFRJ) pelo total apoio na realização das análises por Espectrometria UV-VIS.
- Agradeço a Maristela Ferreira da USP São Carlos pelo apoio na realização das análises por Voltametria e Espectrometria FTIR.
- Agradeço a todos do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.
- Finalmente, agradeço a minha orientadora, Marysilvia Ferreira pela oportunidade que me foi dada de desenvolver esse trabalho e pelo apoio dela recebido durante a sua realização.

## ÍNDICE

I – Introdução	1
II – Revisão Bibliográfica	3
II.1 - Adsorção	3
II.1.1 – Adsorção em Polímeros	5
II.1.2 – Adsorção em Polieletrólitos	7
II.2 – Filmes Finos Poliméricos Automontados (LBL)	9
II.3 – Incorporação de Partículas em Filmes Automontados	15
III – Materiais e Métodos	25
IV – Resultados e Discussão	31
IV.1 – Montagem e Caracterização dos Filmes LBL de PAH/PAA	31
IV.2 – Reações de Absorção/Estabilização de Íons Metálicos em Filmes PAH/PAA	37
IV.3 – Montagem e Caracterização dos Filmes LBL de PDAC/PSS	48
IV.4 – Reações de Absorção/Estabilização de Íons Metálicos em Filmes PDAC/PSS	51
V - Conclusões	59
VI – Propostas para Trabalhos Futuros	60
VII – Referências Bibliográficas	62

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação geral das isotermas.	4
Figura 2 – Molécula de polímero adsorvida com trens, voltas e caudas.	6
Figura 3 – Isoterma tipo H para polivinilpiridina ionizada em vidros de silicatos Vycor a partir de diferentes soluções de HCl.	8
Figura 4 – Crescimento de uma bicamada por automontagem.	10
Figura 5 – Representação esquemática de 2 bicamadas adsorvidas seqüencialmente sobre um substrato.	10
Figura 6 – Esquema das compensações intrínsecas e extrínsecas de carga.	11
Figura 7 – Dependência em relação ao pH de isotermas absorção visível x concentração para filmes multicamadas fabricados a partir de soluções com diferentes concentrações de PTAA.	13
Figura 8 – Procedimento para fabricação de um filme ultrafino multicamada de TiO <sub>2</sub> /PSS.	17
Figura 9 – Seção transversal obtida por TEM de um filme multicamada composto por PAH/PAA adsorvido em substrato de poliestireno.	20
Figura 10 – Seção transversal obtida por TEM de um filme multicamada constituído de blocos de bicamadas de PAH/PAA alternado com blocos de bicamadas de PAH/PSS em substrato de poliestireno.	20
Figura 11 – Seção transversal obtida por TEM de filmes multicamadas constituídos por blocos de PAH/PAA e PAH/PSS.	21
Figura 12 – Micrografias obtidas por TEM de filmes PDAC/PSS com diferentes estágios de absorção/hidrólise em atmosfera rica em nitrogênio.	23
Figura 13 – Micrografias obtidas por TEM de filmes PDAC/PSS com diferentes estágios de absorção/hidrólise.	23
Figura 14 – Estrutura dos polieletrólitos utilizados.	25
Figura 15 – Esquema de um Espectrometro UV – VIS convencional.	29
Figura 16 – Aumento da absorbância em 300nm para filmes PAH/PAA em função do número de bicamadas depositadas em substratos de quartzo com	32

geometria de tubos cortados ao longo de seus diâmetros.	
Figura 17 – Micrografia obtida por MEV da superfície de um filme PAH/PAA depositado sobre substrato de vidro com 20,5 bicamadas.	33
Figura 18 – Espectro FTIR de um filme PAH/PAA depositado sobre lâminas de vidro recobertas com Au.	34
Figura 19 – Espectros UV de filmes PAH/PAA depositados sobre lâminas planas de quartzo.	35
Figura 20 – Curva de crescimento dos filmes PAH/PAA depositados sobre substrato plano de quartzo.	36
Figura 21 – Relação entre a absorbância em 300 nm e o número de ciclos de absorção/estabilização realizados em filmes PAH/PAA com 19,5 bicamadas depositados sobre substrato de quartzo com geometria de tubos cortados ao longo de seus diâmetros.	38
Figura 22 – Micrografia obtida por MEV de um filme PAH/PAA com 20,5 bicamadas e submetidos a 10 ciclos de absorção/estabilização.	40
Figura 23 – Espectros FTIR de filmes PAH/PAA com 8 bicamadas depositados sobre lâminas de vidro recobertas com Au.	41
Figura 24 – Espectros UV de filmes PAH/PAA com 6 bicamadas depositados sobre substratos planos de quartzo e submetidos aos ciclos de absorção/estabilização.	42
Figura 25 – Relação entre absorbância em 300 nm e o número de ciclos absorção/estabilização realizados em filmes PAH/PAA com 6 bicamadas depositados sobre substratos planos de quartzo.	43
Figura 26 – Espectros UV de filmes de PAH/PAA depositados sobre substratos planos de quartzo com 6 bicamadas e submetidos a ciclos de 10 minutos de exposição a soluções de NaOH com concentrações de 1M.	44
Figura 27 – Espectros UV de filmes PDAC/PSS depositados sobre substrato plano de quartzo.	49
Figura 28 – Curva de crescimento dos filmes de PDAC/PSS depositados sobre substrato plano de quartzo.	49
Figura 29 – Espectro FTIR de um filme PDAC/PSS depositado sobre lâmina de vidro recoberta com Au.	50

Figura 30 – Espectros UV de filmes PDAC/PSS depositados sobre substrato plano de quartzo com 8 bicamadas e submetidos aos ciclos de absorção/estabilização.	51
Figura 31 – Relação entre a absorbância em 300 nm e o número de ciclos absorção/estabilização realizados em filmes PDAC/PSS com 8 bicamadas depositados sobre substratos planos de quartzo.	52
Figura 32 – Espectros FTIR de filmes PDAC/PSS com 8 bicamadas depositados sobre lâminas de vidro recobertas com Au.	53
Figura 33 – Espectros FTIR, na região de 3700 – 3600 $\text{cm}^{-1}$ , de filmes PDAC/PSS com 8 bicamadas depositados sobre lâminas de vidro recobertas com Au.	54
Figura 34 – Espectros FTIR, na região de 3600 – 3000 $\text{cm}^{-1}$ , de filmes PDAC/PSS com 8 bicamadas depositados sobre lâminas de vidro recobertas com Au.	55
Figura 35 – Espectros FTIR, na região de 1600 – 1000 $\text{cm}^{-1}$ , de filmes PDAC/PSS com 8 bicamadas depositados sobre lâminas de vidro recobertas com Au.	56

## I – INTRODUÇÃO.

A área de pesquisa e desenvolvimento conhecida como Nanociência e Nanotecnologia surgiu nas duas últimas décadas do século XX e tem por objetivo a manipulação estrutural nos níveis atômico, molecular e supramolecular, o que representa passos essenciais para o desenvolvimento de novos materiais [1].

Materiais em escala nanométrica, com partículas na faixa de 1 a 100 nm, possuem propriedades incomuns comparadas com aquelas do volume (*bulk*) de materiais cristalinos. Essas novas propriedades eletrônicas, ópticas, químicas e magnéticas podem ser exploradas em diferentes áreas tecnológicas, o que vem, nos últimos anos, despertando a atenção de físicos, químicos, biólogos e tecnólogos em geral para a fabricação de materiais nanoestruturados [2].

Tais sistemas nanoparticulados são vistos como de grande importância tecnológica no desenvolvimento de circuitos integrados de ultra alta densidade miniaturizados, dispositivos de armazenamento de informações do futuro, além de viabilizar a superação da barreira dos 100 nm na eletrônica convencional, levando ao desenvolvimento de dispositivos eletrônicos moleculares nanodimensionais. Outras possibilidades de aplicação de tais sistemas encontram-se na áreas de catálise, fotônica e biosensores [3,4].

Em anos recentes, compósitos de nanopartículas em matrizes poliméricas vêm atraindo o interesse dos pesquisadores devido a suas propriedades sinérgicas e híbridas, derivadas de seus diversos componentes. Esses materiais apresentam propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas diferenciadas, induzidas pela presença física das nanopartículas, pela interação do polímero com as mesmas, bem como pelo seu estado de dispersão [1,5,6].

Atenção especial vem sendo dada à possibilidade de nucleação de nanopartículas inorgânicas e estudo de seu crescimento em várias matrizes cujas estruturas sejam capazes de restringir esse crescimento, tais como zeólitas, membranas, micelas, vesículas, células, filmes LB (Langmuir – Blodgett) e polímeros. No momento em que o procedimento padrão para manipulação de sistemas em escala nanométrica envolvia o desenvolvimento de métodos químicos para a síntese de sólidos inorgânicos de composição, estrutura e morfologia desejados, um procedimento alternativo, simples e único, surge, envolvendo nucleação *in situ* de nanopartículas em estruturas

supramoleculares altamente organizadas e seu subsequente crescimento controlado em cristais também altamente organizados [7,8].

A técnica de montagem de filmes finos multicamadas (*Layer by Layer* – LBL) em substratos sólidos, através da adsorção de polieletrólitos, desenvolvida no início da década de 90, vem se mostrando eficiente na fabricação de modelos com espessura controlada. Muitos trabalhos têm demonstrado que tais multicamadas podem ser fabricadas com grande reprodutibilidade e que a estrutura resultante apresenta-se robusta, além de mecânica e termicamente estáveis [4, 9-11].

Além disso, a estrutura supramolecular e porosa de tais filmes possibilita o estudo de reações químicas em escala nanométrica, como já ficou demonstrado em alguns estudos que serão melhor abordados na seqüência deste trabalho. Tais reações se dariam, basicamente, através da incorporação e ligação de íons metálicos aos grupos funcionais aniônicos presentes no filme e posterior estabilização destes, formando nanopartículas de óxidos, hidróxidos, oxi-hidróxidos, sulfetos, sulfatos, etc. A estrutura desses filmes seria, então, responsável pela restrição ao crescimento de tais cristais, possibilitando um controle de sua morfologia e tamanho [2-4,7,8].

Essa tese propõe-se, então, a dar início ao estudo da formação de nanocompósitos de partículas inorgânicas em matrizes poliméricas obtidas pela técnica LBL, no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), contribuindo assim para o início de uma linha de pesquisa bastante atual e de grandes perspectivas dentro dos campos acadêmico e tecnológico. O trabalho consiste, então, na preparação de filmes automontados (LBL), através da deposição alternada de polieletrólitos em um substrato sólido, seguido de um processo de incorporação de precursores para a nucleação e crescimento das partículas no interior da estrutura de tais filmes.

O material inorgânico escolhido para ser incorporado foi o Hidróxido de Níquel  $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ , devido a suas aplicações em sistemas de baterias recarregáveis e como precursor em catalisadores, bem como devido à aparente simplicidade do processo de incorporação [12-13].

## II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

### II.1 - Adsorção.

A preparação de filmes automontados (*Layer by Layer* – LBL) consiste na adsorção de camadas de um material sobre camadas de outro a partir de soluções líquidas diluídas. Portanto, é de fundamental importância ter-se uma idéia de como se dá esse processo de adsorção.

Para que haja adsorção, faz-se necessária a interação entre o soluto adsorvido (adsorvato) e o substrato (adsorvente). Tais interações podem ser classificadas em químicas e físicas, de acordo com os tipos de ligação entre os componentes. As interações serão químicas no caso das ligações envolvidas serem covalentes. Já as interações físicas poderão ser devidas a:

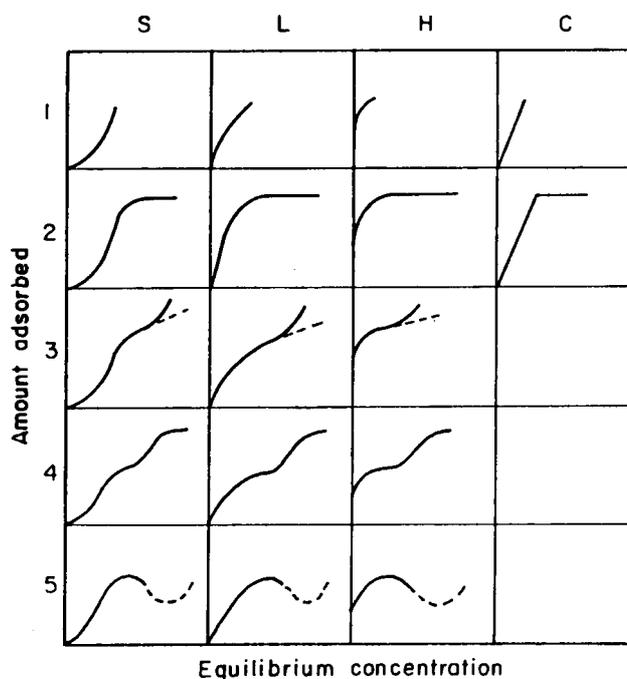
- a) Ligações iônicas.
- b) Ligações ou pontes de hidrogênio que correspondem a interações atrativas intermoleculares causadas por dipolos permanentes que ocorrem entre elementos altamente eletronegativos, tais como o flúor, o oxigênio, o nitrogênio ou o cloro, de um componente e um elemento como o hidrogênio do outro.
- c) Ligações hidrofóbicas causadas, geralmente, pela associação e adsorção de cadeias de hidrocarbonetos que se encontram em solução aquosa de modo a repelir as moléculas de água.
- d) Forças de Van der Waals.

Importante se faz destacar que a interação entre o adsorvato e o substrato pode ocorrer por meio de mais de um tipo de ligação, dependendo de suas estruturas químicas.

A abordagem mais adequada para se estudar os mecanismos de adsorção é através das chamadas isotermas de adsorção, que consistem na relação da quantidade adsorvida em função da concentração de soluto em equilíbrio [14].

Os estudos de tais isotermas devem sempre levar em consideração alguns aspectos importantes, tais como: a taxa de adsorção, a forma da isoterma, o significado do platô encontrado em algumas delas, a quantidade de solvente adsorvido, a espessura da camada adsorvida, a orientação das moléculas adsorvidas, o efeito da temperatura e a

natureza das interações entre o adsorvato e o adsorvente. As isotermas de adsorção podem apresentar diferentes formas, sendo as mesmas classificadas de acordo com a figura 1. Essa classificação deve-se, originalmente, a Giles e colaboradores [15]. Podem ser observadas, na figura, quatro classes distintas de isotermas, conforme seus formatos iniciais. A classe L (Langmuir) é a mais comum e possui uma região côncava em relação ao eixo de concentrações; a classe S tem esse nome por possuir uma região inicial convexa em relação ao eixo das concentrações, seguida de um ponto de inflexão; a de classe H (*High Affinity*) resulta de uma forte adsorção em concentrações muito baixas, dando a impressão de que ocorre uma interseção deste tipo de curva com o eixo das ordenadas; finalmente, a classe C (*Constant Partition*) é aquela que apresenta uma porção inicial linear, indicando uma divisão do soluto entre a solução e o adsorvente.



**Figura 1 – Classificação Geral das Isotermas [14].**

Através de uma abordagem teórica sobre as diferentes formas de isotermas, ficou demonstrado por Giles e colaboradores [15] que uma série de informações poderiam ser obtidas a respeito do mecanismo de adsorção. Por exemplo, se a interação entre as moléculas adsorvidas pode ser considerada desprezível, a energia de ativação será independente da cobertura e a isoterma será do tipo L ou H. Caso essa força de interação seja significativa em relação à interação existente entre as moléculas adsorvidas e o substrato, a energia de ativação será maior, ocorrendo uma adsorção

cooperativa correspondente a isothermas do tipo S. Já a curva C pode ser associada a substratos porosos onde o número de sítios preferenciais para adsorção permanece constante dentro da faixa de variação da concentração de soluto.

### **II.1.1 - Adsorção em Polímeros.**

Em muitos aspectos, a adsorção de polímeros difere drasticamente da adsorção de moléculas pequenas. Essa diferença se deve ao grande número de configurações que uma macromolécula pode assumir, tanto no volume (*bulk*) da solução quanto numa interface.

Para polímeros flexíveis, por exemplo, a perda de entropia por molécula na adsorção é maior do que aquela para moléculas pequenas, ou mesmo, para cadeias poliméricas rígidas. Por outro lado, a diminuição em energia é também muito maior devido às várias ligações possíveis por cadeia [16].

Mesmo no que diz respeito ao ponto de vista experimental, existem substanciais diferenças entre a adsorção de polímeros (macromoléculas) e os casos correspondentes para baixa massa molecular, uma vez que a simples determinação das quantidades adsorvidas não é suficiente para descrever o estado do adsorvato macromolecular. Para isso, seriam também necessárias informações a respeito da fração ligada, da espessura da camada adsorvida e da distribuição da densidade de segmentos.

Uma vez que é impossível, e mesmo desnecessário, descrever detalhadamente cada configuração do sistema em cada instante de tempo, métodos estatísticos podem ser utilizados para avaliar, teoricamente, a adsorção de polímeros. Com isso, foram desenvolvidos uma série de experimentos e teorias que, segundo Fleer e Lyklema [16], não representam bem o comportamento de tais sistemas, devido à grande dificuldade de se levar em consideração todas as variáveis importantes ao processo. Deste modo, devido à simplicidade da elaboração das isothermas de adsorção, tal abordagem continua sendo válida, fornecendo tendências qualitativas, e algumas vezes semi quantitativas, que parecem ser obedecidas por muitos sistemas de adsorção de polímeros.

Importante se faz destacar que esta abordagem não leva em conta alguns parâmetros importantes, tais como: reversibilidade da adsorção, efeito do tempo, dispersividade do polímero e características do adsorvente. Isso impede que vários aspectos relevantes possam ser definidos com precisão.

Dentre as tendências acima citadas, pode-se destacar:

- a) Muitos polímeros adsorvem a partir de soluções em uma variedade de superfícies.
- b) As isotermas de adsorção de polímeros apresentam-se como da classe H (*High Affinity*).
- c) A adsorção aumenta com a massa molecular para solventes pobres ou ruins e é, praticamente, insensível a ela para bons solventes.
- d) A influência da temperatura é pequena, ou mesmo ausente.
- e) É difícil, ou mesmo impossível, dessorver polímeros por diluição.
- f) A adsorção de polímeros é um processo mais lento do que a adsorção de substâncias de mais baixa massa molecular, principalmente se a sua distribuição de massa molecular é ampla.

Deve-se, mais uma vez, salientar que estas são apenas tendências e que, portanto, podem apresentar exceções.

Para uma melhor compreensão de tópicos que serão abordados mais adiante neste trabalho, faz-se necessário a definição e distinção de 3 tipos de seqüências de segmentos que aparecem nos processos de adsorção de macromoléculas lineares: trens (*trains*), voltas (*loops*) e caudas (*tails*). Conforme pode ser visto na figura 2, um trem é uma série de segmentos consecutivos, todos em contato com a superfície do adsorvente. Uma volta consiste de segmentos em contato somente com a solução, porém ligados a um trem em cada um de seus lados. Já a cauda está ligada a um trem por um lado e mergulhada na solução pelo outro.

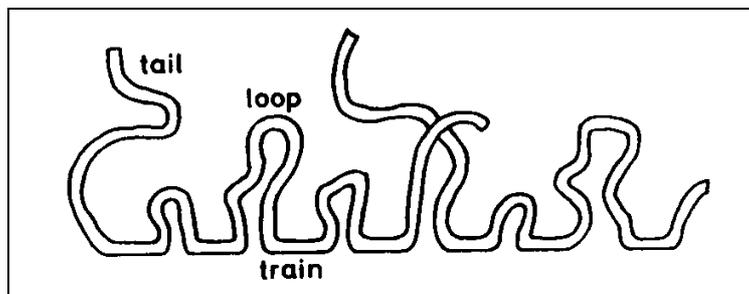


Figura 2 – Molécula de polímero adsorvida com trens, voltas e caudas [16].

A distribuição de tamanhos de trens, voltas e caudas depende de uma série de parâmetros, tais como: qualidade do solvente, massa molecular, energia livre de adsorção por segmento, entre outros. Tal distribuição pode ser prevista por modelos teóricos.

### II.1.2 - Adsorção de Polieletrólitos.

Polieletrólitos são materiais que se constituem de longas moléculas, as quais carregam ou portam grupos ionizados. Um tipo de polieletrólito bastante comum apresenta moléculas poliméricas lineares flexíveis e possuem uma estrutura do tipo  $[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{X}) -]_y$ , onde X pode ser um grupo aniônico ou catiônico. Estas moléculas, geralmente, adotam uma configuração enovelada ou emaranhada estendida (*extended random coil*). Outros tipos de polieletrólitos são as moléculas biológicas, como as proteínas e os ácidos nucleicos, que podem adotar, em solução, estruturas intramoleculares muito específicas, estabilizadas por pontes de hidrogênio e/ou interações hidrofóbicas. Para este trabalho, o interesse estará focado no primeiro tipo apresentado, ou seja, nas moléculas lineares flexíveis.

A adsorção de polieletrólitos é um caso especial de adsorção de polímeros, que foi, brevemente, comentada no item anterior. Portanto, uma importante questão é saber o quanto da conformação específica original do polieletrólito será mantida com a adsorção.

Os novos ou emaranhados flexíveis do polieletrólito experimentam uma transição conformacional quando são adsorvidos com um número variável de segmentos na interface. A ligação ou fixação de um segmento aumenta a probabilidade de um segmento vizinho vir a ser adsorvido. Essa cooperação entre os segmentos adjacentes leva a adsorção a ocorrer na forma de trens, alternado por voltas mergulhadas na solução, enquanto que as terminações das cadeias podem formar caudas (Vide figura 2).

O quanto os segmentos não adsorvidos vão ocorrer na forma de voltas ou de caudas, vai depender do tamanho da cadeia polimérica. Uma volta possui menor liberdade conformacional do que uma cauda do mesmo tamanho, fazendo com que, por considerações de entropia, as caudas pareçam mais favorecidas em relação às voltas. Por outro lado, para moléculas muito longas a alternância de voltas e trens produz mais entropia do que a adsorção de um simples trem com uma ou duas caudas. Deste modo, para moléculas não muito longas, os segmentos não adsorvidos serão

predominantemente encontrados na forma de caudas, enquanto que para moléculas infinitamente longas haverá uma predominância de voltas [17,18].

Porém, deve-se destacar, também, que o processo de adsorção de polieletrólitos é mais complexo do que o de um polímero não iônico devido à interação eletrostática que existe entre o polímero e o adsorvente. De uma maneira geral, polieletrólitos podem adsorver em superfícies de carga oposta, bem como naquelas que carreguem o seu mesmo tipo de carga [17,18].

Costuma-se dizer que a adsorção de polieletrólitos pode ser encarada como a adsorção de polímeros com soluções de alta força iônica ou com polímeros de baixa densidade de cargas. Por isso, não é surpresa que sua isoterma de adsorção seja do tipo H (*High Affinity*), a mesma observada para polímeros não iônicos. A figura 3 apresenta um exemplo dessa isoterma para um determinado polieletrólito [17].

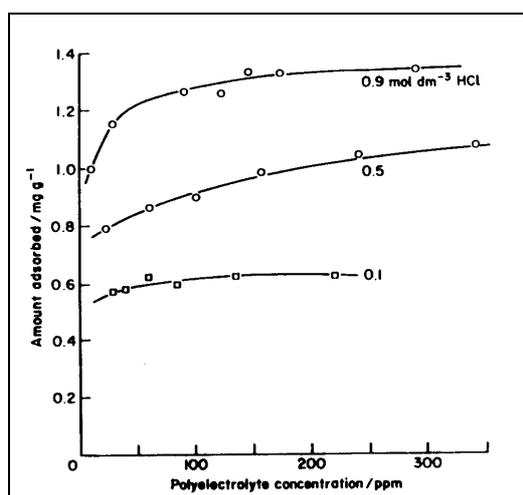


Figura 3 – Isoterma tipo H para polivinilpiridina ionizada em vidros desilicatos Vycor a partir de diferentes soluções de HCl [17].

Uma consequência deste tipo de isoterma é a freqüentemente mencionada “irreversibilidade” do processo de adsorção de polieletrólitos, ou seja, uma posterior lavagem com o solvente não torna a dissolver o polímero. Isto pode ser esperado, uma vez que se tenha uma solução praticamente livre de polímero em equilíbrio com um adsorvente praticamente saturado. Mesmo do ponto de vista microscópico, uma dessorção instantânea seria improvável. Isto porque um polímero fixado, diga-se por 10-100 segmentos, somente poderia dessorver se todos os segmentos se desprendessem simultaneamente.

Por esta razão rearranjos de moléculas adsorvidas de polieletrólitos são processos que demandam muito tempo e é compreensível que um experimento de adsorção possa durar horas, ou mesmo mais que isso, antes de que a quantidade adsorvida se torne constante.

Entretanto, uma dessorção é possível quando as condições são drasticamente alteradas em relação àquelas que prevaleceram durante o experimento de adsorção. Por exemplo, uma dessorção pode ser provocada pela imposição de uma significativa repulsão eletrostática entre o polieletrólito e o adsorvente, bem como através de mudanças no pH. Além disso, a adição de polímeros que adsorvem fortemente ou uma drástica redução da força iônica da solução podem levar à dessorção de polieletrólitos.

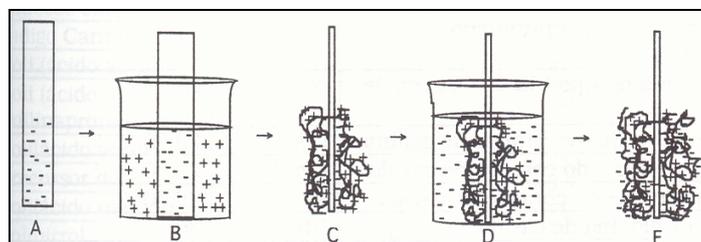
## **II.2 - Filmes Finos Poliméricos Automontados (LBL).**

No início da década de 90, foi demonstrado por Decher e colaboradores [9,19,20] que é possível montar filmes finos poliméricos multicamadas em superfícies carregadas através da deposição alternada de poliânions e policátions. Posteriormente, foi encontrado por Ferreira e colaboradores [10,11] que essa técnica poderia ser estendida para a manipulação de polímeros conjugados. Desde então, tal técnica vem se estabelecendo como uma ferramenta muito versátil no processamento de polieletrólitos na forma de filmes finos.

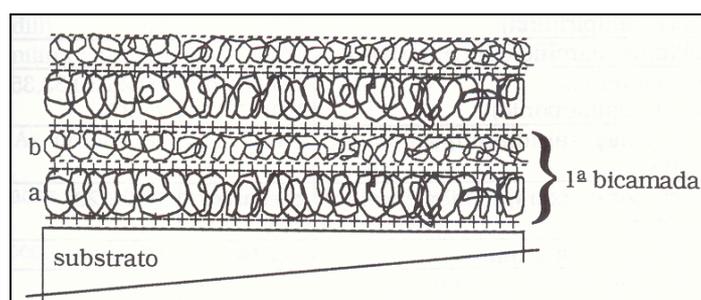
Tal abordagem apresenta uma série de vantagens dentre as quais se destacam o fato de ser limpa sob o ponto de vista ambiental, já que o processo é todo baseado em água, é passível de automação e facilmente integrado às tecnologias correntes, podendo, facilmente, ser utilizado na fabricação de complexas heteroestruturas multicamadas com excelente controle de sua arquitetura molecular. Além disso, nela, os processos de adsorção apresentam-se independentes do tamanho do substrato e de sua topologia e a espessura (quantidade adsorvida) aumenta linearmente com o número de bicamadas.

O processo de criação desses filmes finos de camadas alternadas, envolve, basicamente, a imersão de um substrato em uma solução aquosa diluída de um polication, seguida, ou não, de uma lavagem do substrato em água e, posteriormente, de uma nova imersão deste em solução diluída contendo o poliânion. O processo pode ser repetido quantas vezes for desejado para produzir filmes finos multicamadas onde cada bicamada depositada terá espessura da ordem de 10-80Å, dependendo de parâmetros tais como a concentração, o pH e a força iônica da solução.

As figuras 4 e 5 esquematizam, respectivamente, o crescimento de uma bicamada por automontagem e faz uma representação esquemática de 2 bicamadas adsorvidas seqüencialmente sobre um substrato.



**Figura 4 – Crescimento de umabcamada por automontagem: A) Substrato carregado; B) Imersão do substrato em solução contendo polieletrólito catiônico; C) Substrato coberto com o polímero catiônico (primeira camada); D)Imersão do substrato em solução contendo polieletrólito aniônico; E) O substrato coberto com umabcamada [21].**



**Figura 5 – Representação esquemática de 2bicamadas (4 camadas)adsorvidas seqüencialmente sobre um substrato: a)polieletrólito catiônico; b)polieletrólito aniônico[21].**

A formação destes filmes é baseada na tendência que polieletrólitos com cargas elétricas opostas têm para formar complexos, em solução aquosa. Tal complexação é principalmente devida à interação eletrostática atrativa entre as cadeias, porém a estabilidade dos complexos formados depende não só da força desta atração, mas também da densidade de cargas do polímero e da força iônica da solução [22,23].

Segundo Hoogeveen e colaboradores [22], na adsorção de polieletrólitos, o balanço de cargas superficiais não é apenas simplesmente compensado, como prevê alguns modelos estáticos, mas sim é fortemente supercompensado. É esta supercompensação que possibilita a existência destas multicamadas, ou seja, somente através da supercompensação consegue-se a adsorção de uma camada, levando à

inversão da carga superficial e possibilitando que moléculas de cargas opostas a ela possam ser novamente atraídas.

Riegler e colaboradores [24] também se referem à essa supercompensação, assumindo que camadas consecutivas de um filme multicamadas possuem alto grau de interpenetração e que elas neutralizam eletricamente umas às outras (compensação de cargas), com exceção da camada mais externa, cuja carga supercompensa as cargas das multicamadas abaixo dela, viabilizando a adsorção da próxima camada.

Essa questão do equilíbrio de cargas ou da neutralidade elétrica no interior da estrutura do filme ainda desperta muita discussão, porém pode-se afirmar que dois cenários básicos podem ser considerados. No primeiro caso, onde o termo “Compensação Intrínseca” é utilizado, a carga positiva do polycation é balanceada pela carga negativa do poliânion, ou seja, o filme se encontra livre da presença de íons em sua estrutura. No mecanismo alternativo, conhecido como “Compensação Extrínseca”, parte da carga do polímero é equilibrada por íons originados nas soluções usadas na fabricação dos filmes [24,25]. A figura 6 apresenta um esquema de tais mecanismos de neutralização ou de compensação de cargas.

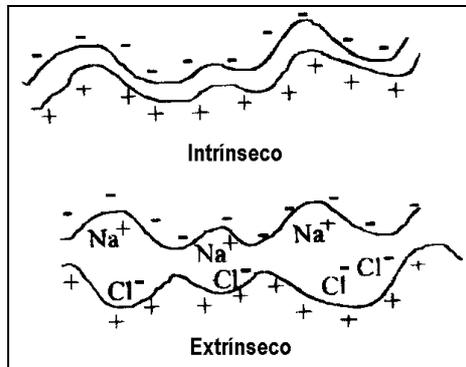


Figura 6 – Esquema das compensações intrínsecas e extrínsecas de carga[25].

Em relação à espessura e à conformação das cadeias poliméricas adsorvidas, têm-se verificado que esta depende, principalmente, da afinidade do adsorvente com o adsorvato, de acordo com o nível de repulsão intracadeia dos íons distribuídos ao longo das cadeias. Altos níveis de repulsão intracadeia, por exemplo, tendem a produzir finas camadas adsorvidas, com as cadeias adotando uma conformação mais estendida na superfície, geralmente associada com *trens*. Por outro lado, níveis mais baixos de interação levam a uma camada mais espessa, devido à existência de uma maior fração de segmentos poliméricos na forma de voltas e caudas. É importante ressaltar aqui, que

no caso do crescimento dos filmes a interação adsorvente/adsorbato é do tipo polímero/polímero, uma vez que ocorre a deposição de um polímero sobre camada de polímero e vice versa.

O nível de repulsão intracadeia de um polieletrólito pode ser manipulado através de alterações na força iônica da solução polimérica (efeito blindagem) e/ou por alterações na densidade de cargas ao longo da cadeia polimérica, por exemplo, através de controle do pH da solução que contém um polieletrólito fraco [26,27].

No que diz respeito à influência da força iônica da solução, pode-se dizer que a mesma está relacionada com o fato de, nos processos de adsorção de polieletrólitos, não se chegar a atingir uma situação de equilíbrio, mas sim as moléculas de polieletrólitos serem adsorvidas apenas até que sejam repelidas eletrostaticamente pela superfície. Se o polieletrólito é adsorvido a partir de uma solução de alta força iônica, é possível adsorver-se uma maior quantidade de material na superfície. Isto se deve ao fato da presença de sais iônicos exercerem uma ação mais eficiente como blindagem para as interações eletrostáticas [28]. Assim, através de ajustes da força iônica da solução, é possível obter-se um controle adequado da espessura da camada adsorvida a nível molecular [28,29]. Entretanto, esse tipo de abordagem se apresenta limitada pela baixa solubilidade de polieletrólitos de alta massa molecular em soluções de alta força iônica, uma vez que a adição de sais faz da água um solvente menos eficiente para polieletrólitos.

Já no tocante à influência da densidade superficial de cargas, têm-se observado que a quantidade de polieletrólito adsorvido na superfície aumenta com o aumento da densidade de cargas, uma vez que mais material é necessário para balancear e supercompensar a maior densidade de cargas da superfície de cargas opostas [27].

Assim, pode-se esperar que dois parâmetros se apresentem como fundamentais no controle do processo de adsorção de polieletrólitos em superfícies de cargas opostas, na ausência de sais adicionados. São eles: a densidade linear de cargas da cadeia polimérica adsorvida e a densidade superficial de cargas do adsorbato. Isto viabiliza a oportunidade de controle sistemático da quantidade de polieletrólito adsorvido em uma superfície e da organização/conformação dessas cadeias adsorvidas.

Uma vez que o grau de ionização de um polieletrólito fraco pode ser controlado através de alterações no pH, torna-se viável controlar-se sistematicamente tanto a densidade linear de cargas da cadeia polimérica adsorvida como a densidade superficial de cargas. Esta abordagem é bastante útil durante o processo de adsorção seqüencial

camada a camada, já que fornece meios poderosos de controle da composição da bicamada, da espessura e organização destes filmes [22,26,27].

Segundo Yoo e colaboradores [27] é possível controlar-se a quantidade de poliácido adsorvido durante a deposição através de ajustes no pH da solução de poliácidos, enquanto a quantidade de polication adsorvido pode ser independentemente controlada através do ajuste do pH da solução de polication. No primeiro caso, o pH da solução aniônica determina a densidade linear de cargas do poliácido e, conseqüentemente, a sua quantidade adsorvida. No segundo caso, o pH da solução catiônica determina a densidade de cargas da camada mais externa de poliácido, previamente adsorvida. Ou seja, através do controle do grau de ionização do poliácido, tanto a camada a ser adsorvida quanto a camada previamente adsorvida, é possível controlar-se as espessuras totais das bicamadas, bem como a composição de tais bicamadas (quantidades de polication e poliânion por bicamada).

A figura 7 apresenta um exemplo do efeito do pH na adsorção de um polieletrólito fraco [Poli (Tiofeno 3 Ácido Acético – PTAA)]. Observa-se que as isotermas mostradas nesta figura revelam que a quantidade de PTAA adsorvida a partir de uma solução com determinada concentração de PTAA aumenta a medida que o pH diminui [26]. Além disso, tais isotermas são do tipo H, típica para a adsorção de polímeros, conforme já havia sido comentado anteriormente neste trabalho.

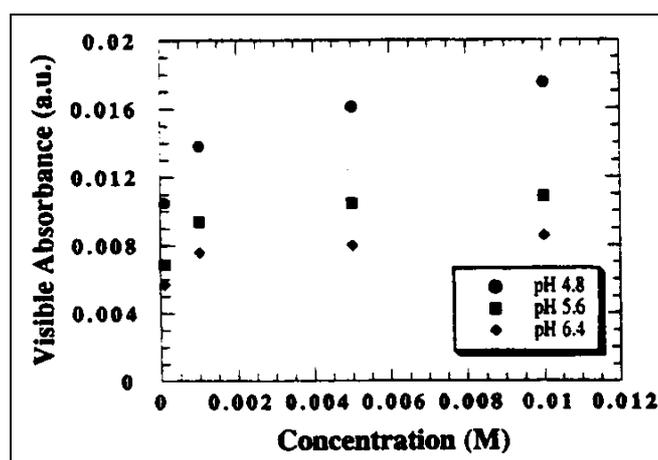


Figura 7 – Dependência em relação ao pH de isotermas de absorção visível X concentração para filmes multicamadas fabricados a partir de soluções com diferentes concentrações de PTAA [26].

Este tipo de dependência com o pH é típico para polieletrólitos fracos, como o PTAA, nos quais o grau de ionização das cadeias  $\alpha$  depende do pH da solução. Em

geral, este aumenta com o aumento do pH. Alguns trabalhos têm revelado que a quantidade de polieletrólito adsorvido em uma superfície carregada é máxima em valores de pH da ordem de 1 pH abaixo do limite de solubilidade ( $pK_0$ ) do poliácido [26].

Ainda que se reconheça que a densidade linear de cargas seja um importante parâmetro de controle do processo de fabricação dos filmes automontados, a compreensão do seu papel no processo ainda não está devidamente esclarecido. Encontra-se, por exemplo, na literatura trabalhos onde afirma-se existir uma densidade de cargas mínima limite para que o crescimento da multicamada possa ocorrer. Entretanto, outros estudos revelam que a construção de filmes multicamadas com polieletrólitos de muito baixa densidade de cargas também pode ser conseguida [30].

O papel da densidade linear de cargas na adsorção de polieletrólitos foi inicialmente estudado [27,31] através da monitoração do crescimento das multicamadas de polieletrólitos fracos, como o Poli(Cloreto de Alilamina) (PAH) e Poli (Ácido Acrílico) cujos graus de ionização são dependentes do pH. Nesses trabalhos, chegou-se à conclusão de que a molhabilidade da superfície, o grau de interpenetração das camadas adjacentes, a espessura das camadas e a rugosidade da superfície eram sensíveis à densidade de cargas dos polieletrólitos, que variavam com alterações no pH das soluções de mergulho ou de deposição.

Entretanto, existe uma dificuldade associada com sistemas desse tipo, baseados em polieletrólitos fracos, para o estudo específico da influência da densidade de cargas. É que o grau de ionização dos polieletrólitos não pode ser facilmente controlado, sendo, por exemplo, dependente da concentração local em prótons, a qual pode variar com a distância a partir do substrato. Além disso, foi reportado que os segmentos de cadeia de PAA adsorvidos, possuem um menor  $pK_a$  efetivo quando no ambiente do PAH do que quando em solução. Esses detalhes complicam bastante a análise dos resultados obtidos e, conseqüentemente, a melhor compreensão a respeito do papel da densidade linear de cargas nos processos de automontagem eletrostática desse tipo de filme [32].

Para que tais problemas possam ser amenizados, ou mesmo eliminados, alguns estudos sobre a influência da densidade de cargas na formação de filmes multicamadas vêm sendo realizados utilizando-se polieletrólitos fortes, já que sua utilização oferece a oportunidade de distinguir a alteração de carga da cadeia de polieletrólito adsorvido e a carga superficial. Deve-se lembrar que, no caso de polieletrólitos fracos, tanto a carga superficial quanto a carga da cadeia adsorvida se alteram simultaneamente através de

alterações no pH das soluções de deposição [23,32], enquanto que no caso de polieletrólitos fortes as densidades lineares de carga são fixas, uma vez que estes se encontram no estado totalmente ionizados, sofrendo pouca ou nenhuma influência do pH da solução [23,32,33].

Percebe-se, portanto, que apesar de ser um tema bastante explorado por pesquisadores nos últimos anos, a técnica de formação de filmes multicamadas (*Layer by Layer – LBL*) ainda apresenta uma série de controvérsias em relação à melhor compreensão dos mecanismos responsáveis pela sua formação e mesmo pela sua estabilidade. A título de ilustração, é muito difícil encontrar-se na literatura científica referências sobre desorção ou mesmo degradação desses filmes quando expostos a condições severas, como por exemplo variações drásticas de pH.

### **II.3 - Incorporação de Partículas em Filmes Automontados.**

Como já foi enfatizado no início deste trabalho, materiais nanoestruturados com tamanho, forma e geometria bem definidas, em escala entre a nanométrica e a micrométrica, possuem propriedades diferenciadas do volume (*bulk*) dos materiais, sendo que, nos anos mais recentes, cresceu bastante o interesse por nanopartículas inorgânicas de metais, semicondutores e materiais magnéticos, que surgiram como uma classe avançada de materiais com propriedades baseadas em seus efeitos de confinamento quântico e grandes áreas superficiais. Essas nanopartículas têm despertado enorme interesse nas áreas envolvendo catálise, magnetismo, fônica e sensores.

Para que se possa manipular e processar essas nanopartículas em formulações tecnologicamente viáveis, em muitos casos, estas são envolvidas em matrizes poliméricas ou filmes finos poliméricos. Uma simples mistura das nanopartículas com os polímeros seria um caminho imaginável, porém geralmente isso leva a estruturas heterogêneas [34,35].

Com o objetivo de se obter filmes nanoparticulados homogêneos e ordenados, a técnica de montagem de filmes (LBL) é frequentemente empregada para agrupar nanopartículas pré formadas com polieletrólitos de cargas opostas [34,36-41]. A característica comum desses trabalhos é que as nanopartículas, com cargas apropriadas e modificações estabilizadas de superfície, precisam ser preparadas antes da construção ou montagem dos filmes e, embora as espessuras desses filmes possam ser controladas

através da variação dos ciclos de deposição, encontra-se muita dificuldade na manipulação do tamanho das partículas durante e após a montagem de tais dispositivos. Mais ainda, o controle da concentração destas partículas no interior de tais estruturas é bastante complicado [34]. Na seqüência deste trabalho ainda será apresentado, a título de ilustração, um exemplo da elaboração deste tipo de sistemas nanoparticulados.

Entretanto, uma metodologia de síntese “in situ”, utilizando filmes automontados pré fabricados na condição de nanoreatores vem surgindo para superar as dificuldades dessa técnica de montagem partícula-polieletrólito. Tal metodologia apresenta uma série de vantagens [34]:

- a) A estrutura e a composição dos filmes automontados são variáveis e ajustáveis de acordo com a natureza do polieletrólito e das condições de montagem, como pH e força iônica. Diferentes íons metálicos possuem diferentes atividades de ligação com os componentes dos polieletrólitos, levando à possibilidade de se alcançar uma síntese seletiva de nanopartículas.
- b) Diversas reações químicas e modificações físicas podem ser realizadas com os íons metálicos incorporados nos filmes, possibilitando a formação de diferentes tipos de partículas (metais, óxidos, hidróxidos, sulfetos, sulfatos, etc...), com variadas funções e propriedades.
- c) Um maior número de ciclos de reação podem ser realizados com o objetivo de se aumentar a concentração de partículas, bem como os seus tamanhos (dimensões) no interior dos filmes.
- d) As cadeias poliméricas, vizinhas às partículas, limitam a agregação das mesmas, levando à obtenção de nanopartículas pequenas e uniformes.
- e) Essa metodologia elimina a necessidade de se sintetizar previamente as nanopartículas.

A seguir, será apresentado um breve relato da evolução dos trabalhos envolvendo a fabricação de sistemas nanoparticulados em estruturas supramoleculares, até se chegar ao esquema de filmes LBL utilizados como nanoreatores. Serão exibidos também alguns exemplos de sistemas obtidos através da utilização da técnica de obtenção de filmes automontados.

Sabe-se que a maneira como os blocos moleculares estão arranjados dentro de uma estrutura supramolecular desempenha um efeito marcante sobre suas propriedades químicas e físicas. Portanto, o desenvolvimento de técnicas capazes de controlar o arranjo espacial de componentes individuais de um material compósito, em níveis nanométrico e subnanométrico, é crucial para o desenvolvimento e fabricação de materiais com propriedades avançadas, como as já discutidas aqui anteriormente.

Algumas estratégias básicas de desenvolvimento para sistemas supramoleculares têm surgido nos últimos anos, envolvendo o controle de ligações de hidrogênio, polimerização de sólidos em camadas e filmes finos montados sobre suportes através de reações de complexação ou troca iônica [42].

Uma das primeiras abordagens nesse sentido, foi a síntese de nanopartículas em copolímeros em bloco, ordenados e com morfologia em escala nanométrica. As primeiras tentativas envolveram a síntese de monômeros organometálicos para um dos blocos, fornecendo, assim, condições para que os blocos automontados pudessem seqüestrar seletivamente espécies metálicas nos domínios formados.

Outra abordagem que ganhou bastante destaque foi aquela que utiliza a técnica de automontagem de filmes finos, introduzida por Decher [9], para a fabricação de compósitos. Tal técnica, como já foi discutido, se baseia na adsorção alternada de polieletrólitos de cargas opostas em um substrato iônico, tendo como força motriz as interações eletrostáticas. Deste modo, é possível realizar-se a montagem de filmes finos com camadas alternadas de material orgânico e inorgânico [36-41]. Um exemplo pode ser visto na figura 8, que apresenta o procedimento básico para a fabricação de um filme ultrafino multicamada de Dióxido de Titânio e Poli (Estireno-4 Sulfonado) ( $\text{TiO}_2/\text{PSS}$ ) [38].

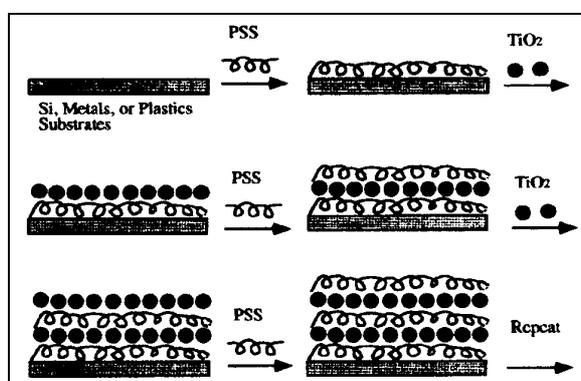


Figura 8 – Procedimento para fabricação de um filme ultrafino multicamada de  $\text{TiO}_2/\text{PSS}$  [38]

A fabricação deste filme consiste, basicamente, na imersão de um substrato modificado numa solução aniônica de PSS, seguida de um enxágüe extensivo em água e secagem com nitrogênio. Na seqüência, procede-se a imersão em solução catiônica de  $\text{TiO}_2$ , também seguida de lavagem em água e secagem em nitrogênio. Assim, com a repetição deste simples procedimento, podem ser obtidos filmes finos automontados com camadas de nanopartículas alternadas com camadas poliméricas.

Essa montagem espontânea, camada a camada, de nanopartículas catiônicas de  $\text{TiO}_2$  entre camadas aniônicas de polieletrólitos (PSS) é baseada na atração iônica desenvolvida entre as espécies de cargas opostas, o que promove uma boa adesão entre as camadas no processo de deposição [38].

Mais recentemente, uma grande ênfase tem sido dada a esquemas mais gerais de nanoreatores para síntese de nanopartículas. Utilizando-se tal metodologia, uma ampla faixa de clusters, metálicos e inorgânicos, podem ser sintetizados a partir de um copolímero em bloco que contenha unidades repetidas, por exemplo, do grupo funcional ácido carboxílico, em um de seus blocos [43-47,48].

Neste processo de nanoreatores, metais são seletivamente seqüestrados nos domínios portadores de ácidos da morfologia heterogênea destes copolímeros, tanto através de soluções aquosas de um sal adequadamente escolhido como, quando possível, através de permeação a vapor de um composto organometálico adequado [45,46].

Finalmente, tal esquema de nanoreatores vem sendo, agora, estendido para filmes finos multicamadas de polieletrólitos. Nesta nova abordagem, íons, em geral, metálicos são incorporados através da imersão de tais filmes em soluções adequadas, sendo preferencialmente seqüestrados pelos grupos funcionais ácidos não ionizados (não ligados ao grupos funcionais catiônicos do filme) presentes. Na seqüência, é promovida uma reação de estabilização destes íons metálicos, levando à formação das partículas através de um processo de nucleação e crescimento. Esta reação é conseguida por meio de imersão em solução alcalina ou através de exposição do filme a atmosferas gasosas [2-4,7,13,49]. Uma série de nanopartículas metálicas, de semicondutores e de óxidos/hidróxidos metálicos podem ser introduzidas por essa técnica em filmes finos multicamadas (LBL) de modo controlado, conforme apresentado a seguir.

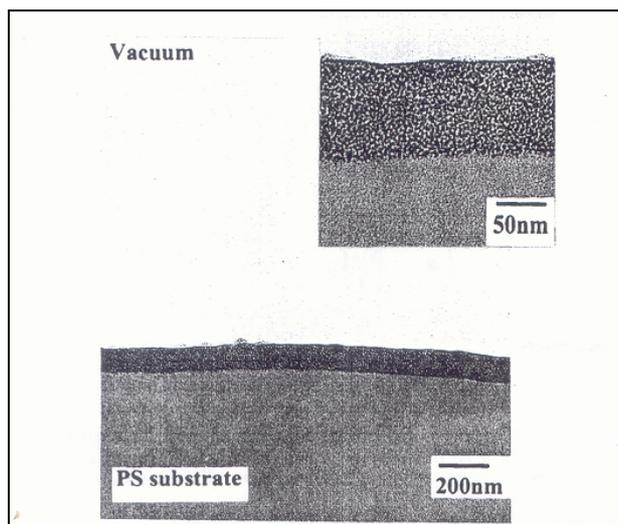
A síntese de nanopartículas metálicas, utilizando-se filmes automontados na condição de nanoreatores teve seu início com Rubner e colaboradores [4] no final dos anos 90. Em trabalhos anteriores, havia sido demonstrado que unidades do grupo

funcional ácido carboxílico, em um copolímero em bloco, poderiam ser empregadas como nanoreatores com o objetivo de agregar íons metálicos para uma posterior síntese de nanopartículas [47], sendo esse conceito transferido para o caso dos filmes automontados com polieletrólitos.

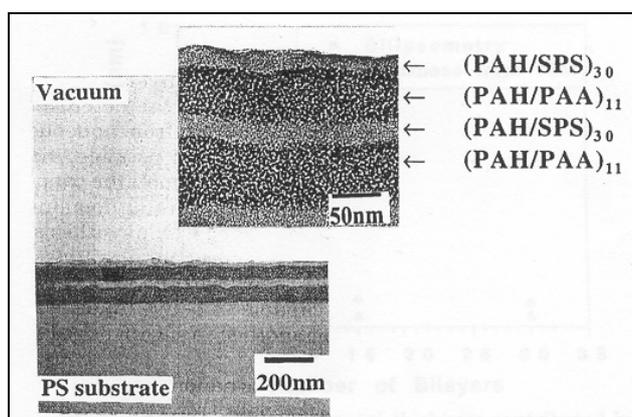
Sendo um polieletrólito fraco, a densidade linear de carga ou a concentração dos grupos funcionais ácidos carboxílicos livres do Poli (Ácido Acrílico) (PAA) poderiam ser facilmente controlados através de simples ajustes no pH das soluções de deposição ou mergulho dos filmes. Estes grupos ácidos carboxílicos livres seriam capazes de ligar-se a íons metálicos para uma subsequente química de estabilização. Assim, com o objetivo de sintetizar nanopartículas de Prata (Ag), filmes LBL pré montados foram imersos em soluções de Acetato de Prata, sendo posteriormente secados ao ar ou a vácuo. Na seqüência, esses filmes contendo Ag (I) foram expostos a uma atmosfera de hidrogênio ( $H_2$ ) a elevadas temperaturas para formar as nanopartículas de Ag (0). A figura 9 apresenta uma imagem da seção transversal obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos filmes automontados contendo as nanopartículas, revelando que a faixa de tamanho está entre 1,5 e 2 nm e são uniformemente distribuídas pelo filme. Cabe ressaltar que o polícatión utilizado nesse trabalho foi o Poli (Cloreto de Alilamina) (PAH).

Com o objetivo de obter um melhor controle da localização espacial dos nanocristais de Ag no interior dos filmes, Rubner e colaboradores [4] utilizaram um filme montado com dois tipos de blocos de bicamadas. Utilizando-se polieletrólitos de cargas opostas, porém em um estado totalmente ionizado, ou seja, com seus grupos funcionais totalmente ligados entre si, foi possível inserir no filme uma série de bicamadas incapazes de seqüestrar íons metálicos em sua estrutura. Deste modo foi montada uma estrutura tipo sanduíche alternando grupos de bicamadas de PAH/PAA e PAH/ Poli (Estireno Sulfonado) (PSS), onde somente as bicamadas PAH/PAA eram capazes de seqüestrar íons metálicos. A figura 10 apresenta uma imagem da seção transversal obtida por MEV de tais estruturas, revelando a presença de nanopartículas de Ag somente nas regiões do filme constituída por bicamadas de PAH/PAA.

Tal abordagem permite, então, a incorporação de diferentes tipos de nanopartículas metálicas e inorgânicas em regiões específicas de um filme automontado pela técnica LBL.



**Figura 9 – Seção transversal obtida por TEM de um filme multicamada composto por PAH/PAA adsorvido em substrato de poliestireno. As partículas de Ag possuem aproximadamente 2nm e são densamente distribuídas através do filme [4].**

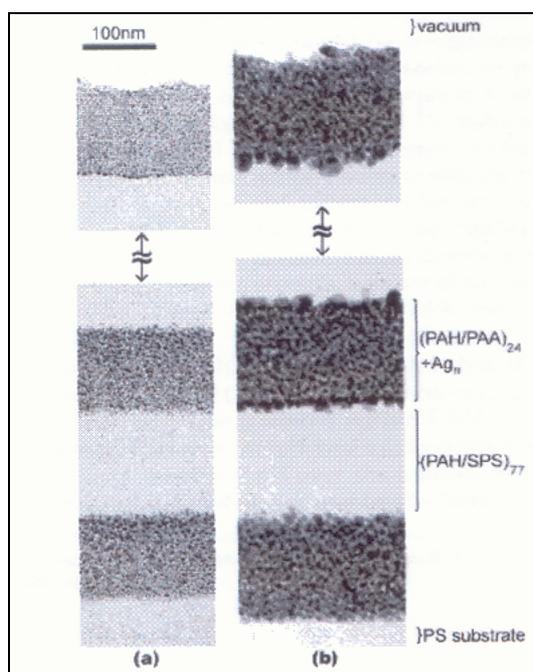


**Figura 10 - Seção Transversal obtida por TEM de um filme multicamada constituído de blocos de bicamadas de PAH/PAA alternado com blocos de bicamadas de PAH/PSS em substrato de Poliestireno. Partículas de Ag somente são formadas no interior dos blocos compostos por PAH/PAA. (Deve-se observar que SPS foi a forma reduzida pelo autor para se referir ao Poli(Estireno Sulfonado), tratado nesse trabalho como PSS) [4].**

Esse trabalho revelou também que os filmes nanoparticulados formados não são passíveis de manipulação tanto do tamanho como da concentração das partículas, após elaborados. Entretanto, utilizando-se o esquema de filmes LBL compostos por polieletrólitos fracos na condição de nanoreatores, é possível, de forma simples,

manipular tais parâmetros variando as soluções de mergulho ou deposição e os ciclos de reação ou estabilização [50].

A figura 11 a seguir apresenta uma imagem onde ficará mais clara a idéia do controle da disposição espacial das nanopartículas no interior da estrutura de filmes formados por blocos alternados de bicamadas de PAH/PAA e PAH/PSS, bem como do controle da concentração e do tamanho das partículas. Tal figura foi retirada de um trabalho semelhante, porém mais recente, do mesmo grupo que iniciou tal procedimento[50].



**Figura 11 – Seção transversal obtida por TEM de filmemulticamada constituído por blocos de PAH/PAA e PAH/PSS. a) 1 ciclo de reação b) 5 ciclos de reação [50].**

A mesma abordagem utilizada para preparar nanopartículas metálicas em filmes automontados foi estendido para a síntese de nanopartículas semicondutoras. Rubner e colaboradores [4] prepararam nanopartículas de Sulfeto de Chumbo (PbS), através da imersão de filmes pré montados em soluções aquosas de Acetato de Chumbo. Após estes serem lavados em água para remover os íons não adsorvidos, os cátions de Pb(II) ligados aos grupos funcionais ácidos carboxílicos da estrutura dos filmes PAH/PAA foram expostos a uma atmosfera de Sulfeto de Hidrogênio (H<sub>2</sub>S), resultando na formação de nanocristais com diâmetros da ordem de 2,5 nm.

Nano e microcristais de PbS foram também preparados, utilizando-se filmes automontados, porém a partir da deposição de polieletrólitos fortes. Tal trabalho foi

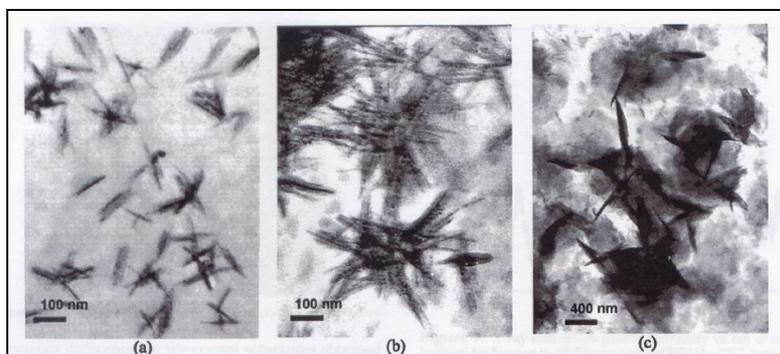
desenvolvido por Stroeve e colaboradores [7]. Filmes multicamadas compostos por Poli (Cloreto de Dialildimetilamônia) (PDAC) e Poli (Estireno Sulfonado) (PSS) foram montados pela técnica LBL e utilizados para preparar partículas de PbS. Foi verificado que íons metálicos de Pb podiam ser ligados aos grupos funcionais sulfonados carregados negativamente presentes no PSS para posterior reação de oxidação. Comparado à densidade de grupos funcionais ácidos carboxílicos ajustáveis por variações de pH, em filmes de polieletrólitos fracos, a densidade de grupos sulfona em multicamadas PDAC/PSS é relativamente menor, o que resulta em uma menor densidade na população de nanopartículas formadas nesses filmes.

Neste caso, foram obtidas partículas com maiores dimensões que se formaram preferencialmente em forma alongada, o que pode ser atribuído à restrições geométricas causadas pelos vazios na estrutura dos filmes poliméricos. Aumentando-se a concentração de íons Pb(II), maiores podem ser as partículas formadas com um menor número de ciclos, sendo que as partículas de PbS formadas dessa maneira possuem uma distribuição mais ampla do que no caso onde sua formação se dá com filmes de polieletrólitos fracos (PAH/PAA) [4,34].

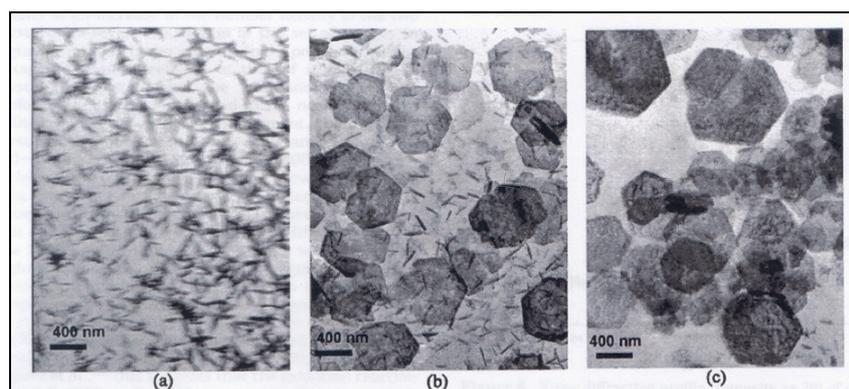
Também utilizando filmes LBL como nanoreatores, Stroeve e colaboradores [2,7,13,50] estudaram a nucleação e crescimento de nano e microcristais de óxidos/hidróxidos metálicos. A força motriz para a incorporação dos íons metálicos foi atribuída à atração eletrostática entre os grupos funcionais sulfonados do PSS e os cátions metálicos. Os filmes contendo os íons incorporados foram então expostos à uma solução oxidante para completar uma reação de hidrólise [Hidróxido de Amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), Hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$ )], nucleando e permitindo o crescimento das nanopartículas no interior dos filmes de PDAC/PSS. Durante esse processo a integridade e a estabilidade dos filmes foram mantidas, mesmo após as reações de hidrólise.

Um exemplo da utilização desse esquema é a incorporação de íons de Cobalto [Co(II)] em filmes de PDAC/PSS, seguido de reação de hidrólise em solução alcalina. As partículas formadas apresentaram a tendência de crescer com o aumento dos ciclos de estabilização ou de absorção/hidrólise, sendo que sua geometria se mostrou dependente da atmosfera de reação. Em atmosferas ricas em nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) houve uma tendência de crescimento das partículas em forma de agulhas, correspondendo ao  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  (Hidróxido de Cobalto), enquanto que cristais hexagonais de  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  foram formados em atmosferas ricas em oxigênio ( $\text{O}_2$ ). A figura 12 e 13 apresentam

micrografias obtidas por TEM de filmes automontados de PDAC/PSS submetidos a diferentes números de ciclos de absorção e hidrólise sob atmosfera rica em nitrogênio e oxigênio respectivamente.



**Figura 12 – Micrografias obtidas por TEM de filmes PDAC/PSS com diferentes estágios de absorção/hidrólise em atmosfera rica em nitrogênio: a) 2 b) 4 c) 8 ciclos [49].**



**Figura 13 – Micrografias obtidas por TEM de filmes PDAC/PSS com diferentes estágios de absorção/hidrólise: a) 2 ciclos em atmosfera de nitrogênio, b) 4 ciclos em atmosfera de oxigênio c) 8 ciclos em atmosfera de oxigênio [49].**

Em outro trabalho, formando Oxi-Hidróxidos de Ferro (Fe) Stroeve e colaboradores [2] verificaram o papel crucial que possui a última camada do filme no controle da morfologia dos cristais de óxido/hidróxido metálicos. Quando o PSS é depositado como última camada, um grande número de partículas (de tamanhos não uniformes e grandes) foram nucleadas de forma desorganizada, enquanto que no caso de se depositar o PDAC como última camada, o crescimento das partículas se mostrou uniforme e com a quantidade de partículas proporcional ao número de ciclos de absorção/estabilização realizados. Isso indica que a presença do polieletrólito de grupo

funcional negativo é essencial na captura e ligação dos íons metálicos, podendo interagir com a solução na interface e causar alterações no fenômeno de crescimento das partículas. Por isso, em geral, é escolhido o polieletrólito de grupo funcional positivo para funcionar como última camada, de modo a facilitar o crescimento uniforme das nanopartículas na matriz polimérica.

Esse mesmo procedimento foi utilizado, pelo grupo do professor Stroeve [13] para incorporar partículas de Hidróxido de Níquel  $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$  em filmes de PDAC/PSS. Partindo de soluções de Cloreto Hexahidratato de Níquel II ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), íons  $\text{Ni}^{2+}$  foram absorvidos pelos grupos funcionais sulfona do PSS e posteriormente estabilizados através da exposição do filme a uma solução alcalina de NaOH. Neste trabalho, foram utilizadas atmosferas controladas, ricas em nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), tanto para a absorção como para a estabilização dos íons metálicos, tendo sido observado a presença de partículas na forma de agulhas na estrutura dos filmes, de forma semelhante à observada no caso da incorporação de partículas de Hidróxido de Cobalto, em atmosferas controladas, também ricas em nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), descrito anteriormente.

Deste modo, considera-se que através de alterações na concentração do sal metálico, do número de ciclos de absorção/hidrólise, da polaridade da carga da última camada do filme automontado, do ambiente da reação e alguns outros parâmetros, é possível promover-se a nucleação e o crescimento de diferentes nano e microcristais de óxido/hidróxidos metálicos, que poderiam ser utilizados em sistemas de gravação, catalisadores, entre outras aplicações.

### III – MATERIAIS E MÉTODOS.

Para esse trabalho, foram utilizados dois polieletrólitos fracos e dois polieletrólitos fortes. Poli (Cloreto de Alilamina) (PAH) com Mw 70000 e Poli (Ácido Acrílico) (PAA) 35% em água, com Mw 100000, na condição de polieletrólitos fracos, e Poli (Cloreto de Dialildimetilamônia) (PDAC), 20% em água e baixo Mw (100000 – 200000) e Poli (Estireno-4 Sulfonado) (PSS) com Mw 70000, como polieletrólitos fortes, foram adquiridos da *Aldrich Chemical Company Inc.* e usados sem nenhum tipo de tratamento.

Hidróxido de Sódio (NaOH) grau PA e Ácido Clorídrico (HCl) grau PA foram adquiridos da *Merck KgaA* para a preparação de soluções que visavam o ajuste dos pH's das soluções de deposição dos filmes, assim como das águas de enxágüe utilizadas.

Também da *Aldrich Chemical Company Inc.* foi adquirido o Cloreto de Níquel (II) Hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) utilizado na preparação das soluções de absorção de íons metálicos aos filmes LBL. A figura 14, abaixo apresenta as estruturas dos polieletrólitos utilizados nesse trabalho.

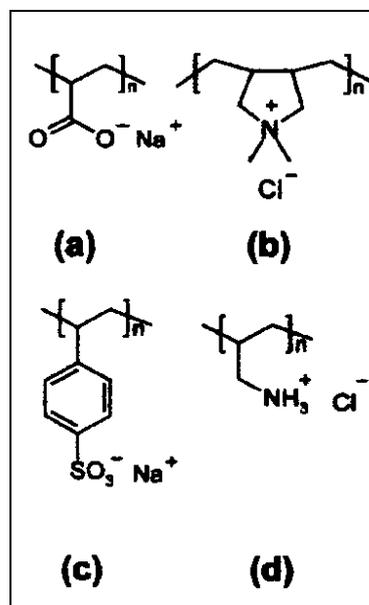


Figura 14 – Estrutura dos polieletrólitos utilizados: a) Poli (Ácido Acrílico) (PAA) b) Poli (Dialildimetilamônia) (PDAC) c) Poli (Estireno Sulfonado) (PSS) d) Poli (Cloreto de Alilamina) (PAH).

O preparo das soluções, tanto de deposição do filme quanto de absorção de íons metálicos e de hidrólise, foi realizado com água ultra pura com resistividade superior a 18,5 MΩ, obtidas de um sistema de purificação de água Milli-Q da Millipore, disponível no Laboratório de Recobrimentos do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). A água utilizada para enxágüe após as imersões dos substratos/filmes nas soluções de deposição e de absorção/hidrólise também eram deste tipo.

A deposição dos filmes automontados foi realizada, dependendo da caracterização a que se destinava, sobre lâminas planas de vidro (lâminas de microscópio) obtidas da Microglass Indústria e Comércio de Vidros Especiais Ltda. ; tubos de quartzo cortados ao longo de seus diâmetros, cedidos pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN) e sobre lâminas planas de quartzo obtidas da *Chemglass* (USA). Em alguns casos foram utilizados substratos de vidro recobertos com ouro (Au), cedidas pelo Laboratório de Polímeros Bernhard Gross do IFSC da Universidade de São Paulo (USP – São Carlos) e de vidro recobertos com Óxido de Índio e Estanho (ITO), obtidos da *Asahi Glass*. As lâminas de vidro e quartzo, bem como os tubos de quartzo foram limpos através de imersão por 12 horas ( deixadas de um dia para o outro) em Solução Sulfocrômica, seguida de lavagem em água corrente, sendo o último enxágüe realizado com água ultra pura Milli-Q. Antes de se iniciar o procedimento de deposição dos filmes, tais substratos eram secos ao ar. Já as lâminas recobertas com Au foram limpas apenas através de sua imersão em Álcool Iso-Propílico por 30 minutos, enquanto que as lâminas de ITO foram limpas, em ultra-som, através de sua imersão em solução contendo detergente especial para limpeza de vidraria de laboratório por 1 hora, seguida de imersão em água ultra pura por 30 minutos e de nova imersão em acetona por 1 hora. Para finalizar a limpeza da lâmina de ITO, as mesmas foram imersas em água ultra pura por 30 minutos. Tais substratos também foram secos ao ar, antes de se iniciar o procedimento de deposição dos filmes.

As soluções de deposição do PAH e do PAA foram preparadas com uma concentração de 10mM sendo posteriormente seus pH's ajustados para 4,5 e 3,5; respectivamente. A definição desses valores para o pH das soluções se deu a partir de estudos do grupo do Professor Rubner [4,27], cujos resultados revelaram que, para essa combinação de pH, 60% dos grupos funcionais ácido carboxílico do PAA estariam em seu estado ionizado (carboxilato – COO<sup>-</sup>) e ligados aos grupos catiônicos do PAH, restando, portanto, cerca de 40% de íons carboxilato livres para capturar os íons

metálicos num processo de absorção. A deposição dos filmes se deu através da imersão dos substratos, sem tratamento prévio (exceto o de limpeza), na solução catiônica de PAH, por 15 minutos, seguida de enxágüe em água ultra pura com pH ajustado em 4,5 (o mesmo da solução de PAH). Em seguida, o substrato era imerso na solução aniônica de PAA, também por 15 minutos, sendo enxaguado em água ultra pura com pH ajustado em 3,5 (o mesmo da solução de PAA) após ser retirado. Na seqüência, os ciclos de deposição eram reiniciados até o número desejado de bicamadas. Tal procedimento é baseado na literatura científica, onde os tempos de deposição de cada camada para a fabricação de filmes automontados, em geral, viria de 10 a 20 minutos, sendo mais utilizado o tempo de 15 minutos. No caso de filmes de PAH/PAA, boas referências podem ser encontradas em trabalhos do grupo do professor Rubner [4,27,31,50].

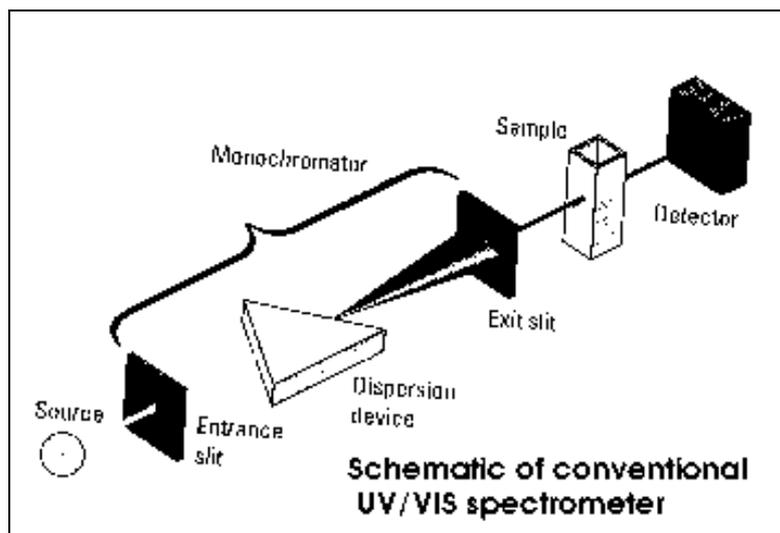
Já no caso do PDAC/PSS, as soluções de deposição foram preparadas com concentrações de 20mM, sendo que apenas os pH's das soluções de PSS foram ajustados para o valor de 4,5. A deposição dos filmes foi realizada de forma semelhante à do PAH/PAA, ou seja, imersão do substrato por 15 minutos na solução catiônica de PDAC, seguida de enxágüe em água ultra pura. O substrato, então, era imerso por 30 segundos em solução de HCl com pH ajustado em 1, seguido de uma secagem por 5 minutos ao ar e imersão por 15 minutos na solução aniônica de PSS, após a qual era enxaguado em água ultra pura com pH ajustado em 4,5 (o mesmo da solução de PSS), sendo, o ciclo de deposição reiniciado até atingir-se o número desejado de bicamadas. A diferença existente entre o processo de deposição do PAH /PAA e do PDAC/PSS, foi a imersão em solução de HCl, entre a deposição do polication e do poliânion. Isso teve por objetivo diminuir a interação entre as cargas positivas da camada já adsorvida e as negativas da camada a adsorver, levando à obtenção de camadas mais espessas de filme, o que favoreceria as técnicas de caracterização empregadas na seqüência do trabalho. Esse processo de fabricação dos filmes de PDAC/PSS foram baseados em trabalhos do grupo do professor Stroeve, que usualmente utiliza tal combinação de polieletrólitos fortes em seus estudos [2,3,7,13,49].

O procedimento de absorção de íons metálicos e estabilização dos mesmos através de reações de hidrólise envolveram a imersão do filme automontado, devidamente seco ao ar (de um dia para o outro) em solução de  $\text{NiCl}_2$ , preparada com concentração de 40mM, por 3 minutos, seguida de enxágüe em água ultra pura e de nova imersão em solução de NaOH, por 10 minutos, com concentração de 1M. Os filmes eram, então, novamente enxaguados com água ultra pura e secos ao ar por 15

minutos, antes de se reiniciar um novo ciclo. Tal procedimento foi realizado sem controle de atmosfera. Os tempos de realização de cada procedimento está de acordo com trabalhos científicos, onde utilizou-se tal método de incorporação de partículas em filmes LBL, enquanto que as concentrações das soluções, tanto das metálicas como das alcalinas, dependem da técnica de caracterização a qual será submetido o nanocompósito [2,3,7,13,49].

A caracterização dos filmes LBL, antes e depois de serem submetidos aos ciclos de absorção de íons metálicos/estabilização (hidrólise), foi realizada através de técnicas de Espectrometria no Ultravioleta – Visível (UV-VIS) e Infravermelho com Transformada de Forrier (FTIR), técnicas de Voltametria e Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Na técnica de Espectrometria UV, quando a radiação eletromagnética dessa região do espectro passa através de um composto que tem ligações múltiplas (duplas e triplas), uma parcela da radiação é, usualmente absorvida pelo composto. A quantidade de radiação absorvida depende do comprimento de onda da radiação e da estrutura do composto, sendo que tal absorção ocorre pela subtração de energia do feixe de radiação, provocada pela excitação de elétrons de orbitais de baixa energia para orbitais de energia mais elevada, ou seja, através de transições eletrônicas. Assim, através dos espectros UV obtidos para os filmes automontados, é possível acompanhar o crescimento do mesmo, camada a camada, uma vez que a absorção em um determinado comprimento de onda tenderá a aumentar com a quantidade de material depositado. Mais que isso, existe a possibilidade, também, de acompanhar-se o processo de nucleação e crescimento de partículas na estrutura dos filmes, uma vez que espera-se um aumento da absorbância à medida que mais partículas sejam introduzidas em tal estrutura. Nesse trabalho foi utilizado um Espectrometro UV-VIS Cary 100, com velocidade de varredura de 200nm/min, pertencente ao Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ). A figura 15, a seguir, traz um esquema de um Espectrometro UV – VIS convencional.



**Figura 15 – Esquema de um Espectrometro UV – VIS Convencional.**

Os compostos orgânicos absorvem, também, radiações na região do infravermelho (IR) do espectro. A radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas ela faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem. Estas vibrações são quantizadas e, quando ocorrem, os compostos absorvem energia IR em certas regiões do espectro. Nas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como se fossem pequenas molas unindo os átomos. Quando os átomos vibram, só podem oscilar com certas frequências, e as ligações sofrem várias deformações. Quando a ligação absorve energia, ela sofre alterações e, ao retornar ao estado original, libera essa energia, que é, então, detectada pelo espectrômetro. Deste modo, através dos espectros FTIR obtidos para os filmes automontados, é possível identificar-se a presença de determinados grupos funcionais presentes em suas estruturas, confirmando a sua deposição e até mesmo a sua estabilidade após submetidos aos processos de absorção/estabilização. Também através desses espectros é possível a identificação de ligações correspondentes às partículas que se busca incorporar na matriz polimérica.

Para esse trabalho, foram realizadas análises por Espectrometria FTIR no modo reflexão, onde a radiação incide na amostra e é refletida pelo recobrimento de Au existente no substrato onde foi depositado o filme, sendo então detectada após passar pelo filme. Tais análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros Bernhard Gross do IFSC da Universidade de São Paulo (USP – São Carlos).

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações, qualitativas e quantitativas, de uma espécie química podem ser obtidas a partir do registro de curvas corrente vs potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada voltamograma. Através de um voltamograma é possível identificar-se uma espécie eletroativa, no caso do interesse desse trabalho, o níquel, uma vez que na curva corrente vs potencial aparecem picos em potenciais que são característicos de cada espécie. As análises por voltametria foram realizadas também no Laboratório de Polímeros Bernhard Gross do IFSC da Universidade de São Paulo (USP – São Carlos).

Finalmente, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que consiste, basicamente, na incidência de um feixe de elétrons com energias cinéticas geradas a partir de voltagens, no caso de polímeros, da ordem de 1 a 25 KV, sobre a superfície da amostra a ser analisada. Esses elétrons incidentes, de alta energia, são denominados elétrons primários. Ao incidir sobre a superfície da amostra, esses elétrons provocam a liberação de elétrons dos átomos ali localizados, dando origem aos chamados elétrons secundários, de baixa energia, que são os verdadeiros responsáveis pelas imagens observadas nas fotomicrografias. As análises por MEV foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Esses foram, portanto, os materiais e métodos utilizados para a realização desse trabalho que visa estudar a formação de nanocompósitos de partículas inorgânicas em matrizes poliméricas obtidas a partir de filmes automontados pela técnica LBL.

## IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.

### IV.1 – Montagem e Caracterização dos Filmes LBL de PAH/PAA.

Uma vez que o objetivo deste trabalho é o estudo da formação de nanocompósitos de partículas inorgânicas em matrizes poliméricas obtidas pela técnica LBL (*Layer by Layer*), a sua primeira etapa consistiu na automontagem dos filmes que iriam funcionar como nanoreatores para a incorporação das partículas.

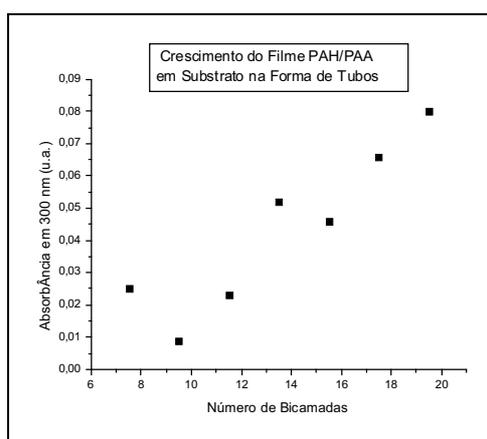
A combinação de polieletrólitos escolhida, inicialmente, foi a de Poli (Cloreto de Alilamina) (PAH), como policação, e Poli (Ácido Acrílico) (PAA) como poliânion, em função da mesma ser utilizada, com frequência, tanto em estudos de mecanismos de formação de filmes automontados [27,31,51,52], quanto em aplicações [53,54], incluindo-se aí a formação de nanocompósitos [4,50]. Tais estudos sempre destacaram a condição de boa rigidez e estabilidade mecânica e química dos filmes. Além do mais, tal combinação possibilitaria uma mais ampla perspectiva de controle dos processos envolvidos, já que tratando-se de polieletrólitos fracos, o seu grau de ionização poderia ser controlado através de ajustes de pH, sendo tal parâmetro de grande importância para os processos tanto de montagem dos filmes como de incorporação de íons metálicos a estes, por absorção.

Com base, então, em estudos do grupo do professor Rubner [4,27], cujos resultados revelaram ser a combinação pH 4,5 para o PAH e pH 3,5 para o PAA, uma ótima opção para a utilização posterior desses filmes como nanoreatores para a incorporação de íons metálicos, já que cerca de 40 % de íons carboxilato (COO<sup>-</sup>) estariam livres para reagir, foram montados filmes PAH/PAA, inicialmente, em substratos de vidro. A caracterização de tais filmes foi tentada através de Espectrometria UV – VIS, porém sem sucesso. No caso da região do visível, a sensibilidade do equipamento não foi suficiente para acompanhar o crescimento dos filmes, uma vez que era impossível detectar as pequenas diferenças de absorção entre as bicamadas de pouca espessura (10–80Å). Já no caso da região do UV, o substrato de vidro mostrou-se muito absorvedor desse tipo de radiação, tornando inviável o acompanhamento do crescimento do filme.

O substrato mais adequado a esse tipo de caracterização, Espectrometria no UV, é o quartzo, uma vez que o mesmo possui a propriedade de não absorver radiação ultravioleta (UV), ou seja, apresenta-se transparente a esse tipo de radiação. Devido à

demora em se obter lâminas planas deste material e pelo fato do processo de deposição dos filmes LBL não apresentar restrições à geometria do substrato, foram utilizados tubos de quartzo cortados ao longo de seus diâmetros. As condições de deposição dos filmes foram as mesmas apresentadas acima para o caso de lâminas de vidro.

Uma vez mais, houve problemas na caracterização do crescimento de tais filmes, já que a geometria do substrato passou a interferir na interação do feixe de radiação UV com a amostra, antes de chegar ao detetor, devido à grande dificuldade de se posicionar igualmente as amostras nos suportes do equipamento, a cada análise realizada. Sendo as análises realizadas com base numa referência, no caso um substrato puro com a mesma geometria, qualquer variação no ângulo de posicionamento da amostra, em relação a essa referência, implicava em erros na leitura dos valores de absorbância. Isso ganhou importância em função das pequenas espessuras dos filmes utilizados nesse trabalho, o que torna mínimas as diferenças de absorção com o crescimento do filme. A figura 16 apresenta um gráfico que relaciona a absorbância no UV com o número de bicamadas depositadas em substrato de quartzo com geometria de tubos cortados ao longo de seus diâmetros. A escolha do valor de absorbância em 300nm se deve, fundamentalmente, ao fato de, nessa região, os espectros se apresentarem em de forma aproximadamente paralela ao eixo da abcissas, facilitando a avaliação de seus deslocamentos verticais, provocados pelo crescimento do filme. Além disso, em 300 nm é possível manter-se mais distante da região menos sensível do equipamento, que se encontra em torno de 200 nm.

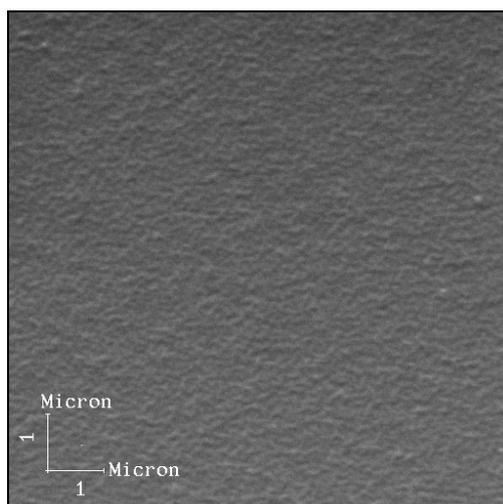


**Figura 16 – Aumento da absorbância em 300nm para filmes PAH/PAA em função do número de bicamadas depositadas, em substratos de quartzo com geometria de tubos cortados ao longo de seu diâmetro.**

De acordo com a literatura científica [11,13,26,36], o acompanhamento do crescimento dos filmes automontados através do aumento da absorbância em função do número de bicamadas depositadas apresenta-se altamente reprodutível, o que leva a considerar-se que no caso da curva obtida nesse trabalho, figura 16, o problema estaria relacionado com a geometria do substrato utilizado nas análises, o que levou a resultados um tanto quanto imprecisos, dada a pequena espessura dos filmes.

Ainda que a figura 16, num primeiro momento, ofereça uma idéia de falta de controle ou de reprodutibilidade do processo de montagem dos filmes, deve-se observar que a mesma oferece grandes indícios de que o filme efetivamente estava sendo depositado, uma vez que os últimos pontos do gráfico apresentam um melhor comportamento de aumento de absorção com o número de bicamadas depositadas. Tal afirmação vem em conjunto com observações feitas durante o processo de deposição, onde se verificava, visualmente, uma diferença de molhabilidade entre a região do quartzo onde não havia adsorção (não imersa na solução) e aquela onde o filme estava sendo depositado.

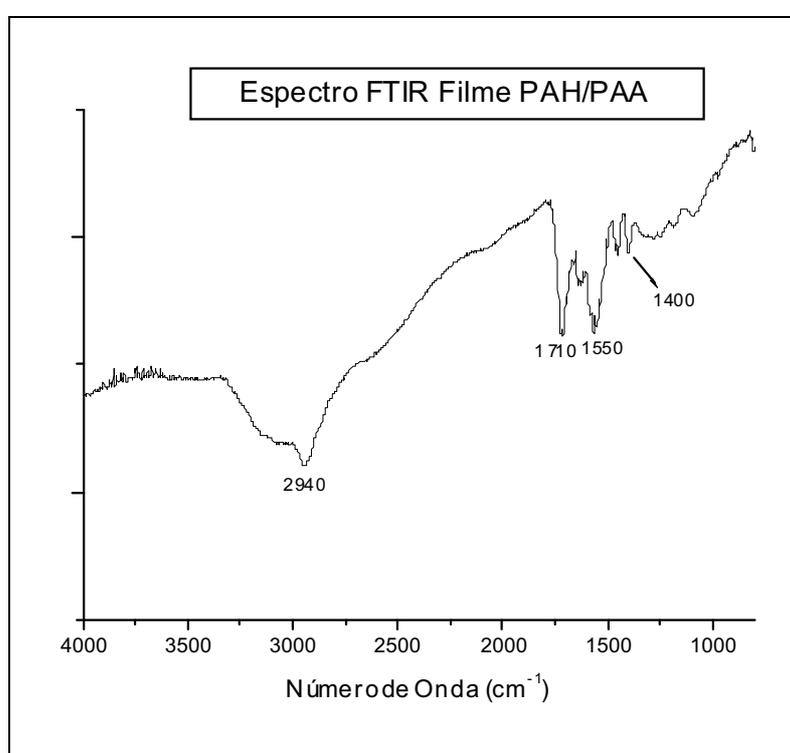
A confirmação da montagem dos filmes se deu através de imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A figura 17 apresenta uma micrografia obtida por MEV da superfície de um filme automontado de PAH/PAA depositado sobre substrato de vidro, com 20,5 bicamadas, ou seja, com a última camada constituída de PAH.



**Figura 17 – Micrografia obtida por MEV da superfície de filme PAH/PAA depositado sobre substrato de vidro com 20,5 bicamadas (x10K).**

Na figura se observa uma superfície, aparentemente com uma certa rugosidade, característica dos filmes finos automontados, o que ficou ainda mais evidente quando comparada com a micrografia obtida da superfície do substrato puro (não apresentada).

Posteriormente, através de análises por Espectrometria no Infra-Vermelho por Transformada de Fourier (FTIR), utilizando-se uma configuração apropriada de reflexão, foi possível obter-se a certificação de que o filme de PAH/PAA estava de fato sendo depositado. A figura 18 apresenta o espectro FTIR de um filme PAH/PAA, com 8 bicamadas, depositado sobre lâminas de vidro recobertas com ouro (Au).



**Figura 18 – Espectro FTIR de um filme PAH/PAA depositado sobre lâminas de vidro recobertas com Au (8 bicamadas).**

Nesta figura, é possível observar-se a existência de uma forte e ampla banda de absorção em 2940 cm<sup>-1</sup>, que vem a ser uma característica de estiramento simétrico e assimétrico (3000 – 2800 cm<sup>-1</sup>) do grupo funcional amina (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) presente na estrutura do PAH, enquanto que em 1710 cm<sup>-1</sup> observa-se banda característica do estiramento da ligação C = O (1706 – 1720 cm<sup>-1</sup>), do grupo funcional ácido carboxílico (COOH), existente na estrutura do PAA. Pode-se ainda observar bandas em 1550 e 1400 cm<sup>-1</sup>, típicas de estiramentos assimétricos (1650 – 1550 cm<sup>-1</sup>) e simétricos (1400 cm<sup>-1</sup>),

respectivamente, dos grupos carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ). O resultado dessa análise revelou, portanto, o sucesso na montagem de filmes finos multicamadas, através da deposição alternada de polications e poliânions em substratos carregados.

Finalmente, de posse das lâminas planas de quartzo, foi possível também verificar-se o controle do processo de deposição ou de crescimento dos filmes. Isto foi feito através de Espectrometria UV, cujos espectros são apresentados a seguir, na figura 19.

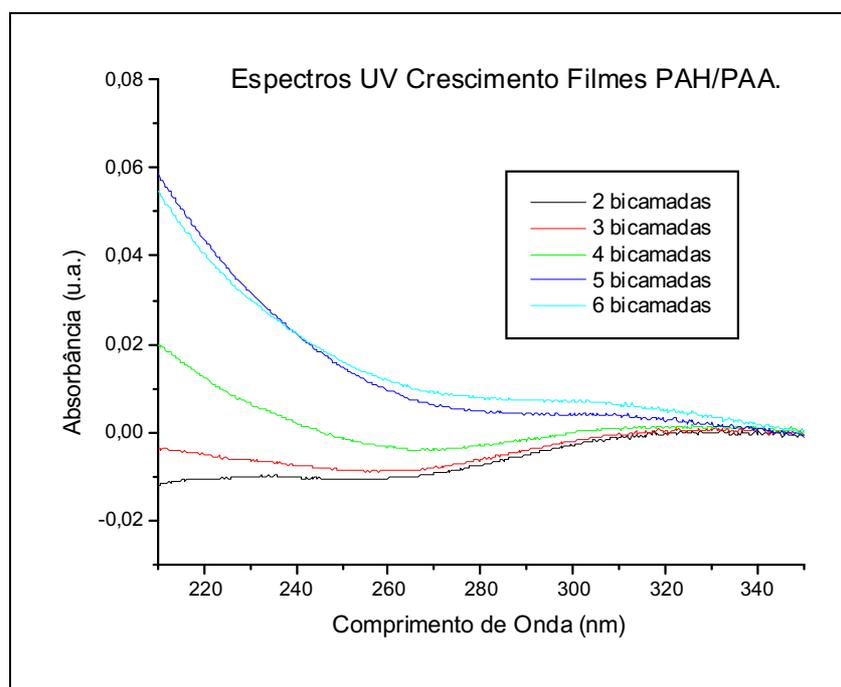
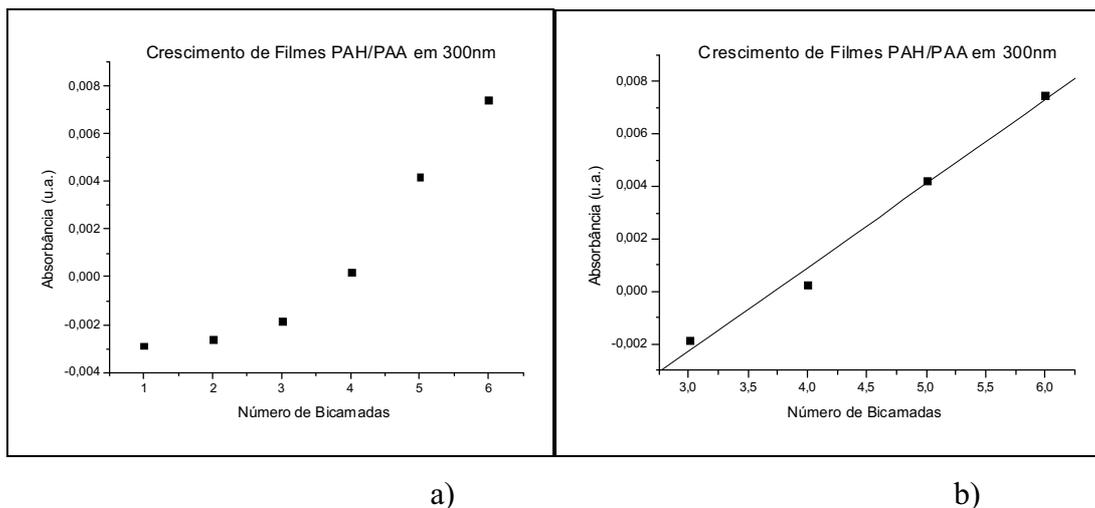


Figura 19 – Espectros UV de filmes PAH/PAA depositados sobre lâminas planas de quartzo.

Deve-se ressaltar que o filme PAH/PAA não possui bandas características de absorção na região varrida durante essa análise (190 – 350 nm), impossibilitando a identificação de sua estrutura pela técnica de Espectrometria no UV. Entretanto, essa técnica se mostra bastante eficaz no controle do crescimento dos filmes, através da variação de absorção com o aumento do número de bicamadas. Portanto, o controle do crescimento dos filmes é realizado através do deslocamento da curva do espectro UV no sentido de aumento de absorção, à medida que mais camadas ou bicamadas são depositadas. A figura 20, a seguir, apresenta a relação entre número de camadas depositadas e as absorbâncias em 300nm de filmes PAH/PAA depositados em substratos planos de quartzo.



**Figura 20 – Curva de crescimento dos filmes PAH/PAA depositados sobre substrato plano de quartzo. a) Todos os pontos b) Pontos a partir da 3 bicamada.**

Percebe-se claramente, pelas figuras 19 e 20, a tendência de crescimento da absorção no UV dos filmes PAH/PAA com o aumento do número de bicamadas, revelando, inclusive, um adequado controle do processo, com alta reprodutibilidade, em especial a partir da terceira bicamada, evidenciado pelo comportamento linear apresentado por tal crescimento, ou seja, a mesma quantidade de material é depositada a cada bicamada. A não linearidade do comportamento dos dois primeiros pontos da curva (primeira e segunda bicamadas), provavelmente, deve-se a alguma influência do substrato (superfície das lâminas de quartzo) no processo de deposição, uma vez que, após o crescimento de duas bicamadas, o processo mostrou-se altamente reprodutivo, conforme esperado e divulgado na literatura científica. É possível que alguma imperfeição ou sujeira na superfície das lâminas tenha impedido que o filme as recobrisse logo no início do processo, influenciando, assim o crescimento das camadas seguintes (4 primeiras camadas ou 2 primeiras bicamadas).

Comparando-se esse resultado com aquele apresentado na figura 16, onde utilizou-se substratos com geometria de tubos cortados ao longo de seus diâmetros, é possível verificar que os problemas apresentados naquela curva podem, de fato, ser atribuídos à influência exercida pela geometria do substrato sobre os resultados obtidos pela técnica de Espectrometria UV-VIS, em função da dificuldade de posicionar-se adequadamente as amostras em relação à referência nos suportes do equipamento.

## IV.2 – Reações de Absorção/Estabilização de Íons Metálicos em Filmes PAH/PAA.

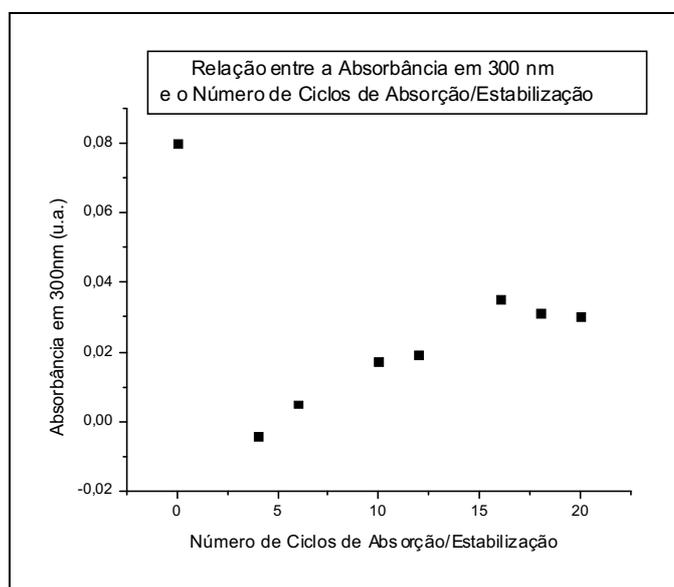
Uma vez depositados os filmes que funcionariam como nanoreatores para a incorporação de íons metálicos em suas estruturas, foram iniciados os processos envolvendo reações de absorção e estabilização de tais íons. Conforme já mencionado anteriormente, o íon escolhido para o processo de absorção foi o  $\text{Ni}^{2+}$ , que poderia ser estabilizado, na forma de hidróxidos, através de reações de hidrólise promovidas pela exposição do filme, contendo os íons, a uma solução alcalina, por exemplo Hidróxido de Sódio (NaOH) [13,34,49].

Visando a absorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$ , os filmes foram expostos a uma solução de Cloreto de Níquel Hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), com concentração de 40mM, por 3 minutos, de modo a que tais íons fossem preferencialmente seqüestrados pelos grupos funcionais ácido carboxílico não ionizados (carboxilato –  $\text{COO}^-$ ) presentes na estrutura do PAA, ou seja, aqueles não ligados aos grupos catiônicos presentes na estrutura do PAH. Na seqüência, os filmes foram lavados com água ultra pura Milli-Q para, então, serem submetidos a reações de estabilização.

As reações de estabilização, tentadas nesse trabalho, consistiram da imersão dos filmes com os íons previamente absorvidos, por meio do procedimento acima descrito, a uma solução de NaOH com concentração de 1M, por 10 minutos, o que completaria a reação de hidrólise, levando à nucleação e crescimento das partículas de hidróxido de Níquel [ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ]. Entre os procedimentos de absorção e estabilização não foi realizada a secagem do filme e nem foi utilizado, em nenhum dos processos, atmosfera controlada. O conjunto dos processos de absorção e estabilização constituem o que é definido como ciclos de absorção/estabilização, exercendo influência sobre a densidade e tamanho das partículas formadas na estrutura dos filmes automontados[2,3,7,34,49].

Nesta fase do trabalho, os filmes depositados sobre substratos com geometria de tubos cortados ao longo de seus diâmetros foram, então, submetidos a ciclos de absorção/estabilização e caracterizados por Espectrometria UV. Os filmes utilizados foram os mesmos caracterizados anteriormente para controle do crescimento das bicamadas e, portanto, possuíam 19,5 bicamadas, o que significa dizer que a última camada era de PAH. Isto se deve ao fato da literatura científica relatar que se pode obter um melhor controle do crescimento das nanopartículas quando a última camada depositada é do polieletrólito de grupo funcional positivo [2,34]. A figura 21, a seguir,

apresenta a curva de variação da absorbância em 300 nm em função do número de ciclos de absorção/estabilização realizados.



**Figura 21 – Relação entre a absorbância em 300nm e o número de ciclos de absorção/estabilização realizados em filmes PAH/PAA com 19,5 bicamadas depositados sobre substratos de quartzo com geometria de tubos cortados ao longo de seus diâmetros.**

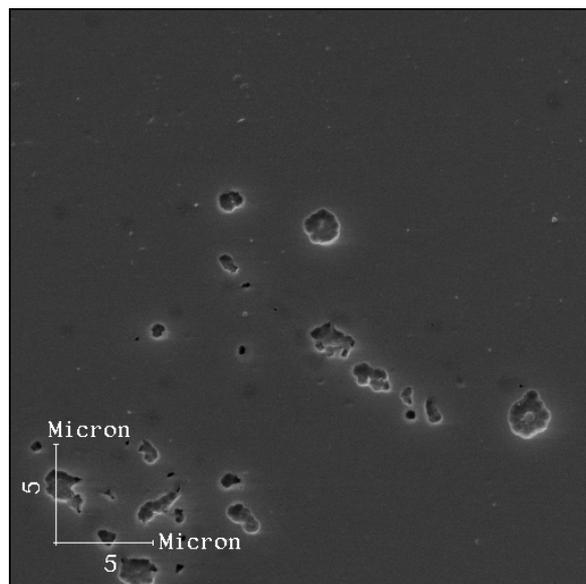
Os resultados observados se mostraram um tanto quanto fora do esperado, uma vez que houve, num primeiro momento, uma brusca queda da absorbância ao se realizar ciclos de absorção/estabilização de partículas de Ni. O filme com 19,5 bicamadas utilizado para os ciclos de absorção/estabilização possuía uma absorbância de 0,08 u.a. em 300nm, sendo que após os dois primeiros ciclos, caiu para 0,02 u.a. (ponto não apresentado na figura). Em seguida, quando submetido a mais 4 ciclos apresentou nova queda para algo da ordem de 0,005 u.a., o que poderia ser interpretado como um indicativo de que o filme teria desorvido. Entretanto, após as 3 primeiras análises (2, 4 e 6 ciclos), observou-se que com o aumento do número de ciclos, a absorbância aumentava, atingindo valores da mesma ordem de grandeza daqueles verificados na curva de crescimento do filme de PAH/PAA, apresentado na figura 16. Alguns pontos mostrados naquela figura chegaram a 0,035 u.a de absorbância, sendo que outros não apresentados chegaram mesmo a 0,07 u.a., bem próximo do valor original do filme antes dos ciclos. Deve-se levar em conta sempre que os filmes aqui estudados são extremamente finos e que os substratos utilizados nesse momento do trabalho ainda não possuíam geometria ideal, introduzindo erros devido a variações do posicionamento da

amostra em relação à referência nos suportes do equipamento. Entretanto, o crescimento de absorvância observado na figura 21 apresenta uma tendência de comportamento próximo do linear, com o número de ciclos de absorção/estabilização. Tal comportamento é o esperado em função do aumento da densidade de partículas e do crescimento daquelas pré existentes a cada ciclo de absorção/estabilização [2,7,13,34,49]. Porém, a queda da absorvância durante os primeiros ciclos foi um resultado totalmente fora do esperado e novas caracterizações seriam necessárias para se verificar o que, realmente, estava acontecendo.

Com o objetivo de observar-se diferenças nos filmes antes e depois de serem submetidos a ciclos de absorção/estabilização, estes foram depositados com 35 bicamadas sobre substrato de ITO e analisados pela técnica de voltametria, antes e depois de serem submetidos a 16 ciclos de incorporação. Nos voltamogramas obtidos em tais análises (não apresentados aqui) não foi possível detectar-se a presença de níquel, uma vez que não apareceram os picos característicos de tal espécie. Entretanto, isso ainda não poderia ser interpretado como insucesso do procedimento de incorporação de partículas, uma vez que, para que houvesse a detecção de uma espécie, esta deveria proporcionar um caminho contínuo na estrutura do filme, o que não é a proposta desse trabalho. O que se espera com a incorporação é a obtenção de partículas dispersas na matriz polimérica escolhida.

Ainda que a técnica de voltametria tenha se mostrado inadequada para a detecção das partículas incorporadas na estrutura dos filmes automontados (LBL), esta revelou que, após submetidos aos ciclos de incorporação, os filmes se mostraram mais capacitivos e, portanto, mais isolantes, o que foi interpretado como alterações na estrutura do filme, possivelmente um aumento de sua espessura, motivado, talvez, pela incorporação de partículas.

Foram, então, realizadas análises por MEV com o objetivo de se observar eventuais alterações na estrutura dos filmes após submetidos aos ciclos de absorção/estabilização. A figura 22 apresenta uma micrografia obtida por MEV de um filme PAH/PAA com 20,5 bicamadas e submetido à 10 ciclos de absorção/estabilização. No processo de absorção dessa amostra foi utilizado uma solução de  $\text{NiCl}_2$  com concentração de 10mM.

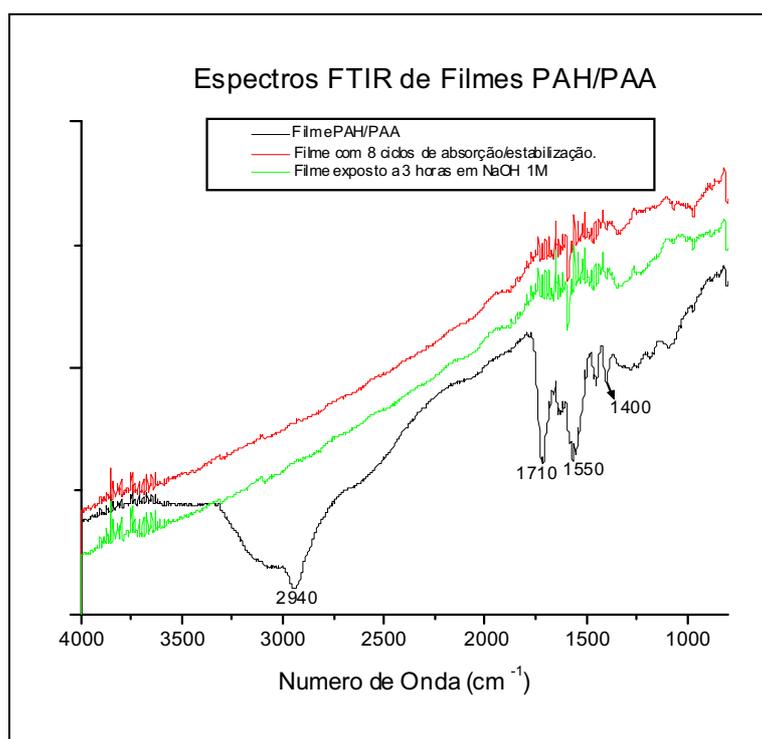


**Figura 22 – Micrografia obtida por MEV de um filme PAH/PAA com 20,5 bicamadas e submetidos a 10 ciclos de absorção/estabilização (x3000)**

A figura revela uma alteração da superfície do filme após submetido aos ciclos de absorção/estabilização, inclusive com a presença do que poderiam ser precipitados das partículas de Ni. Entretanto, em função da espessura dos filmes e da indisponibilidade do equipamento de EDS, não foi possível realizar-se uma identificação precisa dos “aglomerados” observados em tal imagem.

Até este momento, todos os indícios levavam a crer que o processo de incorporação de partículas de Ni estava sendo bem sucedido, ainda que sem grande controle do mesmo. Porém, ainda se fazia necessário uma identificação precisa da presença de Ni na estrutura dos filmes, o que foi buscado através da preparação de amostras para a realização de análises por Difração de Raios-X (XRD). Para isso, foram depositados diversos filmes PAH/PAA com 14 bicamadas sobre lâminas de microscópio e submetidos a 20 ciclos de absorção/estabilização. As soluções de  $\text{NiCl}_2$  foram preparadas com uma concentração de 40mM, com o objetivo de aumentar-se o sinal da análise. Tais lâminas contendo os filmes foram, então, raspadas, visando-se obter material suficiente para preparar uma amostra a ser analisada por XRD. Tais amostras não puderam ser preparadas porque não se conseguiu material suficiente para tal, o que revelou que algo diferente do que se imaginou, poderia estar acontecendo durante o processo de absorção/estabilização.

Através de análises por Espectrometria FTIR foi possível verificar-se o que acontecia durante os processos de absorção/estabilização em filmes multicamadas de PAH/PAA. A figura 23 apresenta os espectros FTIR para filmes PAH/PAA com 8 bicamadas. Em tal figura se pode ver o espectro correspondente ao filme PAH/PAA sem ser submetido a ciclos de absorção/estabilização, outro referente ao mesmo filme submetido a 8 desses ciclos e um outro do filme exposto por 3 horas a uma solução de NaOH com concentração de 1M.

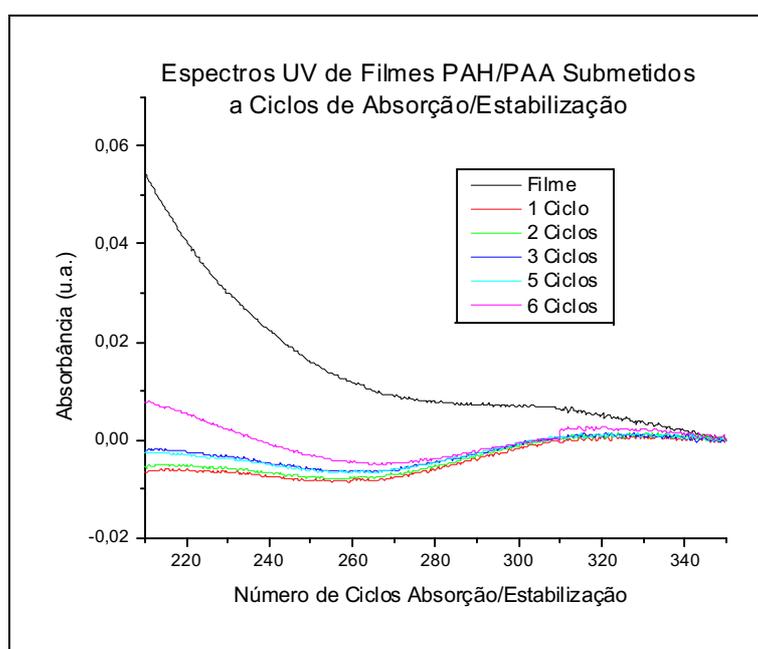


**Figura 23 – Espectros FTIR de filmes PAH/PAA com 8 bicamadas depositados sobre lâminas de vidro recobertas com Au. a) Filme PAH/PAA não submetido a ciclos de absorção/estabilização. b) Filmes PAH/PAA submetidos a 8 ciclos de absorção/estabilização c) Filme PAH/PAA exposto por 3 horas a uma solução de NaOH com concentração de 1M.**

A figura revela o desaparecimento completo da banda característica de absorção de estiramento do grupo funcional amina ( $\text{NH}_3^+$ ), em  $2940\text{ cm}^{-1}$  presentes na estrutura do PAH, bem como daquelas correspondentes aos grupos funcionais ácido carboxílico ( $\text{COOH}$ ), em  $1710\text{ cm}^{-1}$ , e íons carboxilato ( $\text{COO}^-$ ), em  $1550$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ , presentes na estrutura do PAA, tanto após o filme ser submetido aos ciclos de absorção/estabilização, como após ser exposto por 3 horas a uma solução de NaOH com concentração de 1M. Isto acabou sendo um indicativo de que o filme de PAH/PAA, provavelmente, não resiste à exposição a soluções alcalinas de NaOH.

Instabilidades em filmes montados através da deposição alternada de polications e poliânions, tendo a atração eletrostática como força motriz, são muito pouco apresentadas na literatura científica. Sabe-se que uma dessorção dos filmes é possível quando as condições são drasticamente alteradas em relação àquelas que prevaleceram durante o experimento de adsorção. Por exemplo, uma dessorção pode ser provocada pela imposição de uma significativa repulsão eletrostática entre o polieletrólito e o adsorvente, bem como através de mudanças de pH [17].

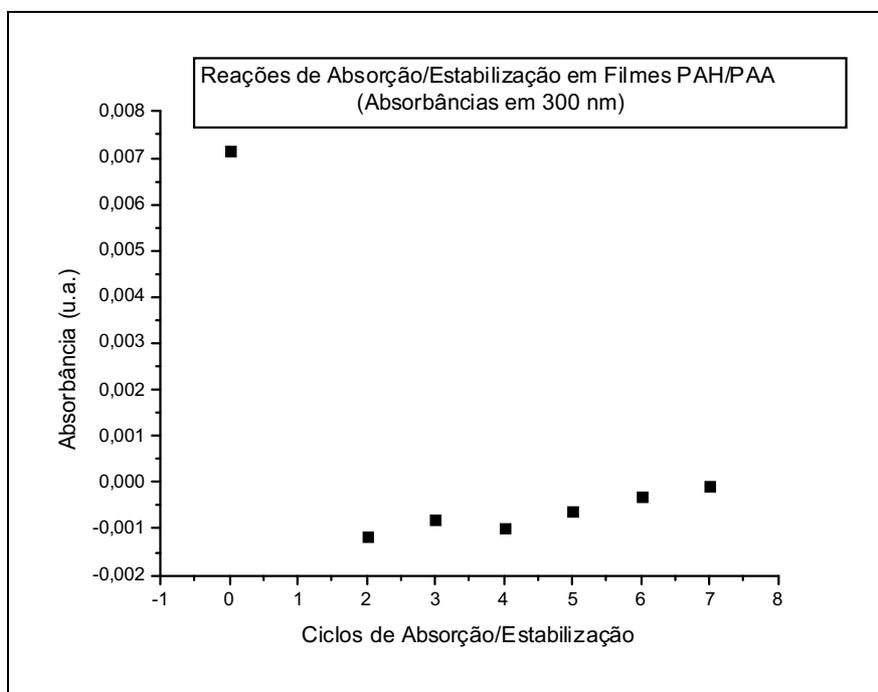
A destruição dos filmes quando submetidos aos ciclos de absorção/estabilização proposto nesse trabalho pôde ser verificada, ainda, por meio de Espectrometria UV, utilizando-se as lâminas planas de quartzo, ideais para esse tipo de análise. A figura 24 apresenta os espectros UV dos filmes PAH/PAA depositados sobre substratos planos de quartzo com 6 bicamadas e submetidos a ciclos de absorção/estabilização.



**Figura 24 – Espectros UV de filmes PAH/PAA com 6 bicamadas depositados sobre substratos planos de quartzo e submetidos aos ciclos de absorção/estabilização.**

Percebe-se que o filme apresenta uma tendência de crescimento da absorbância com o aumento do número de ciclos de absorção/estabilização, da mesma forma que foi observado nas análises realizadas com substratos na forma de tubos cortados ao longo de seus diâmetros. Entretanto, deve-se observar que houve uma redução importante entre a absorbância do filme antes e depois de submetidos a tais ciclos. A figura 25 abaixo apresenta um gráfico relacionando as absorbâncias em 300nm, observadas na

figura 24, com o número de ciclos de absorção/estabilização aos quais foram submetidos os mesmos.

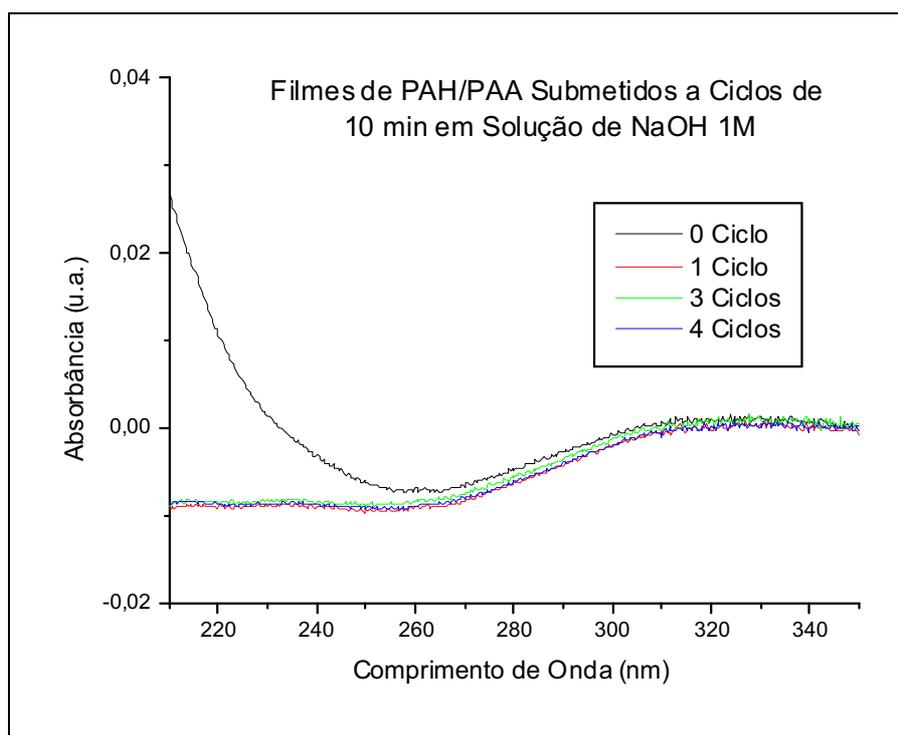


**Figura 25 – Relação entre a absorbância em 300nm e o número de ciclos absorção/estabilização realizados em filmes PAH/PAA com 6 bicamadas depositados sobre substratos planos de quartzo.**

As figuras 24 e 25 revelam, então, que houve uma destruição ou dessorção do filme, uma vez que a absorbância diminuiu de forma considerável após o mesmo ser submetido aos ciclos de absorção/estabilização. Entretanto, parece ocorrer algum tipo de adsorção durante a realização de tais ciclos, já que há uma tendência de aumento da absorbância com o aumento do número de ciclos de absorção/estabilização realizados.

Buscando compreender melhor o que, de fato, ocorria com os filmes, foram realizadas análises por Espectrometria UV também para o caso do filme apenas submetido a soluções de NaOH com concentrações de 1M, uma vez que as análises por Espectrometria FTIR revelaram que o filme não resiste à tal exposição.

A figura 26 , a seguir, apresenta os espectros UV de filmes PAH/PAA submetidos ao que será denominado ciclos de 10 minutos de exposição a soluções de NaOH com concentração de 1M.



**Figura 26 – Espectros UV de filmes de PAH/PAA depositados sobre substratos planos de quartzo com 6 bicamadas e submetidos a ciclos de 10 minutos de exposição a soluções de NaOH com concentrações de 1M.**

Pela figura, verifica-se a destruição do filme ao ser exposto às soluções de NaOH com concentração de 1M, logo no primeiro ciclo de 10 minutos, sendo que nesse caso não parece haver nenhuma adsorção durante o processo, já que os espectros UV se sobrepõem mesmo com o aumento do número de ciclos. Isto revela que o filme PAH/PAA, de fato, não resiste à exposição a soluções alcalinas de NaOH, com concentração de 1M, e que, portanto, faz-se muito importante compreender o que acontece com os filmes PAH/PAA quando expostos a tais soluções. Sendo a solução alcalina de NaOH a aparente responsável pelo processo de destruição dos filmes automontados de PAH/PAA, atenção especial deve ser dada à questão do pH. Os filmes foram depositados a partir de soluções com pH's ácidos, estando ambos os polieletrólitos com seus grupos funcionais carregados para se ligarem, dando origem à formação de complexos que têm como força motriz as interações eletrostáticas. A literatura científica apresenta uma série de trabalhos que utiliza essa combinação de polieletrólitos, com variados fins, e cuja deposição das camadas, tanto de PAH como de PAA envolveu soluções cujos pH's variavam de 2,5 a 9 [4,31,32,51,54]. Shiratori e colaboradores [31], por exemplo, visando estudar a dependência entre a espessura de

filmes PAH/PAA depositados e a variação do pH das soluções de deposição dos polieletrólitos, chegou a montar filmes estáveis utilizando soluções com pH 9 , tanto para o polycation (PAH) quanto para o poliânion (PAA).

Em relação ao PAA, estudos revelam que em pH 2,5 o grau de ionização dos grupos funcionais presentes em sua estrutura oscilam entre 20 – 30%, aumentando para um estado 100% ionizado, ou seja totalmente carregado, em pH's acima de 6,5 [4,31,51,54], o que não parece constituir um problema para a estabilidade dos filmes em pH's básicos.

Já no caso do PAH, uma série de estudos vem revelando que seus grupos funcionais apresentam-se num estado totalmente carregado numa ampla faixa de utilização, partindo-se de pH's bastante ácidos, próximos de 2,5. Entretanto, já se observou que para pH's mais elevados, há uma tendência dos grupos funcionais amina ( $\text{NH}_3^+$ ) sofrerem uma desprotonação, ou seja, perderem prótons ( $\text{H}^+$ ), tornando-se neutros no que diz respeito a suas cargas elétricas. Tal fenômeno costuma ser descrito como acontecendo a partir do pH 7 [4,24,31,51,54,55,56]. Aí pode estar, ao menos, parte da explicação do que acontece com os filmes de PAH/PAA quando expostos a soluções de NaOH.

Ainda que a perda de prótons do grupo funcional amina do PAH pareça amplamente conhecida por meio da literatura científica, não se encontra, com facilidade, trabalhos relacionando tal fato a eventuais instabilidades de filmes automontados onde o polycation utilizado é o PAH. Mais do que isso, é muito difícil encontrar trabalhos que descrevam instabilidades ou desmoronamentos desse tipo nos diversos estudos de mecanismos de formação ou aplicações dos filmes LBL. Trabalhos preliminares do grupo do professor Stroeve [2,7], verificaram que a exposição desse tipo de matriz polimérica a um meio alcalino poderia causar instabilidades ao filme. Tentando utilizar um filme de Poli (Cloreto de Alilamina) (PAH) e Poli (Estireno Sulfonado) (PSS) como matriz (nanoreatores) para a incorporação de partículas de oxi-hidróxido de ferro, por metodologia semelhante a aplicada nesse trabalho, foi observado, através de Espectrometria UV, uma perda de integridade de tais filmes, após a exposição do filme a uma solução alcalina de hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Entretanto, os autores dos trabalhos, simplesmente trocaram a matriz polimérica a ser utilizada, sem que nenhum tipo de explicação fosse dado para a destruição ou instabilidade do filme de PAH/PSS, o que , aparentemente, continua não sendo muito abordado na literatura científica.

Harris e colaboradores [56], objetivando estudar a permeabilidade e a estabilidade de filmes de PAH/PSS automontados, por meio de técnicas eletroquímicas e Elipsometria “In Situ”, observaram um efeito de inchaço em tais filmes quando expostos a uma solução de pH 10, causada, segundo eles, pela desprotonação do grupo funcional amina ( $\text{NH}_3^+$ ) do PAH. Os autores consideram, que nesse pH, a perda de prótons leva a um desequilíbrio de cargas na estrutura do filme e que, para compensar o excesso de cargas negativas o filme precisa absorver íons positivos, no caso do referido trabalho  $\text{Na}^+$ , e provavelmente alguma água, o que justificaria o inchaço do filme. Mais do que isso, os autores observaram uma redução na espessura do filme quando expostos a soluções com pH's elevados. No caso de pH 10, foi observada uma perda de 30% do filme após a imersão em solução com tal pH, seguida de processos de lavagem com água.

Um tema que vem ganhando força atualmente na literatura científica é a da influência da densidade de cargas no processo de deposição dos filmes e se haveria ou não uma densidade limite para que possa ocorrer o processo de automontagem [23,25,30,32]. Tal discussão tem se apresentado acompanhada de muita contradição, existindo uma série de estudos ainda conflitantes a esse respeito. Entretanto, mais recentemente, Schoeler e colaboradores [30], estudaram a influência da densidade de cargas dos polieletrólitos no crescimento de filmes preparados pela técnica LBL e verificaram a existência de uma densidade de cargas limite, abaixo da qual pouca ou nenhuma deposição era observada. Tal fato pode, também, exercer alguma influência na estabilidade dos filmes de PAH/PAA, cujo polycation (PAH) apresenta uma perda de cargas em sua estrutura em pH's elevado.

Finalmente, outra questão bastante polêmica, que pode ser importante no processo de destruição ou desdoração dos filmes de PAH/PAA em pH's elevados, é a do equilíbrio de cargas na estrutura do filme, ou seja, se a mesma se dá de forma intrínseca, onde o equilíbrio se dá apenas através das cargas positivas e negativas dos polieletrólitos presentes ou se a mesma se dá de forma extrínseca, onde parte das cargas do polímero são equilibradas pela presença de íons originados nas soluções de preparação dos filmes [24,25]. Segundo Riegler e colaboradores [24], existe na literatura uma série de trabalhos aparentemente conflitantes quanto a esse tema. Porém, segundo os autores, uma análise cuidadosa da literatura levará a observação de que os trabalhos, onde o equilíbrio de cargas se apresenta como extrínseco, são aqueles onde o polycation utilizado é o PAH e que aqueles onde se apresenta como conclusão que o

equilíbrio de cargas dos filmes é intrínseco, sempre fazem uso de outros polycations, que não o PAH. Com isso, tem-se uma grande evidência de que o equilíbrio de cargas do PAH se dá de forma extrínseca, ou seja, o equilíbrio de cargas não se dá apenas pelas cargas dos polieletrólitos, mas sim com a participação de íons presentes nas soluções de preparação dos filmes automontados.

Deste modo, é possível elaborar-se um modelo que explique a destruição ou dessorção observada nos filmes de PAH/PAA quando expostos a soluções de NaOH com concentrações de 1M. Se o equilíbrio de cargas em filmes contendo PAH em sua estrutura se dá de forma extrínseca, pode-se afirmar que, num filme PAH/PAA, nem todos os grupos funcionais amina ( $\text{NH}_3^+$ ) do PAH estão ligados aos grupos funcionais ácido carboxílico ( $\text{COOH}/\text{COO}^-$ ) do PAA, formando complexos responsáveis pela estabilidade do filme. Quando expomos o filme a uma solução de NaOH com concentração de 1M, cujo pH está na faixa de 12-13, provavelmente, ocorre uma grande perda de prótons do grupo funcional amina, que tende a se descarregar. Essa desprotonação deve ser bastante forte, se considerarmos que ela acontece a partir do pH 7 e que já foi, anteriormente, observado uma perda de 30% deste tipo de filme, quando exposto a soluções com pH 10. Assim, a exposição do filme contendo PAH a essa solução de pH 12-13, deve causar um grande desequilíbrio de cargas no filme, em função da desprotonação do grupo amina do PAH, inclusive levando a uma redução importante na densidade de cargas das camadas positivas, abaixo do que seria necessário para manter a estabilidade do filme. Desde modo, não seria possível manter-se a estrutura do filme através da atração eletrostática, ocorrendo, então, uma forte dessorção com a destruição da estrutura do filme. Tal dessorção seria ainda facilitada pelo fato de nem todos os grupos funcionais do polycation estarem ligados à estrutura do poliânion, em virtude do tipo de equilíbrio de cargas observado nesse filme ser do tipo extrínseco.

Essa instabilidade do filme de PAH/PAA, quando exposto a soluções de NaOH de pH 12-13, se mostrou um grande empecilho para a elaboração dos micro e/ou nanocompósitos de Ni, devido ao processo de estabilização empregado para tal fim. Entretanto, faz-se necessário buscar outra forma de incorporação de partículas de níquel na estrutura dos filmes ou encontrar outra matriz mais adequada ao procedimento utilizado nesse trabalho. Optou-se por buscar uma matriz capaz de resistir aos processos de absorção/estabilização aqui empregados e foi com essa finalidade que se estudou,

também, uma outra combinação de polieletrólitos, no caso polieletrólitos fortes, cujas cargas de seus grupos funcionais não se apresentam dependentes do pH.

#### **IV.3 – Montagem e Caracterização dos Filmes LBL de PDAC/PSS.**

Devido aos problemas de instabilidade e perda de integridade apresentados pelos filmes de PAH/PAA, uma nova matriz precisou ser escolhida para dar seqüência ao trabalho de estudo da utilização de filmes LBL como nanoreatores para a incorporação de partículas de Ni. A combinação agora utilizada será a de Poli (Cloro de Dialildimetilamônia) (PDAC) e Poli (Estireno Sulfonado) (PSS), que possuem suas cargas independentes do pH, ou seja, tratam-se de polieletrólitos fortes.

Seguindo procedimento de deposição do grupo do professor Stroeve [2,7,13,49], que, usualmente, trabalha com esse tipo de combinação de polieletrólitos, filmes de PDAC/PSS foram, inicialmente, depositados sobre lâminas planas de quartzo para a caracterização de seu crescimento por meio de Espectrometria UV. As soluções de PDAC e PSS foram preparadas com concentrações de 20mM, sendo que somente a de PSS tinha seu pH ajustado em 4,5. Maiores detalhes sobre o procedimento de deposição dos filmes PDAC/PSS podem ser encontrados no capítulo III deste trabalho que trata de materiais e métodos.

A figura 27 apresenta os espectros UV de filmes PDAC/PSS com diferentes números de bicamadas depositadas, onde é possível observar-se o pico ou banda característica de absorção do anel aromático presente na estrutura do PSS (225 nm). Pode-se perceber, através da figura, que foi possível atingir-se um adequado controle do processo de crescimento desse tipo de filme, com alta reprodutibilidade do processo de deposição camada a camada, o que fica ainda mais evidente através da figura 28, que apresenta a curva de crescimento do filme, através do aumento da absorbância em 225 nm com o aumento do número de bicamadas depositadas. Esta figura apresenta pontos observados nos espectros apresentados na figura 27.

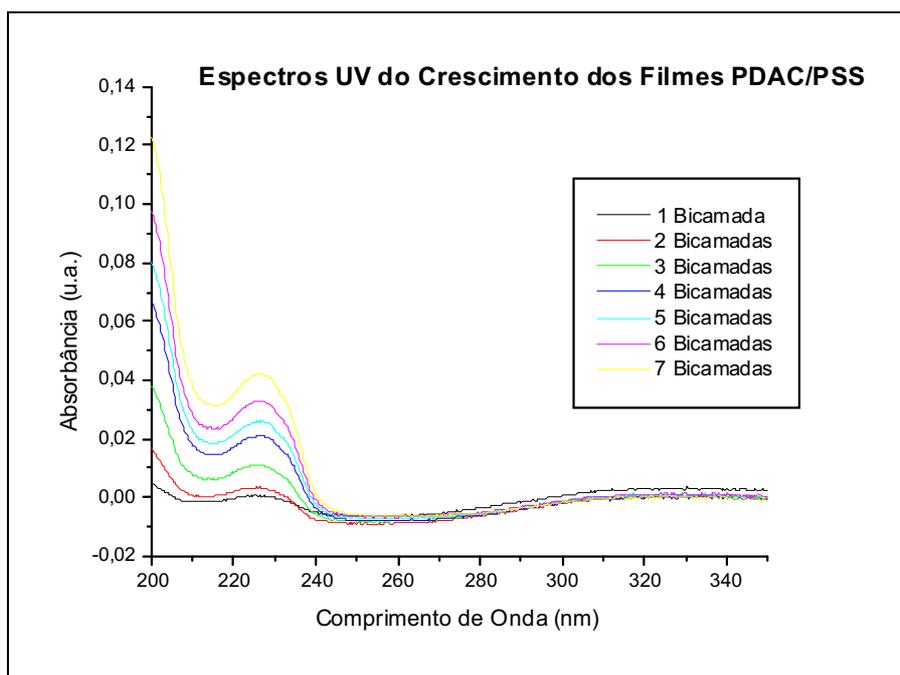


Figura 27 – Espectros UV de filmes PDAC/PSS depositados sobre substrato plano de quartzo.

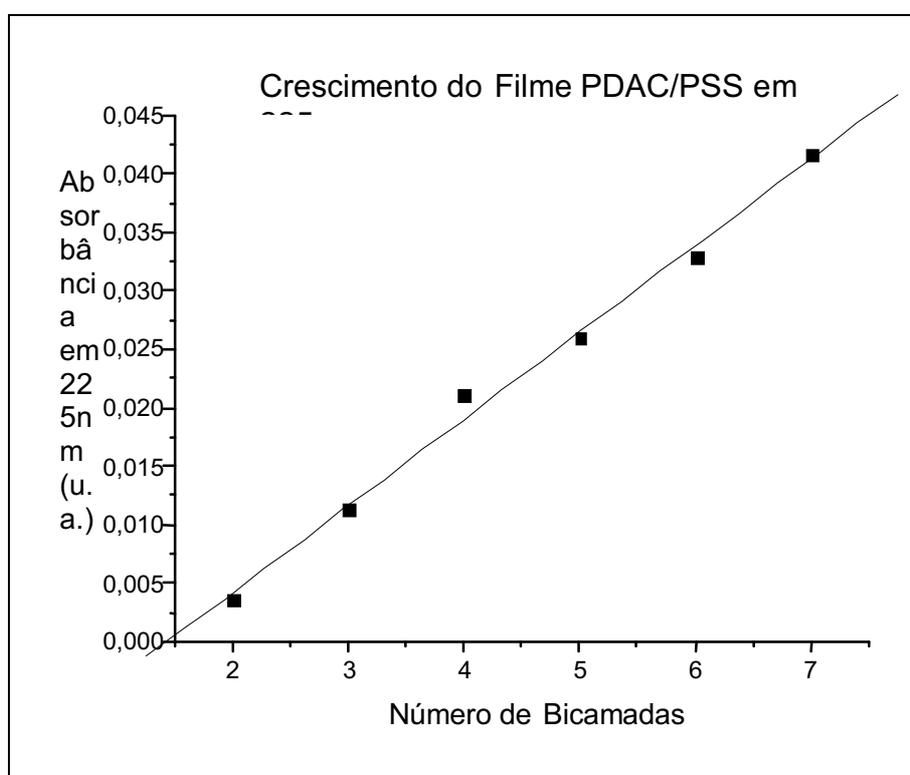
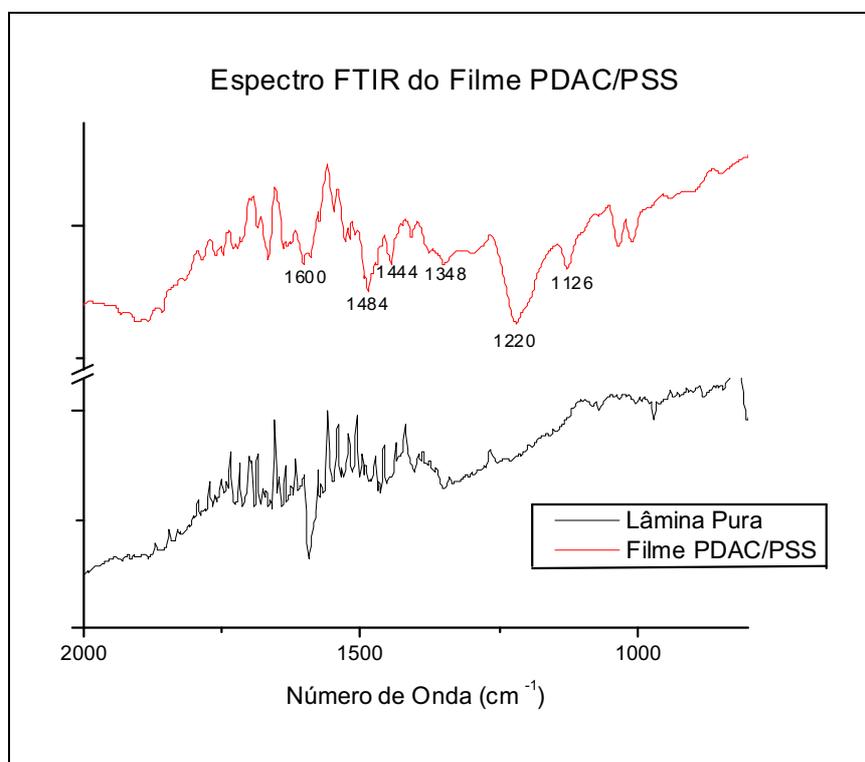


Figura 28 – Curva de crescimento dos filmes de PDAC/PSS depositados sobre substrato plano de quartzo.

A deposição do filme de PDAC/PSS foi ainda confirmada através de Espectrometria FTIR, conforme os espectros apresentados na figura 29, para a lâmina pura de vidro recoberta com ouro e para o filme depositado com 8 bicamadas.



**Figura 29 – Espectro FTIR de um filme PDAC/PSS depositado sobre lâminas de vidro recobertas com Au (8 bicamadas).**

Nesse espectro é possível observar-se vibrações ou bandas características de estiramento das ligações C = C de anéis aromáticos, mais precisamente em 1600 e 1484 cm<sup>-1</sup>, bem como vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo funcional sulfona (SO<sub>2</sub>), em 1348 e 1126 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, ambos presentes na estrutura do PSS. Pode-se, ainda, verificar a presença de bandas características do dobramento ou alteração de ângulo da ligação C – H dos grupos metil (CH<sub>3</sub>), em 1444 cm<sup>-1</sup> e de estiramentos comuns à ligação N – C, em 1220 cm<sup>-1</sup>, presentes na estrutura do PDAC. Deve-se ressaltar que as oscilações observadas na região 1350 – 1800 cm<sup>-1</sup> deve-se a presença de CO<sub>2</sub>.

Uma vez atingido o controle do processo de elaboração dos filmes que funcionariam como matriz para a incorporação das partículas de Ni, foi possível submeter os mesmos aos processos de absorção/estabilização propostos nesse trabalho.

#### IV.4 – Reações de Absorção/Estabilização de Íons Metálicos em Filmes PDAC/PSS.

Dando seqüência ao trabalho de estudo da formação de nanocompósitos de Ni em matrizes poliméricas obtidas pela técnica LBL, os filmes de PDAC/PSS elaborados foram submetidos aos ciclos de absorção/estabilização propostos (vide Cap. III – Materiais e Métodos) e caracterizados por Espectrometria UV.

A figura 30 apresenta os espectros UV de filmes PDAC/PSS com 7 bicamadas, depositados sobre substratos planos de quartzo e submetidos aos ciclos de absorção/incorporação.

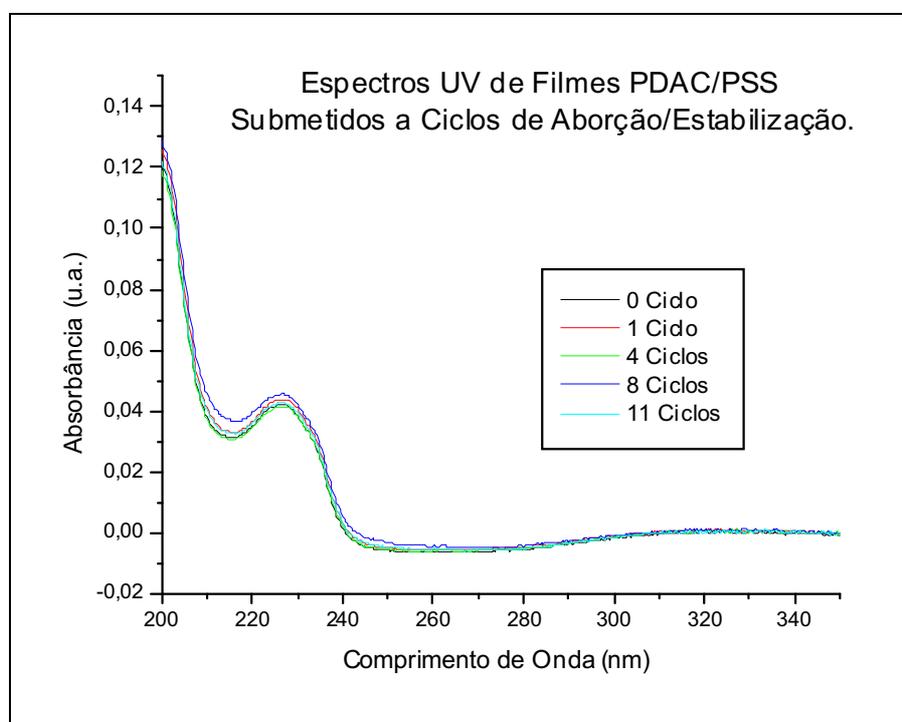
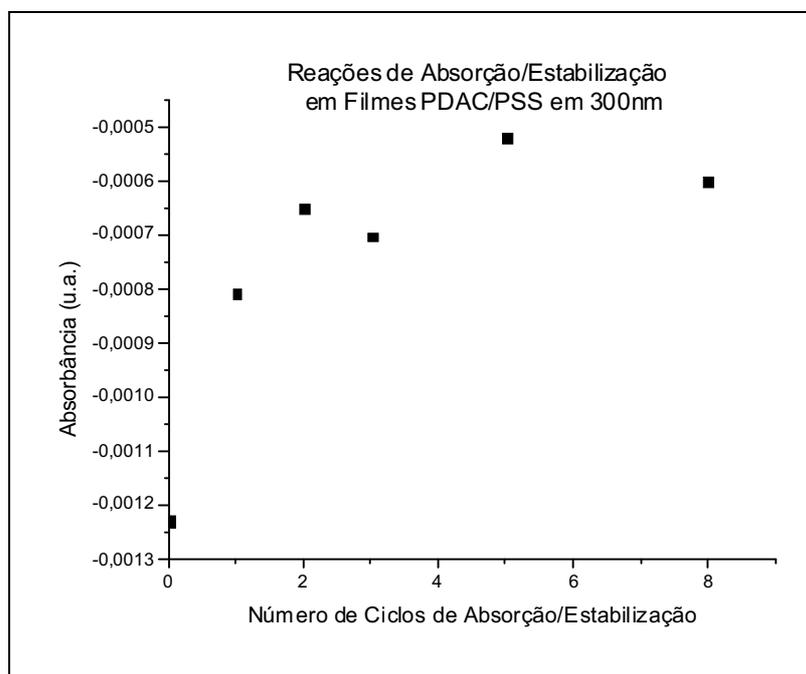


Figura 30 – Espectros UV de filmes PDAC/PSS depositados sobre substrato plano de quartzo com 7 bicamadas e submetidos aos ciclos de absorção/estabilização.

Inicialmente, pode-se observar, através dessa análise, que os filmes de PDAC/PSS utilizados como matriz resistiram ao processos de absorção/estabilização, mesmo depois de submetidos a condições de elevado pH. As curvas apresentadas para diferentes números de ciclos praticamente se sobrepõem, tornando muito difícil alguma conclusão a respeito do sucesso ou insucesso da incorporação de partículas. A figura 31 apresenta uma relação entre a absorbância em 300nm e o número de ciclos de absorção/estabilização aos quais foram submetidos filmes de PDAC/PSS.

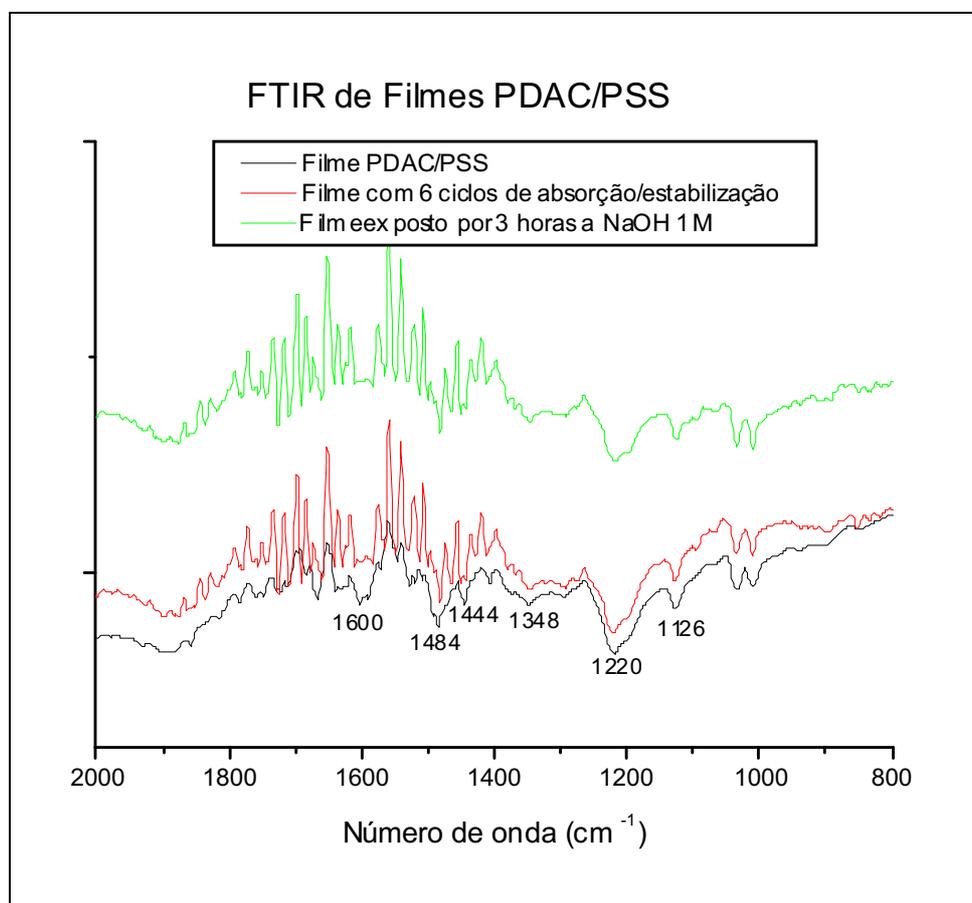


**Figura 31 – Relação entre a absorbância em 300nm e o número de ciclos absorção/estabilização realizados em filmes PDAC/PSS com 7 bicamadas depositados sobre substratos planos de quartzo.**

Percebe-se que ocorre um pequeno aumento de absorção após os filmes serem submetidos aos ciclos de absorção/estabilização e que existe, inclusive, uma modesta tendência de crescimento desta com o aumento do número de ciclos. Entretanto, essa evidência não é suficiente para se fazer alguma afirmação sobre o sucesso ou insucesso da incorporação de partículas proposta nesse trabalho. Faz-se importante destacar que os valores negativos de absorção aqui observados estão relacionados com os muito baixos valores de absorbância na região de 300 nm e com a sensibilidade do aparelho, uma vez que o espectro da referência, ou seja, da lâmina de quartzo pura e transparente à radiação UV, também apresentava valores que oscilavam em torno do zero, apresentando valores positivos e negativos.

Visando obter-se mais informações a respeito de eventuais alterações na estrutura dos filmes PDAC/PSS, após serem submetidos aos processos de absorção/estabilização, foram realizadas análises por Espectrometria FTIR. Foi realizada também a análise de uma amostra desse filme, após exposição por 3 horas a

uma solução de NaOH, com concentração de 1M. A figura 32, a seguir, apresenta os espectros FTIR de filmes PDAC/PSS, antes e depois de submetidos aos processos de absorção/estabilização, bem como após a sua exposição à solução de NaOH.

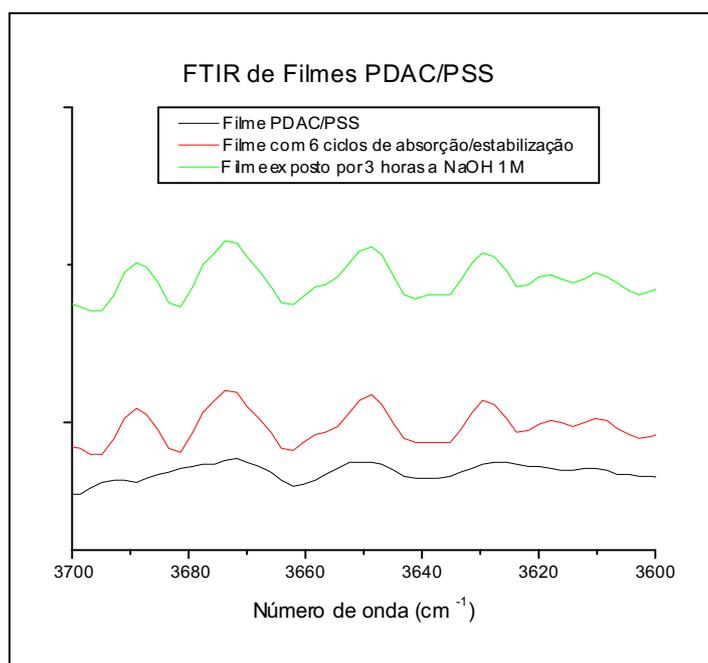


**Figura 32 – Espectros FTIR de filmes PDAC/PSS com 8 bicamadas depositados sobre lâminas de vidro recobertas com Au. a) Filme PDAC/PSS não submetido a ciclos de absorção/estabilização. b) Filmes PDAC/PSS submetidos a 6 ciclos de absorção/estabilização c) Filme PDAC/PSS exposto por 3 horas a uma solução de NaOH com concentração de 1M.**

Esses espectros revelam, uma vez mais, que os filmes PDAC/PSS resistem bem aos processos de absorção/estabilização, envolvendo exposição a soluções de NaOH com concentração de 1M, uma vez que mantém, de maneira clara, os picos ou bandas de absorção características dos anéis aromáticos e dos grupos sulfona, presentes no PSS, bem como aqueles característicos dos grupos metil e das ligações N – C, presentes na estrutura do PDAC, conforme discutido anteriormente quando apresentado o espectro FTIR do filme de PDAC/PSS, na figura 29.

Em espectros FTIR publicados na literatura (não apresentado) [13,57], o hidróxido de níquel - $\beta$  ( $\beta$  - Ni(OH)<sub>2</sub>) aparece como sendo identificado através de picos de absorção característicos na região de 3650 cm<sup>-1</sup>, devido a presença do grupo OH<sup>-</sup> não ligados a hidrogênio e absorções em 540 e 470 cm<sup>-1</sup>. Já o hidróxido de níquel -  $\alpha$  ( $\alpha$  - Ni(OH)<sub>2</sub>) apresentaria bandas largas entre 3600 – 3000 cm<sup>-1</sup>, devido a OH<sup>-</sup> ligados a hidrogênio bem como vibrações na região de 1600 – 1000 cm<sup>-1</sup> e em 640 e 470cm<sup>-1</sup>.

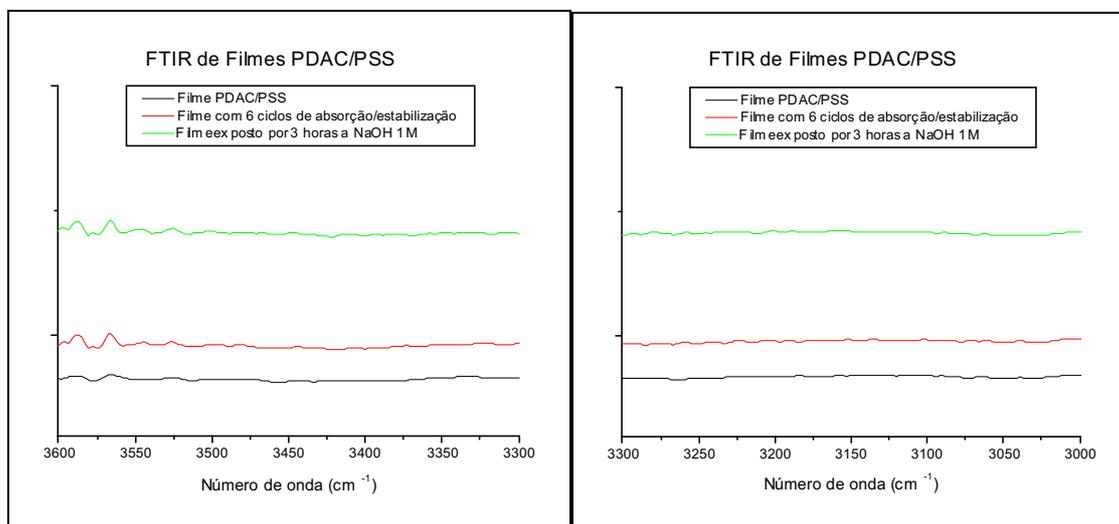
Nas análises realizadas por Espectrometria FTIR nesse trabalho, não se observa diferenças importantes entre os 3 espectros apresentados na figura 30. Na região de 3650 cm<sup>-1</sup> parece haver uma maior oscilação nos espectros obtidos após os ciclos de absorção/estabilização e exposição à solução de NaOH, entretanto não se consegue fazer uma diferenciação entre esses dois espectros, o que fica mais claro através da figura 33 que apresenta os mesmos espectros FTIR da figura 30, porém especificamente para a região 3700 – 3600 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 33 – Espectros FTIR, na região de 3700 – 3600 cm<sup>-1</sup>, de filmes PDAC/PSS com 8 bicamadas depositados sobre lâminas de vidro recobertas com Au. a) Filme PDAC/PSS não submetido a ciclos de absorção/estabilização. b) Filmes PDAC/PSS submetidos a 6 ciclos de absorção/estabilização c) Filme PDAC/PSS exposto por 3 horas a uma solução de NaOH com concentração de 1M.**

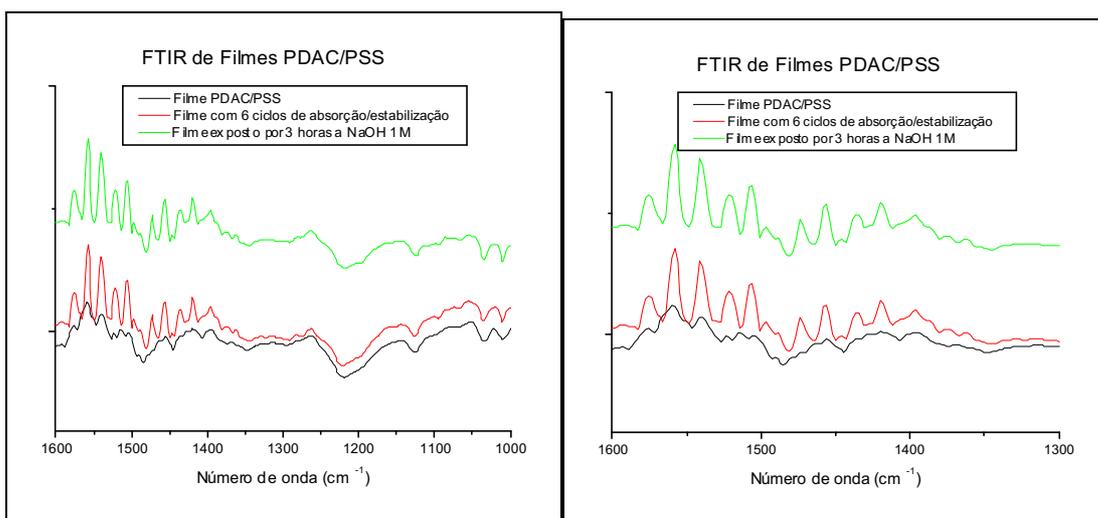
Na região de 3600 – 3000 cm<sup>-1</sup>, não parece haver grandes variações entre os três espectros, o que fica evidente pela figura 34, que apresenta os espectros FTIR de filmes

PDAC/PSS antes e após serem submetidos aos ciclos de absorção/estabilização e serem expostos a 3 horas em solução de NaOH com concentração de 1M, na região de 3600 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 34 – Espectros FTIR, na região de 3600 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ , de filmes PDAC/PSS com 8 bicamadas depositados sobre lâminas de vidro recobertas com Au. a) Filme PDAC/PSS não submetido a ciclos de absorção/estabilização. b) Filmes PDAC/PSS submetidos a 6 ciclos de absorção/estabilização c) Filme PDAC/PSS exposto por 3 horas a uma solução de NaOH com concentração de 1M.**

Já na região de 1600 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  percebe-se, novamente, diferenças entre os espectros dos filmes antes e depois de serem submetidos aos ciclos de absorção/estabilização ou à exposição à solução de NaOH, particularmente na região de 1600 – 1300  $\text{cm}^{-1}$ , como pode ser observado na figura 35 que apresenta os espectros correspondentes a tais condições na região em questão. Entretanto, não se observa diferenças entre os espectros correspondentes ao filme submetido aos ciclos de absorção/estabilização e aquele do filme exposto à solução de NaOH com concentração de 1M, o que não permite que se possa afirmar que as diferenças observadas nos espectros após submetidos aos ciclos de absorção/estabilização sejam devidas ao sucesso da incorporação das partículas de níquel na estrutura dos filmes.



**Figura 35 – Espectros FTIR, na região de 1600 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ , de filmes PDAC/PSS com 8 bicamadas depositados sobre lâminas de vidro recobertas com Au. a) Filme PDAC/PSS não submetido a ciclos de absorção/estabilização. b) Filmes PDAC/PSS submetidos a 6 ciclos de absorção/estabilização c) Filme PDAC/PSS exposto por 3 horas a uma solução de NaOH com concentração de 1M.**

Infelizmente, devido a inesperada destruição dos filmes de PAH/PAA quando submetidos aos processos de absorção/estabilização proposto por esse trabalho e a outros atrasos causados por demoras na entrega de materiais importados necessários e mesmo à indisponibilidade de equipamentos para a realização de análises, em alguns momentos, não foi possível realizar-se com os filmes de PDAC/PSS análises importantes para verificar se os indícios apresentados por Espectrometria UV, onde ocorreu um pequeno aumento de absorção nos filmes após serem submetidos aos ciclos de absorção/estabilização, de fato significam sucesso na incorporação das partículas, ainda que com um muito limitado controle. Seria muito importante, tentar-se verificar o sucesso da incorporação das partículas através de Difração de Raios-X (XDR) e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Tais análises não foram realizadas, em função do esgotamento dos prazos impostos pela COPPE para a apresentação desse trabalho.

Entretanto, pode-se considerar que o trabalho foi bem sucedido, uma vez que muito se avançou no estudo da formação de nanocompósitos de partículas inorgânicas em matrizes poliméricas obtidas pela técnica LBL. A instabilidade do filme PAH/PAA, mais precisamente devido aos problemas associados à perda de prótons dos grupos funcionais amina do PAH, quando submetidos a elevados pH's, revelou a necessidade de maiores estudos e melhor compreensão por parte da comunidade científica sobre os

mecanismos de formação e estabilidade de filmes automontados. Nesse momento, deve-se concordar com Schoeler e colaboradores [30], quando afirmam que, enquanto muito se produziu na área de aplicações de filmes automontados, principalmente com incorporações de materiais que variam desde proteínas até partículas semicondutoras ou metálicas, pouca atenção foi dada aos aspectos fundamentais que governam a estrutura e o crescimento dos filmes multicamadas, o que leva a vários aspectos ainda não muito bem compreendidos pela comunidade científica a esse respeito.

No que se refere à incorporação de partículas de Ni, mais precisamente hidróxido de níquel ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) em filmes de PDAC/PSS, pode-se também afirmar que muito se avançou e que a elaboração do material compósito está muito próxima de se conseguir. O grupo do professor Stroeve [13] já realizou, com sucesso, a incorporação de tais partículas em filmes com a mesma combinação de polieletrólitos, sendo que a principal diferença entre o procedimento de absorção/estabilização por eles adotado e aquele utilizado nesse trabalho foi o controle de atmosfera. No caso dos trabalhos do referido grupo, utilizou-se atmosferas ricas em nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), tanto no processo de absorção dos íons por imersão em solução de cloreto de níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), como no procedimento de estabilização através de imersão em soluções com variadas concentrações de NaOH.

Porém, a utilização de atmosfera controlada não parece ser um fator determinante na incorporação das partículas, pelo menos no sentido de impedir ou inviabilizar as reações de absorção e estabilização das mesmas. Acredita-se que a atmosfera seja um fator importante para um controle mais estrito do crescimento das partículas e poderia se constituir uma etapa posterior a esse trabalho, no sentido de melhor se compreender os processos de absorção e estabilização. No que diz respeito ao processo de absorção, trabalhos do grupo do professor Rubner [4,50], obtiveram sucesso na incorporação de partículas metálicas e de semicondutores em filmes LBL, no caso PAH/PAA, sem utilizar atmosfera controlada em tal processo, o que significa dizer que o controle de atmosfera não é um fator limitante para o seqüestro preferencial dos íons metálicos pelos grupos funcionais negativos presentes na estrutura da matriz polimérica, escolhida para funcionar como nanoreator. Já no que se refere aos procedimentos de estabilização das partículas, o grupo do professor Stroeve [49] realizou estudos de incorporação de partículas de hidróxido de cobalto ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ), utilizando tanto atmosfera rica em nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), quanto em oxigênio ( $\text{O}_2$ ), observando que tal controle se mostrou importante na definição do tipo de hidróxido formado ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) e no

formato das partículas (agulhas ou cristais em formato hexagonal). Inclusive, numa publicação recente (2004), onde é realizada uma grande revisão da utilização de filmes automontados como nanoreatores para a síntese de diferentes materiais nanoestruturados [34], não se faz grande referência sobre a relevância do controle de atmosfera na obtenção dos nanocompósitos, destacando a sua importância, apenas, no controle do tipo de hidróxido e da geometria das partículas formadas na estrutura dos filmes.

Deste modo, a linha principal desse trabalho precisa ser continuada de modo a se complementar o sucesso da elaboração de nanocompósitos de Ni em matrizes poliméricas obtidas pela técnica LBL. No final desse trabalho serão apresentadas algumas propostas de estudos futuros, que ajudarão a melhor compreender os processos relacionados com a obtenção desse tipo de material nanoparticulado e proporcionará avanços importantes nessa nova linha de pesquisa que se inicia no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

## V – CONCLUSÕES.

O presente trabalho se mostrou bem sucedido, portanto, no que diz respeito à deposição de filmes finos automontados pela técnica LBL (*Layer by Layer*), de forma homogênea, para sua posterior utilização como nanoreatores para a nucleação e crescimento de partículas em sua estrutura supramolecular.

Foi possível observar-se, entretanto, que os filmes constituídos pelos polieletrólitos fracos Poli (Cloreto de Alilamina) (PAH) e Poli (Ácido Acrílico) (PAA) não resistiram ao processo de absorção e estabilização de partículas proposto, devido a uma importante redução da densidade de cargas positivas na estrutura do filme, provocada pela perda de prótons do PAH quando submetido a elevados pH's. O tipo de equilíbrio de cargas presente nos filmes com PAH, equilíbrio extrínseco, também pode exercer um papel importante em sua estabilidade, particularmente em elevados pH's, em função de não estarem todos os grupos funcionais amina  $[\text{NH}_3^+]$  ligados a grupos funcionais negativos do poliânion, no caso desse trabalho, o PAA.

Já a combinação de polieletrólitos fortes utilizada, Poli ( Cloreto de Dialildimetilamônia) (PDAC) e Poli (Estireno Sulfonado) (PSS) se mostraram resistentes aos ciclos de absorção/estabilização propostos nesse trabalho, não apresentando problemas quando expostos a condições de elevados pH's.

Porém, as caracterizações realizadas com este filme, após submetidos aos ciclos de incorporação, não permitem que se faça uma afirmação a respeito do sucesso da incorporação das partículas de Ni em sua estrutura. Análises realizadas por Espectrometria no UV, mostraram que houve um aumento de absorbância dos filmes, após a realização dos ciclos, entretanto, não foi possível observar-se picos ou bandas características dessas partículas por meio de Espectrometria FTIR. Serão necessárias, portanto, novas caracterizações para a certificação do sucesso do procedimento de absorção/estabilização utilizado nesse trabalho.

De qualquer modo, grandes avanços foram realizados no que diz respeito às necessidades básicas e mesmo à compreensão de diversos aspectos acadêmicos, relacionados com o estudo de formação de nanocompósitos de partículas inorgânicas em matrizes poliméricas obtidas pela técnica LBL.

## VI - PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.

Considerando-se que o presente trabalho se constituiu nos primeiros passos para uma linha de pesquisa que poderá ser desenvolvida no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), a experiência adquirida pode, e deve, ser usada para indicar caminhos melhores a serem seguidos. Desta forma, seguem algumas propostas de trabalhos futuros que contribuiriam bastante para uma melhor compreensão dos temas relacionados com a formação de nanocompósitos em matrizes obtidas pela técnica LBL.

- 1) A primeira grande oportunidade de estudo relacionada com os resultados desse trabalho, seria uma investigação mais detalhada da desprotonação dos grupos funcionais amina ( $\text{NH}_3^+$ ), presentes na estrutura do PAH, e sua relação com a formação e estabilidade dos filmes formados com tal polieletrólito. A técnica de Espectrometria FTIR poderia ser uma importante ferramenta para tal estudo.
- 2) Outro aspecto pouco abordado na literatura científica, mas que tem relevante importância, é a questão da estabilidade de filmes LBL quando submetidos a condições muito diferentes daquelas estabelecidas durante sua formação, por exemplo variações de pH. Poucos trabalhos fazem referência à estabilidade dos filmes automontados após sua elaboração, sendo a estabilidade mais discutida em termos da complexação dos grupos funcionais carregados durante o processo de formação.
- 3) No que diz respeito à formação dos nanocompósitos, o trabalho aqui realizado deve dar prosseguimento, realizando-se novas caracterizações que comprovem, sem margem de dúvidas, o sucesso do procedimento utilizado. Mais do que isso, o estudo deve seguir buscando um maior controle do crescimento das partículas, num primeiro momento através de ajustes na concentração das soluções utilizadas nos processos de absorção/estabilização e pelo número de ciclos aos quais os filmes são submetidos.

- 4) Finalmente, o controle do crescimento das partículas pode ser estudado em relação à influência do controle de atmosfera durante os processos de absorção/estabilização realizados.

Deve-se lembrar que os procedimentos de absorção/estabilização utilizados nesse trabalho não são os únicos que se apresentam como viáveis para a incorporação de partículas na estrutura de filmes automontados. Outros íons e, conseqüentemente, partículas podem ser obtidos por procedimentos diferentes, o que abre espaço para uma série de outros estudos.

## VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LIU, T.; BURGER, C. and CHU, B.; “Nanofabrication in Polymer Matrices”, *Progress in Polymer Science*, vol 28, pp 5-26, 2003.
- [2] DANTE, S., HOU, Z., RISBUD, S. and STROEVE, P., “Nucleation of Iron Oxy-Hydroxide Nanoparticles by Layer by Layer Polyionic Assemblies”, *Langmuir*, vol15, pp 2176-2182, 1999.
- [3] DUTTA, A.K., HO, T., ZHANG, L. and STROEVE, P., “Nucleation and Growth of Lead Sulfide Nano and Microcrystallites in Supramolecular Polymer Assemblies”, *Chem. Mater.*, Vol 12, pp 1042-1048, 2000.
- [4] JOLY, S., KANE, R., RADZILOWSKI, L., WANG, T., WU, A., COHEN, R.E., THOMAS, E.L. and RUBNER, M.F., “Multilayer Nanoreactors for Metallic and Semiconducting Particles”, *Langmuir*, vol 16, pp 1354-1359, 2000.
- [5] SCHIMIDT, G. and MALWITZ, M.M., “Properties of Polymer – Nanoparticle Composites”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol 8, pp 103-108, 2003.
- [6] EDITORIAL OVERVIEW, “Polymer and Nanomaterials”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol 8, pp 62-63, 2003.
- [7] DUTTA, A.K., JARERO, G. ZHANG, L. and STROEVE, P., “In-Situ Nucleation and Growth of  $\gamma$ -FeOOH Nanocrystallites in Polymeric Supramolecular Assemblies”, *Chem. Mater.*, vol 12, pp 176-181, 2000.
- [8] CASSAGNEAU, T., FENDLER, J.H. and MALLOUK, T.E., “Optical and Electrical Characterizations of Ultrathin Films Self-Assembled from 11-Aminoundecanoic Acid Capped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Polyallylamine Hydrochloride”, *Langmuir*, vol 16, pp 241-246, 2000.
- [9] DECHER, G., HOG, J.D. and SCHMITT, J., “Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces”, *Thin Solid Films*, Vol 210-211, pp 831 - 835, 1992.
- [10] FERREIRA, M., CHEUNG, J.H., SCRUGGS, W. and RUBNER, M.F., *Proceedings Society of Plastic Engineers*, New Orleans, LA, May 9-13, 1993

[11] FERREIRA, M., CHEUNG, J.H. and RUBNER, M.F., “Molecular Self-Assembly of Conjugated Polyions: A New Process for Fabricating Multilayer Thin Film Heterostructures”, *Thin Solid Films*, vol 244, pp 806-809, 1994.

[12] JEEVANANDAM, P., KOLTYPIN, Y. and GEDANKEN, A., “Synthesis of Nanosized  $\alpha$ -Nickel Hydroxide by Sonochemical Method”, *NanoLetters*, Vol 1, no 5, pp 263-266, 2001.

[13] FOJAS, A.M., MURPHY, E. and STROEVE, P., “Layer-by-Layer Polymeric Supramolecular Structures Containing Nickel Hydroxide Nanoparticles and Microcrystallites”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol 41, pp 2662-2667, 2002.

[14] PARFITT, G. D. and ROCHESTER, C. H.; “Adsorption of Small Molecules” in Parfitt, G. D. and Rochester, C.H. (eds), *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*, 1<sup>th</sup> Edition, Chapter 1, London, Eng, Academic Press, 1983.

[15] GILES, C.H. et al, “A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation”, *J Colloid Interface*, Vol 47, pp 766 - 778, 1974.

[16] FLEER, G.J. and LYKLEMA, J.; “Adsorption of Polymers” in Parfitt, G. D. and Rochester, C.H. (eds), *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*, 1<sup>th</sup> Edition, Chapter 4, London, Eng, Academic Press, 1983.

[17] HESSELINK, F.TH., “Adsorption of Polyelectrolytes from Dilute Solutions” in Parfitt, G. D. and Rochester, C.H. (eds), *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*, 1<sup>th</sup> Edition, Chapter 8, London, Eng, Academic Press, 1983.

[18] HESSELINK, F.TH., “On the theory of polyelectrolyte adsorption : The effect on adsorption behavior of the electrostatic contribution to the adsorption free energy “, *J. Colloid Sci.*, Vol 60, pp 448 - 466, 1977.

[19] SCHMITT, J. GRUNEWALD, T., DECHER, G., PERSHAN, P.S. KJAER, K. and LOSCHE, M., “Internal Structure of Layer by Layer Adsorbed Polyelectrolyte Films: A Neutron and X-ray Reflectivity Study”, *Macromolecules*, vol 26, pp 7058-7063, 1993.

[20] LVOV, Y., DECHER, G. and MOHWALD, H., “Assembly, Structural Characterization, and Thermal Behavior of Layer by Layer Deposited Ultrathin Films of Poly(vinyl sulfate) and Poly(allylamine)”, *Langmuir*, vol 9, pp 481-486, 1993.

[21] MARIA RAPOSO; Tese de Doutorado; Área Interunidades em “Ciências e Engenharia de Materiais”, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

[22] HOOGEVEEN, N.G., COHEN STUART, M.A. and FLEER, G.J., "Formation and Stability of Polyelectrolytes", *Langmuir*, vol 12, pp 3675-3681, 1996.

[23] STEITZ, R., JAEGER, W. and KLITZING, R.V., "Influence of Charge Density and Ionic Strength on the Multilayer Formation of Strong Polyelectrolytes", *Langmuir*, vol 17, pp 4471- 4474, 2001.

[24] RIEGLER, H. and ESSLER, F., "Polyelectrolytes. 2. Intrinsic or Extrinsic Charge Compensation? Quantitative Charge Analysis of PAH/PSS Multilayers", *Langmuir*, vol 18, pp 6694-6698, 2002.

[25] SCHLENOFF, J.B., LY, H. and LI, M., "Charge and Mass Balance in Polyelectrolyte Multilayers", *Journal of American Chemical Society*, Vol 120, 7626-7634, 1998.

[26] FERREIRA, M. and RUBNER, M.F., "Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 1. Layer by Layer Manipulation of Conjugated Polyions", *Macromolecules*, Vol 28, no 21, 1995.

[27] YOO, D., SHIRATORI, S.S. and RUBNER, M.F., "Controlling Bilayer Composition and Surface Wettability of Sequentially Adsorbed Multilayers of Weak Polyelectrolytes", *Macromolecules*, Vol 31, no 13, 1998.

[28] LOWACK, K. and HELM, C.A., "Molecular Mechanisms Controlling the Self-Assembly Process of Polyelectrolyte Multilayers", *Macromolecules*, Vol 31, no 03, 1998.

[29] *J. Colloid Polym. Sci*, Vol 89, p 160, 1992.

[30] SCHOELER, B., KUMARASWAMY, G. and CARUSO, F., "Investigation of the Influence of Polyelectrolyte Charge Density on the Growth of Multilayer Thin Films Prepared by the Layer by Layer Technique", *Macromolecules*, vol 35, pp 889-897, 2002.

[31] SHIRATORI, S.S. and RUBNER, M.F., "pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes", *Macromolecules*, vol 33, pp 4213-4219, 2000.

[32] GLINEL, K., MOUSSA, A., JONAS, A.M. and LASCHEWSKY, A., "Influence of Polyelectrolyte Charge Density on the Formation of Multilayers of Strong Polyelectrolytes at Low Ionic Strength", *Langmuir*, vol 18, pp 1408-1412, 2002.

[33] XIE, A.F. and GRANICK, S., "Local Electrostatics Within a Polyelectrolyte Multilayer with Embedded Weak Polyelectrolytes", *Macromolecules*, vol 35, pp 1805-1813, 2002.

[34] SHI, X., SHEN, M. and MOHWALD, H., "Polyelectrolyte Multilayer Nanoreactors Toward the Synthesis of Diverse Nanostructured Materials", *Progress in Polymer Science*, vol 29, pp 987-1019, 2004.

[35] GHOSH, K., MAITI SN. "Mechanical Properties of Silver-powder Filled Polypropylene Composites". *Journal of Applied Polymer Science*, vol 60, pp 323-31, 1996.

[36] KOTOV, N.A., DEKANY, I. and FENDLER, J.H., "Layer-by-Layer Self Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films", *J. Phys. Chem*, vol 99, pp 13065-13069, 1995.

[37] SUN, Y., HAO, E., ZHANG, X., YANG, B., SHEN, J., CHI, L. and FUCHS, H., "Buildup of Composite Films Containing TiO<sub>2</sub>/PbS Nanoparticles and Polyelectrolytes Based on Electrostatic Interaction", *Langmuir*, vol 13, pp 5168-5174, 1997.

[38] LIU, Y., WANG, A. and CLAUS, R., "Molecular Self-Assembly of TiO<sub>2</sub>/Polymer Nanocomposite Films", *J. Phys. Chem. B*, vol 101, pp 1385-1388, 1997.

[39] LVOV, Y., ARIGA, K., ONDA, M., ICHINOSE, I. and KUNITAKE, T., "Alternate Assembly of Ordered Multilayers of SiO<sub>2</sub> and Other Nanoparticles and Polyions", *Langmuir*, vol 13, pp 6195-6203, 1997.

[40] KIM, H.S., SOHN, B.H., LEE, W., CHOI, S.J. and KWON, S.J., "Multifunctional Layer-by-Layer Self Assembly of Conducting Polymers and Magnetic Nanoparticles", *Thin Solid Films*, vol 419, pp 173-177, 2002.

[41] KLECHKOVSKAYA, V.V., NIKITIN, L.V., STEPINA, N.D. and ZANAVESKINA, I.S., "Self-Assembly of Magnetic Multilayer Polymer Films on the Base of Polyelectrolytes and Magnetic Suspensions", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 258-259, pp 480-483, 2003.

[42] FELDHEIN, D.L., GRABAR, K.C., NATAN, M.J. and MALLOUK, T.E., "Electron Transfer in Self-Assembled Inorganic Polyelectrolyte/Metal Nanoparticle Heterostructures", *Journal of American Chemical Society*, Vol 118, pp 7640-7641, 1996.

[43] YUE, J. and COHEN, R.E., "Nanoreactors for inorganic cluster synthesis", *Supramol. Sci.*, Vol 1, p 117 - 122, 1994.

[44] CLAY, R.T. and COHEN, R.E., "Synthesis of metal nanoclusters within microphase-separated diblock copolymers: a 'universal' approach", *Supramol. Sci.*, Vol 2, p 183 - 191, 1995.

[45] CLAY, R.T. and COHEN, R.E., “Synthesis of metal nanoclusters within microphase-separated diblock copolymers: ICP-AES analysis of metal ion uptake”, *Supramol.Sci.*, Vol 4, p 113 - 119, 1997.

[46] KANE, R.S., COHEN, R.E. and SILBEY, R., *Chem. Mater.*, Vol 8, p 1919, 1996.

[47] KANE, R.S., COHEN, R.E. and SILBEY, R., “Synthesis of Doped ZnS nanoclusters Within Block Copolymer Nanoreactors”, *Chem. Mater.*, Vol 11, pp 90-93, 1999.

[48] KANE, R.S., COHEN, R.E. and SILBEY, R., “Semiconductor Nanocluster Growth Within Polymer Films”, *Langmuir*, Vol 15, pp 39-43, 1999.

[49] ZHANG, L., DUTTA, A. K., JARERO, G. and STROEVE, P., “Nucleation and Growth of Cobalt Hydroxide Crystallites in Organized Polymeric Multilayers”, *Langmuir*, Vol 16, pp 7095-7100, 2000.

[50] WANG, T.C., RUBNER, M.F. and COHEN, R.E., “Polyelectrolyte Multilayer Nanoreactors for Preparing Silver Nanoparticles Composites: Controlling Metal Concentration and Nanoparticles Size”, *Langmuir*, Vol 18, pp 3370-3375, 2002.

[51] MENDELSON, J.D., BARRET, C.J., CHAN, V.V., PAL, A.J., MAYES, A.M. and RUBNER, M.F., “Fabrication of Microporous Thin Films from Polyelectrolyte Multilayers”, *Langmuir*, Vol 16, pp 5017-5023, 2000.

[52] FERY, A., SCHOLER, B., CASSAGNEAU, T. and CARUSO, F., “Nanoporous Thin Films Formed by Salt Induced Structural Changes in Multilayers of Poly(Acrylic Acid) and Poly (Allylamine)”, *Langmuir*, Vol 17, no13, pp 3779-3783, 2001.

[53] CHUNG, A J. and RUBNER, M.F., “Methods of Loading and Releasing Low Molecular Weight Cationic Molecules in Weak Polyelectrolyte Multilayer Films”, *Langmuir*, Vol 18, pp 1176-1183, 2002.

[54] DURSTOCK, M.F. and RUBNER, M.F., “Dielectric Properties of Polyelectrolyte Multilayers”, *Langmuir*, Vol 17, pp 7865-7872, 2001.

[55] KOLARIK, L., FURLONG, D.N., JOY, H.J., STRUIJK, C. and ROWE, R., “Building Assemblies from High Molecular Weight Polyelectrolytes”, *Langmuir*, Vol 15, pp 8265-8275, 1999.

[56] HARRIS, J.J. and BRUENING, M.L., “Electrochemical and in Situ Ellipsometric Investigation of the Permeability and Stability of Layered Polyelectrolyte Films”, *Langmuir*, Vol 16, pp 2006 – 2013, 2000.

[57] RAJAMATHI, M., SUBBANNA, G.N. and KAMATH, P.V., "On the Existence of a Nickel Hydroxide Phase Which is Neither  $\alpha$  nor  $\beta$ ", *J. Mater. Chem.*, Vol 7, p 2293, 1997.