



Universidade Estadual de Campinas

**INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA**

**Estudo Espectroscópico e Morfológico de Filmes Automontados
de Azocompostos**

Dissertação de Mestrado

**Campinas
Novembro de 2006**

Aluno: Davison Storai de Barros

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

B278e Barros, Davison Storai de.
Estudo espectroscópico e morfológico de filmes
automontados de azocompostos / Davison Storai de
Barros. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Filmes automontados. 2. Corantes. 3. Efeito de força
iônica. I. Atvars, Teresa Dib Zambon. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Spectroscopic and morphological study of self-assembly films of azocompounds

Palavras-chaves em inglês: Self-assembly films, Dyes, Ionic strength effect

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na Área de Físico-Química

Banca examinadora: Teresa Dib Zambon Atvars (orientadora), Watson Loh, Osvaldo Novais de Oliveira Junior, Celso Aparecido Bertran

Data de defesa: 17/11/2006

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer às seguintes pessoas e instituições que, de alguma forma, contribuíram ou participaram para a conclusão deste trabalho:

Ao grupo (Bárbara, Cassiana, Dircilei, Eduardo, Karen, Leonardo, Marcelo, Neife, Rafael, Raquel, Tatiana, Valter e Walmir), pelo companheirismo, apoio e discussões;

À Sahori, pela co-orientação, pela fundamental ajuda e bons momentos de risada;

À prof^a. Inés Joeques e o seu grupo, pelo companheirismo e apoio.

Aos funcionários: Divino (ensino), Mário (mecânica), Carlos Sandrini (Cemeq), Frassetto e Marcelo (microeletrônica), pelo apoio e pelos serviços;

Ao Fontana (vidraria), pela atenção, pelos serviços e pelos momentos de descontração;

À Claudia Martelli, pelo apoio total;

À Bel e ao Rodrigo (CPG), pelos esforços e orientações;

À Rita, responsável técnica do laboratório do prof. Barata e a este, pela ajuda num momento crucial deste trabalho;

Ao aluno Leonardo de Boni, do grupo do prof. Zílio da USP São Carlos, pela atenção e ajuda;

Ao Instituto do Milênio de Materiais Poliméricos – IMMP, pelas pessoas e pelo conteúdo a que me foi apresentado;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela bolsa;

À FAPESP, por outros auxílios financeiros;

À Prof^a. Teresa, por muitas coisas, mas, principalmente, pela passagem da maneira de pensar de um aluno de graduação para a de um pesquisador;

À Unicamp, da qual tenho muito orgulho.

Aos meus pais

Antonio Pires de Barros e Francesca Marcella Storai de Barros

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Nome: Davison Storai de Barros

Nascimento: 14/11/1980, São Paulo, SP.

Formação Acadêmica

Graduação: Bacharelado em Química

Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Período: 1998-2002

Pós-graduação: Físico-Química

Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Período: 2004-2006

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

Participações em congressos

4 comunicações apresentadas em congressos nacionais.

Publicações

Yamaki S. B., Barros D. S., Garcia C. M., Socoloski P., Oliveira O. N., Jr., Atvars T. D. Z.; *"Spectroscopic Studies of the Intermolecular Interactions of Congo Red and Tinopal CBS with Modified Cellulose Fibers"*; Langmuir, (2005), 21, 5414-5420.

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO E MORFOLÓGICO DE FILMES AUTOMONTADOS DE AZOCOMPOSTOS

Neste trabalho são estudadas as propriedades fotoquímicas e morfológicas de filmes automontados compostos de um polieletrólito fraco e azocorantes em função das condições impostas nas soluções de origem, como o pH, a força iônica e tamponamento. Na automontagem, os filmes são fabricados pela deposição de camadas alternadas de dois materiais, de cargas elétricas opostas, a partir de suas soluções aquosas em um substrato de vidro. Os materiais usados foram o polieletrólito catiônico hidrocloreto de poli(alilamina) (PAH) e três azocorantes aniônicos: Vermelho do Congo (CR), Ponceau SS (PSS) e Alaranjado de Metila (MO). Foram fabricados filmes de PAH/CR, PAH/PSS e PAH/MO. Para avaliar somente o efeito do pH, foram usados três valores de pH (3, 7 e 10). Para verificar o efeito da força iônica, foram usadas soluções aquosas de cloreto de potássio em diferentes concentrações e, para verificar a influência de tampão, foram usados três sistemas tampão, um para cada valor de pH. Foram usadas as técnicas de espectroscopia UV-vis e turbidimetria para investigar as propriedades espectroscópicas das soluções, dos filmes e a solubilidade do PAH. Foi utilizada a técnica de microscopia de força atômica para verificar a morfologia do filme. Observa-se que a deposição dos corantes e do PAH no filme depende de suas densidades de carga, bem como da presença de outras espécies iônicas em solução. Tanto um aumento do pH como a presença de contra-íons, leva a uma redução da carga do PAH e causa um aumento de sua adsorção no filme, acompanhado de um aumento de rugosidade superficial. Porém, a primeira condição pode ou não diminuir as cargas dos corantes e a segunda enfraquece a atração eletrostática, reduzindo as suas deposições. As interações do par corante-PAH induzem a agregação dos corantes em solução e nos filmes. As diferenças estruturais dos corantes são igualmente importantes, pois o CR e o PSS são os que mais se depositam e apresentam diferentes comportamentos de deposição em função do pH. Verifica-se também que o PAH interage distintamente com diferentes contra-íons, o que pode ser explicado considerando-se a especificidade iônica e não o simples conceito de força iônica.

SPECTROSCOPIC AND MORPHOLOGICAL STUDY OF SELF-ASSEMBLY FILMS OF AZOCOMPOUNDS

In this work, the photochemical and morphological properties of layer-by-layer self-assembly films made of a weak polyelectrolyte and azodyes are studied in dependence of the solution's pH, ionic strength and buffering. In self-assembly technique, films are made from deposition of alternate layers of two compounds, which have opposite electrical charges, from their solutions onto a glass substrate. We employed the polyelectrolyte poly(allylamine) hydrochloride (PAH) which is positively ionized when in aqueous solution and the three different anionic azodyes: Congo Red (CR), Ponceau SS (PSS) and Methyl Orange (MO). Films of PAH/CR, PAH/PSS and PAH/MO were prepared. To investigate only the pH effect, three pH values were used (3, 7 and 10). To investigate the ionic strength, potassium chloride aqueous solution at different concentrations were used and to verify the buffer effect, three buffer systems were used, one for each pH. The UV-Vis Spectroscopy and Turbidimetry were employed to study the spectroscopic properties of the solutions, films and PAH solubility. The Atomic Force Microscopy was used to verify the film morphology. One observes that the dyes and PAH deposition depend on their charge densities as well the presence of other ionic species. An increase in solution's pH and/or the presence of counter-ions reduces PAH's charge increasing its adsorption on film, accompanied by a higher surface roughness. Differently, the first condition can or cannot reduce the dye's charge and the second weakens the electrostatic interaction, reducing dye adsorption. The pair dye-PAH interactions induces the dye aggregation both in solution and film. The structural differences between dyes are equally important, as CR and PSS are the ones that adsorb most and show different deposition behavior in function of solution's pH. Also, one verifies that PAH interacts distinctly with different counter-ions, a fact that can be explained considering ionic specificity and not by the simple concept of ionic strength.

Lista de tabelas

Tabela 1: Cargas das moléculas dos corantes em função do pH e seus respectivos valores de pKa e faixas de viragem.....	29
Tabela 2: Filmes PAH/PSS estudados por AFM.....	60
Tabela 3: Matrizes 1 a 4 usadas para gerar diferentes superfícies.....	61
Tabela 4: Distribuições de frequência das profundidades das superfícies 1 a 4.....	62
Tabela 5: Afinidades de vários íons com a água representadas pelo coeficiente de viscosidade Jones-Dole B e o número de moléculas de água fortemente ligadas ao íon (<i>apparent dynamic hydration numbers, ADHN</i>).....	81
Tabela 6: Percentual de concentração das espécies presentes nas soluções de PAH tamponadas e do grau de protonação do PAH em função do pH.....	83

Lista de figuras

Figura 1: Processo de fabricação de filmes automontados, formação da 1ª bicamada.....	2
Figura 2: Espectro eletrônico de absorção dos isômeros E e Z do azobenzeno.....	10
Figura 3: Espectros eletrônicos de absorção das formas E de azo-corantes de diferentes tipos: azobenzeno (1), aminoazobenzeno (2) e pseudo-estilbeno (4-nitro-4'-aminoazobenzeno) (3) ⁴¹	11
Figura 4: Esquema mostrando: a) reação de isomerização E - Z do azobenzeno e b) Representação das curvas de energia potencial dos estados eletrônicos S_1 , S_2 e S_3 da molécula de azobenzeno. As setas na estrutura molecular ilustram que o mecanismo de rotação (Φ) ocorre com o giro de um grupo fenila ao redor da ligação N-N e o mecanismo de inversão (θ), pelo movimento do grupo fenila no mesmo plano do restante da molécula.....	12
Figura 5: Estruturas das moléculas utilizadas nesse trabalho.....	17
Figura 6: Arranjo esquemático do sistema de irradiação para o monitoramento cinético utilizando-se como fonte de excitação a lâmpada de vapor de mercúrio e como fonte de leitura, a lâmpada de deutério ^{49,50} . No caso em que a fonte de excitação foi o laser de He/Cd, a fibra óptica foi acoplada diretamente a esta fonte.....	21
Figura 7: Arranjo experimental da técnica VZTP. P: polarizador; L: lente convergente; A: amostra; F: filtro de intensidade; SF: separador de feixe; D: detector; O: osciloscópio ⁵⁸	22
Figura 8: Espectros de fluorescência do CR ($\lambda_{exc} = 300$ nm) em soluções aquosas e em etanol, demonstrando a diminuição de sinal em água (purificação) e a diminuição de sinal em etanol, o qual solubiliza a impureza mais do que a água. Legenda: ▲ - CR em água 1º ciclo de purificação; ● - CR em etanol 1º ciclo (impureza); ○ - CR em etanol 2º ciclo (impureza); Δ - CR em água 3º ciclo.....	24
Figura 9: Espectros eletrônicos de absorção de soluções aquosas de PSS de diferentes pHs. Os valores de pH variam de 1 até 11, não há diferenças espectrais nesse intervalo. [PSS] = $3,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹	26

Figura 10: Espectros eletrônicos de absorção de soluções aquosas de PSS [$3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$] em pH = 11,00 (●), pH = 11,50 (Δ), pH = 12,00 (▲) e pH = 12,5 (○).	26
Figura 11: Espectros eletrônicos de absorção de soluções aquosas de PSS [$3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$] em pH = 0,55 (●), pH = 1,10 (○) e pH = 1,85 (▲).	27
Figura 12: Espectros eletrônicos de absorção do CR em soluções aquosas em pH = 10 (○), em pH = 4,4 (▲), em pH = 4,2 (□), em pH = 3,2 (Δ) e em pH = 1,0 (■). [CR] = $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	28
Figura 13: Esquema de equilíbrio químico entre as espécies químicas do CR em solução aquosa.....	28
Figura 14: Espectros eletrônicos de absorção do MO em soluções aquosas em pH = 10 (○) e em pH = 3 (■). [MO] = $4,28 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em pH = 10 e [MO] = $2,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3.	29
Figura 15: Turbidez da solução aquosa de PAH em função do pH. [PAH] = $5,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Legenda: ▲ - após 1 hora do preparo da solução; ○ - após 72 horas do preparo da solução.	30
Figura 16: Espectros eletrônicos de absorção do PSS: em solução aquosa em pH = 10 (○) e em soluções aquosas em pH = 10 com adição de PAH (●). A seta indica o aumento da quantidade de PAH adicionado, na proporção de 1 a 10 vezes a quantidade de PSS [$2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$].	36
Figura 17: Espectros eletrônicos de absorção do PSS: em solução aquosa em pH = 3 (Δ) e em soluções aquosas em pH = 3 com adição de PAH (▲). A seta indica o aumento da quantidade de PAH adicionado, na proporção de 1 a 10 vezes a quantidade de PSS [$2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$].	36
Figura 18: Diagrama de energia da banda excitônica para um dímero com dipolos de transição paralelos.....	37
Figura 19: Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção do PSS em soluções aquosas mostrados nas figuras 16 e 17. Legenda: PSS em soluções aquosas em pH = 10 (○) e em pH = 3 (Δ) e em soluções aquosas com adição de PAH em pH = 10 (●) e em pH = 3 (▲).	39
Figura 20: Esquema mostrando a associação entre uma cadeia de polieletrólito PAH (fita) e moléculas do corante PSS (elipses) em soluções aquosas nos pH = 3 e 10.....	40
Figura 21: Espectros eletrônicos de absorção do CR em solução aquosa com adição de PAH: em pH = 10 (○) e em pH = 10 (●). A seta indica o aumento da quantidade de PAH adicionado, na proporção de 1 a 10 vezes a quantidade de CR [$3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$].	40
Figura 22: Espectros eletrônicos de absorção do CR em solução aquosa em pH = 3 (Δ) e com adição de PAH em soluções aquosas em pH = 3 (▲). A seta indica o aumento da quantidade de PAH adicionado, na proporção de 1 a 10 vezes a quantidade de CR [$3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$]......	41
Figura 23: Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção do CR em soluções aquosas mostrados nas figuras 13 e 14. Legenda: em pH = 10 (○) e em pH = 3 (Δ) e em soluções aquosas com adição de PAH em pH = 10 (●) e em pH = 3 (▲).....	42
Figura 24: Comparação entre os espectros de soluções aquosas de CR em pH = 3 (Δ), em pH = 4,4 (●), em pH = 4,6 (■) e em pH = 3 na presença de PAH (○).....	43
Figura 25: Comparação entre os espectros eletrônicos de absorção de soluções aquosas de CR em pH = 10 (○), em pH = 8 (□) e em pH = 10 na presença de PAH (●). [CR] = $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	44
Figura 26: Espectros eletrônicos de absorção do MO, em diferentes concentrações, em soluções aquosas em pH = 10 e na presença de PAH $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, com exceção da curva (▼), a qual representa o	

espectro de MO $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa sem adição de PAH. Legenda: \circ - $[\text{MO}] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, \blacktriangle - $[\text{MO}] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, Δ - $[\text{MO}] = 5,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, \blacksquare - $[\text{MO}] = 7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, \square - $[\text{MO}] = 1,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, \bullet - $[\text{MO}] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	45
Figura 27: Espectros eletrônicos de absorção do MO: em solução aquosa em pH 3 (Δ) e em soluções aquosas em pH 3 com adição de PAH (\blacktriangle). A seta indica o aumento da quantidade de PAH adicionado, na proporção de 1 a 10 vezes a quantidade de MO [$3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$].....	46
Figura 28: Espectros eletrônicos de absorção do MO $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em soluções aquosas em diferentes pHs e na presença de PAH $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Legenda: \circ - pH = 3,0, \blacktriangle - pH = 7,0, \blacksquare - pH = 7,5, Δ - pH = 8,5, \square - pH = 9,5, \bullet - pH = 10,0.	47
Figura 29: Espectros eletrônicos de absorção do PSS em soluções aquosas ($[\text{PSS}] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em pH = 10 (\circ), em soluções aquosas em pH = 10 com adições de PAH (\bullet), em filme automontado PSS/PAH com 20 camadas (pH = 10) (\square).....	49
Figura 30: Espectros eletrônicos de absorção do PSS em soluções aquosas ($[\text{PSS}] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em pH = 3 (Δ), em soluções aquosas em pH = 3 com adições de PAH (\blacktriangle), em filme automontado PSS/PAH com 30 camadas (pH = 3) (\square).....	49
Figura 31: Espectros eletrônicos de absorção do CR em soluções aquosas ($[\text{CR}] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em pH = 10 (\circ), em soluções aquosas em pH = 10 com adições de PAH (\bullet), em filme automontado CR/PAH com 12 camadas (pH = 10) (\square).	50
Figura 32: Espectros eletrônicos de absorção do CR em soluções aquosas ($[\text{CR}] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em pH = 3 (Δ), em soluções aquosas em pH = 3 com adições de PAH (\blacktriangle), em filme automontado CR/PAH com 50 camadas (pH = 3) (\square).	51
Figura 33: Espectros eletrônicos de absorção da solução aquosa de MO $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em pH = 10 (\circ), da solução aquosa de MO $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em pH = 10 com PAH $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (\bullet) e do filme automontado PSS/PAH com 10 camadas (pH = 10) (\square).	52
Figura 34: Espectros eletrônicos de absorção do MO em soluções aquosas ($[\text{MO}] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em pH = 3 (Δ), em soluções aquosas em pH = 3 com adições de PAH (\blacktriangle), em filme automontado PSS/PAH com 20 camadas (pH = 3) (\square).....	52
Figura 35: Máximo da banda do espectro eletrônico de absorção dos corantes em função do número de camadas dos filmes automontados: CR/PAH (A), PSS/PAH (B) e MO/PAH (C). pH das soluções aquosas \bullet pH = 10, \blacksquare pH = 7, \blacktriangle pH = 3.	53
Figura 36: Representação esquemática do processo de deposição do PAH a partir da solução em pH = 10. As setas mostram a tendência de deposição das macromoléculas sobre o substrato, facilitada pela menor repulsão eletrostática entre as cadeias e pela menor solubilidade do PAH em relação à condição de pH = 3.....	57
Figura 37: Representação esquemática do processo de deposição do PAH a partir da solução em pH = 3. As setas mostram a tendência das macromoléculas de permanecerem em solução. A deposição é dificultada pela repulsão eletrostática entre as cadeias e pela boa solubilidade do PAH. Com isso, verifica-se uma	

região de depleção, próxima à superfície do substrato, onde a concentração de PAH é menor do que no seio da solução.....	57
Figura 38: Concentração das espécies químicas \circ - $[CR^{-2}]$, \square - $[CR^{-1}]$ em solução aquosa em função do pH, considerando-se a K_a igual a 1×10^{-4} . A concentração total de corante = $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A curva (\bullet) representa a % $[CR^{-2}]$	58
Figura 39: Histogramas de rugosidade obtidos de medidas de AFM das amostras listadas na Tabela 2. Legenda: \bullet - pH = 7, 6 bicamadas; \circ - pH = 7, 20 bicamadas; Δ - pH = 10, 6 bicamadas; \blacktriangle pH = 10, 20 bicamadas; \square - vidro.....	61
Figura 40: Quatro superfícies (1, 2, 3 e 4) geradas a partir das matrizes da Tabela 3.....	62
Figura 41: Gráfico de distribuição de freqüências das profundidades para as matrizes 1 a 4 da Figura 40. Legenda: \blacksquare - distribuição 1; \blacktriangle - distribuição 2; \circ - distribuição 3; \square - distribuição 4.....	63
Figura 42 : Imagens dos filmes A, B, C e D e do vidro (inferior). As imagens possuem área de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$	65
Figura 43: Espectros eletrônicos de absorção do PSS ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em solução aquosa em pH = 3 com diferentes concentrações de KCl. Concentrações de KCl: Δ - $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; \square - $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; \blacktriangle - $0,3 \text{ mol L}^{-1}$; \circ - $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; \bullet - 0 mol L^{-1}	66
Figura 44: Espectros eletrônicos de absorção do CR ($3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em solução aquosa em pH = 10 com diferentes concentrações de KCl. Concentrações de KCl: Δ - $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; \square - $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; \blacktriangle - $0,3 \text{ mol L}^{-1}$; \circ - $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; \bullet - 0 mol L^{-1}	67
Figura 45: Espectros eletrônicos de absorção do MO ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em solução aquosa em pH = 10 com diferentes concentrações de KCl. Concentrações de KCl: Δ - $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; \square - $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; \blacktriangle - $0,3 \text{ mol L}^{-1}$; \circ - $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; \bullet - 0 mol L^{-1}	67
Figura 46: Espectros eletrônicos de absorção do MO ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em solução aquosa em pH = 3 com diferentes concentrações de KCl. Concentrações de KCl: Δ - $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; \square - $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; \blacktriangle - $0,3 \text{ mol L}^{-1}$; \circ - $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; \bullet - 0 mol L^{-1}	68
Figura 47: Turbidez de soluções aquosas de PAH (pH = 4) em função da concentração de KCl. $[PAH] = 5,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Legenda: \blacktriangle - após 1 hora do preparo da solução; \circ - após 72 horas do preparo da solução.....	69
Figura 48: Espectros eletrônicos de absorção de filmes automontados de PSS/PAH com 6 bicamadas. Os filmes foram feitos a partir de soluções em pH = 10 nas seguintes concentrações de KCl: $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Δ), $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (\square) e 0 (\bullet).....	72
Figura 49: Espectros eletrônicos de absorção de filmes automontados de CR/PAH com 6 bicamadas. Os filmes foram feitos a partir de soluções em pH = 10 nas seguintes concentrações de KCl: $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Δ), $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (\square) e 0 (\bullet).....	72
Figura 50: Espectros eletrônicos de absorção de filmes automontados de MO/PAH com 6 bicamadas. Os filmes foram feitos a partir de soluções em pH = 10 nas seguintes concentrações de KCl: $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Δ), $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (\square) e 0 (\bullet).....	73

Figura 51: Espectros eletrônicos de absorção do CR em solução aquosa em pH = 10 (●) e em solução tamponada em pH = 10 (□). [CR] = $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	74
Figura 52: Espectros eletrônicos de absorção do CR em solução aquosa em pH = 3 (▲) e em solução tamponada em pH = 3 (□). [CR] = $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	75
Figura 53: Espectros eletrônicos de absorção do PSS em solução aquosa em pH = 10 (●) e em solução aquosa tamponada em pH = 10 (□). [PSS] = $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	76
Figura 54: Espectros eletrônicos de absorção do PSS em solução aquosa em pH = 3 (▲) e em solução aquosa tamponada em pH = 3 (□). [PSS] = $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	76
Figura 55: Espectros eletrônicos de absorção do MO em solução aquosa em pH = 10 (●) e em solução tamponada em pH = 10 (□). [MO] = $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	77
Figura 56: Espectros eletrônicos de absorção do MO em solução aquosa em pH = 3 (▲) e em solução tamponada em pH = 3 (□). [MO] = $4,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	77
Figura 57: A série de Hofmeister para alguns cátions e ânions ⁷⁸	79
Figura 58: Turbidez das soluções aquosas tamponadas de PAH em função do pH. [PAH] = $5,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	83
Figura 59: Espectros eletrônicos de absorção do CR em solução aquosa em pH = 10 (●), em solução aquosa tamponada em pH = 10 (□), em solução aquosa em pH = 10 com adição de PAH (○) e em solução aquosa tamponada em pH = 10 com adição de PAH (■). A quantidade de PAH adicionado foi de 5 vezes a quantidade de CR = $[3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$	84
Figura 60: Espectros eletrônicos de absorção do CR em solução aquosa em pH = 3 (▲), em solução aquosa tamponada em pH = 3 (□), em solução aquosa em pH = 3 com adição de PAH (Δ) e em solução aquosa tamponada em pH = 3 com adição de PAH (■). A quantidade de PAH adicionado foi de 5 vezes a quantidade de CR = $[3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$	85
Figura 61: Espectros eletrônicos de absorção do PSS em solução aquosa em pH = 10 (●), em solução aquosa tamponada em pH = 10 (□), em solução aquosa em pH = 10 com adição de PAH (○) e em solução aquosa tamponada em pH = 10 com adição de PAH (■). A quantidade de PAH adicionado foi de 5 vezes a quantidade de PSS = $[2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$	86
Figura 62: Espectros eletrônicos de absorção do PSS em solução aquosa em pH = 3 (▲), em solução aquosa tamponada em pH = 3 (□), em solução aquosa em pH = 3 com adição de PAH (Δ) e em solução aquosa tamponada em pH = 3 com adição de PAH (■). A quantidade de PAH adicionado foi de 5 vezes a quantidade de PSS = $[2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$	86
Figura 63: Espectros eletrônicos de absorção do MO em solução aquosa em pH = 10 (●), em solução aquosa tamponada em pH = 10 (□), em solução aquosa em pH = 10 com adição de PAH (○) e em solução aquosa tamponada em pH = 10 com adição de PAH (■). A quantidade de PAH adicionado foi de 5 vezes a quantidade de MO = $[3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$	87
Figura 64: Espectros eletrônicos de absorção do MO em solução aquosa em pH = 3 (▲), em solução aquosa tamponada em pH = 3 (□), em solução aquosa em pH = 3 com adição de PAH (Δ) e em solução aquosa	

tamponada em pH = 3 com adição de PAH (■). A quantidade de PAH adicionado foi de 5 vezes a quantidade de MO = $[4,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$	88
Figura 65: Espectros eletrônicos de absorção do CR em filmes automontados com 6 bicamadas, nos pHs 10, 7 e 3, formados a partir de soluções sem tampão (●) e com tampão (○).....	89
Figura 66: Espectros eletrônicos de absorção do PSS em filmes automontados com 6 bicamadas, nos pH = 10, 7 e 3, formados a partir de soluções sem tampão (●) e com tampão (○).....	90
Figura 67: Espectros eletrônicos de absorção do MO em filmes automontados nos pH = 10, 7 e 3. Todos os filmes com 9 bicamadas, exceto para pH = 10 sem tampão, com 6 bicamadas. Os filmes foram formados a partir de soluções sem tampão (●) e com tampão (○).....	91
Figura 68: Máximo da banda de absorção do corante em função do número de camadas dos filmes automontados CR/PAH (A), PSS/PAH (B) e MO/PAH (C). Os símbolos escuros representam soluções sem tampão e os claros representam as soluções tamponadas o pH das soluções: ● - pH 10, ■ - pH 7, ▲ - pH 3; ○ - pH 10, □ - pH 7, Δ - pH 3.....	92

Índice

1. Introdução	1
1.1. A técnica de automontagem	1
1.2. Azocorantes	8
1.2.1. Classificação dos azocorantes	10
1.2.2. Fotoisomerização dos azocorantes	11
1.2.3. Agregação e espectros eletrônicos de absorção	14
2. Objetivos	16
3. Procedimentos Experimentais	17
3.1. Materiais	17
3.2. Preparo dos filmes automontados	19
3.3. Instrumentação	19
4. Resultados e Discussão	23
4.1. Purificação do CR	23
4.2. Comportamento espectral dos corantes em vários meios	24
4.3. Comportamento do PAH em soluções com diferentes pHs	29
4.4. Estudos espectroscópicos das interações entre corantes e PAH em pH = 3 e em pH = 10	34
4.5. Estudos espectroscópicos dos filmes automontados	48
4.6. Efeito do pH na eficiência do processo de automontagem	53
4.7. Estudo morfológico de filmes automontados em função do pH	59
4.8. Efeito da força iônica sobre o crescimento de filmes automontados	65
4.8.1. Efeito da força iônica sobre os corantes em solução	65
4.8.2. Efeito da força iônica sobre o PAH	68
4.8.3. Efeito da força iônica na eficiência do processo de automontagem	70
4.9. Efeito do tampão sobre o crescimento dos filmes automontados	73
4.9.1. Efeito do tampão sobre equilíbrio de ionização dos corantes	74
4.9.2. Efeito do tampão sobre o PAH	78
4.9.3. Efeito do tampão sobre as interações PAH-corante em solução	83
4.9.4. Efeito do tampão nos espectros dos filmes automontados	88
4.9.5. Efeito do tampão sobre a eficiência de automontagem em cada pH	91
4.10. Fotoquímica dos azocorantes em filmes automontados	93
5. Conclusões	95
6. Referências	97

1. Introdução

1.1. A técnica de automontagem

Automontagem é uma técnica para a fabricação de filmes finos muito utilizada nos dias atuais. Filmes feitos a partir dessa técnica são objeto de estudo de vários laboratórios de pesquisa em todo o mundo, rendendo inúmeras publicações desde a década de noventa. A sua grande aplicação se deve às suas vantagens, pois, dentre as várias maneiras de se produzir filmes poliméricos, a técnica de automontagem se destaca por não exigir equipamentos sofisticados, nem ambientes especiais e o seu processo de fabricação é extremamente simples. Além disso, ela pode ser aplicada a vários tipos de suporte sem a restrição de tamanho ou formato e uma grande variedade de moléculas pode ser empregada na composição dos filmes^{1,2,3}.

Essa técnica consiste basicamente na adsorção consecutiva de moléculas ou materiais, que apresentam cargas opostas entre si, sobre um substrato (suporte) a partir de suas soluções aquosas e, por isso, leva o nome, em inglês, de *layer-by-layer* (LBL) (Figura 1). Primeiramente, o substrato, cuja superfície está eletricamente carregada, entra em contato com a solução que contém a molécula, de carga oposta, a ser adsorvida. A deposição desta se inicia na superfície, dirigida por forças eletrostáticas[†] atrativas até um certo momento em que a carga superficial tenha sido invertida, ou seja, supercompensada; esse substrato com a primeira camada depositada é então lavado (imersão em água) para a remoção de moléculas depositadas em excesso e/ou ligadas fracamente à superfície e uma outra etapa de deposição é iniciada levando-se esse substrato ao contato com a solução que contenha a outra molécula a ser depositada, de carga oposta à primeira e de carga igual à do substrato, formando-se, assim, duas camadas ou uma bicamada. Novamente, esse conjunto é lavado e repete-se todo o procedimento até que um número desejado de camadas se alcançado.

[†]A maioria dos trabalhos publicados diz que o processo de automontagem se dá pela atração entre as cargas elétricas das moléculas, substratos e outras partículas, entretanto, demais forças interativas, como as do tipo van der Waals e ligações de hidrogênio contribuem efetivamente para o processo de deposição^{6,10}.

O substrato pode ser, a princípio, qualquer superfície carregada eletricamente, alguns exemplos de substratos já empregados são placas de sílica (vidro), de silício, de quartzo, superfícies recobertas com ouro, superfícies de partículas em suspensão (colóides), como partículas de mica, partículas elipsoidais de óxido de ferro, microesferas de CaCO_3 , microesferas de poliestireno e de formaldeído de melanina, nano-partículas de fármacos⁴ e até células⁵.

As moléculas e materiais que podem ser utilizados para a composição dos filmes automontados são aqueles que possuem solubilidade em água, por exemplo, pequenas moléculas orgânicas como corantes; polímeros ionizáveis; proteínas, DNA e polipeptídios; partículas inorgânicas^{1,6}, colóides; partículas de argila¹; fulerenos modificados e vírus⁷.

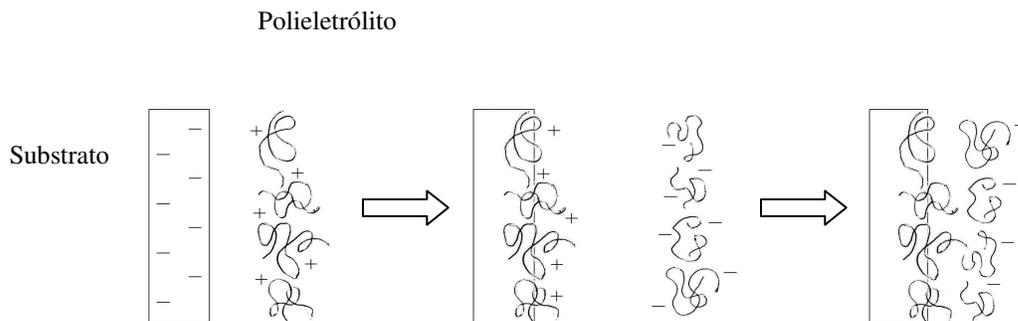


Figura 1: Processo de fabricação de filmes automontados, formação da 1ª bicamada.

Pode-se dizer que a principal vantagem da automontagem sobre outras técnicas como deposição a partir de solução (casting) e deposição centrífuga (spin-coating) é que existe uma etapa de deposição bem peculiar que permite se ter muito mais precisão sobre certas propriedades finais do filme como a espessura e o grau de organização e ordenamento das moléculas ou partículas que o compõem. Em deposição por casting ou spin-coating, o filme é formado pela evaporação do solvente das soluções originais e as moléculas ou materiais dissolvidos se depositam sem um ordenamento entre as camadas. Por outro lado, em automontagem, há uma seqüência que se estabelece ao longo do eixo normal à superfície do substrato, ou seja, adsorção camada após camada. É possível controlá-la por meio da etapa de deposição, apenas variando condições como pH

e força iônica das soluções originais. Tal controle permite que filmes automontados apresentem camadas, cujas espessuras podem variar de 3-5 Å a 80 Å⁸ de uma maneira perfeitamente reproduzível. Além disso, o número de camadas a serem depositadas pode ser muito variável, uma vez que já foram fabricados filmes com apenas uma única camada e outros, com 200 camadas⁹. No entanto, é essencial salientar que a automontagem não possibilita a obtenção de filmes tão organizados, na escala molecular, como a técnica de Langmuir-Blodgett (LB), a qual possibilita a compressão bidimensional das monocamadas na superfície de água, rendendo um maior controle^{3,10}. Ao mesmo tempo, em LBL não se obtêm camadas que apresentam, entre si, uma superfície divisória bem definida; há sempre um certo grau de interpenetração entre duas camadas adjacentes ou até entre camadas não adjacentes, devido às características intrínsecas da compensação de cargas⁶. Porém, embora presente, a interpenetração é uma propriedade que pode ser controlada de acordo com as condições impostas nas soluções aquosas originais. As vantagens da automontagem sobre a técnica LB se definem na compatibilidade do uso de substâncias relevantes, do ponto de vista tecnológico, que são muito solúveis em água e na flexibilidade na escolha de substratos com referência às suas formas, dimensões e composição química, como já foi brevemente citado. Outros requisitos, como a exigência de salas de laboratório extremamente limpas e trajas adequados para a operação e equipamentos especiais tornaram a técnica LB menos atrativa por motivos práticos e econômicos.

Em meio à ampla variedade de moléculas, partículas e substratos que pode ser utilizada, não é de se surpreender que a automontagem se ramifica em diversas áreas, servindo desde a química elementar até as tecnologias não usuais. Por exemplo, Voegel et al.¹¹ analisou o processo de nucleação heterogêneo que ocorre quando uma solução supersaturada de fosfato de cálcio entra em contato com a superfície de um filme automontado, a nucleação heterogênea constitui o primeiro estágio de mineralização de tecido rígido em todos os vertebrados. Eles concluíram que filmes automontados de polieletrólitos são agentes nucleantes muito eficientes para cristais de fosfato de cálcio, pois

tanto a camada positiva quanto a negativamente carregada induzem a nucleação em concentrações muito baixas e, além disso observou-se que a natureza da última camada tem uma grande influência na estrutura e na morfologia do cristal.

Em uma outra abordagem muito interessante, filmes automontados, que apresentam apenas um único par de políons, hidrocloreto de poli(alilamina) (PAH) e poli(ácido acrílico) (PAA), são capazes de mostrar diferentes interações com células de rato. Dependendo do pH em que os filmes foram feitos, foi observado que o filme se torna citofílico, ou seja, adesivo às células ou citofóbico, repelente às células¹². A procura de materiais bioinertes é de grande importância para a medicina, pois proteínas e células se ligam a superfícies de implantes médicos, levando a encapsulamentos fibrosos indesejáveis, complicações clínicas, acentuando o risco de infecção e diminuindo o desempenho do implante^{13,14}.

A incorporação de biomoléculas em filmes automontados também já foi bastante relatada na literatura^{15,16,17}. Furlong et al.¹⁸ fabricaram filmes compostos de polieletrólitos e de imunoglobulinas. Filmes automontados com IgG (um tipo de imunoglobulina) mostraram uma maior capacidade de ligação com o seu antígeno anti-IgG comparados com o mesmo sistema em substratos de ouro. Foi observado também que a sensibilidade pode ser finamente ajustada adicionando $MnCl_2$ na solução de polieletrólito a ser adsorvido. Filmes desse tipo podem ser úteis na investigação de reações enzimáticas e transferência de energia, além do fato de que biomoléculas ligadas diretamente a superfícies “duras”, como o ouro, podem se desnaturar e, conseqüentemente, perder a sua atividade bioespecífica, uma característica essencial para o desenvolvimento de sensores biológicos. Esse problema pode ser evitado empregando-se filmes automontados, uma vez que as moléculas de IgG e anti-IgG interagem entre si por meio de interações específicas como provado no mesmo trabalho.

O encapsulamento de fármacos e a sua liberação controlada têm sido importantes para prática no tratamento de doenças. No entanto, para uma melhor eficácia do sistema, as partículas injetadas de maneira intravenosa devem ter dimensão nanométrica para evitar a sua eliminação pelo sistema imunológico e para facilitar o acesso aos mais estreitos capilares do sistema vascular. Existem

vários métodos para se preparar nanopartículas, entretanto, muitos requerem o uso de solventes clorados nocivos e tensoativos. Um método alternativo para a criação de partículas poliméricas para a liberação de drogas é o encapsulamento dentro de uma capa macromolecular, que pode ser feita por automontagem^{19,20}. Utilizando-se dessa técnica, Pishko et al.⁴ recobriram nanopartículas de dexametasona com camadas dos polieletrólitos PAH e poli(estireno sulfonato) (PSS) e, após certa espessura, modificaram a superfície com poli(etileno glicol) (PEG) ligado covalentemente. A vantagem de se criar uma cápsula ao redor da droga é se obter a liberação da droga de forma controlada, pois um dos fatores que controla a difusão da molécula do fármaco é a espessura das camadas poliméricas revestidoras. É importante lembrar que tal controle é desejável a qualquer sistema de liberação de drogas. A função do PEG como modificador de superfície é deixar a partícula camuflada ao sistema de defesa do organismo. Por meio de medidas de potencial zeta, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X, microscopias de varredura e de transmissão, foi demonstrado que a técnica de automontagem se mostrou adequada para o encapsulamento de nanopartículas de dexametasona. Conforme os autores, os polieletrólitos usados podem ser substituídos por polipeptídeos e outras biomoléculas para melhorar a biocompatibilidade do sistema.

Na área de materiais compósitos, a automontagem é bem atraente, pois é capaz de reunir, ao mesmo tempo, características de plásticos e de estruturas rígidas, sem, no entanto, apresentar as dificuldades processamento que se têm com outras técnicas comuns aplicáveis a plásticos. A automontagem também permite o controle molecular sobre a arquitetura do filme que, no caso de algumas aplicações, se torna fundamental. Tendo como exemplo as membranas seletivas de gases, a incorporação de material inorgânico nessas membranas tem como um dos principais objetivos o de resolver o problema da difusão de gás que ocorre através dos defeitos presentes em filmes LB ou automontados puramente poliméricos. Esse assunto pode ser visto no trabalho de Kotov et al.⁶ em que se investiga as propriedades de filmes compósitos na permeabilidade e seletividade de gases. Foram feitos filmes automontados a partir de camadas alternadas de

polieletrólitos e montmorilonita em substratos flexíveis de poli(tereftalato de etileno) (PET). Verificou-se que as placas de material inorgânico se depositam paralelamente à superfície do substrato e isto, segundo os autores, é uma característica singular dessa técnica, impossível de se obter por outros meios. Após os filmes serem submetidos à intensas oscilações e deformações, a formação de defeitos, como trincas, foi muito baixa ou nula e a profundidade destes, muito inferior à espessura do filme. Foi observado também que os filmes mostraram uma ótima seletividade, pois enquanto a permeabilidade de vapor de água continuou a mesma em relação ao substrato sem filme, a permeabilidade de O₂ diminuiu em função da espessura do filme.

Assim como estudos em fase gasosa, permeabilidade em fase aquosa é importante para aplicações tecnológicas como sistemas de filtração, separações baseadas em membrana, bio-separações e sensores. Advincula et al.²¹ observaram que a permeabilidade de uma membrana, composta de um filme automontado construído a partir de polieletrólitos fracos, pode ser alterada em função do pH da solução em que é imersa. A seletividade foi obtida da seguinte maneira: em pH básico, o filme adquire cargas negativas que dificultam o transporte de íons negativos através da membrana e facilitam bastante a difusão de íons positivos, em pH ácido, no entanto, ocorre o oposto.

Na área óptica, a técnica de automontagem permite a fabricação de diodos emissores de luz poliméricos possibilitando um controle molecular a partir da criação de camadas de diferentes materiais, incluindo aquelas que compõem as interfaces com os eletrodos. Permite também o controle molecular sobre a espessura e é capaz de produzir dispositivos com áreas relativamente extensas. Dependendo dos polieletrólitos utilizados, é possível se ajustar o comprimento de onda da luz emitida sem a necessidade de se modificar quimicamente o polímero emissor²². Decher et al.¹ mostraram que filmes automontados empregando poli(p-fenileno-vinileno) (PPV), poli(ácido metacrílico) e camadas isolantes de argila Montmorilonita podem ser usados como LEDs. O desempenho do dispositivo foi bastante melhorado em função da presença da camada da argila e da arquitetura do filme. Baseado nos trabalhos de Rubner et al.^{22,23}, nos quais se chegou a uma

composição otimizada de 20 bicamadas de PPV e PMA, os filmes foram montados sobre um substrato recoberto com ITO. Em cada um desses filmes, foi inserida uma camada de Montmorilonita, a partir de uma suspensão, em diferentes localizações, isto é, perto do substrato, próximo à superfície e ao centro. Após a finalização da automontagem, as superfícies dos filmes foram cobertas com um eletrodo de alumínio, por meio da deposição de seu vapor. As diferentes arquiteturas (referindo-se ao posicionamento da camada de argila) apresentaram diferentes desempenhos, porém, todas mostraram eficiência, no mínimo, 14 vezes superior à do filme puramente polimérico. Os resultados mostram que filmes compósitos necessitam de menor corrente elétrica para emitirem luz e que esta luminescência é muito maior, mesmo a baixas correntes.

Na química de superfícies, Rubner et al.²⁴ mostraram que a polaridade de uma superfície pode ser alterada com a presença de uma única bicamada de polieletrólito adsorvido. Diferentes polieletrólitos foram selecionados, cada qual com um certo grau de polaridade e foi observado um aumento do ângulo de contato com a diminuição da polaridade da superfície. Neste mesmo trabalho, foi visto que o controle do grau de interpenetração entre camadas é possível por meio do ajuste do pH das soluções de polieletrólitos.

Como visto, em meio a tantas aplicações desses filmes, um melhor entendimento do processo de adsorção se faz essencial, pois entender como as propriedades finais do filme são afetadas pelas condições das soluções originárias são fundamentais para a projeção e aperfeiçoamento de novos materiais. Nesse enfoque, pode-se citar o trabalho de Rubner et al.⁸ no qual os autores fizeram um estudo sistemático da influência do pH na espessura das camadas formadas por polieletrólitos. As macromoléculas utilizadas nesse estudo foram: PAH e PAA. Ambos os polieletrólitos são fracos e são passíveis de protonação/desprotonação em função do pH. O PAA possui grupos carboxilatos COO^- e, portanto, apresenta carga negativa, diferentemente do PAH, que possui grupos NH_3^+ . As soluções desses polieletrólitos foram preparadas sob diferentes valores de pH e o que se observou foram diferenças dramáticas na espessura da camada adsorvida (5 a 80 Å) sobre uma estreita faixa de pH. A explicação para esse comportamento é que a

mudança de pH altera a densidade de carga linear de um polieletrólito fraco, na medida em que se desloca a posição de equilíbrio dos seus grupos funcionais ionizáveis, causando, assim, mudanças na conformação de sua cadeia, diminuindo sua solubilidade, levando à formação de agregados. Desse modo, quando a cadeia polimérica está mais linear, por haver maior densidade de carga linear, há a formação de camadas mais finas, ao contrário do que ocorre quando as cadeias estão agregadas. Outros autores^{25,26,27} também notificaram a dependência da adsorção das camadas de polieletrólitos fracos em função do pH e da força iônica, porém, se restringem somente à aplicação de macromoléculas, no caso, polieletrólitos. O estudo de moléculas menores como azocorantes em conjunto com polieletrólitos, seguindo essa mesma abordagem também é muito importante, pois, a incorporação desses materiais abre um novo leque de aplicações em dispositivos eletrônicos e ópticos como armazenamento óptico, óptica não-linear etc^{28,29,30}.

1.2. Azocorantes

Azocorantes pertencem a uma classe de moléculas orgânicas que apresentam propriedades fotoquímicas e fotofísicas bastante interessantes. A descoberta do primeiro azocorante foi feita por Martius em 1863 e no ano seguinte Griess relatou a reação de acoplamento de compostos diazônio³¹. Essas duas descobertas levaram ao desenvolvimento dos azocorantes, a mais importante classe de compostos orgânicos usados como corantes e pigmentos.

A estrutura molecular mais simples representativa dessa classe de moléculas corresponde à do azobenzeno, Figura 2. Variações nessa estrutura possibilitam o surgimento de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas. O espectro eletrônico de absorção do azobenzeno (Figura 2) é marcado pela presença de duas bandas correspondentes às transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, as quais correspondem às transições eletrônicas que ocorrem entre o orbital não ligante do átomo de nitrogênio e um orbital π^* anti-ligante e entre um orbital π ligante da ligação N=N e um orbital π anti-ligante, respectivamente. No espectro de absorção do E-azobenzeno, a banda de menor intensidade e menor energia,

com $\lambda_{\text{máx}}$ por volta de 440 nm, corresponde à transição $n \rightarrow \pi^*$ e a outra banda presente, de maior intensidade, maior energia e com $\lambda_{\text{máx}}$ perto de 320 nm, é referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$. A transição $n \rightarrow \pi^*$ é proibida pela simetria C_{2h} (planar) da molécula, pois os elétrons não ligantes do átomo de nitrogênio ocupam um orbital que está perpendicular ao orbital π^* da molécula. Porém, mesmo sendo uma transição proibida, ela ocorre porque movimentos vibracionais das ligações químicas presentes levam à distorções da geometria planar, permitindo que as funções de onda envolvidas se sobreponham, ainda que fracamente³². No espectro, percebemos essa característica de fraca sobreposição pela baixa intensidade da banda $n \rightarrow \pi^*$, o que indica uma baixa probabilidade de ocorrência para essa transição. Como essas bandas são provenientes de transições que envolvem os elétrons π da molécula, elas são muito sensíveis a substituições no anel benzênico, principalmente por grupos que possam expandir o sistema conjugado, bem como grupos doadores de densidade eletrônica (ex: NR_2 , OR) e grupos retiradores de densidade eletrônica (ex: NO_2^- , CN^-). No entanto, além dessas substituições, alterações espectrais podem surgir também em decorrência de outros fatores, como o pH, por meio de protonação^{33,34}; a força iônica³⁵; a complexação³⁶, por meio da associação com outras espécies químicas em solução e a agregação^{37,38,39,40}.

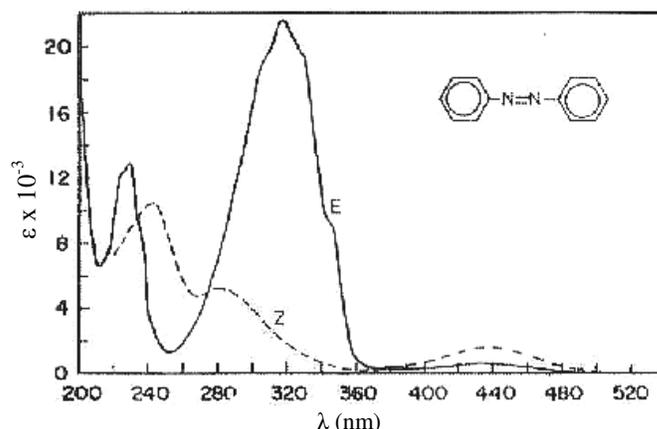


Figura 2: Espectro eletrônico de absorção dos isômeros E e Z do azobenzeno⁴¹.

1.2.1. Classificação dos azocorantes

As mudanças espectrais promovidas pela substituição no anel benzênico levaram ao surgimento de uma classificação para os azocorantes. De acordo com a posição relativa entre as bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ no espectro de absorção, os azobenzenos podem ser classificados em: azobenzenos, aminoazobenzenos e pseudoestilbenos. Os azobenzenos caracterizam-se pela diferença relativamente grande de energia entre as duas bandas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ (Figura 3). Porém, mesmo que a substituição no anel benzênico pelos grupos haleto, nitro, carboxilo, hidrocarboneto, hidroxilo, acetilo, m-amino diminua a diferença de energia entre as bandas, essa alteração não é suficiente para classificá-los como aminoazobenzenos. Outra característica dos azobenzenos é que a polaridade de solventes possui pouco efeito sobre a posição de ambas as bandas⁴¹.

Os aminoazobenzenos, classe que possui grupos o e p-amino, apresentam uma maior proximidade entre as bandas correspondentes às transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ podendo até haver inversão energética entre elas dependendo das condições externas^{41,42} (Figura 3). Portanto, estas moléculas são relativamente sensíveis à polaridade do solvente e foi visto que o grupo azo participa mais facilmente de ligações de hidrogênio do que o grupo amino, no qual seus elétrons não ligantes interagem com o sistema^{43,44}.

Os pseudo-estilbenos se caracterizam pela inversão da energia dos estados correspondentes às transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ ^{41,42} (Figura 3). Essa inversão pode ser obtida tanto pelo aumento de energia do estado $n \rightarrow \pi^*$, por exemplo pela protonação assimétrica ou complexação dos elétrons n do grupo azo⁴⁵, bem como pela diminuição de energia do estado $\pi \rightarrow \pi^*$, devido ao aumento do caráter de transferência de carga da transição pela substituição em azobenzenos por grupos doadores e receptores de elétrons⁴². O resultado, como pode ser visto no espectro de absorção, é a completa sobreposição da banda intensa $\pi \rightarrow \pi^*$ na banda fraca $n \rightarrow \pi^*$.

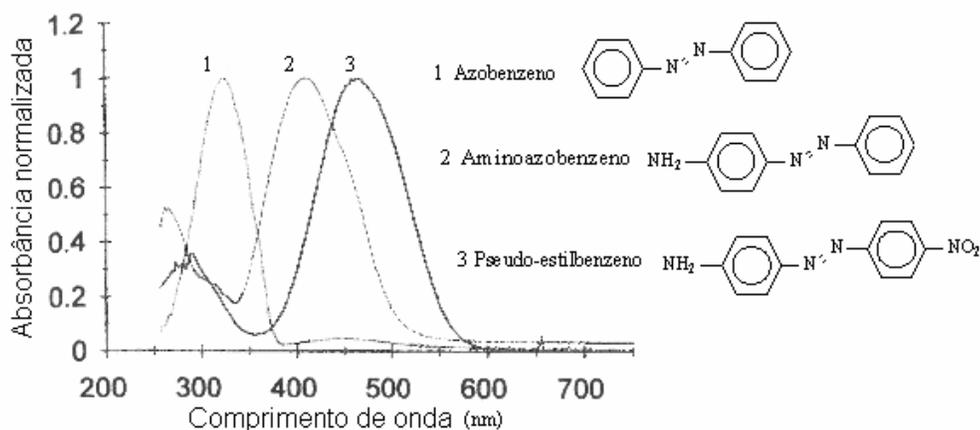


Figura 3: Espectros eletrônicos de absorção das formas E de azo-corantes de diferentes tipos: azobenzeno (1), aminoazobenzeno (2) e pseudo-estilbeno (4-nitro-4'-aminoazobenzeno) (3)⁴¹.

1.2.2. Fotoisomerização dos azocorantes

Azocorantes são moléculas azoaromáticas capazes de sofrer isomerização fotoquímica. Por volta de 1937 Hartley⁴⁶ observou pela primeira vez que, sob irradiação, os azobenzenos passam da forma mais estável (E) para a forma menos estável (Z) e que, a forma Z pode se reverter ao isômero E de forma foto e/ou termoquimicamente induzida. A fotoisomerização ocorre quando a molécula absorve radiação na região UV-Vis e passa para o estado eletrônico excitado, após esta etapa, o decaimento não-radiativo leva ao estado fundamental do isômero Z ou do E (Figura 4), sendo a razão entre as populações dos dois estados

dependente dos rendimentos quânticos de cada conversão. O isômero E é mais estável que o Z e por isso se observa que a conversão da forma Z para a E pode ocorrer através de dois mecanismos: reação térmica espontânea ou com absorção de radiação⁴¹, sendo, neste último caso, a razão entre as populações dos dois estados depende dos rendimentos quânticos de cada conversão.

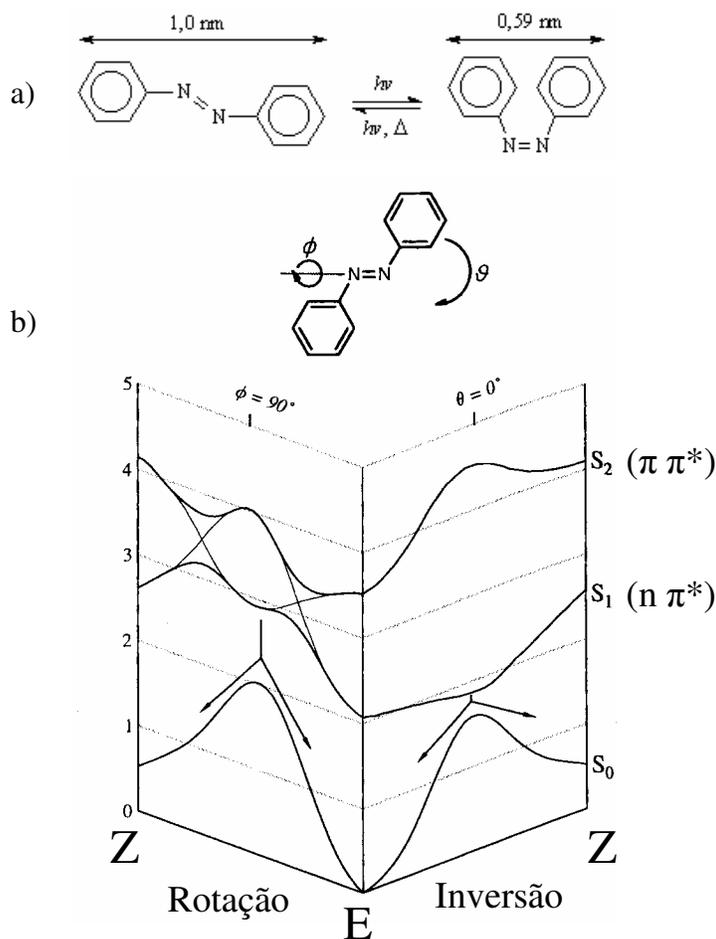


Figura 4: Esquema mostrando: a) reação de isomerização E - Z do azobenzeno e b) Representação das curvas de energia potencial dos estados eletrônicos S₁, S₂ e S₃ da molécula de azobenzeno. As setas na estrutura molecular ilustram que o mecanismo de rotação (ϕ) ocorre com o giro de um grupo fenila ao redor da ligação N-N e o mecanismo de inversão (θ), pelo movimento do grupo fenila no mesmo plano do restante da molécula⁴⁷.

O processo de fotoisomerização leva a grandes mudanças na geometria da molécula que, por fim, levam a mudanças espectrais. Na Figura 2, são apresentados os espectros dos dois isômeros da molécula de azobenzeno; nela, pode-se observar que ambos os isômeros mostram espectros muito diferentes. Como foi dito anteriormente, o isômero E da molécula de azobenzeno é mais planar (simetria C_{2h}) e a transição $n \rightarrow \pi^*$ é proibida por simetria, porém ocorre devido a acoplamentos vibracionais e distorções não-planares³². O isômero Z da molécula de azobenzeno, no entanto, possui simetria C_{2v} e, portanto, a transição $n \rightarrow \pi^*$ é mais permitida, isso pode ser confirmado observando-se o aumento de intensidade da banda correspondente a essa transição. A banda correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ não mostra um máximo bem definido e essa característica surge da simetria não planar da molécula⁴⁸.

É devido à capacidade de fotoisomerização que os azocorantes se tornaram moléculas interessantes para aplicações ópticas. O interesse no estudo de azocorantes em matrizes poliméricas se baseia, principalmente, na possibilidade de criação de dispositivos fotônicos tendo como base uma matriz polimérica e na utilização das moléculas azoaromáticas como sondas para o estudo da distribuição de volumes livres em polímeros^{49,50}.

Com relação à aplicabilidade na área de fotônica pode-se dizer que a cinética dos processos de foto e termoisomerização desempenha um papel importante na interpretação do fenômeno fotoinduzido nos compostos contendo grupos azo (azocorantes, azopolímeros etc.) e, também, na previsão do tipo de armazenamento óptico de informações que pode ser obtido usando tais compostos. De fato, para a indução e modulação de alinhamento molecular de cristais líquidos pela luz, torna-se necessário a utilização de azocompostos com isômero cis estável⁵¹. Por outro lado, para dicroísmo e birrefringência fotoinduzidos é preferível a utilização de azocompostos cujos estados Z revertem rapidamente para a forma E⁴¹. Já foi relatado que propriedades ópticas finais, tais como a amplitude da grade de relevo formada e a duração da birrefringência, podem ser finamente ajustadas variando-se as condições das soluções empregadas na formação dos filmes^{28,29}. Portanto, é importante entender como

essas condições, como o pH e a força iônica, influenciam na espessura e na arquitetura do filme. Apesar de haver muitos artigos^{52,53,54,55,56} que se focam nesse tipo de estudo, não são vistos trabalhos que levam em consideração a densidade de carga da molécula de azocorante em função das condições de deposição. Estes dados demonstram que um conhecimento mais aprofundado sobre a correlação entre as diferentes estruturas moleculares e a cinética dos processos de foto e termoisomerização dos compostos azoaromáticos é importante, pois tais conhecimentos devem facilitar a previsão das aplicações aos quais tais compostos podem ser destinados.

1.2.3. Agregação e espectros eletrônicos de absorção

Uma outra fonte de mudanças espectrais, que são observadas em azocompostos, decorre da agregação de moléculas desses materiais^{37,38,39,40}. O espectro eletrônico da espécie agregada difere daquele observado para a molécula isolada, aqui denominada monômero, por apresentar mudanças como hipo, hipso e batocromismo. Nos dois últimos casos, o deslocamento da banda de absorção para regiões mais ou menos energéticas, respectivamente, depende da estrutura da molécula de corante e de parâmetros extrínsecos como a presença de outras espécies que facilitam a agregação, tais como polieletrólitos, tensoativos e sais.

De acordo com Kasha et al.⁵⁷ efeitos excitônicos podem ser observados em agregados moleculares se transições eletrônicas com alta probabilidade existem em suas subunidades. Como os azocorantes possuem esse tipo de transições eletrônicas, geralmente se observam desdobramentos dos níveis de energia eletrônicos, quando estas moléculas se ordenam bem próximas umas das outras. A esse efeito dá-se o nome de desdobramento excitônico. Como consequência do desdobramento excitônico, mudanças no espectro de absorção são observadas, que dependem da mútua orientação entre os momentos dos dipolos de transição eletrônicos das moléculas envolvidas. Quando estes momentos de transição das moléculas agregadas estão paralelos, observa-se, no espectro de absorção, um deslocamento hipsocrômico da banda, conhecido também como banda H. Por

outro lado, se estes momentos de transição estão dispostos em série (linha), o espectro exibe um deslocamento batocrômico da banda, conhecido também como banda J^{40,57}.

Considerando-se que nos filmes automontados com azocorantes existe uma grande probabilidade de agregação dos mesmos, deveria ser possível através da análise espectral identificar a presença de agregados.

2. Objetivos

O objetivo desse trabalho foi o de analisar a influência das condições de deposição, como o pH e a força iônica, no preparo de filmes automontados compostos de azocorantes e polieletrólito e medir a cinética de fotoisomerização dos azocorantes nesses filmes.

Os azocorantes escolhidos para o presente estudo foram: vermelho do Congo (CR), alaranjado de metila (MO) e ponceau-SS (PSS) (Figura 5), pois são corantes solúveis em água, com cargas negativas quando ionizados em solução e, portanto, devem apresentar facilidade para formar filmes por automontagem em presença do polieletrólito PAH, que apresenta carga positiva quando ionizado em solução. Os corantes foram escolhidos com base em suas diferenças estruturais, como tamanho e disposição de sítios iônicos. Já o PAH foi escolhido por ser um polieletrólito fraco, cujas características como densidade de carga e conformação em solução podem ser alteradas com pH e força iônica.

3. Procedimentos Experimentais

3.1. Materiais

Os corantes vermelho do Congo, grau indicador, e o alaranjado de metila, grau certificado, procedem da empresa Acros; o corante ponceau-SS, pureza de 80%, e o polieletrólito PAH ($\overline{M}_w = 70 \text{ kg mol}^{-1}$) foram adquiridos da Sigma Aldrich (Figura 5). Todos, exceto o CR, foram usados como recebidos.

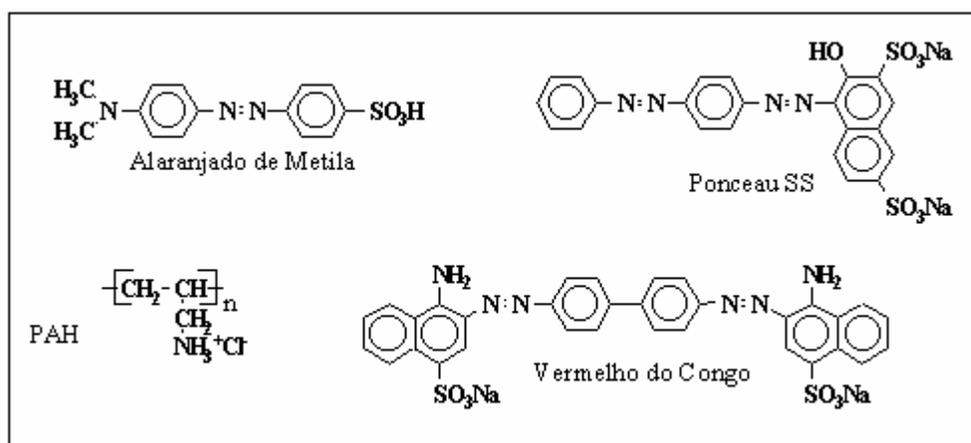


Figura 5: Estruturas das moléculas utilizadas nesse trabalho.

Purificação do CR: preparou-se uma solução de CR, pesando-se aproximadamente 2 g de corante e adicionando-se 100 mL de etanol. Essa solução foi fervida por alguns minutos e após, filtrada em filtro de placa porosa. O filtrado foi seco e uma parte (ponta de espátula), dissolvida em 100 mL de água deionizada para a verificação do sinal de fluorescência (ver posteriormente a Figura 8 com o nome “CR em água 1º ciclo de purificação”). A emissão de fluorescência da impureza no etanol após o primeiro ciclo foi medida e consta na mesma figura. A presença de sinal no filtrado demonstra que o corante ainda não tinha sido totalmente purificado e, por isso, repetiu-se mais um ciclo de purificação nas mesmas condições. Percebe-se, pela figura, que, após o segundo ciclo de purificação o sinal da impureza em etanol é menos intenso que o do primeiro ciclo e, por fim, com a repetição de mais um ciclo, constata-se que no filtrado já não aparece mais sinal de impureza.

Estudo das características espectroscópicas dos corantes em solução: preparou-se soluções dos corantes de diferentes concentrações, que estão indicadas na parte de resultados, e variou-se o pH com o uso de solução de NaOH ou HCl ou com o uso de sistemas tampão, que estão descritos no próximo item. Para a verificação do pH, utilizou-se um peagâmetro acoplado a um eletrodo de Ag/AgCl.

Medidas de turbidez: foram preparadas cinco soluções de PAH a $0,4 \text{ g L}^{-1}$ ($[\text{PAH}] = 5,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e o pH foi corrigido para 4, 7, 8, 9 e 10 com adição de solução de NaOH ou HCl. Também foram preparadas três soluções de PAH tamponadas nos pHs = 3, 7 e 10 usando sistemas tampão e nas mesmas concentrações. As medidas foram feitas usando-se 25 mL de cada solução. Para as soluções que empregaram tampão, como a faixa de pH foi ampla, fez-se necessário o uso de dois sistemas diferentes de tamponamento, para pH = 7 e pH = 10 foi usado o tampão carbonato/bicarbonato e para pH = 3, usou-se o sistema biftalato/ácido ftálico. Os tampões carbonato foram obtidos adicionando-se alíquotas de uma solução de HCl diluído a soluções de carbonato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, de modo a ajustar o valor do pH com o auxílio de um medidor de pH. O tampão ftalato foi feito de maneira semelhante, porém, com o uso de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de biftalato de potássio.

Estudo da interação corante/PAH em solução: preparou-se soluções dos corantes de diferentes concentrações e corrigiu-se o pH para 3 ou 10 com o uso de solução de NaOH ou HCl ou com o uso de tampão. Após cada leitura espectroscópica, eram adicionadas massas de PAH à mesma solução e, em seguida, para as soluções não tamponadas, corrigia-se o pH para o valor inicial. A concentração do monômero do PAH após a sua última adição na solução do corante era aproximadamente 77 vezes maior que a concentração do corante PSS, 75 vezes maior que a concentração do corante CR e 45 vezes maior que a concentração do corante MO, em cada uma das respectivas soluções.

Crescimento de filmes LBL: foram preparadas soluções dos corantes e de PAH. As concentrações dos corantes e do PAH foram mantidas constantes em $0,4 \text{ g L}^{-1}$ e foi utilizada água deionizada Milli-Q para todas as soluções.

- a. Para o crescimento de filmes LBL, cujo objetivo era avaliar o efeito do pH, foram preparadas soluções dos corantes e de PAH. Estas soluções foram divididas em dois conjuntos: o primeiro, no qual corrigiu-se o pH para os valores 3, 7 e 10 com a adição de HCl ou NaOH e, o segundo conjunto, no qual usou-se para ajustar o pH, sistemas tampão descritos anteriormente.
- b. Para o crescimento de filmes LBL, cujo objetivo era avaliar o efeito da força iônica, foram preparadas soluções dos corantes e de PAH nas quais o pH foi mantido fixo sem o uso de tampão, ou seja, somente com a adição de HCl ou NaOH e a força iônica foi ajustada com adição de cloreto de potássio. As concentrações finais de cloreto de potássio foram: 0, 0,5 e 1,0 mol L⁻¹.

3.2. Preparo dos filmes automontados

Substratos de vidro de 3,5x1,4 cm foram usados como suporte para o crescimento dos filmes automontados. Antes de serem usados para o crescimento dos filmes, os substratos foram previamente hidrofílicos da seguinte maneira: os substratos foram imersos numa solução de alcoolato de sódio diluída e submetidos ao ultra-som durante 15 a 20 minutos. Após a etapa de hidrofílicização, os substratos foram lavados com água deionizada e mantidos em água deionizada até o início da formação dos filmes. A deposição do filme sobre o substrato envolve as seguintes etapas: imersão na solução de PAH durante 3 minutos, imersão em água de lavagem por 20 segundos, secagem com jato de nitrogênio, imersão na solução de corante durante 3 minutos, imersão em água de lavagem por 20 segundos e secagem com nitrogênio. Cada uma das soluções de PAH, corantes e água usadas continham aproximadamente 10 mL. O acompanhamento do crescimento dos filmes foi feito pela técnica de espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis.

3.3. Instrumentação

Os espectros eletrônicos de absorção das soluções e dos filmes automontados com os corantes foram medidos por um espectrofotômetro UV-Vis HP (8452 A). Para as soluções, foi utilizada uma cubeta de quartzo quadrada com

caminho óptico de 1 cm e, no caso dos filmes, a leitura foi feita aderindo-se o substrato de vidro na parede do porta amostra do equipamento de modo que o feixe passasse através do filme adsorvido. Espectros de fluorescência no estado fotoestacionário foram obtidos usando-se o espectrofluorímetro ISS (modelo ISS PC1) com as fendas ajustadas para se obter uma resolução espectral de 0,2 nm. Os espectros das soluções aquosas e etanólicas do CR foram obtidos de 320 nm até 550 nm, excitando-se em 300 nm.

Medidas de turbidez das soluções de PAH foram feitas usando-se um turbidímetro Alem Mar (modelo TAM 300). Para cada leitura foi necessária uma quantidade fixa de 25 mL de solução.

Os pHs de todas as soluções foram ajustados com um peagâmetro Analion (PM 608). Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente.

Para as medidas de cinética de foto e termoisomerização dos corantes em filmes automontados, estes foram submetidos à irradiação por uma lâmpada de vapor de mercúrio ou por um laser contínuo de He/Cd ($\lambda_{em} = 442$ nm) marca Kumon, conforme o arranjo experimental mostrado na Figura 6. No primeiro caso, filtros foram usados para selecionar as faixas de excitação em função das bandas de absorção dos corantes. O acompanhamento da cinética de foto e de termoisomerização foi feito utilizando-se o feixe de um espectrofotômetro UV-Vis HP (8452 A) como leitura. Durante todo o processo de fotoisomerização a fonte de excitação foi mantida ligada. O porta-amostra do equipamento foi modificado para permitir a inserção do substrato de vidro, bem como a inserção da extremidade da fibra óptica, que trazia a luz de excitação, de modo que esta irradiasse a mesma região da amostra sondada pelo feixe de leitura do equipamento e, ao mesmo tempo, não fosse para o detector. Foram feitas tentativas de até 6-7 horas de acompanhamento, utilizando-se intervalos de tempo de leitura de, no mínimo, 1 segundo.

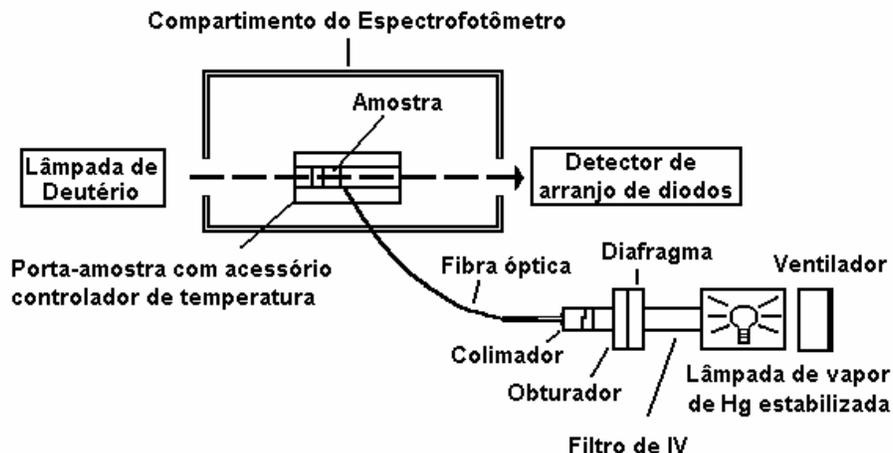


Figura 6: Arranjo esquemático do sistema de irradiação para o monitoramento cinético utilizando-se como fonte de excitação a lâmpada de vapor de mercúrio e como fonte de leitura, a lâmpada de deutério^{49,50}. No caso em que a fonte de excitação foi o laser de He/Cd, a fibra óptica foi acoplada diretamente a esta fonte.

Também foram feitas medidas de cinética de foto e termoisomerização utilizando-se a técnica de varredura Z com trem de pulsos (VZTP)^{58,59,60}, cujo esquema está mostrado na Figura 7. Para esta técnica, empregou-se um laser de Nd:YAG pulsado (Antares-Coherent) com modos travados. Esse laser é capaz de gerar um trem de pulsos com largura temporal de 300 ns. Cada pulso fundamental (1064 nm) do trem é dobrado em frequência (532 nm) e apresenta uma largura temporal de ~100 ps calibrada com a refração não linear do CS₂. O intervalo de tempo entre os pulsos é de 13 ns. O intervalo entre os trens de pulsos foi de 10 Hz, correspondente a um período de 100 ms entre as envoltórias. Essa baixa repetição é suficiente para eliminar efeitos térmicos cumulativos longos, como efeito de difusão térmica em solventes (lente térmica).

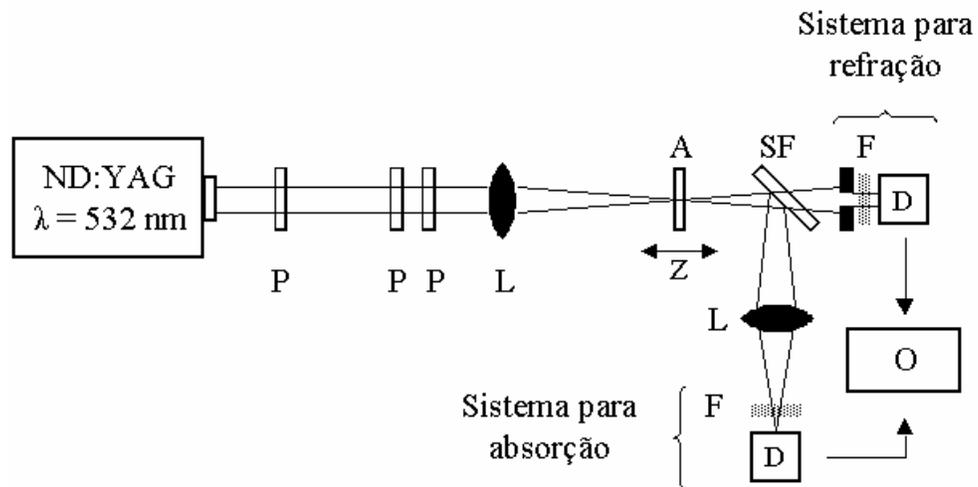


Figura 7: Arranjo experimental da técnica VZTP. P: polarizador; L: lente convergente; A: amostra; F: filtro de intensidade; SF: separador de feixe; D: detector; O: osciloscópio⁵⁸.

4. Resultados e Discussão

Os resultados espectroscópicos e turbidimétricos das soluções sem tampão e dos filmes fabricados a partir dessas soluções foram separados dos resultados correspondentes dos preparados a partir de soluções tamponadas nos mesmos pHs, para melhor clareza. No entanto, para os dois conjuntos, a seqüência de apresentação é similar, bem como os tipos de experimentos. Primeiramente, são apresentadas as medidas espectroscópicas feitas das soluções dos azocorantes e medidas turbidimétricas da solução do polieletrólito, seguidas de medidas espectroscópicas das soluções compostas de corante e polieletrólito e, por fim, os resultados espectroscópicos obtidos dos filmes automontados.

4.1. Purificação do CR

O CR adquirido da empresa Acros não vem puro. Isso foi notado através de medidas preliminares de cromatografia em camada delgada, pelas quais se verificou que as impurezas não identificadas, quando submetidas à irradiação por luz UV, emitiam fluorescência. Com base nesses resultados, aplicou-se o método descrito na seção 3.1 para a purificação do CR. Neste método, a técnica de espectroscopia óptica de fluorescência foi escolhida para acompanhar o processo de purificação do CR, porque a espectroscopia eletrônica de absorção não mostra alterações espectrais. Os resultados podem ser vistos na Figura 8, observando-se que, quando impuro, o CR em solução aquosa apresenta uma emissão de fluorescência com máximo em $\lambda_{em} = 415$ nm, quando a excitação é feita em $\lambda_{exc} = 300$ nm. À medida que o CR vai sendo purificado, a solução aquosa deste corante passa a apresentar uma menor intensidade de emissão até o seu completo desaparecimento. Na mesma figura, estão mostrados os espectros de emissão das soluções de etanol através das quais o corante foi purificado. Nestes, percebe-se que a banda de emissão está um pouco deslocada para o azul em relação à banda de emissão observada em solução aquosa e essa diminui de intensidade com a purificação. A concentração de CR nas soluções aquosas é menor que 10^{-5} mol L⁻¹.

Para os corantes PSS e MO, embora não sejam 100 % puros e embora suas impurezas também apresentem emissão de fluorescência, não foi possível a purificação pois ambos apresentam elevada solubilidade em etanol, assim como suas impurezas. Alguns outros solventes, como tolueno, DMSO e THF, foram testados, mas não apresentaram resultados satisfatórios. São necessários mais testes para se achar um solvente adequado ou, inclusive, uma mistura entre solventes.

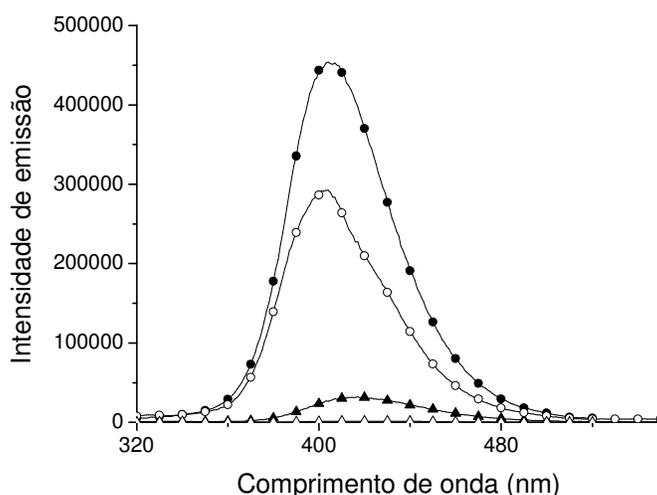


Figura 8: Espectros de fluorescência do CR ($\lambda_{exc} = 300$ nm) em soluções aquosas e em etanol, demonstrando a diminuição de sinal em água (purificação) e a diminuição de sinal em etanol, o qual solubiliza a impureza mais do que a água. Legenda: ▲ - CR em água 1º ciclo de purificação; ● - CR em etanol 1º ciclo (impureza); ○ - CR em etanol 2º ciclo (impureza); △ - CR em água 3º ciclo.

Conclui-se que a técnica de fluorescência se mostrou uma ferramenta muito útil para monitorar o processo de purificação, pois ela é muito sensível às mudanças de concentração das espécies fluorescentes em solução, mesmo em concentrações muito baixas.

4.2. Comportamento espectral dos corantes em vários meios

Os espectros eletrônicos de absorção dos três corantes foram estudados em diferentes meios: soluções aquosas em diferentes pHs; soluções aquosas em diferentes pHs em presença de PAH com objetivo de subsidiar as análises

posteriores sobre seus comportamentos espectrais em filmes automontados. Os filmes automontados PAH/corante foram preparados a partir de suas soluções aquosas nos pHs = 3, 7 e 10.

Os espectros eletrônicos de absorção do PSS em soluções aquosas em vários pHs foram obtidos, conforme mostrado na Figura 9 para a faixa de pH = ~1 e 11. Nessas condições se observa que os espectros eletrônicos de absorção não se alteram sugerindo que essa molécula se encontra em um mesmo estado ionizado. Entretanto, espectros obtidos das soluções aquosas com pH ~ 11,5 (Figura 10) mostram uma mudança nítida de coloração da solução, indicando uma mudança dos estados eletrônicos. Observa-se também uma mudança de coloração da solução aquosa do corante em pH ~ 0,5 (Figura 11), porém, neste caso, acompanhada de uma precipitação do PSS. Nesse caso o corante se encontra na forma ácida pouco solúvel, pois, nesta faixa de pH, os grupos sulfonatos são protonados. Dessa forma, pode-se concluir que na faixa de $0,5 \leq \text{pH} < 11,5$, a molécula de corante se encontra em uma forma na qual os grupos sulfonatos desprotonados apresentando cargas negativas e com o átomo de nitrogênio do grupo azo protonado e, portanto, apresentando uma carga positiva. Nessas condições a carga total da molécula será negativa. Acima de pH = 11,5, inicia-se a faixa viragem com mudança na banda de absorção de 514 nm para 546 nm, levando a molécula para a forma aniônica.

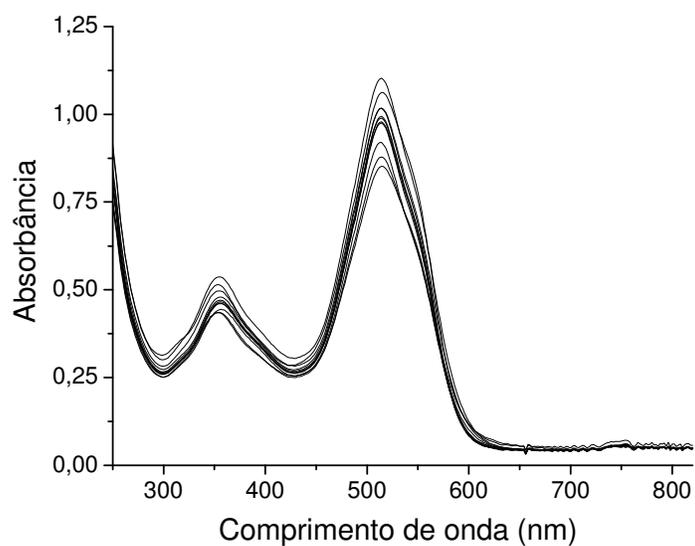


Figura 9: Espectros eletrônicos de absorção de soluções aquosas de PSS de diferentes pHs. Os valores de pH variam de 1 até 11, não há diferenças espectrais nesse intervalo. [PSS] = $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

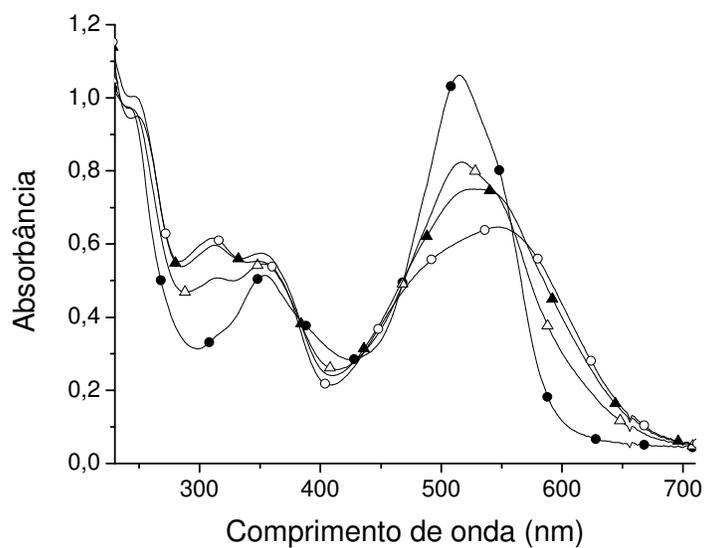


Figura 10: Espectros eletrônicos de absorção de soluções aquosas de PSS [$3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$] em pH = 11,00 (●), pH = 11,50 (Δ), pH = 12,00 (▲) e pH = 12,5 (○).

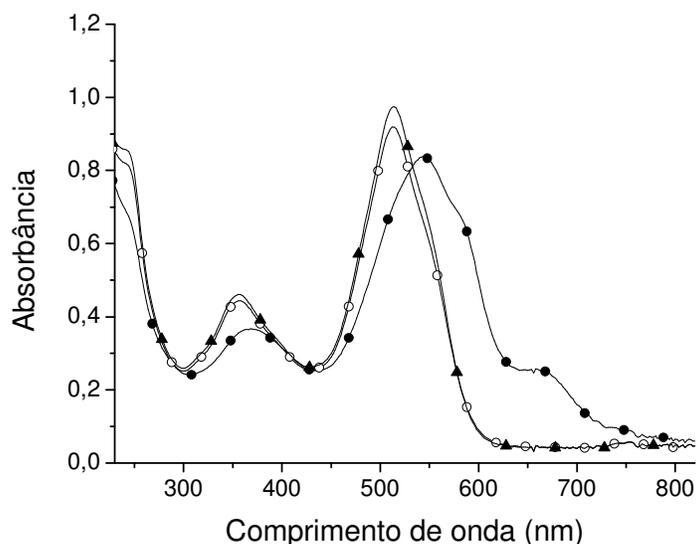


Figura 11: Espectros eletrônicos de absorção de soluções aquosas de PSS [$3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$] em pH = 0,55 (●), pH = 1,10 (○) e pH = 1,85 (▲).

Estudos semelhantes foram realizados com o CR, sendo que na Figura 12, estão os espectros eletrônicos de absorção das soluções aquosas em vários pHs, acima e abaixo da faixa de viragem situado entre pH = 3 e 5^{61,62}. Nessa faixa de pH o corante está na forma aniônica com apenas uma carga negativa, pois os dois grupos sulfonatos estão negativamente carregados, enquanto a protonação ocorre no átomo de nitrogênio do grupo azo ou amino⁶². O CR passa para a forma aniônica duplamente carregada em meio básico, na qual o corante se encontra desprotonado. A Figura 13 mostra o equilíbrio entre essas diferentes espécies.

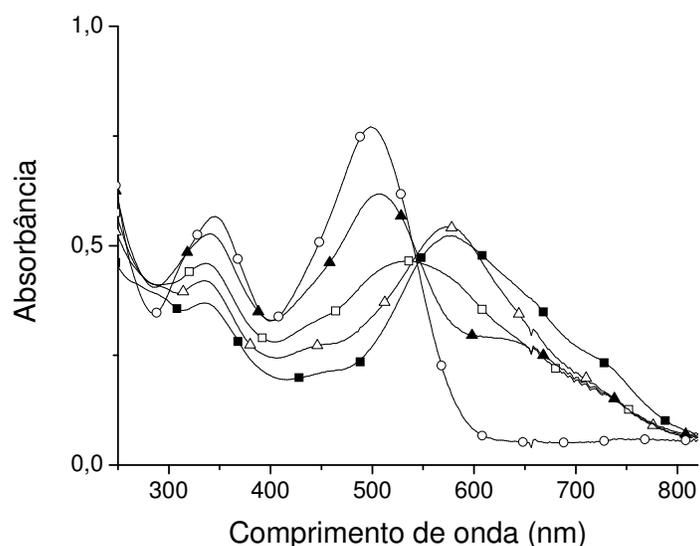


Figura 12: Espectros eletrônicos de absorção do CR em soluções aquosas em pH = 10 (○), em pH = 4,4 (▲), em pH = 4,2 (□), em pH = 3,2 (Δ) e em pH = 1,0 (■). [CR] = $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

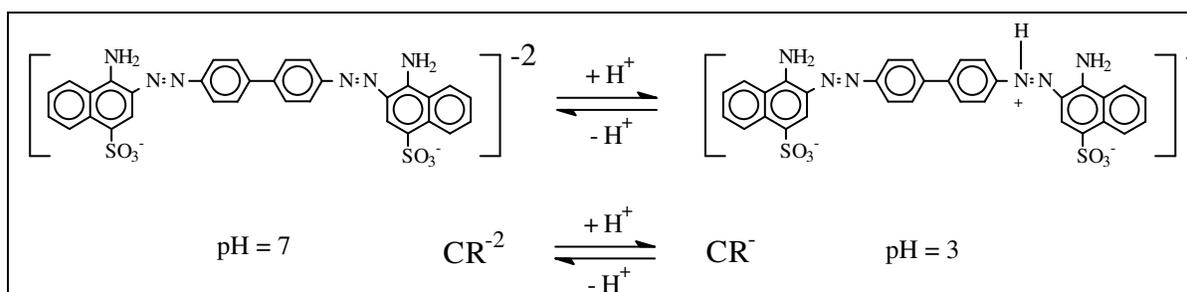


Figura 13: Esquema de equilíbrio químico entre as espécies químicas do CR em solução aquosa.

Os estudos espectrofotométricos com MO mostram que a faixa de viragem se inicia por volta de pH = 3 e termina por volta de pH = 4,5^{61,62}. A Figura 14 apresenta os espectros eletrônicos de absorção do MO em pH = 10 e em pH = 3. Neste caso, o corante se apresenta na forma protonada em pH < 3 e na forma desprotonada em pH > 4,4. No intervalo de viragem, as duas espécies coexistem em equilíbrio, sendo válido o esquema mostrado na Figura 13. Nesse caso o corante apresenta uma carga residual zero e uma carga negativa nas suas formas protonada e desprotonada, respectivamente.

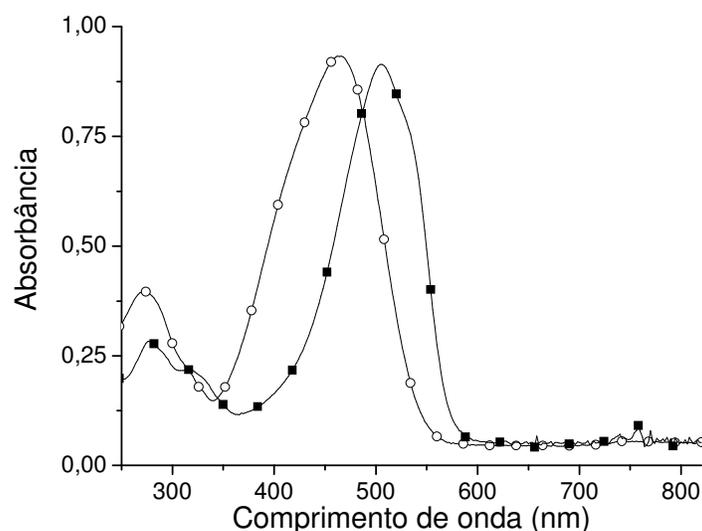


Figura 14: Espectros eletrônicos de absorção do MO em soluções aquosas em pH = 10 (○) e em pH = 3 (■). [MO] = $4,28 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em pH = 10 e [MO] = $2,7 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em pH 3.

Com base nos dados da literatura e dos resultados obtidos, podemos montar a seguinte tabela com a faixa de viragem, o valor de pKa e a carga em função do pH dos corantes:

Tabela 1: Cargas das moléculas dos corantes em função do pH e seus respectivos valores de pKa e faixas de viragem.

Corante	Faixa de viragem	pKa	pH = 3	pH = 7	pH = 10
CR	3,0 – 5,0 ^a	4,19	-1	-2	-2
PSS	>11,0	> 11	-1	-1	-1
MO	3,0 – 4,5 ^a	3,45	0	-1	-1

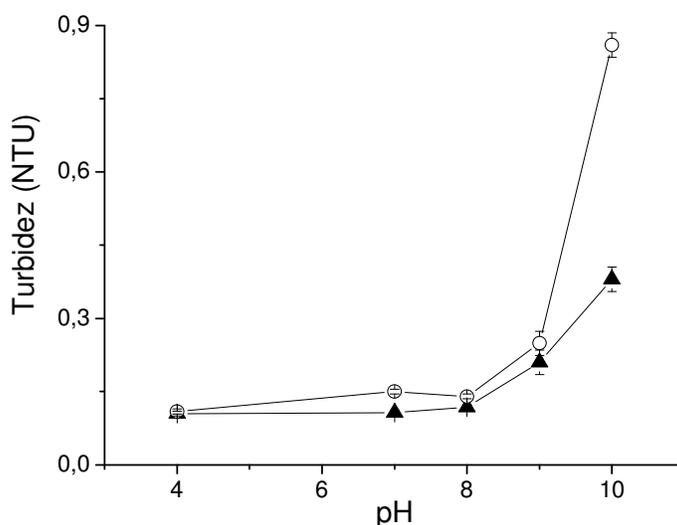
^a referências ^{61, 62} . ^b referências ^{63, 64} .

4.3. Comportamento do PAH em soluções com diferentes pHs

Para conhecer o processo de deposição de filmes automontados, é necessário entender como as condições do meio influem na estrutura do políon e do corante e como a estrutura de cada espécie controla a sua própria maneira de deposição. Devido ao grau de complexidade, foi preciso analisar separadamente

cada uma das variáveis do sistema com base em um modelo físico-químico. Para isso estudamos o que ocorre com a molécula de PAH com variações no pH.

Conforme a Figura 15, as medidas de turbidez de uma solução aquosa de PAH [$5,7 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$] mostraram que essa aumenta com o aumento do pH. Como o espalhamento de luz é causado por variações locais no índice de refração⁶⁵, os dados indicam que pode se tratar de uma solução coloidal ou uma separação de fase, à medida que aumentamos o pH do meio. Essa mudança no comportamento óptico da solução resulta da formação de agregados de moléculas de PAH em solução, que pode ser explicada pelo seguinte mecanismo: inicialmente ocorre uma neutralização as cargas NH_3^+ presentes ao longo da cadeia polimérica com o aumento do pH^{52,53,66,67,91}. Os grupos NH_3^+ , além de se apresentarem carregados eletricamente permitem a formação de uma ligação de hidrogênio com as moléculas de água a mais que os grupos amino e, com isso, a interação com o solvente fica enfraquecida, levando à mudança de conformação do polímero para uma forma mais compacta, a qual permite uma diminuição da área de contato entre a cadeia e as moléculas de água. À medida que esta situação prossegue, as moléculas de PAH se associam por interações hidrofóbicas, formando agregados em um momento posterior.



**Figura 15: Turbidez da solução aquosa de PAH em função do pH. [PAH] = $5,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.
Legenda: ▲ - após 1 hora do preparo da solução; ○ - após 72 horas do preparo da solução.**

De acordo com a teoria sobre estabilidade de soluções coloidais⁶⁸, quando um polieletrólito é dissolvido em água ele adquire uma certa quantidade de carga elétrica. Devido a esta carga, uma repulsão eletrostática surge com uma determinada força e alcance, os quais dependem da densidade de carga da molécula e da concentração de contra-íons em solução. Isso leva a duas conseqüências. A primeira é que a cadeia se torna mais rígida (ela se estira), porque a minimização da repulsão interna se dá com as cargas em uma linha reta. A segunda é que a cadeia enovelada se intumescce devido à repulsão entre as seções de cadeia estirada.

O estiramento é descrito como um modelo no qual a cadeia se comporta como um fio fino com uma flexibilidade dada pela sua constante torsional. Neste modelo, há uma característica importante que é o comprimento de persistência (q), que se refere ao comprimento característico ao longo desse fio em que a correlação direcional entre os segmentos desaparece. Para cadeias muito flexíveis, q é pouco maior que l (comprimento de ligação) e para fios rígidos $q \rightarrow \infty$. O estiramento de polieletrólitos pode ser diretamente descrito, considerando-se a contribuição eletrostática no comprimento de persistência q , de modo que, este, equivalente da cadeia sem carga, seja trocado pelo comprimento de persistência total $q_t = q_0 + q_e$, onde q_0 e q_e são o comprimento de persistência não-eletrostático e o eletrostático, respectivamente. Em conseqüência, $q (= q_t)$ se torna uma função do pH, uma vez que quanto maior o grau de protonação α , maior será a densidade de carga da cadeia e, logo, maior será o valor de q_e .

Para calcular o comprimento de persistência eletrostático, primeiro deve-se considerar a distribuição de contra-íons ao redor do poliíon que, na ausência de adsorção específica, pode ser descrita pela equação de Poisson-Boltzmann^{69,70,71}. Para se calcular a distribuição de Poisson-Boltzmann em uma cadeia de polieletrólito, normalmente adota-se a geometria de um cilindro e considera-se que a carga na cadeia esteja homogeneamente distribuída. Devido à não linearidade da equação de Poisson-Boltzmann, é sempre necessário distinguir entre casos de altos e baixos potenciais. É de costume, no caso de polieletrólitos, expressar a densidade de carga em termos da distância l_e entre as cargas na cadeia. Se a

densidade de carga do políon é baixa (baixo α), logo, ℓ_e é grande e os potenciais na proximidade da cadeia não serão altos, de modo que haverá uma relação linear entre o parâmetro densidade de carga ($1/\ell_e$) e o potencial na superfície do cilindro. Nestas condições, diz-se que o sistema está sob o regime de Debye-Hückel. Portanto, q_e e o volume excluído (volume gerado a partir do afastamento de segmentos de uma mesma cadeia polimérica) por efeito eletrostático possuem pouca influência, assim, o polieletrólito se comporta como um polímero. Considerando um polímero de cadeia longa e num bom solvente, o seu raio de giração (que é a distância média quadrática dos segmentos a partir do centro de massa) será:

$$a_g \approx (pv)^{1/5} N^{3/5} \ell \quad (1)$$

onde a_g é o raio de giração, p , o parâmetro de persistência, v , o parâmetro de volume excluído, N , o número de ligações e ℓ , o comprimento de ligação.

O parâmetro de persistência v é definido assim:

$$v = 1 - 2\chi \quad (2)$$

onde χ é o parâmetro de Flory-Huggins, que consiste na mudança de energia associada com a transferência de um segmento do polímero puro para o solvente puro, ou seja, representa a afinidade excessiva que há entre os segmentos do polímero em relação ao solvente. Portanto, quando $\chi = 0$, as moléculas do solvente e os segmentos do polímero possuem a mesma polaridade e polarizabilidade, neste caso, o solvente será indiferente e a entropia rege a conformação da cadeia. Solventes indiferentes são geralmente chamados de bons solventes. Quando $\chi > 0$, há uma atração entre os segmentos que se opõe à dissolução dirigida entropicamente do polímero no solvente. Mesmo estas soluções são ainda estáveis se χ não for muito alto.

Para altas densidades de carga (alto α), a relação linear entre o parâmetro densidade de carga ($1/\ell_e$) e o potencial na superfície do cilindro já não existe mais. Além disso, a maior parte da carga do políon é compensada pelos contra-íons que se aproximam bastante do políon e, assim, qualquer aumento na carga do políon é cancelada por igual aumento da contra-carga na região imediatamente vizinha ao políon, uma situação que também ocorre para outras geometrias e

denomina-se de blindagem intensa. Como resultado, o potencial a maiores distâncias se torna insensível a aumentos na carga do políon, que pode ser visto como uma densidade de carga efetiva constante, caracterizada por um parâmetro ℓ_{ef} . Para o caso cilíndrico, foi mostrado que ℓ_{ef} a altas densidades de cargas se aproxima do comprimento de Bjerrum ℓ_B , para íons monovalentes, definido por:

$$\ell_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\kappa T} \quad (3)$$

Com este resultado, Odjik⁷², Skolnick e Fixman⁷³ foram capazes de calcular q_e :

$$q_e = \frac{\ell_B}{4} (\ell_{ef}\kappa)^{-2} \quad (4)$$

De acordo com a equação 4, uma vez que κ^2 é proporcional à concentração molar do sal, o comprimento de persistência eletrostático (ou rigidez da cadeia) decresce com o aumento da força iônica.

Há também um segundo efeito devido à repulsão intramolecular entre seções da cadeia que estão distantes entre si, mas que podem se aproximar com o enovelamento. A diferença essencial entre polieletrólitos e polímeros neutros, neste caso, corresponde à simetria. Os polieletrólitos rígidos são mais adequadamente descritos por uma simetria cilíndrica, ao invés da simetria esférica dos polímeros neutros. Diferentemente de esferas, o volume excluído de um cilindro é muito maior que o seu próprio volume e, por isso, a probabilidade que seções distantes da mesma cadeia interajam por efeito de volume excluído diminui proporcionalmente com o aumento da rigidez da cadeia. A partir disso, três regimes podem ser diferenciados em função da força iônica (ver seção 4.7.), porém, neste caso, como estamos numa faixa de baixa concentração de sal, o intumescimento decorrente do volume excluído desaparece, logo $q_t \sim q_e$. Assim, temos que:

$$a_g \approx (q_e L)^{1/2} \sim (\kappa \ell_{ef})^{-1} L^{1/2} \quad (5)$$

Percebe-se que, se q_e aumentar, aproximando L , então a cadeia será melhor representada por um cilindro ligeiramente curvo, ao invés de uma cadeia com segmentos distribuídos aleatoriamente.

Portanto, pode-se explicar os resultados da Figura 15 da seguinte maneira: em pHs baixos, o a_g da molécula é dado pela equação 5 e o seu valor é elevado, pois, de valores de pH baixos até $\text{pH} = 7,0$, o políon está totalmente ionizado (presença de grupos NH_3^+), segundo Petrov e colaboradores⁷⁴, que fizeram a titulação do PAH. Com isso q_e se aproxima de L e a molécula se apresenta solúvel. Por outro lado, em pHs elevados (acima de $\text{pH} = 7,0$), o grau de protonação α é menor e q_e contribui gradativamente menos para q_t com o aumento do pH, de modo que a equação 1 passa a representar melhor o a_g do polieletrólito. Nessas condições percebe-se que, se o pH for suficientemente elevado, χ aumentará a ponto de v se tornar negativo de modo a compensar a entropia translacional da cadeia e, assim, haverá maior compactação da cadeia, com a subsequente agregação em solução, levando a uma possível separação de fases.

Tem sido observado para outros tipos de sistemas, que quando filmes poliméricos são depositados sobre um substrato ou quando são formados a partir de soluções por espalhamento de solução ou por espalhamento centrífugo de soluções, que parte da morfologia do material na solução se mantém no filme formado^{75,76,77}. A esse fenômeno se dá o nome de efeito de memória. Essa característica também pode ser verificada nos sistemas de fabricação de filmes por automontagem^{8,78,79}, logo, deve-se esperar que, quando a automontagem ocorrer em pHs elevados, as cadeias de PAH por estarem na conformação enovelada e até certo ponto agregadas, se depositam dessa maneira na superfície do substrato. Por outro lado, em pHs baixos observa-se a formação de camadas mais delgadas, onde a cadeia do polieletrólito se adsorve com grande parte de sua superfície ligada ao substrato.

4.4. Estudos espectroscópicos das interações entre corantes e PAH em $\text{pH} = 3$ e em $\text{pH} = 10$

Para verificar o tipo de interação que ocorre entre as moléculas dos corantes e o políon PAH em um filme automontado, é necessário inicialmente que se verifique se existem ou não interações específicas entre eles. Caso haja tais interações, será importante saber se essas levam a mudanças espectrais

passíveis de serem acompanhadas espectrofotometricamente. Para isto, foram preparadas soluções aquosas dos três corantes nos pHs = 3 e 10 nas quais foi adicionado PAH. Foi verificado que o espectro do polieletrólito em água, em um dado pH, permanecia constante com o aumento de sua concentração, portanto as alterações espectrais que ocorrem quando se adiciona PAH em soluções aquosas de corante são decorrentes do resultado das interações entre a molécula de polieletrólito e a molécula de corante.

No caso do PSS na presença de PAH em soluções aquosas em pH = 10 e 3 (Figura 16 e Figura 17) mostram que, nestes casos, há a formação de um par PSS-PAH, constatada pela diminuição das intensidades das bandas em 516 nm e em 350 nm, juntamente com o aparecimento de uma banda na região de menor energia ~ 570 nm, menos intensa, sobreposta à banda em 516 nm.

As mudanças espectrais indicam que as moléculas de corante passam de um ambiente químico caracterizado por uma esfera de solvatação formada por moléculas de água, para outro no qual há uma facilidade para a agregação das moléculas de corante, como já mostrado por outros autores⁸⁰. Propõe-se que neste novo ambiente ocorra a predominância da solvatação das moléculas de corante pelas cadeias de polieletrólito. Desse modo, devido a restrições estéricas presentes nesse novo ambiente, as moléculas de corante se aproximam mutuamente formando dímeros ou agregados moleculares maiores. Isso explica o aparecimento do ombro em energia menor no espectro eletrônico de absorção bem como a redução de intensidade da banda em 516 nm, porque o número de unidades que absorvem diminui. Observações similares foram relatadas quando um corante, ou uma molécula fluorescente, é adicionada a uma solução contendo um tensoativo em concentrações acima e abaixo da concentração micelar crítica, *cmc*⁸¹.

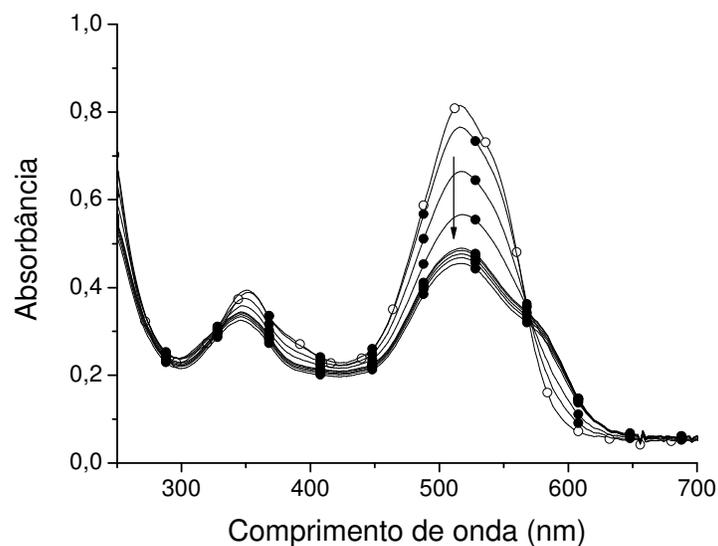


Figura 16: Espectros eletrônicos de absorção do PSS: em solução aquosa em pH = 10 (○) e em soluções aquosas em pH = 10 com adição de PAH (●). A seta indica o aumento da quantidade de PAH adicionado, na proporção de 1 a 10 vezes a quantidade de PSS [$2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹].

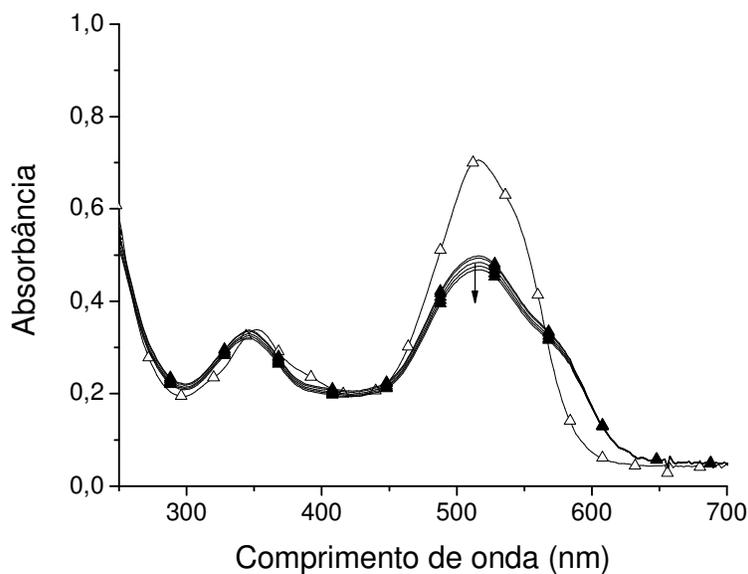


Figura 17: Espectros eletrônicos de absorção do PSS: em solução aquosa em pH = 3 (Δ) e em soluções aquosas em pH = 3 com adição de PAH (▲). A seta indica o aumento da quantidade de PAH adicionado, na proporção de 1 a 10 vezes a quantidade de PSS [$2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹].

O aparecimento do ombro em 570 nm pode ser explicado através do modelo de desdobramento excitônico. O desdobramento excitônico pode ser explicado pelo modelo de Kasha⁵⁷, com base na orientação espacial dos momentos de transição das moléculas agregadas. Como a banda de menor energia do agregado é a de menor intensidade, podemos dizer que as transições presentes nesta banda são proibidas por simetria, ao contrário das transições da banda de maior energia, que são permitidas.

De acordo com esse modelo, podemos chegar a uma provável estrutura para o agregado. Para exemplificar, consideremos que o agregado seja um dímero e que os monômeros sejam representados pelas elipses na Figura 18, com seus momentos de transição eletrônicos representados pelas setas (o momento de transição não é necessariamente paralelo ao eixo longitudinal da molécula). Para que haja a formação de dois níveis energéticos correspondentes ao observado nos espectros, os momentos de transição dos monômeros devem estar paralelos, conforme mostrado na Figura 18.

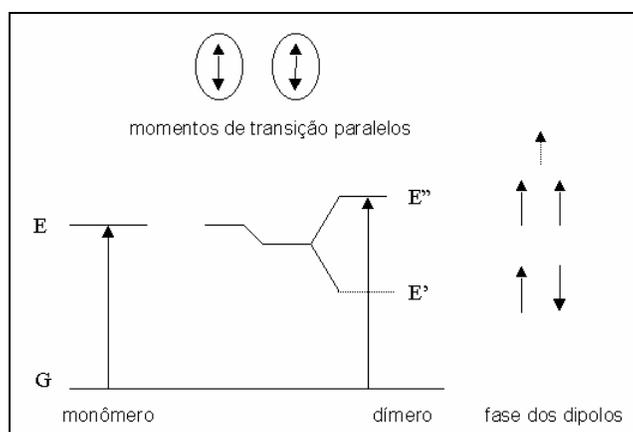


Figura 18: Diagrama de energia da banda excitônica para um dímero com dipolos de transição paralelos.

Em geral, a formação de um dímero em equilíbrio em solução com a molécula isolada leva a presença de um ponto isobéstico no espectro eletrônico de absorção. Esse ponto isobéstico não foi observado no nosso caso. Apesar de se desconhecer a estequiometria de agregação do corante, a ausência de pontos

isobésticos nos espectros não descarta a possibilidade de formação de um dímero das moléculas de corante por algumas razões: para se ter um ponto isobéstico, ambas as espécies (monômero e dímero) devem apresentar em um dado comprimento de onda os mesmos coeficientes de absorvidade molar e, portanto, bandas de absorção com uma certa separação entre seus máximos. Quando as bandas de absorção são muito largas e o espectro resultante é formado por várias bandas vibrônicas sobrepostas e o desdobramento excitônico é pequeno, a banda do dímero pode ficar sobreposta a da molécula isolada e o ponto isobéstico pode não ser aparente. Da mesma forma, se agregado maior for formado em presença do dímero, a banda de absorção do corante se torna muito mais assimétrica e pode ocultar o ponto isobéstico. Portanto, no presente caso, podem estar contribuindo para a não visualização do ponto isobésticos vários efeitos concomitantes sugerindo que a agregação do PSS pode estar presente em concentrações muito baixas.

A semelhança entre os espectros em $\text{pH} = 10$ e em $\text{pH} = 3$ (Figura 19), indica que, nessa faixa de pH , os agregados moleculares de PSS são similares, apesar da conformação da cadeia de PAH em solução ser bem diferente, conforme já discutimos anteriormente. O fato do espectro ser diferente em presença do PAH, mas indiferente quanto ao pH e, portanto, indiferente à conformação da macromolécula em solução nos leva a concluir que as moléculas de corante estão em um microambiente circundado por polieletrólito, conforme esquematizado na Figura 20.

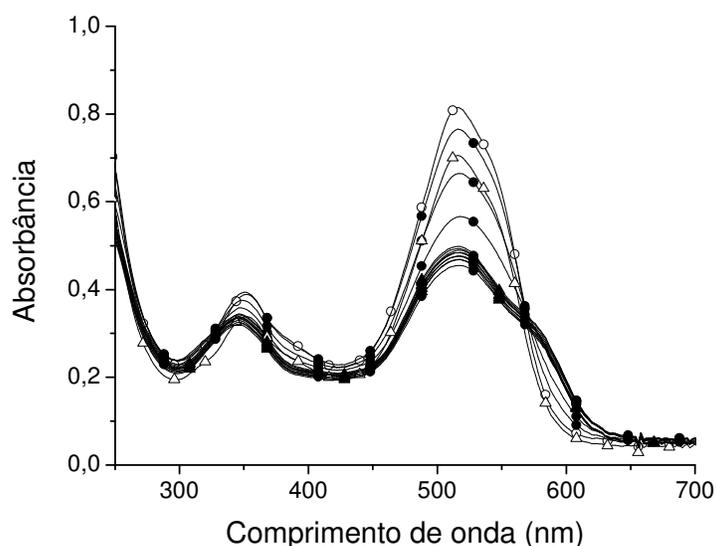


Figura 19: Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção do PSS em soluções aquosas mostrados nas figuras 16 e 17. Legenda: PSS em soluções aquosas em pH = 10 (○) e em pH = 3 (△) e em soluções aquosas com adição de PAH em pH = 10 (●) e em pH = 3 (▲).

Os espectros de absorção de soluções aquosas do CR (Figura 21) em presença do PAH mostram que em pH = 10 ocorre a formação do par CR-PAH evidenciada pela diminuição da intensidade da banda entre 400 e 600 nm e pelo aparecimento de um ombro em 550 nm. É importante observar que as outras bandas não sofreram mudança de intensidade, mas que ocorre também o aparecimento de um ombro em 320 nm. Em pH = 3 (Figura 22), as mudanças espectrais são mais drásticas, pois além de ocorrer a diminuição de intensidade das bandas entre 400 e 600 nm, há uma mudança espectral com o aparecimento de uma banda com $\lambda_{\text{máx}} = 500 \text{ nm}$, na mesma região da banda observada em pH = 10 (Figura 23). Esses resultados mostram que a interação eletrostática entre CR e poliíon é mais forte que a interação CR – água em ambos os pHs.

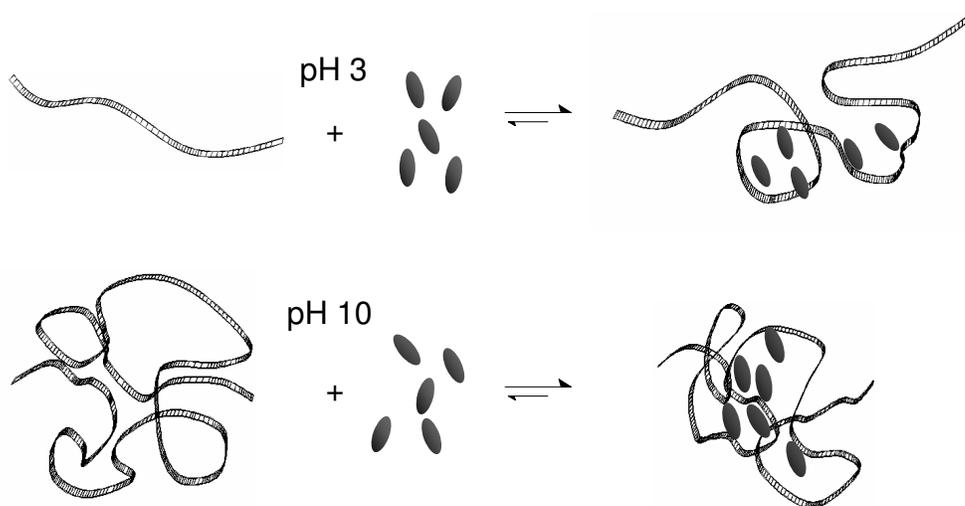


Figura 20: Esquema mostrando a associação entre uma cadeia de polieletrólito PAH (fita) e moléculas do corante PSS (elipses) em soluções aquosas nos pH = 3 e 10.

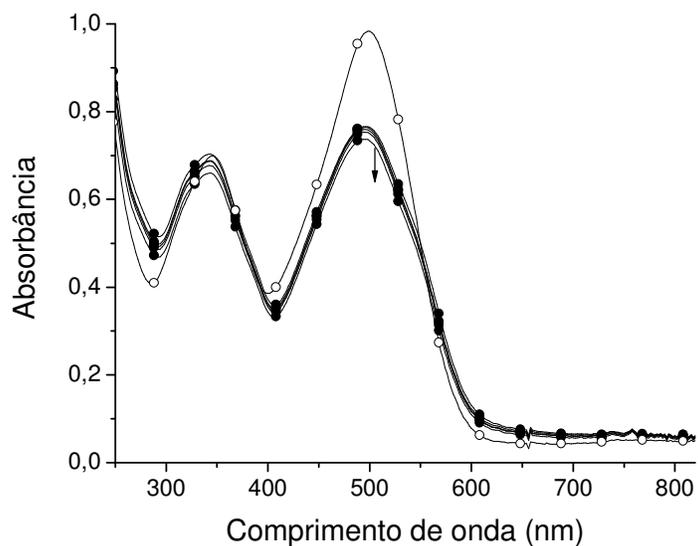


Figura 21: Espectros eletrônicos de absorção do CR em solução aquosa com adição de PAH: em pH = 10 (○) e em pH = 10 (●). A seta indica o aumento da quantidade de PAH adicionado, na proporção de 1 a 10 vezes a quantidade de CR [$3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$].

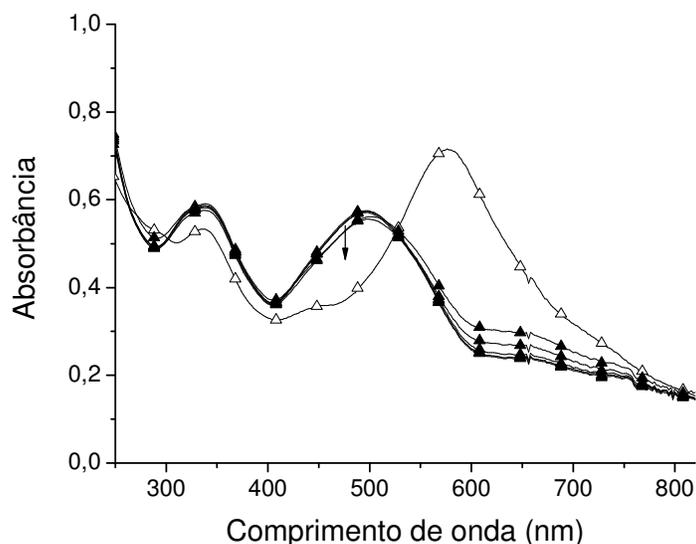


Figura 22: Espectros eletrônicos de absorção do CR em solução aquosa em pH = 3 (Δ) e com adição de PAH em soluções aquosas em pH = 3 (\blacktriangle). A seta indica o aumento da quantidade de PAH adicionado, na proporção de 1 a 10 vezes a quantidade de CR [$3,0 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$].

Conforme visto e discutido para o PSS, os resultados obtidos dos espectros eletrônicos de absorção para o CR em soluções aquosas mostram que a adição de PAH na solução leva a molécula de corante a sair do ambiente aquoso e penetrar em um ambiente mais rico em PAH. No caso das soluções com pH = 3, as alterações espectrais são, provavelmente, consequência de dois efeitos. Um deles sugere que o novo ambiente altera o equilíbrio de dissociação ácida do corante, pois apresenta uma menor concentração hidrogeniônica do que o ambiente aquoso. É possível se chegar a essa conclusão, porque, comparando-se os espectros de soluções de CR em diferentes pHs com o espectro do par CR-PAH em solução, podemos perceber características em comum (Figura 24). Analisando-os cuidadosamente, observamos que o espectro eletrônico de absorção do CR em uma solução em pH = 3 em presença de PAH é mais parecido com os espectros do CR em soluções aquosas nos pHs = 4,4 e 4,6. Isso indica que o pH aparente do novo ambiente químico está no mínimo em pH = 4,5 e, portanto, é diferente do pH do ambiente aquoso⁸². No entanto, existem algumas características que levam à conclusão de que não existe apenas este efeito, como

exemplo, a maior largura da banda centrada em 500 nm e a sua menor intensidade, a maior largura da banda em ~ 340 nm e a sua maior intensidade. Essas características demonstram que, além da possível alteração local do pH, pode estar havendo uma agregação do corante, de maneira semelhante ao que observamos para o PSS.

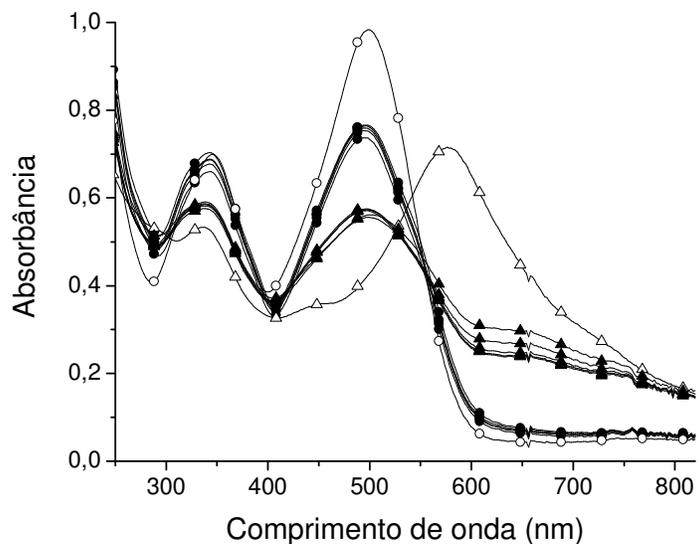


Figura 23: Sobreposição dos espectros eletrônicos de absorção do CR em soluções aquosas mostrados nas figuras 13 e 14. Legenda: em pH = 10 (○) e em pH = 3 (△) e em soluções aquosas com adição de PAH em pH = 10 (●) e em pH = 3 (▲).

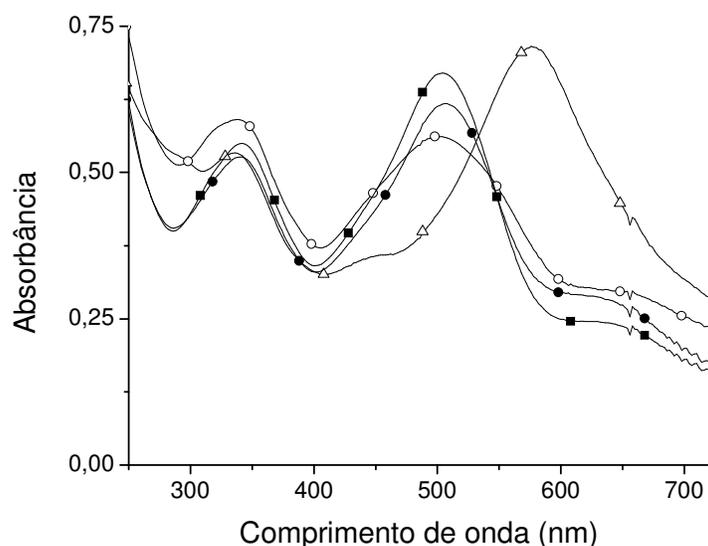


Figura 24: Comparação entre os espectros de soluções aquosas de CR em pH = 3 (Δ), em pH = 4,4 (\bullet), em pH = 4,6 (\blacksquare) e em pH = 3 na presença de PAH (\circ).

Em pH = 10, entretanto, nota-se uma alteração espectral bem diferente, mais parecida com o relatado para a molécula de PSS. Comparando-se os espectros eletrônicos da absorção de soluções aquosas de CR em diferentes pHs com o espectro do par CR-PAH em solução (Figura 25), vê-se que não há uma modificação espectral que possa ser justificada pela variação local de pH, como visto em pH = 3, pois as bandas de absorção em pH = 10 e pH = 8 são muito parecidas entre si e diferentes daquela observada em presença do PAH. Além disso, segundo El Seoud⁸³ a variação máxima de pH local de uma solução aquosa em presença de um tensoativo na sua cmc é de aproximadamente 2 unidades de pH. Conseqüentemente, para se observar alterações espectrais de soluções aquosas do CR, cujo ponto de viragem está na faixa em pH = 3-5, o pH = 10 da solução inicial deveria cair para 5.

Portanto, considerando-se nossos dados em que ocorrem uma diminuição da intensidade da banda centrada em ~ 500 nm, o aparecimento de um ombro em 550 nm e o aparecimento de um ombro em 320 nm, parece estar ocorrendo a formação de agregados das moléculas de CR, de acordo com resultados já relatados na literatura^{35,37}. Essa conclusão não contradiz o exposto na Figura 20,

pois, no caso do CR em pH = 3, com a passagem da molécula de corante de um ambiente predominantemente aquoso para um ambiente onde predomina PAH, é razoável se pensar que a concentração de íons hidrogênio seja diminuída. Entretanto para o caso do CR em pH = 10, como a concentração de íons hidrogênio na solução é cerca de 1×10^{-10} mol L⁻¹, ela não deve diferir muito da concentração hidrogeniônica do interior de um ambiente composto por cadeias de PAH com baixíssimo grau de protonação⁷⁴. No entanto, não é possível fazer o cálculo exato do pH ou do pKa aparente, nos casos em pH = 3 e em pH = 10, diante dos dados espectrais disponíveis, pois a concentração total do corante em solução está particionada pelos equilíbrios de ionização e de dimerização, cujos valores não podem ser corretamente quantificados. Considerando ainda que em ambos os pHs observamos nítidas características espectroscópicas de formação de agregado, podemos supor o mesmo raciocínio aplicado na Figura 20 para o caso do CR em ambos os pHs.

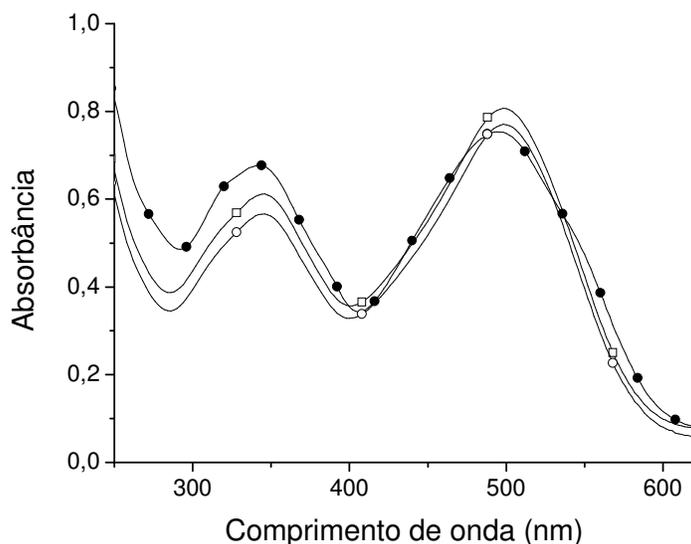


Figura 25: Comparação entre os espectros eletrônicos de absorção de soluções aquosas de CR em pH = 10 (○), em pH = 8 (□) e em pH = 10 na presença de PAH (●). [CR] = $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Para o MO, a Figura 26 mostra que o espectro eletrônico de absorção em solução aquosa em pH = 10 sofre alteração com a adição de PAH apenas em

concentrações mais altas que $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com o aparecimento de uma banda próxima da região de 370 nm. Em $\text{pH} = 3$ (Figura 27), no entanto, percebe-se uma alteração espectral em concentrações menores de MO, marcada pela diminuição de intensidade da banda em $\sim 500 \text{ nm}$, pelo surgimento de uma banda estreita em 370 nm e pelo aumento e uma diminuição de intensidade das bandas centradas em 278 e 320, respectivamente.

Por estes resultados, pode-se dizer que o efeito de variação local do pH parece não estar acontecendo, pois os espectros são muito diferentes se comparados aos da Figura 14. Fazendo-se a varredura do pH na solução de MO com PAH (Figura 27), observa-se que a banda formada próximo de 370 nm é mais intensa em pHs ácidos e diminui de intensidade com o aumento de pH até o completo desaparecimento em $\text{pH} = 9,5$ para uma mesma concentração de MO. Essa banda, que é formada em pHs mais elevados somente em concentrações mais altas (Figura 26), já foi relatada e debatida na literatura^{80,84,85,86,87,88,89}. De acordo esses autores, a nova banda de absorção na região de maior energia, é proveniente da agregação das moléculas de MO.

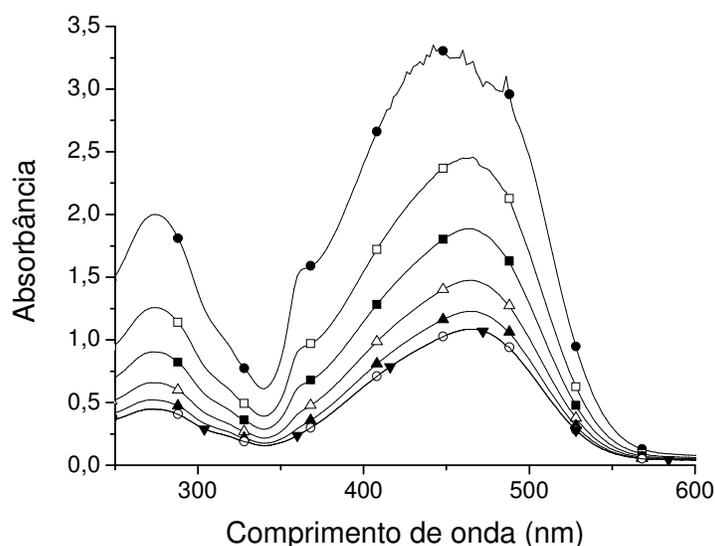


Figura 26: Espectros eletrônicos de absorção do MO, em diferentes concentrações, em soluções aquosas em $\text{pH} = 10$ e na presença de PAH $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, com exceção da curva (▼), a qual representa o espectro de MO $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa sem adição de PAH. Legenda: ○ - $[\text{MO}] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, ▲ - $[\text{MO}] = 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, △ - $[\text{MO}] = 5,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, ■ - $[\text{MO}] = 7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, □ - $[\text{MO}] = 1,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, ● - $[\text{MO}] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

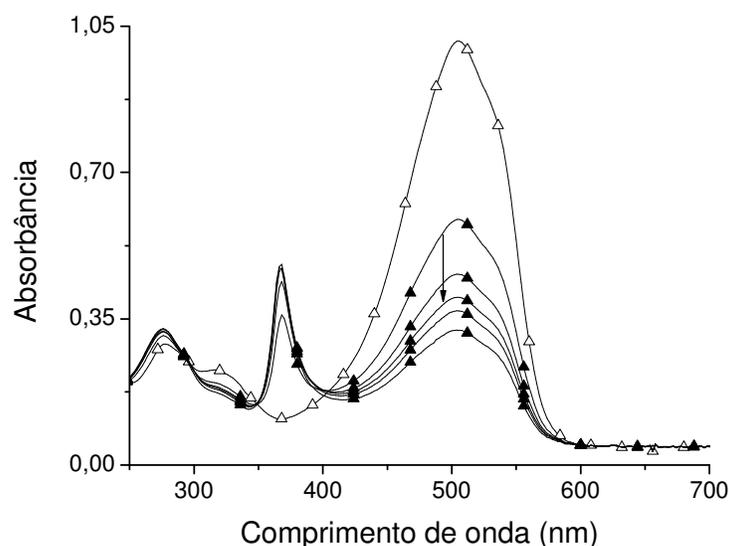


Figura 27: Espectros eletrônicos de absorção do MO: em solução aquosa em pH 3 (Δ) e em soluções aquosas em pH 3 com adição de PAH (\blacktriangle). A seta indica o aumento da quantidade de PAH adicionado, na proporção de 1 a 10 vezes a quantidade de MO [$3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$].

Em um desses trabalhos⁸⁰, foi estudada a interação entre o MO e tensoativos catiônicos. Verificou-se que a formação do agregado se deve à presença simultânea de interações hidrofóbicas e de interações iônicas. As interações hidrofóbicas são importantes para o processo de agregação, uma vez que ela é facilitada com o aumento do tamanho da cadeia carbônica do tensoativo. Um outro fato importante é a ausência de alteração espectral do MO quando o solvente (água) é substituído por um solvente não aquoso, por exemplo, etanol. Neste caso, como a constante dielétrica deste é aproximadamente três vezes menor que a da água, interações hidrofóbicas entre as moléculas de MO são diminuídas⁹⁰. A importância da hidrofobicidade também pode ser vista quando se troca o grupo dimetilamino da molécula de MO por hidrogênio, de maneira que a agregação não ocorre em baixas concentrações de surfactante.

Com relação às interações eletrostáticas, percebeu-se que estas são igualmente relevantes, porque quando o grupo sulfonato do MO é substituído por hidrogênio não se observa qualquer alteração espectral com o aumento da concentração de surfactante⁸⁰. Comprova-se a importância dessas pela influência da força iônica no processo de agregação: a banda de absorção do agregado

diminui com o aumento da concentração de NaCl e desaparece quando atinge $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$. Além disso, interações entre MO e dodecilsulfato de sódio (SDS), um surfactante aniônico, são ausentes, ao contrário do que ocorre quando se emprega um surfactante catiônico de tamanho de cadeia comparável. Por outro lado, apesar desse tipo de interação ser importante, ela não atua isoladamente, de modo que quando se utiliza etanol como solvente, embora as interações eletrostáticas sejam favorecidas em relação ao solvente água, não se observa a formação de agregados⁹⁰.

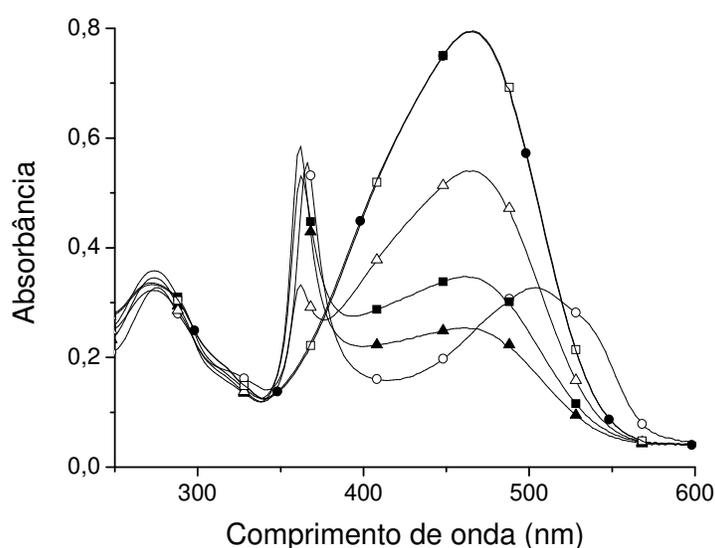


Figura 28: Espectros eletrônicos de absorção do MO $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em soluções aquosas em diferentes pHs e na presença de PAH $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Legenda: ○ - pH = 3,0, ▲ - pH = 7,0, ■ - pH = 7,5, △ - pH = 8,5, □ - pH = 9,5, ● - pH = 10,0.

A natureza do agregado também depende da concentração. Klotz et al.⁸⁹ observaram mudanças espectrais semelhantes e verificaram uma dependência na posição do máximo da banda em função do número de moléculas de MO ligadas na cadeia de um derivado de polietilenoimina. Para pH = 7, quando a proporção de moléculas de MO ligadas aumenta, o comprimento de onda do máximo da banda de absorção passa de cerca de 440 nm para perto de 375 nm. Segundo os resultados, os autores também puderam propor um efeito cooperativo, ou seja, após uma certa quantidade de corante já associada ao polímero, a taxa de ligação

entre as duas espécies aumenta. Conforme argumentado, cada molécula de MO ligada torna o sítio um ambiente mais favorável para a ligação de novas moléculas de corante. Portanto, no caso da solução de MO com PAH em $\text{pH} = 10$, o que poderia estar ocorrendo seria uma sobreposição da banda do agregado com a banda do monômero em solução, que, conforme Klotz et al.⁸⁹, viria a ser resolvida com um maior número de moléculas de MO ligadas.

De acordo com estas observações apresentadas e com os resultados deste trabalho, pode-se deduzir também que, pelo fato da banda de absorção do agregado desaparecer com o aumento do pH para uma mesma concentração de MO, a conformação do polieletrólito em solução parece ter um papel relevante nesse processo, pois acima de $\text{pH} \sim 4,5$ ^{61,62}, a carga elétrica da molécula de corante permanece a mesma.

Conforme visto, os três corantes apresentam comportamentos distintos quando na presença de um agente complexante, como o PAH, enfatizando a observação feita por Abbott et al.³⁹ de que a natureza de agregação e, ainda, se ela ocorre ou não, é fortemente dependente da estrutura do corante em particular.

Podemos concluir, portanto, que a presença do polieletrólito em solução aquosa altera a solubilidade do corante e que a presença de agregados dos mesmos leva a distintas modificações espectrais para os distintos corantes, mas elas podem ser observadas por espectroscopia eletrônica de absorção.

4.5. Estudos espectroscópicos dos filmes automontados

Espectros eletrônicos de absorção dos corantes foram obtidos para os filmes automontados e esses foram comparados com os espectros obtidos em solução aquosa em presença do polieletrólito. O espectro do par PAH-PSS em solução é bastante parecido com o espectro do PSS no filme automontado a partir da solução aquosas de $\text{pH} = 10$ (Figura 29). Da mesma forma, os espectros eletrônicos do PSS nos filmes automontados obtidos a partir da solução aquosas com $\text{pH} = 3$ (Figura 30) são iguais às do par PSS-PAH em solução aquosas de $\text{pH} = 3$, apesar do sinal para o filme de 20 camadas ser muito baixo. Observa-se, em ambos os casos, um desdobramento excitônico mais evidente no filme

automontado, o qual é acompanhado por um deslocamento das bandas para a região de menor energia, que pode ser atribuída a um ordenamento maior na agregação do corante ou à presença de agregados maiores do que os diméricos³⁹.

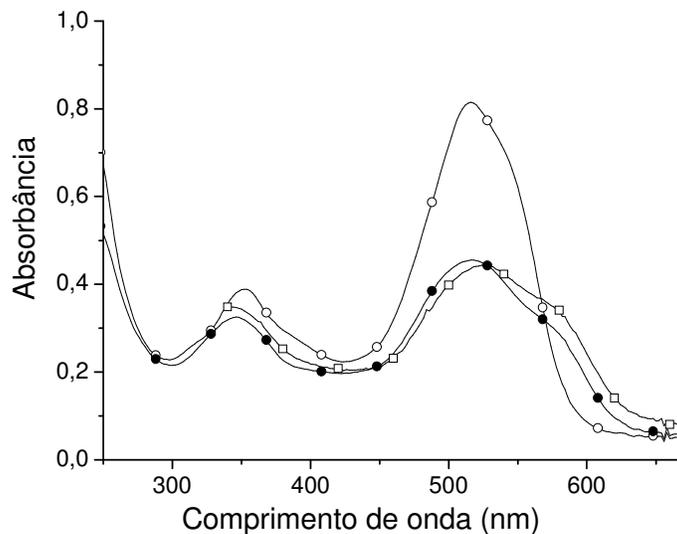


Figura 29: Espectros eletrônicos de absorção do PSS em soluções aquosas ($[PSS] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em pH = 10 (\circ), em soluções aquosas em pH = 10 com adições de PAH (\bullet), em filme automontado PSS/PAH com 20 camadas (pH = 10) (\square).

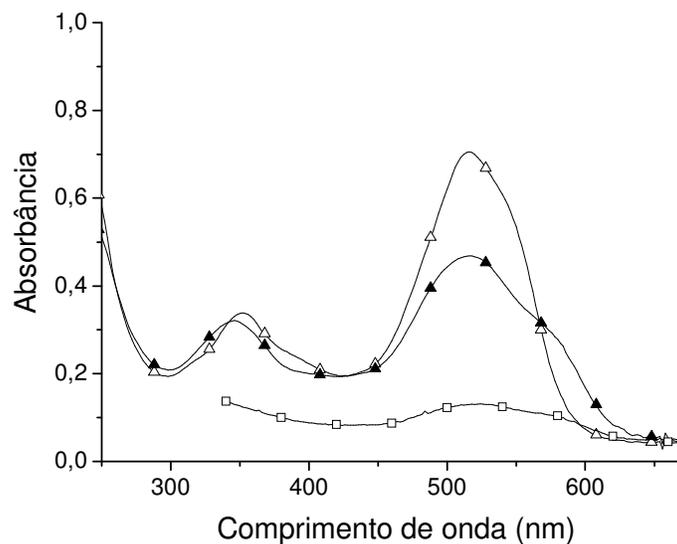


Figura 30: Espectros eletrônicos de absorção do PSS em soluções aquosas ($[PSS] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em pH = 3 (Δ), em soluções aquosas em pH = 3 com adições de PAH (\blacktriangle), em filme automontado PSS/PAH com 30 camadas (pH = 3) (\square).

Os espectros eletrônicos de absorção do CR em solução aquosa em pH = 10, em solução aquosa com PAH em pH = 10 e na forma de filme automontado a partir da solução pH = 10 são similares, com a presença da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 496\text{-}498\text{ nm}$ (Figura 31). Por outro lado, em pH = 3, a banda de absorção do CR que ocorre em $\lambda_{\text{máx}} = 576\text{ nm}$ em solução aquosa (Figura 32), é deslocada para $\lambda_{\text{máx}} = 518\text{ nm}$ no filme automontado e para $\lambda_{\text{máx}} = 498\text{ nm}$ quando interagindo com PAH em solução. Isso indica que os supostos efeitos que surgem com a formação do par CR-PAH parecem estar ocorrendo também no filme automontado de modo mais intenso. Dessa forma se verifica que apesar do menor pH da solução aquosa, a adição do PAH retira o corante do ambiente mais aquoso produzindo um ambiente similar ao do ambiente gerado em pH = 10 em presença do PAH. Além disso, ao se formar o filme automontado, o comportamento espectral passa a ser similar ao do filme preparado a partir da solução em pH = 10, com agregação do corante de modo similar ao já observado para o PSS.

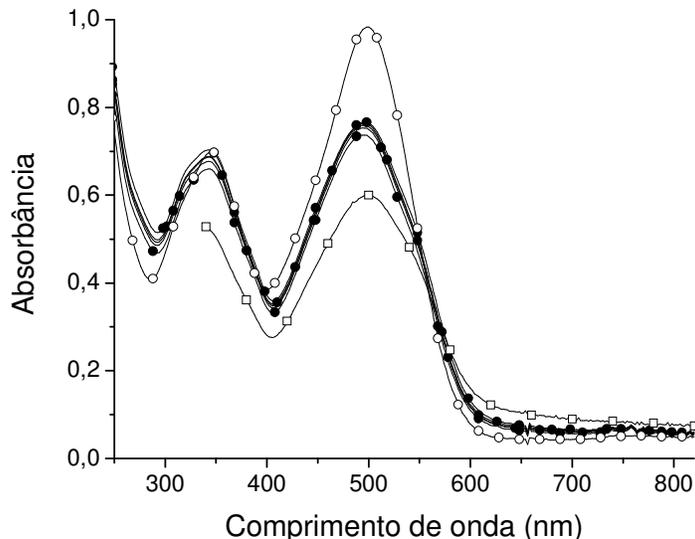


Figura 31: Espectros eletrônicos de absorção do CR em soluções aquosas ($[\text{CR}] = 3,0 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$) em pH = 10 (○), em soluções aquosas em pH = 10 com adições de PAH (●), em filme automontado CR/PAH com 12 camadas (pH = 10) (□).

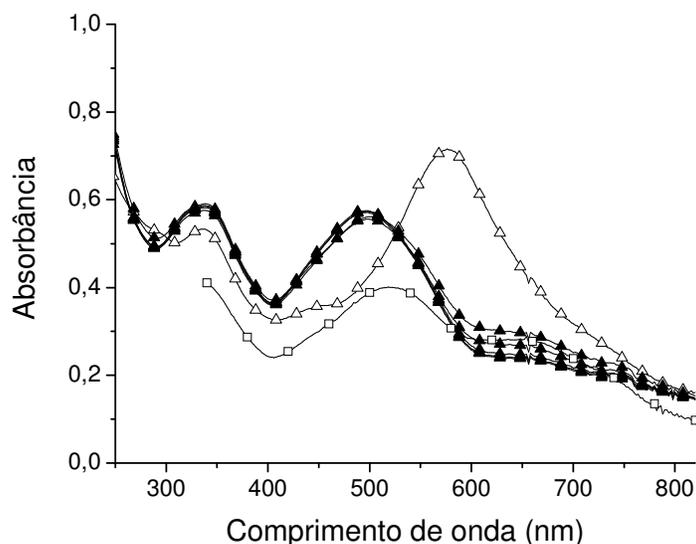


Figura 32: Espectros eletrônicos de absorção do CR em soluções aquosas ($[CR] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em $\text{pH} = 3$ (Δ), em soluções aquosas em $\text{pH} = 3$ com adições de PAH (\blacktriangle), em filme automontado CR/PAH com 50 camadas ($\text{pH} = 3$) (\square).

O MO apresenta um comportamento diferente do observado para os outros dois corantes, sendo menos eficiente o processo de sua automontagem. Por isso, o filme automontado apresenta uma baixa absorbância quando a deposição é feita a partir das soluções aquosas em $\text{pH} = 3$ quanto $\text{pH} = 10$. Apesar disso, pode-se afirmar que a banda de absorção mais intensa presente nos espectros dos filmes automontados está por volta de 370 nm e coincide com a banda de absorção do agregado do par MO-PAH em solução em $\text{pH} = 3$ e em $\text{pH} = 10$ (Figura 33 e Figura 34). Portanto, fica evidenciado que no filme automontado predominam as mesmas características espectrais observadas para em solução contendo PAH.

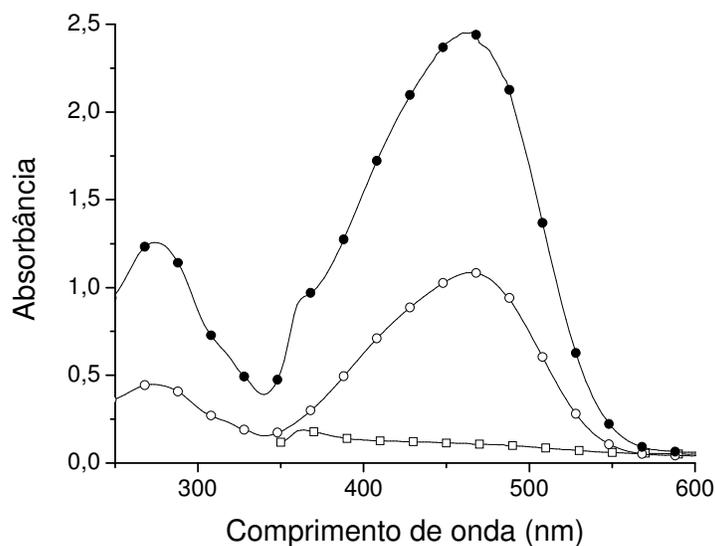


Figura 33: Espectros eletrônicos de absorção da solução aquosa de MO $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em pH = 10 (○), da solução aquosa de MO $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em pH = 10 com PAH $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (●) e do filme automontado PSS/PAH com 10 camadas (pH = 10) (□).

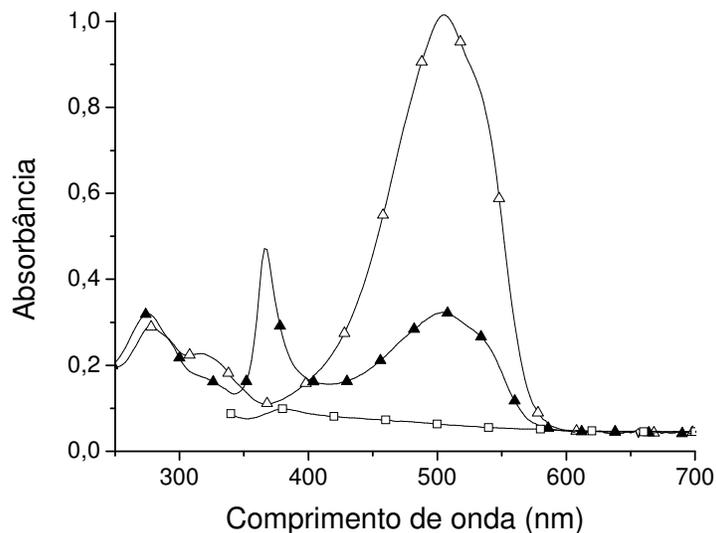


Figura 34: Espectros eletrônicos de absorção do MO em soluções aquosas ($[\text{MO}] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em pH = 3 (Δ), em soluções aquosas em pH = 3 com adições de PAH (▲), em filme automontado PSS/PAH com 20 camadas (pH = 3) (□).

Com base nos resultados obtidos para os três corantes pode-se concluir que os agregados de moléculas de corante estão também presentes nos filmes,

que forma um ambiente no qual existe um aumento de concentração local similar ao observado em solução quando os mesmos interagem com o PAH.

4.6. Efeito do pH na eficiência do processo de automontagem

Observamos ser possível produzir filmes automontados para todos os três corantes utilizados nesse trabalho, porém o crescimento do filme é desigual entre os corantes e desigual para um mesmo corante quando soluções aquosas com pH diferentes são utilizadas. As curvas da Figura 35 mostram a dependência do crescimento dos filmes dos três corantes com o pH da solução aquosa utilizada, sendo que cada ponto dos gráficos é a absorbância medida no máximo da banda de absorção do corante em função do número de camadas depositadas. Desses gráficos, observa-se que em pH = 10 os filmes desses três corantes crescem mais eficientemente; a eficiência para o PSS e o MO se reduz um pouco em soluções aquosas de pH = 3 e em pH = 7; a eficiência observada para o CR é tal que o crescimento do filme é razoável em pH = 7 e baixa em pH = 3.

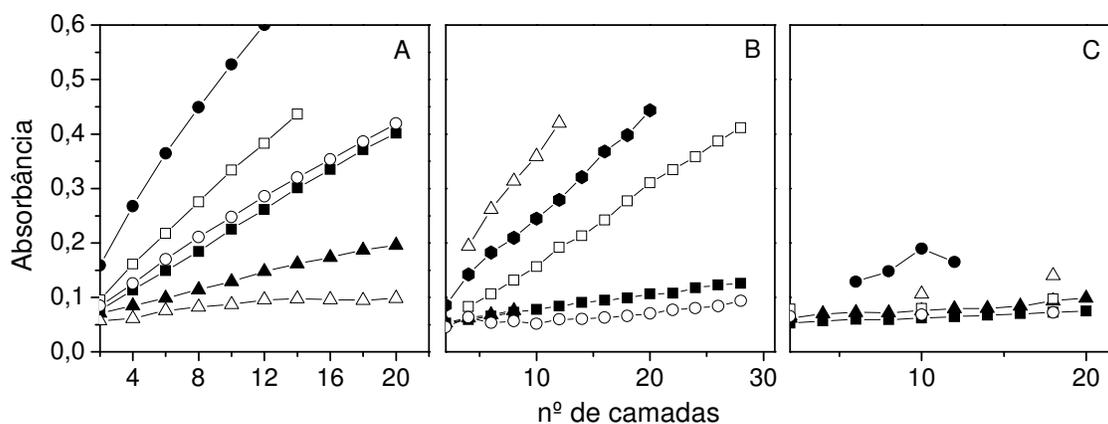


Figura 35: Máximo da banda do espectro eletrônico de absorção dos corantes em função do número de camadas dos filmes automontados: CR/PAH (A), PSS/PAH (B) e MO/PAH (C). pH das soluções aquosas • pH = 10, ■ pH = 7, ▲ pH = 3.

Para explicar as diferenças na eficiência de deposição dos filmes automontados a partir de soluções aquosas com pH diferentes é necessário analisar as várias variáveis que podem interferir no processo e afetar as propriedades das duas espécies envolvidas (o corante e o poliion em solução). Conforme já mostramos o poliion apresenta algumas propriedades que se

modificam com o pH do meio: densidade de carga; interações ponto a ponto da cadeia macromolecular e a morfologia (espessura e rugosidade do filme) da sua deposição. Com relação ao corante, a principal variável é a carga da molécula que depende da sua forma de ionização. Dessa forma, vamos, inicialmente, discutir o efeito das propriedades do polieletrólito e, após isso, vamos discutir as propriedades do corante no diversos meios.

Em relação ao polieletrólito, além das interações de curto alcance, que ocorrem quando estudamos polímeros neutros e que são a energia de adsorção (modelada pelo parâmetro χ^S e a solubilidade descrita pelo parâmetro de Flory-Huggins χ), temos as interações de longo alcance. As interações de curto alcance são, geralmente, referidas de interações “químicas” ou “específicas”, enquanto que a interação de longo alcance é de natureza eletrostática e depende de três fatores principais: a densidade de carga da superfície σ^0 , a carga do polieletrólito e a força iônica, representada pela concentração de eletrólito c_s ⁶⁸.

Podemos expressar a carga do polieletrólito através da carga do monômero $q_m = \alpha \cdot e$, onde α é o grau de protonação do PAH. É importante notar que a carga depende de α e, portanto, do valor do pH. Desse modo, relacionado ao polieletrólito, temos cinco parâmetros: σ^0 , χ^S , χ , q_m e c_s . A c_s será tratada quando falarmos do efeito da força iônica⁶⁸.

Para polieletrólitos, aos fatores χ^S e χ incorpora-se o termo eletrostático. Esse termo atua diferentemente sobre cada um dos parâmetros citados anteriormente. No parâmetro χ , ele é subtraído, uma vez que as cargas presentes ao longo da cadeia polimérica se repelem, o que seria equivalente a melhorar a solubilidade. No parâmetro χ^S , definido pela equação 6, o efeito eletrostático contribui positivamente se a superfície tiver carga oposta à do polieletrólito.

$$\chi^S = \frac{(\Delta_{ads} U_{solv} - \Delta_{ads} U_{pol})}{kT} \quad (6)$$

Se a energia do segmento adsorvido igual a $q_m \cdot \psi$, onde ψ é o potencial na camada de Stern, então, o parâmetro χ^S com a contribuição eletrostática será:

$$\chi^{S,Ef} = \chi^S + \frac{q_m \psi}{kT} \quad (7)$$

Da equação 7 se nota que o fator eletrostático se contrapõe nos dois parâmetros: enquanto em $\chi^{S,Ef}$ ele auxilia a atração polieletrólito/substrato (efeito promotor), em χ^{Ef} , o efeito positivo na solubilidade previne a acumulação do polieletrólito próximo à superfície do substrato (efeito opositor). O efeito resultante dependerá de cada caso.

Na condição de baixa força iônica, em pH = 3 e em pH = 7, o valor de α deve estar muito próximo da unidade, já que observamos a formação de uma camada relativamente delgada do filme automontado. As moléculas de polieletrólito se adsorvem de maneira estirada na superfície^{52,68} e, devido ao alto valor de α , as moléculas adsorvidas repelem as moléculas próximas ao substrato, criando uma região de depleção, atuando conjuntamente com o efeito opositor no parâmetro χ^{Ef} .

Por outro lado, à medida que aumentamos o pH, observamos que ocorre uma melhor automontagem dos filmes com os três corantes. Isto pode ser explicado pelo fato de que em pH = 10, o α do polieletrólito é igual a 20%⁷⁴ e este valor reduzido diminui a contribuição eletrostática em χ^{Ef} , de modo que este se eleva. Isso equivale a tornar o solvente pior, com a conseqüente diminuição da solubilidade e aumento na tendência do PAH deixar a solução. Dessa maneira, o polieletrólito se enovela e antes de ocorrer uma iminente precipitação, a adsorção se torna alta porque a superfície atua como um núcleo para a separação de fases. Igualmente, com menor α , a repulsão eletrostática entre as cadeias é menor, facilitando a acumulação na superfície. O que se pode concluir dessa análise é que o fator eletrostático, tanto em χ^{Ef} quanto em $\chi^{S,Ef}$, é diminuído com o aumento do pH. No entanto, o enfraquecimento do efeito opositor (χ^{Ef}) parece ser mais importante que o do efeito promotor ($\chi^{S,Ef}$).

Um outro parâmetro que afeta a quantidade de poliion adsorvido é a densidade de carga superficial σ^0 do substrato ou da camada adsorvida anteriormente. Por exemplo, para uma dada área superficial A e uma certa σ^0 , pode-se definir a carga superficial Q como:

$$Q = \sigma^0 \times A \quad (8)$$

Supondo que esta superfície seja negativamente carregada, para se neutralizar esta carga superficial Q^- , é necessário uma quantidade de carga Q^+ ^{52,53}. Porém, à medida que se deposita uma camada sobre o substrato, não há simplesmente uma neutralização da carga superficial e, sim, uma reversão de carga^{26,91,92}. Dessa maneira e supondo que seja necessário, no mínimo, uma carga total Q^+ para se depositar, necessitaremos de, no mínimo, 1000 moléculas com carga $10^{-3} Q^+$ ou 10.000 moléculas de carga $10^{-4} Q^+$ ou de apenas 10 moléculas de carga $10^{-1} Q^+$. Portanto, quanto menor o α do polieletrólito, maior é a quantidade necessária para causar a reversão de carga superficial⁷⁸ e como a carga do polieletrólito depende do pH do meio deve-se esperar que a quantidade de políon adsorvido siga a ordem $\text{pH} = 10 > \text{pH} = 7 > \text{pH} = 3$. Esta seqüência foi observada tanto para o PSS quanto para o CR, porém não é observada para o MO. Isso indica que também as propriedades da molécula de corante interferem na forma de deposição. Nas Figuras 34 e 35, esquematizamos o processo de deposição do PAH na superfície do vidro a partir das de soluções com $\text{pH} = 10$ e 7, respectivamente.

Com relação à molécula de corante, o grau de ionização depende da constante de dissociação e o corante, por apresentar grupos SO_3^- ionizados, irá interagir eletrostaticamente com os grupos NH_3^+ do PAH. Para exemplificar, tomemos o caso do sistema CR/PAH; em $\text{pH} = 10$, devido ao fato da molécula de PAH se adsorver na conformação mais enovelada⁵² deve criar duas situações: parte dos grupos NH_3^+ participa efetivamente de interações eletrostáticas com o substrato/camada inferior (vidro), porém, o restante se torna acessível ao corante sendo essa interação dependente da conformação que o polímero adquire que limita a aproximação ao substrato/camada inferior. Essa parcela de grupos NH_3^+ livre está acessível como pontos de ligação aos grupos SO_3^- das moléculas de corante^{52,56,93}. Quando ocorre um ganho de área superficial ocorre um aumento de rugosidade⁵³, dispondo-se de maior área para formar ligações. Ambos os efeitos elevam a quantidade de corante adsorvido. Quando a totalidade das moléculas de corante adquire carga máxima (moléculas duplamente carregadas) (Figura 38), a

força de atração eletrostática da molécula de corante com a camada de PAH também será máxima.

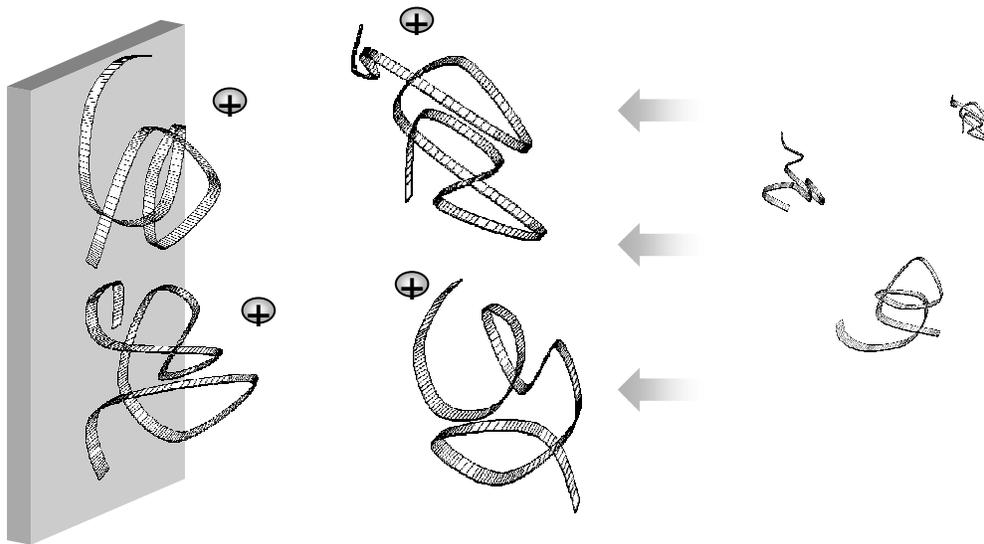


Figura 36: Representação esquemática do processo de deposição do PAH a partir da solução em $\text{pH} = 10$. As setas mostram a tendência de deposição das macromoléculas sobre o substrato, facilitada pela menor repulsão eletrostática entre as cadeias e pela menor solubilidade do PAH em relação à condição de $\text{pH} = 3$.

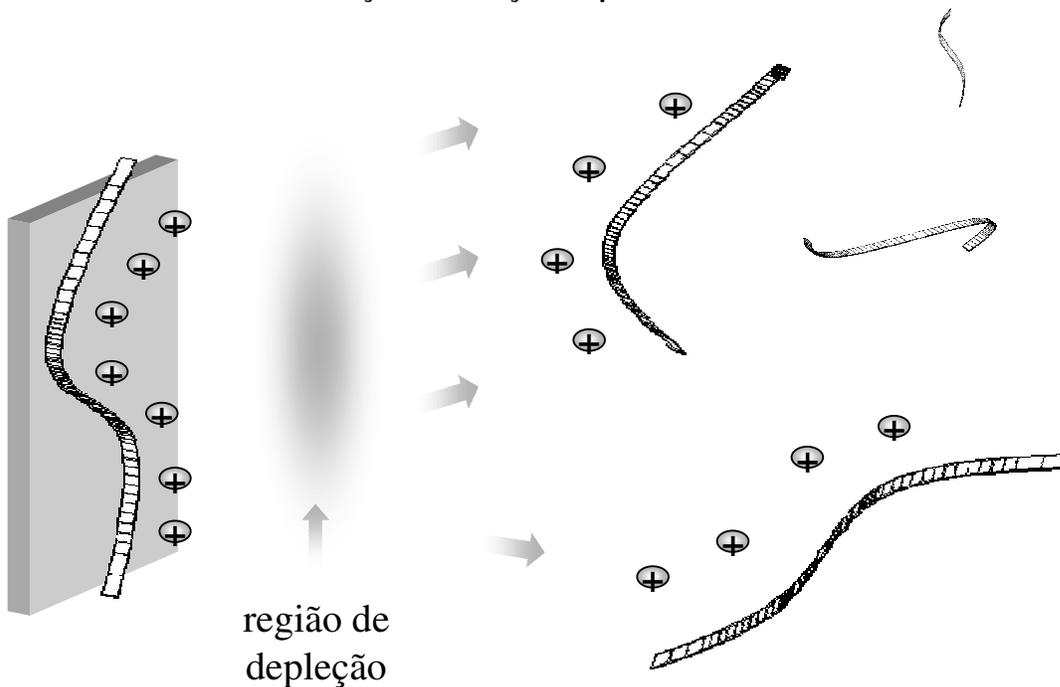


Figura 37: Representação esquemática do processo de deposição do PAH a partir da solução em $\text{pH} = 3$. As setas mostram a tendência das macromoléculas de permanecerem em solução. A deposição é dificultada pela repulsão eletrostática entre as cadeias e pela boa solubilidade do PAH. Com isso, verifica-se uma região de depleção, próxima à superfície do substrato, onde a concentração de PAH é menor do que no seio da solução.

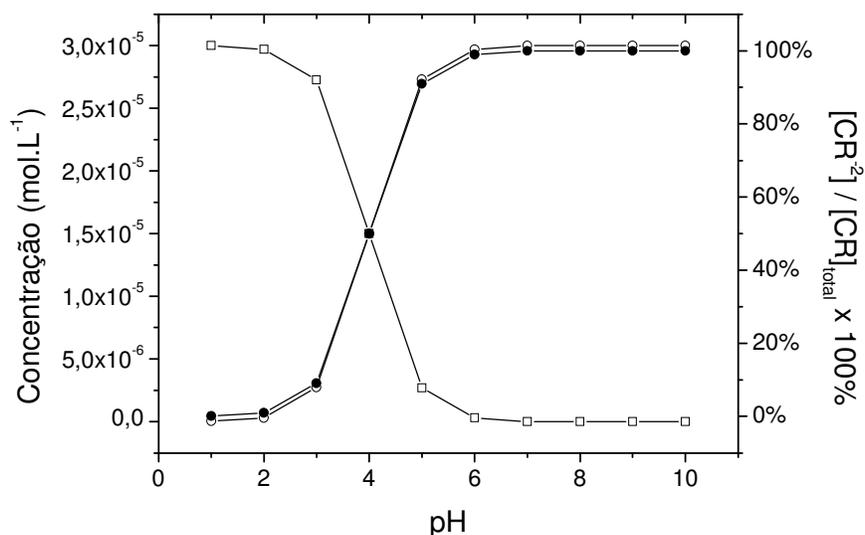


Figura 38: Concentração das espécies químicas \circ - $[CR^{2-}]$, \square - $[CR^{1-}]$ em solução aquosa em função do pH, considerando-se a K_a igual a 1×10^{-4} . A concentração total de corante = $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A curva (\bullet) representa a % $[CR^{2-}]$.

Já em $\text{pH} = 7$, a molécula de PAH está com a maioria de seus grupos ionizados, portanto, ela se apresenta na conformação mais linear. Quando o políon se adsorve nessa conformação, há um aumento da porcentagem de grupos NH_3^+ que efetivamente estão interagindo eletrostaticamente (ligados) com o substrato/camada inferior, diminuindo, assim, a quantidade de grupos livres NH_3^+ que serviriam de pontos de ligação aos grupos SO_3^- da molécula de corante. Também nesse caso, o aumento de espessura gerado pela adsorção do PAH não é grande, ou seja, a camada é fina devido a que o número de estruturas como grupos finais e dobras de cadeia é reduzido. Com uma área superficial não tão grande como a gerada em $\text{pH} = 10$, a quantidade de moléculas de corante que irá se adsorver deverá ser menor. Além disso, para esta condição, necessita-se de uma quantidade menor de moléculas para que ocorra a reversão de carga superficial em relação às condições em que a molécula se encontrasse com apenas 20% de seus grupos ionizados ($\text{pH} = 10$), pois, a molécula de PAH se apresenta em sua carga máxima. Com relação à molécula de CR, similarmente à condição de $\text{pH} = 10$, pode-se dizer que praticamente a totalidade se apresenta com densidade de carga máxima (Figura 38).

Em $\text{pH} = 3$, com relação à molécula de PAH, as características se assemelham às da condição em $\text{pH} = 7$, podendo, ainda, se apresentarem mais acentuadas. Porém, aqui, o grande diferencial se foca na molécula de corante, pois na mudança de $\text{pH} = 7$ para $\text{pH} = 3$, ocorre a passagem pela faixa viragem do corante entre o $\text{pH} = 7$ e o $\text{pH} = 3$. Em $\text{pH} = 3$ estamos no limite inferior da faixa de viragem do CR, condição em que pouco mais 90% das moléculas estão com apenas uma carga negativa (Figura 38). Essa diminuição de densidade de carga da molécula enfraquece a força de atração eletrostática com os grupos NH_3^+ , levando a menor adsorção do CR. Durante a formação do filme nesta condição percebe-se que parte do corante adsorvido é removida na etapa de lavagem subsequente; isso nos mostra que a interação entre CR e o poliíon adsorvido é apenas ligeiramente mais forte que a interação entre CR e a água.

Com relação ao sistema PSS/PAH, o crescimento é praticamente igual dos filmes nos $\text{pH} = 3$ e 7 (Figura 35) o que pode ser explicado de acordo com a Figura 9, pelo fato de que as moléculas de PSS se apresentam na mesma forma ionizada e, portanto, apresentam a mesma carga. Desse modo, não deveria haver diferença na eficiência de formação do filme nessa faixa de pH e as diferenças observadas se devem, exclusivamente, à forma de como o polieletrólito se comporta em solução e de como, a partir dela, se deposita no substrato. Considerando-se que tanto em $\text{pH} = 3$ como em $\text{pH} = 7$ parece não haver diferença significativa na conformação da macromolécula do polieletrólito depositado e que a densidade de carga do poliíon é similar, o comportamento da deposição deverá ser o mesmo, o que efetivamente é observado.

No caso do MO, apesar de sua faixa de viragem ocorrerem entre os $\text{pH} = 3,1$ e $4,4^{62}$ e ser bem parecida com a do CR, o processo de automontagem se assemelha ao do PSS. Entretanto, em todos os casos a deposição é muito pouco eficiente.

4.7. Estudo morfológico de filmes automontados em função do pH

Para se avaliar a rugosidade superficial dos filmes automontados utilizou-se a técnica de microscopia de força atômica. Os filmes analisados eram compostos

de PAH e do corante PSS e foram escolhidas duas faixas de pH (7 e 10) e duas de espessura, 6 bicamadas e 20 bicamadas, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Filmes PAH/PSS estudados por AFM.

Amostra (filme)	pH	número de bicamadas
A	7	6
B	7	20
C	10	6
D	10	20

Os resultados de rugosidade superficial estão mostrados na Figura 39. Podemos observar que a superfície do vidro sem filme adsorvido está na região de maior rugosidade, porém se apresenta na forma de um histograma estreito e intenso, assim como aparentam os histogramas de menor rugosidade, correspondentes aos filmes fabricados em pH = 7. Os histogramas que apresentam valores de profundidade por volta de 10 -11 nm correspondem aos filmes fabricados em pH = 10.

Para entender os histogramas da Figura 39 e interpretar os resultados será aplicado um modelo simples que consiste em formar uma superfície a partir de uma matriz simétrica, na qual cada valor representa uma altura. Na Figura 40 estão representadas quatro superfícies geradas a partir das matrizes 6 X 6, dispostas na Tabela 3.

Para cada matriz é escolhido um valor como referência para todo o conjunto de dados. Este valor referencial é o valor mais alto. Por exemplo, na matriz 1 o valor referencial é 10. A partir desse valor referencial, subtraem-se todos os valores, gerando assim, uma série de números positivos. Tais números são as diferenças entre cada um dos valores e o valor máximo da matriz e representam, fisicamente, a profundidade de cada ponto em relação ao máximo. Esses números são posteriormente agrupados em classes. Cada classe representa a freqüência em que ocorre cada valor de profundidade. A Tabela 4 mostra as profundidades observadas para cada uma das quatro superfícies da Figura 40 e a freqüência em ocorrem. Como temos várias classes de freqüências, temos uma distribuição de

freqüências. Para exemplificar, tomemos os valores da matriz 1. Nela, o valor máximo é 10 e uma profundidade igual a 6 ocorre cada vez que aparece o número 4, pois $10 (\text{ponto mais alto}) - 4 = 6$ (profundidade). A freqüência com que ocorre o número 4 é de 5 vezes, logo, a freqüência com que ocorre a profundidade igual a 6 na superfície 1 é de 5 vezes. Isso pode ser confirmado na Tabela 4, Distribuição 1.

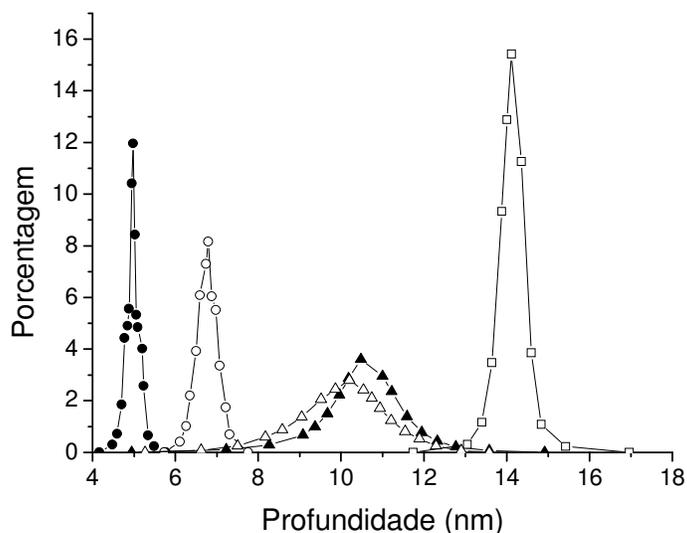


Figura 39: Histogramas de rugosidade obtidos de medidas de AFM das amostras listadas na Tabela 2. Legenda: ● - pH = 7, 6 bicamadas; ○ - pH = 7, 20 bicamadas; △ - pH = 10, 6 bicamadas; ▲ pH = 10, 20 bicamadas; □ – vidro.

Tabela 3: Matrizes 1 a 4 usadas para gerar diferentes superfícies.

Matriz 1						Matriz 2					
1	4	8	0	3	2	1	4	8	0	3	2
0	2	3	5	3	5	0	2	3	5	3	5
1	5	4	7	9	4	1	5	4	7	9	4
4	6	6	2	10	7	4	6	6	2	14	7
8	3	7	6	8	9	8	3	7	6	8	9
5	5	10	7	6	4	5	5	10	7	6	4
Matriz 3						Matriz 4					
0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
0	10	0	0	0	0	1	1	3	1	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	2	0
0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0

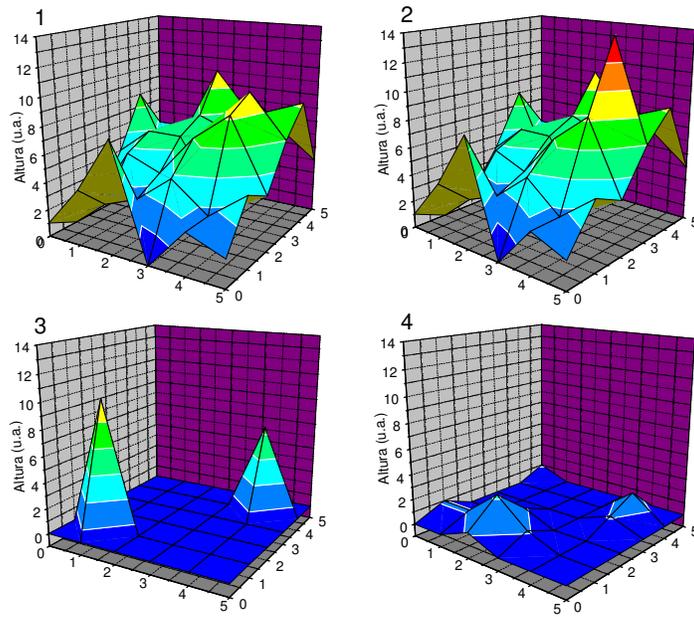


Figura 40: Quatro superfícies (1, 2, 3 e 4) geradas a partir das matrizes da Tabela 3.

Tabela 4: Distribuições de frequência das profundidades das superfícies 1 a 4.

Profundidade	Distribuição 1	Distribuição 2	Distribuição 3	Distribuição 4
0	2	1	1	1
1	2	0	0	1
2	3	0	0	7
3	4	0	1	26
4	4	1	0	0
5	5	2	0	0
6	5	3	0	0
7	4	4	0	0
8	3	4	0	0
9	2	5	0	0
10	2	5	34	0
11	0	4	0	0
12	0	3	0	0
13	0	2	0	0
14	0	2	0	0

Com os dados da Tabela 4 é possível construir o gráfico mostrado na Figura 41. A partir desse gráfico, percebem-se características que definem diferentes tipos de superfícies com relação à rugosidade. Por exemplo, superfícies mais rugosas (1 e 2) apresentam curvas mais largas e mais baixas, enquanto que superfícies menos rugosas (3 e 4) apresentam curvas muito estreitas que parecem picos. Especialmente no caso do histograma da superfície 3, pode-se observar que esta superfície é plana mas apresenta um grande defeito que pode ser caracterizado como uma grande falha na superfície ou até um grão de poeira. Devido à semelhança com o histograma da superfície do vidro (Figura 39), podemos considerar que o vidro, apesar de possuir uma superfície plana, possui defeitos grandes que ocorrem esporadicamente. No caso da superfície 4, cujo histograma se parece com o da 3, porém, deslocado para uma menor profundidade, observa-se uma certa semelhança com os histogramas dos filmes feitos em $\text{pH} = 7$ (Figura 39). Isso indica que os filmes fabricados neste pH possuem uma menor rugosidade que os filmes fabricados em $\text{pH} = 10$, cujos histogramas (Figura 39) se assemelham aos das superfícies 1 e 2 (Figura 41).

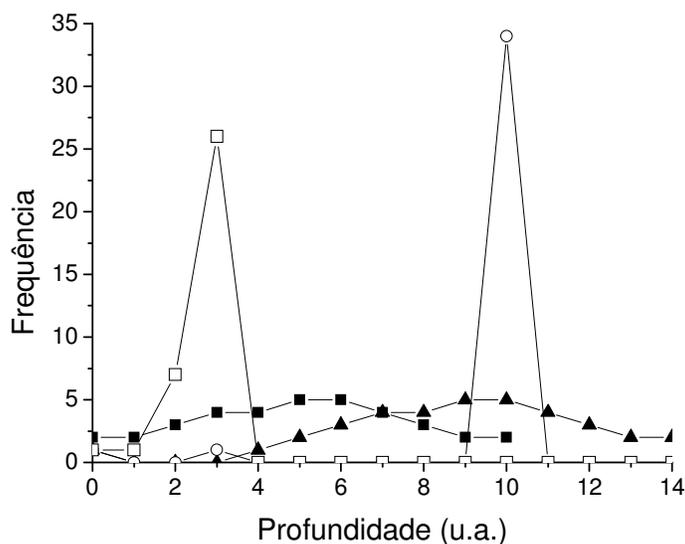
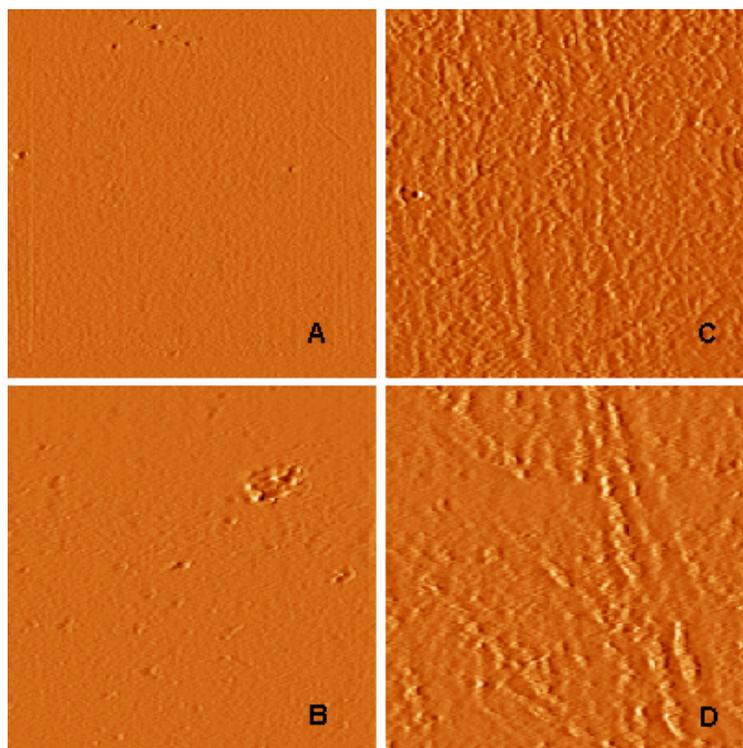


Figura 41: Gráfico de distribuição de freqüências das profundidades para as matrizes 1 a 4 da Figura 40. Legenda: ■ - distribuição 1; ▲ - distribuição 2; ○ - distribuição 3; □ - distribuição 4.

As imagens dos filmes e do substrato usados nas varreduras AFM estão mostradas na Figura 42. Observa-se que as superfícies mais rugosas são as correspondentes dos filmes fabricados em $\text{pH} = 10$. Os filmes fabricados em $\text{pH} = 3$ mostram uma menor rugosidade superficial e nota-se também que o vidro apresenta uma superfície plana, porém, com grandes defeitos esparsos. Com relação à dependência da rugosidade com a espessura do filme, percebe-se que, em $\text{pH} = 10$, o filme mais espesso (D) possui uma maior amplitude no relevo que o filme composto de 6 bicamadas (C). Em $\text{pH} = 3$, esta análise se torna mais difícil, não sendo possível uma distinção entre as imagens dos filmes A e B. No entanto, de acordo com a Figura 39, conclui-se que os filmes mais espessos em seus respectivos pHs são os mais rugosos.

Portanto, pode-se concluir que os filmes fabricados em um maior valor de pH possuem maior rugosidade em relação a filmes fabricados em pH mais baixos. Isso confirma as considerações feitas na seção 4.6.



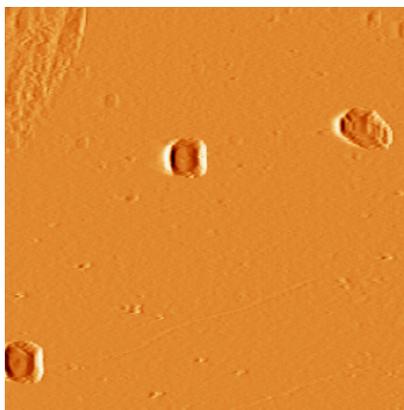


Figura 42 : Imagens dos filmes A, B, C e D e do vidro (inferior). As imagens possuem área de 10 μm X 10 μm .

4.8. Efeito da força iônica sobre o crescimento de filmes automontados

Para entender o processo de deposição de filmes automontados a partir de soluções aquosas dos corantes e do PAH em função da força iônica do meio, precisamos saber como as moléculas dos azocorantes e a molécula do PAH se comportam em solução aquosa em função dessa variável. Para isso, o sal de cloreto de potássio (KCl) foi adicionado em diferentes concentrações às soluções dos corantes e do PAH.

4.8.1. Efeito da força iônica sobre os corantes em solução

Os espectros das soluções do corante PSS em pH = 3 com adições de KCl estão mostrados na Figura 43. A adição de KCl provoca uma mudança espectral muito parecida com a que ocorre quando se adiciona PAH (seção 4.4.) e, assim, conforme observado naquela seção, pode-se dizer que a adição de um eletrólito como o KCl leva também à agregação das moléculas do PSS em solução. Na Figura 43, podemos ver que existe um ponto isobéstico em 572 nm. Isso demonstra claramente a formação de agregados e reforça as conclusões sobre os resultados da Figura 16 e da Figura 17, nas quais não se observa a presença de nenhum ponto isobéstico. Os espectros das soluções do corante PSS em pH = 10 com adições de KCl são semelhantes aos mostrados na Figura 43. Isso mostra novamente que o PSS em solução aquosa se encontra no mesmo estado molecular em uma grande faixa de pH.

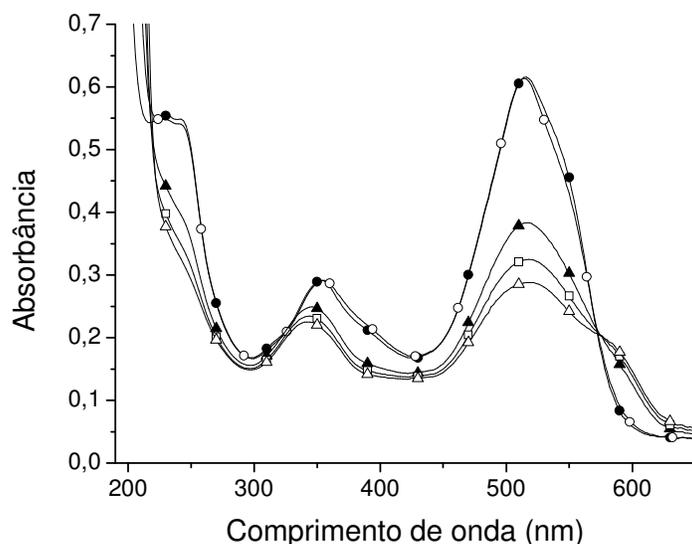


Figura 43: Espectros eletrônicos de absorção do PSS ($2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em solução aquosa em $\text{pH} = 3$ com diferentes concentrações de KCl. Concentrações de KCl: Δ - $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; \square - $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; \blacktriangle - $0,3 \text{ mol L}^{-1}$; \circ - $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; \bullet - 0 mol L^{-1} .

O CR em solução aquosa em $\text{pH} 10$ sofre grandes mudanças espectrais com adição de KCl, de acordo com a Figura 44. Percebe-se que a banda em 498 nm sofre hipso e hipocromismo, enquanto que na banda em $\sim 350 \text{ nm}$ surge um ombro em 320 nm . Neste último caso, a transformação é a mesma que ocorre quando o CR entra em contato com o PAH em solução. Essas mesmas observações foram feitas por alguns autores³⁵, em cujos trabalhos, chega-se à conclusão de que o CR se agrega em solução.

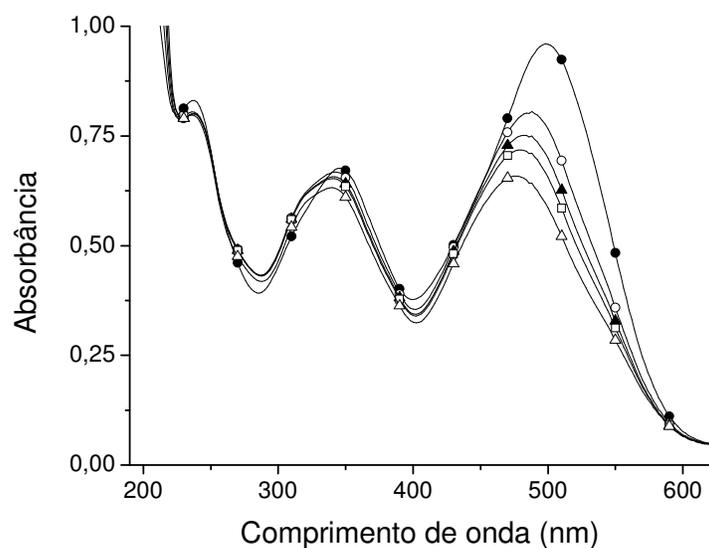


Figura 44: Espectros eletrônicos de absorção do CR ($3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em solução aquosa em pH = 10 com diferentes concentrações de KCl. Concentrações de KCl: Δ - $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; \square - $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; \blacktriangle - $0,3 \text{ mol L}^{-1}$; \circ - $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; \bullet - 0 mol L^{-1} .

O MO, por outro lado, não mostra sinais de que esteja sofrendo agregação com a presença de KCl, pois os espectros obtidos em pH = 10 e pH = 3 (Figura 45 e Figura 46) não apresentam mudanças nos perfis das bandas de absorção.

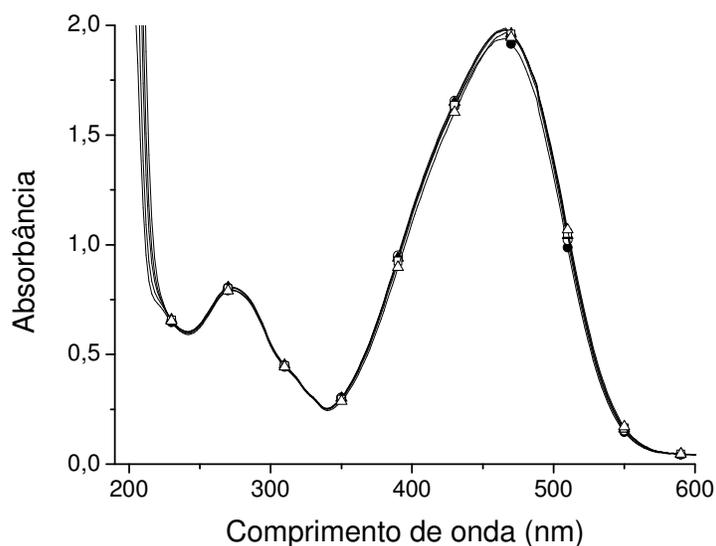


Figura 45: Espectros eletrônicos de absorção do MO ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em solução aquosa em pH = 10 com diferentes concentrações de KCl. Concentrações de KCl: Δ - $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; \square - $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; \blacktriangle - $0,3 \text{ mol L}^{-1}$; \circ - $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; \bullet - 0 mol L^{-1} .

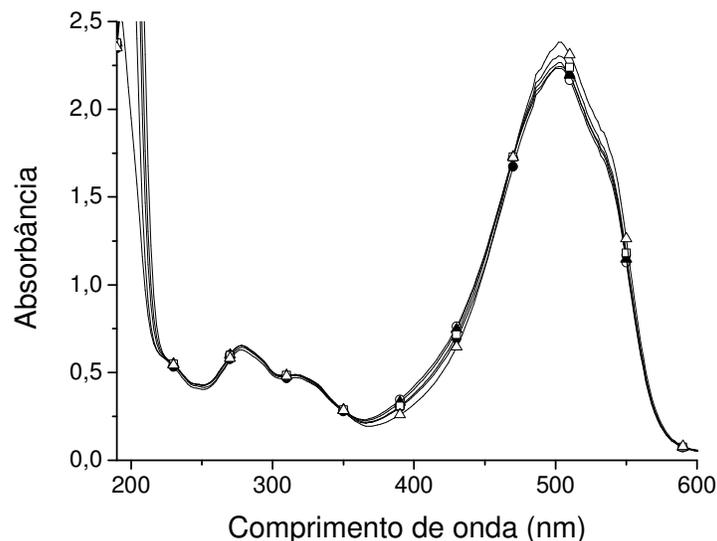


Figura 46: Espectros eletrônicos de absorção do MO ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em solução aquosa em pH = 3 com diferentes concentrações de KCl. Concentrações de KCl: Δ - $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; \square - $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; \blacktriangle - $0,3 \text{ mol L}^{-1}$; \circ - $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; \bullet - 0 mol L^{-1} .

4.8.2. Efeito da força iônica sobre o PAH

As medidas mostraram que a turbidez das soluções aquosas do PAH aumenta com o aumento da concentração de KCl (Figura 47).

Percebe-se, pela Figura 47, que a solubilidade do PAH diminui com o aumento da concentração de KCl. Isso indica que a molécula do polieletrólito passa de uma conformação estirada, bem solúvel, para a formação de agregados. Essa mudança decorre por meio da blindagem de seus sítios iônicos com a associação de contra-íons^{91, 94, 95}.

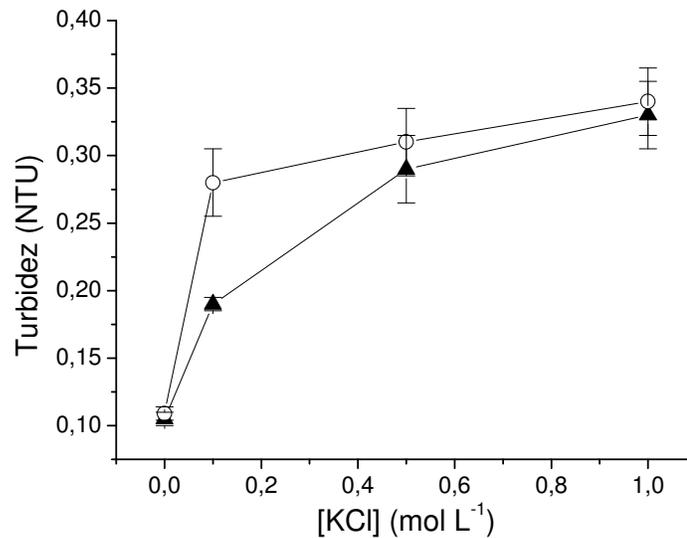


Figura 47: Turbidez de soluções aquosas de PAH (pH = 4) em função da concentração de KCl. [PAH] = $5,7 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Legenda: ▲ - após 1 hora do preparo da solução; ○ - após 72 horas do preparo da solução.

Como mostrado na seção 4.3, a partir da teoria de soluções coloidais, três regimes podem ser estabelecidos em função da força iônica do meio:

i. *Meios com força iônica alta:* Nesse caso $\kappa^{-1} \rightarrow 0$, logo q_e é pequeno (equação 4) e o volume excluído por efeito eletrostático tem pouca influência. Assim, o polieletrólito se comporta como um polímero. Este regime é equivalente ao do aumento de pH na solução do polieletrólito com força iônica baixa (seção 4.3) e a_g segue a equação 1.

ii. *Meios com força iônica intermediária:* Para polieletrólitos de cadeias longas, a_g segue a equação:

$$a_g \approx (q_t / k)^{1/5} L^{3/5} \quad (9)$$

onde: a_g é o raio de giração, q_t , o comprimento de persistência total, k , um fator proporcional à concentração molar de sal e L , o comprimento de contorno da cadeia. Sabe-se que tanto q_t aumenta como k diminui com o decréscimo da concentração de eletrólito e, conseqüentemente, o fator de expansão cresce

devido aos efeitos combinados de volume excluído e enrijecimento, aumentando o raio de giração.

iii. *Meios com força iônica baixa*: Nesse caso a_g será dado pela equação 5, e este regime corresponde ao visto na seção 4.3.

Considerando a situação inicial sem adição de KCl, o a_g é obtido pela equação 5. Neste caso a contribuição eletrostática q_e para q_t é muito alta, pois o PAH em $\text{pH} = 4$, se encontra totalmente ionizado. Portanto, q_e se aproxima de L , logo, a_g é $\sim L$. Isso implica que a cadeia pode ser representada como um cilindro ligeiramente encurvado. Com o aumento da concentração de KCl, saímos desse regime e vamos para o regime descrito pela equação 9. Nesta condição, os contra-íons presentes se associam aos sítios iônicos do polieletrólito, diminuindo q_e e, por conseqüência q_t . Ao mesmo tempo, k também diminui com o aumento da força iônica e, assim, a_g diminui em decorrência desses dois efeitos e com isso, a cadeia não se encontra tão estirada como na condição sem sal. A tendência com o progressivo aumento da força iônica é diminuir ainda mais o a_g , chegando ao regime descrito pela equação 1, onde poderá ocorrer agregação destas moléculas, levando a uma possível separação de fases como comentado na seção 4.3.

4.8.3. Efeito da força iônica na eficiência do processo de automontagem

Foram preparados filmes automontados a partir de soluções dos três corantes em $\text{pH} = 10$, variando-se a força iônica do meio pela adição de KCl. A Figura 48 mostra os correspondentes espectros eletrônicos de absorção de filmes PSS/PAH. Nela, percebe-se que com o aumento da concentração de KCl há um aumento da linha base do espectro relacionado ao espalhamento de luz promovido pelo polieletrólito, que forma um filme levemente opaco a olho nu. Por esse motivo, não é possível fazer uma comparação entre as intensidades de absorção com outros filmes. No entanto, apesar da deposição do polieletrólito

ocorrer mais facilmente nessas condições, o mesmo não pode ser dito para a deposição do corante PSS. Como visto na seção anterior, a blindagem dos sítios iônicos do polieletrólito confere a ele uma conformação enovelada que expõe grupos hidrofóbicos à água, levando a uma diminuição de sua solubilidade. Assim, não é de se surpreender que ele se deposite no substrato onde as interações de natureza hidrofóbica mais favoráveis. Isso causa um efeito visual de embranquecimento do filme com o aumento de pH que já foi relatado em alguns trabalhos^{52,96}. Por outro lado, com relação à deposição de corante, a presença de contra-íons parece enfraquecer a interação corante-PAH. Assim como foi relatado na seção 4.8.1., na presença de KCl os corantes CR e PSS formam agregados e, como no estado agregado a carga é diminuída, a atração eletrostática que ocorre com o PAH é prejudicada. Por outro lado, nem todas as moléculas de corante estão no estado agregado, pois existe um equilíbrio representado por:



onde M é a molécula de corante em seu estado monomérico, M_2 é a molécula de corante em seu estado dimérico e k_D é a constante de dimerização. Isso pode ser visto na Figura 43 e na Figura 44, nas quais observa-se a presença de mais de uma espécie em solução. Desse modo, ainda existe uma parte das moléculas no estado monomérico, que possuem a densidade de carga elétrica inalterada e que podem se ligar com a camada de PAH mais facilmente, porém, é provável que os íons cloreto presentes em quantidade muito maior competem pelos grupos NH_3^+ do PAH, levando a uma menor adsorção do corante no filme. Todas essas características foram observadas também para os sistemas CR/PAH e MO/PAH (Figura 49 e Figura 50).

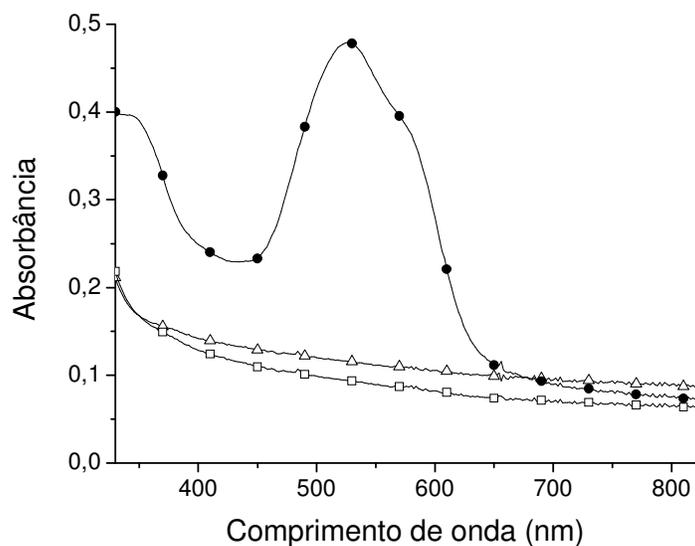


Figura 48: Espectros eletrônicos de absorção de filmes automontados de PSS/PAH com 6 bicamadas. Os filmes foram feitos a partir de soluções em pH = 10 nas seguintes concentrações de KCl: 1,0 mol L⁻¹ (Δ), 0,5 mol L⁻¹ (\square) e 0 (\bullet).

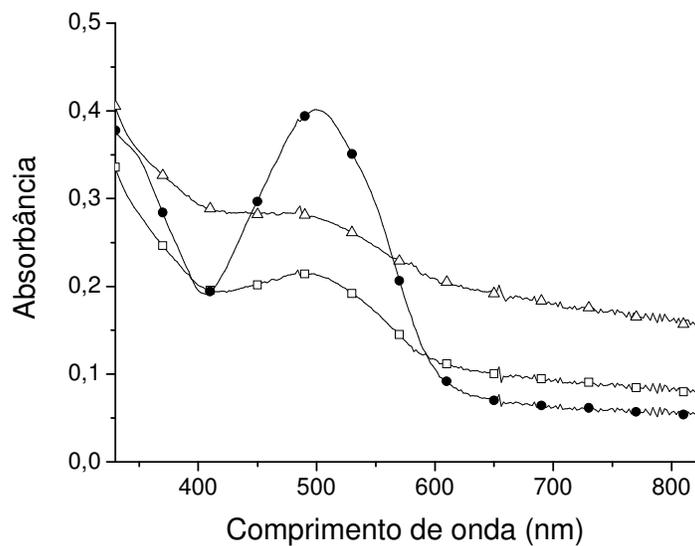


Figura 49: Espectros eletrônicos de absorção de filmes automontados de CR/PAH com 6 bicamadas. Os filmes foram feitos a partir de soluções em pH = 10 nas seguintes concentrações de KCl: 1,0 mol L⁻¹ (Δ), 0,5 mol L⁻¹ (\square) e 0 (\bullet).

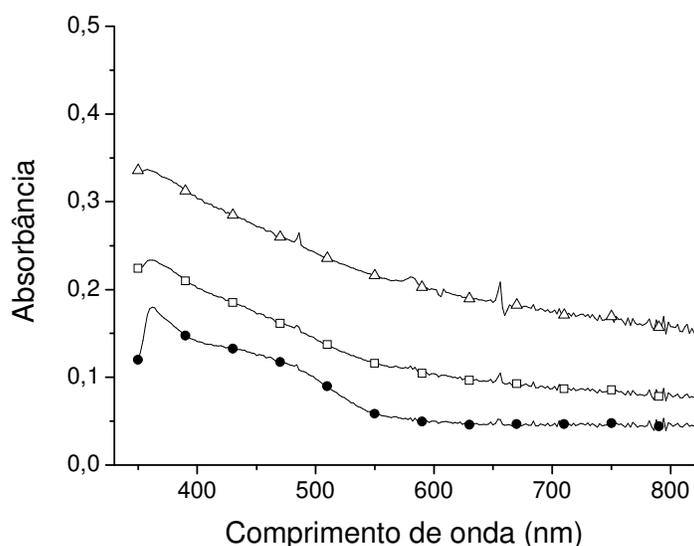


Figura 50: Espectros eletrônicos de absorção de filmes automontados de MO/PAH com 6 bicamadas. Os filmes foram feitos a partir de soluções em pH = 10 nas seguintes concentrações de KCl: 1,0 mol L⁻¹ (Δ), 0,5 mol L⁻¹ (\square) e 0 (\bullet).

4.9. Efeito do tampão sobre o crescimento dos filmes automontados

Existem duas formas de se conseguir atingir um certo valor de pH de soluções: 1. preparação direta em que uma certa concentração de ácido ou base forte é adicionada à solução aquosa. Esse foi o procedimento empregado e discutido nos itens anteriores. 2. utilização soluções tamponadas em que a adição de dois ou mais componentes se dissociam e permanecem em equilíbrio na solução permitindo que se atinja um certo valor de pH. A pergunta que se tenta responder aqui é qual o efeito da presença desses componentes sobre a formação de filmes do tipo automontados.

Para o estudo do efeito do tamponamento de soluções sobre a eficiência do processo de automontagem utilizamos a mesma sistemática anterior que foi a de estudar o efeito dessa variável sobre o equilíbrio de dissociação do corante em solução aquosa, sobre a solubilidade do PAH em solução aquosa, sobre as interações PAH/corante em solução e sobre a formação do filme automontado. O método de análise utilizado foi a espectroscopia eletrônica de absorção.

4.9.1. Efeito do tampão sobre equilíbrio de ionização dos corantes

Para se conhecer os efeitos do tamponamento da solução sobre o equilíbrio de dissociação dos corantes foram obtidos espectros eletrônicos de absorção dos mesmos em soluções aquosas tamponadas nos pHs = 3 e = 10. Estes foram comparados com os espectros obtidos das soluções não tamponadas.

Os espectros eletrônicos do CR nas soluções aquosas em ambos os pHs são diferentes daqueles nas soluções não tamponadas (Figura 51): em pH = 10 a banda em $\lambda_{\text{máx}} = 498 \text{ nm}$ sofre um deslocamento para o azul de $\sim 10 \text{ nm}$, um tênue alargamento para na região de maior energia da banda e ocorre o aparecimento de um ombro na região de maior energia $\lambda_{\text{máx}} = 340 \text{ nm}$. Em pH = 3 ocorre praticamente o mesmo: um alargamento do espectro, um deslocamento ($\sim 30 \text{ nm}$) para maior energia da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 580 \text{ nm}$ e uma intensificação da banda em $\lambda_{\text{máx}} = 460 \text{ nm}$. Em ambos os pHs as intensidades relativas das bandas são modificadas, ou seja, em pH = 10, a banda em $\lambda_{\text{máx}} = 498 \text{ nm}$ diminui de intensidade, enquanto que a banda em $\lambda_{\text{máx}} = 340 \text{ nm}$ aumenta; em pH = 3 as intensidades das bandas em $\lambda_{\text{máx}} = 340 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{máx}} = 556 \text{ nm}$ se tornam iguais.

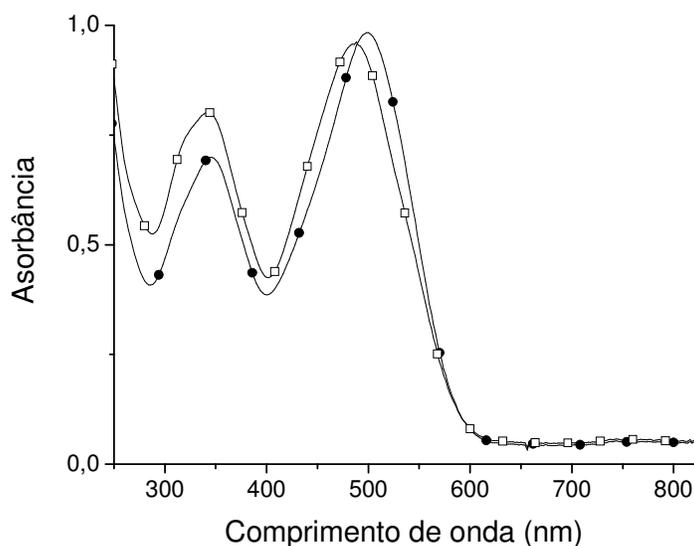


Figura 51: Espectros eletrônicos de absorção do CR em solução aquosa em pH = 10 (●) e em solução tamponada em pH = 10 (□). $[\text{CR}] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

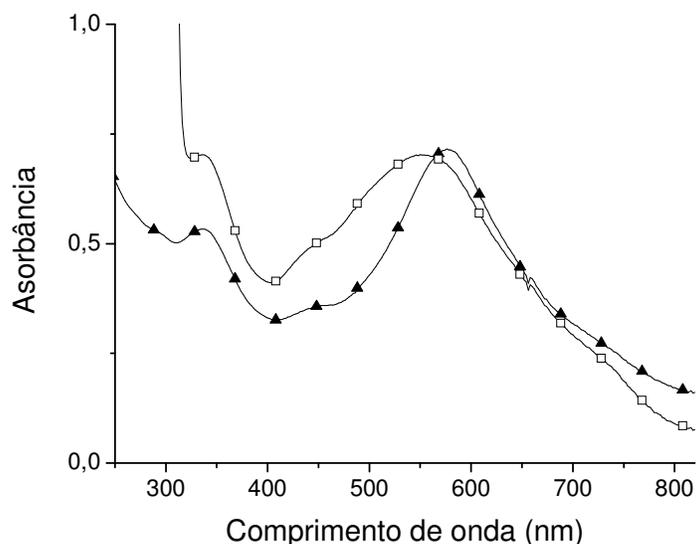


Figura 52: Espectros eletrônicos de absorção do CR em solução aquosa em pH = 3 (▲) e em solução tamponada em pH = 3 (□). [CR] = $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

No caso do PSS (Figura 53), observa-se em pH = 10 um pequeno estreitamento da banda em $\lambda_{\text{máx}} = 516$ nm no lado de maior energia, ao contrário da banda em $\lambda_{\text{máx}} = 356$ nm, na qual se vê um alargamento em seu lado menos energético. Essa característica também pode ser vista na Figura 43, no espectro de PSS em solução aquosa em presença de KCl 0,1 mol L⁻¹. Isso é um indicativo de que esteja ocorrendo agregação, embora em baixa quantidade. Em pH = 3, não há mudanças dos perfis espectrais, ocorrendo, somente, um aumento de intensidade das bandas.

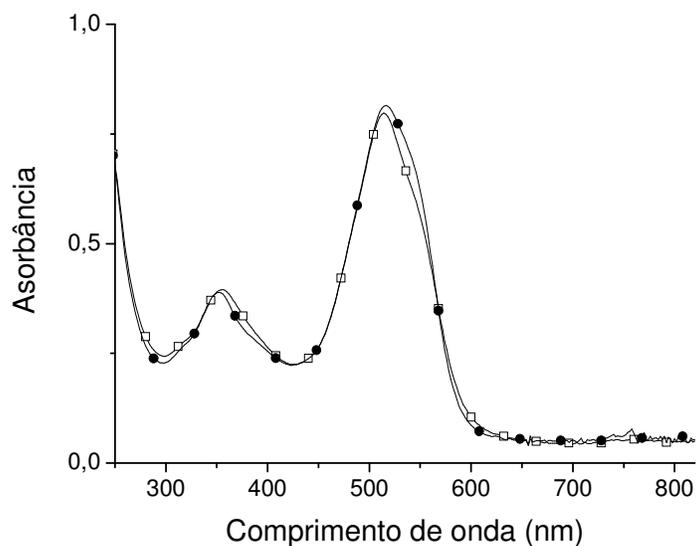


Figura 53: Espectros eletrônicos de absorção do PSS em solução aquosa em pH = 10 (●) e em solução aquosa tamponada em pH = 10 (□). [PSS] = $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

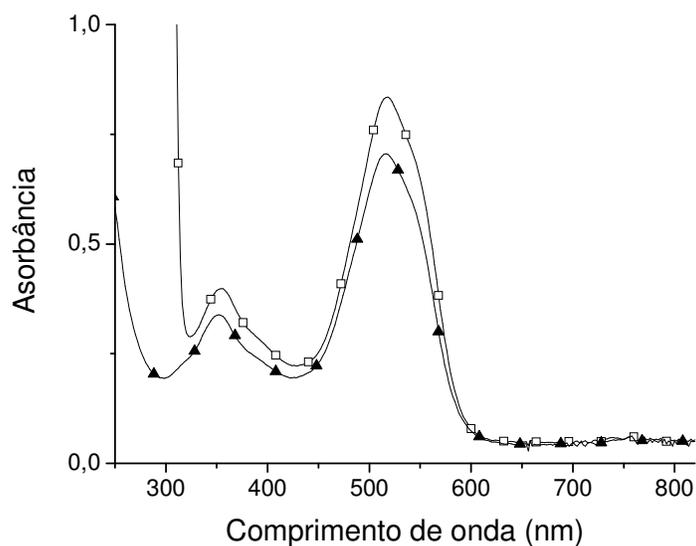


Figura 54: Espectros eletrônicos de absorção do PSS em solução aquosa em pH = 3 (▲) e em solução aquosa tamponada em pH = 3 (□). [PSS] = $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Os espectros eletrônicos de absorção do MO de suas soluções aquosas tamponadas, em pH = 10 e em pH = 3, apresentam aumento na intensidade das bandas em relação às soluções não tamponadas (Figura 55) e não mostram

diferenças estruturais das bandas em $\lambda_{\text{máx}} = 270 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{máx}} = 466 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{máx}} = 500 \text{ nm}$.

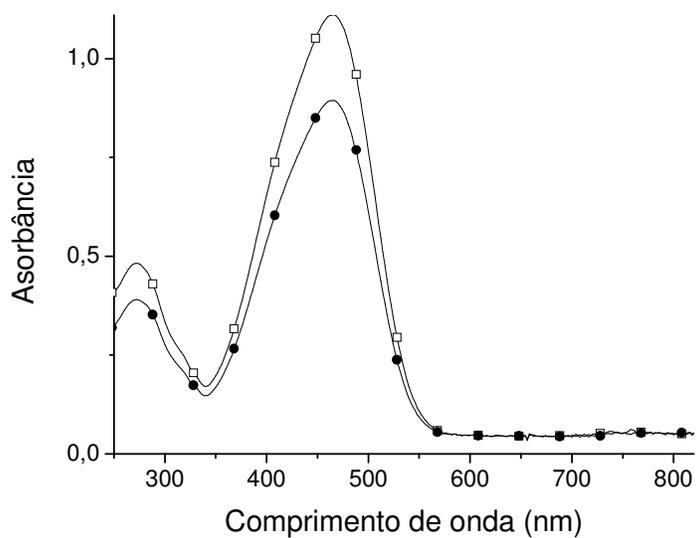


Figura 55: Espectros eletrônicos de absorção do MO em solução aquosa em pH = 10 (●) e em solução tamponada em pH = 10 (□). $[\text{MO}] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

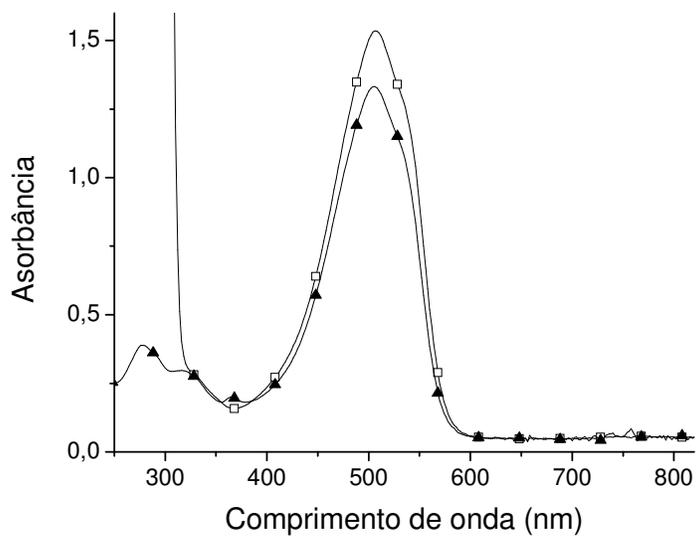


Figura 56: Espectros eletrônicos de absorção do MO em solução aquosa em pH = 3 (▲) e em solução tamponada em pH = 3 (□). $[\text{MO}] = 4,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

De uma maneira geral, a presença de tampão nas soluções aquosas dos PSS e MO, na faixa de concentração utilizada ($\sim 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), parece não causar nenhuma alteração na forma de dissociação dos corantes em solução e nem agregação dos mesmos. Entretanto para o CR ocorrem algumas modificações espectrais que podem ser atribuídas à formação de agregados.

4.9.2. Efeito do tampão sobre o PAH

O estudo do efeito do tampão sobre a solubilidade do PAH em solução aquosa foi realizado preparando-se soluções aquosas de PAH tamponadas em três diferentes pHs (3, 7 e 10) e medindo-se a turbidez das mesmas. A Figura 58 mostra que a turbidez de soluções tamponadas do PAH aumenta conforme se abaixa o pH. Esse valor, no caso da solução com $\text{pH} = 3$ com tampão, foi tão grande que ultrapassou o limite superior da escala do equipamento que corresponde a 1000 NTU. Os valores da turbidez nas soluções tamponadas foi sempre muito mais alto do que nas soluções não tamponadas de mesmo pH (Figura 15), com exceção da solução tamponada em $\text{pH} = 10$ ($0,38 \pm 0,025 \text{ NTU}$). Isto nos mostra que, embora haja um aumento da força iônica do meio com a adição de tampão, existe um efeito adicional relevante que se relaciona com a diminuição da solubilidade do polieletrólito. Geralmente, atribui-se esse efeito às interações específicas entre as espécies envolvidas, que dependem também do meio em que se encontram, ou seja, do solvente.

Estudos bem antigos sobre esse assunto⁹⁷ resultaram no que se conhece hoje como a série de Hofmeister (Figura 57). Esta é uma série composta de íons posicionados de acordo com as suas capacidades em precipitar proteínas. Alguns ânions e cátions são chamados de caotrópicos, pois são conhecidos por induzirem a precipitação de proteínas, cujo termo em inglês é *salting out*, enquanto outros, chamados de cosmotrópicos, aumentam as suas solubilidades (efeito *salting in*). Alguns autores^{78,98,99} perceberam que essa série também se aplica relativamente bem com polieletrólitos:

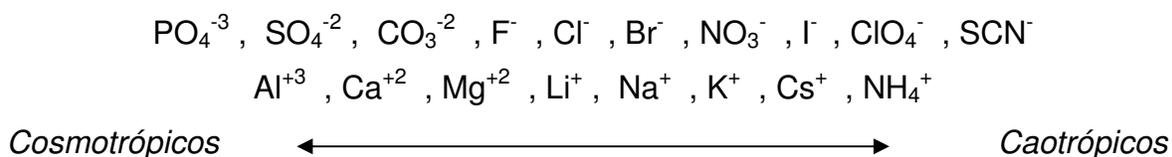


Figura 57: A série de Hofmeister para alguns cátions e ânions⁷⁸.

A posição de um íon na série de Hofmeister é determinada essencialmente em função do seu grau de hidratação. Íons que são altamente hidratados possuem uma forte interação com as moléculas de água, levando à formação de uma camada de hidratação muito bem estruturada e coesa e é por esse motivo que estes íons são conhecidos como cosmotrópicos ou water structure-makers. Por outro lado, íons que são fracamente hidratados possuem uma interação lábil com as moléculas de água e, portanto, não levam à formação de uma camada de hidratação estruturada como a dos cosmotrópicos. Estes são conhecidos como caotrópicos ou water structure-breakers⁷⁸. De acordo com esse raciocínio, podemos perceber que o grau de hidratação de um determinado íon está diretamente relacionado com a energia livre de hidratação desse íon. Uma vez que esta energia livre de hidratação é função da densidade de carga superficial do íon, podemos concluir que íons de mesma carga (magnitude e sinal) são mais fortemente hidratados quanto menores forem os seus raios e íons de mesmo raio são mais fortemente hidratados quanto maiores forem as suas cargas¹⁰⁰. Para verificar essa correlação experimentalmente, são feitas medidas de viscosidade de soluções aquosas desses íons. As diferenças nos valores de viscosidade para essas soluções podem ser explicadas da seguinte maneira: se a interação entre um íon e moléculas de água for maior que a interação entre uma molécula de água e outras moléculas de água, mais forte e definida será a camada de solvatação ao redor desse íon em comparação com a camada de solvatação ao redor de uma molécula de água. Isso tem como efeito macroscópico o aumento da viscosidade, pois, sob efeito de uma aceleração externa (gravidade), o fluxo das moléculas da solução fica dificultado se parte das moléculas de água que compõem a solução possuem menor mobilidade. A viscosidade (η) de uma solução aquosa possui a seguinte dependência com a concentração iônica:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + Ac^{1/2} + Bc + \dots \quad (10)$$

na qual η_0 é a viscosidade da água pura na mesma temperatura, A é uma constante independente de c, e a constante B é o coeficiente Jones-Dole, parâmetro utilizado para determinar o grau de estruturação da camada de hidratação, que assume valores positivos para íons cosmotrópicos e negativos para íons caotrópicos. Na Tabela 5, são mostrados coeficientes B de vários íons, juntamente com os valores ADHN (apparent dynamic hydration number) que indicam o número de moléculas de água fortemente ligadas. De acordo com esta tabela, podemos perceber que quanto maior a densidade de carga do íon, mais positivo é o valor do coeficiente B e maior o número de moléculas de água fortemente ligadas a ele.

No entanto, a série de Hofmeister ainda não é suficiente para compreendermos o que ocorre com a molécula de PAH na presença de diferentes sais e em diferentes pHs. Um possível modelo para explicar esses resultados se baseia em uma lei que governa a tendência de associação espontânea de íons de carga oposta em solução¹⁰¹. A denominação em inglês para esta lei é Law of Matching Water Affinities. Basicamente, ela nos diz que grandes ânions formam pares com grandes cátions e pequenos ânions formam pares com pequenos cátions. Por exemplo, fluoreto de lítio (LiF), composto por um cátion e um ânion pequenos, possui uma solubilidade de apenas $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que fluoreto de céσιο (CsF), composto por um cátion grande e um ânion pequeno, possui uma solubilidade de $24,2 \text{ mol L}^{-1}$. Termodinamicamente, esta lei é resultado do balanço que ocorre entre as variações de entalpia envolvidas nas interações cátion/ânion – água e cátion – ânion; quando um íon pequeno interage com um grande contra-íon, o custo energético para desidratar o pequeno íon é maior que o ganho energético para formar o par iônico íon – contra-íon¹⁰⁰. Se analisarmos os dados da Tabela 5, vemos que o coeficiente de viscosidade B do F^- corresponde a 0,10. Esse valor é muito mais próximo do coeficiente do Li^+ (0,15) do que o do Cs^+ (0,045), portanto, os íons F^- e Li^+ possuem afinidades por moléculas de água

muito próximas e se associam muito bem em solução, formando pares iônicos LiF muito estáveis, levando à precipitação destes.

Tabela 5: Afinidades de vários íons com a água representadas pelo coeficiente de viscosidade Jones-Dole B e o número de moléculas de água fortemente ligadas ao íon (*apparent dynamic hydration numbers, ADHN*).

Cátions	B	ADHN	Ânions	B	ADHN
Mg ⁺²	0,385	5,8	PO ₄ ⁻³	0,590	5,1
Ca ⁺²	0,285	2,1	HPO ₄ ⁻²	-	4,0
			H ₂ PO ₄ ⁻	-	1,9
			CO ₃ ⁻²	0,278 ^b / 0,301 ^c	-
Ba ⁺²	0,22	0,35	CH ₃ CO ₂ ⁻	0,250	
			SO ₄ ⁻²	0,208	1,8
			HCO ₃ ⁻	0,130 ^b / 0,031 ^c	-
H ⁺	-	1,93	F ⁻	0,10	5,0
Li ⁺	0,15	0,6	HO ⁻		2,8
			HCO ₂ ⁻	0,052	2,0
Na ⁺	0,086	0,22	Cl ⁻	0,007	0
K ⁺	0,007	0	Br ⁻	0,032	0
NH ₄ ⁺	0,007	0	NO ₃ ⁻	0,046	0
Rb ⁺	0,030	0	ClO ₄ ⁻	0,061	0
Cs ⁺	0,045	0	I ⁻	0,068	0
			SCN ⁻	0,103	0
			benzoato	0,41 ^a	-
			ftalato	0,61 ^a	-

^a valores obtidos de Yasuda¹⁰²; ^b de Krestov¹⁰³; ^c de Bingham¹⁰⁴

Essa teoria nos diz também que quando tratamos com polieletrólitos que possuem cargas elétricas próximas entre si, não podemos considerar estas cargas como isoladas e sim como um conjunto de cargas. Portanto, a especificidade dessas cargas com relação aos contra-íons muda. Neste caso, como as cargas do polieletrólito estão próximas, a densidade de carga local aumenta e associação será mais favorável com contra-íons de maior densidade de carga. Quando pensamos em um polieletrólito fraco como o PAH, devemos considerar que a presença de cargas em sua cadeia depende do pH da solução. Em pHs baixos

grupos NH_3^+ estão presentes; com o aumento do pH, os grupos NH_3^+ se convertem a grupos amino NH_2 e isso leva a um abaixamento da afinidade com as moléculas de água, verificada pela baixa solubilidade (Figura 15). Desse modo, o PAH se associaria com ânions com valores de coeficiente B menores.

Se analisarmos as espécies presentes na solução tamponada em $\text{pH} = 3$ (Tabela 6), temos a presença de ácido ftálico (56%) e do íon biftalato (44%). Considerando que o ácido ftálico é uma espécie neutra, ele deve interagir fracamente com o PAH. Com relação ao ânion biftalato, o seu valor de coeficiente B deve estar próximo do ânion benzoato e o do ânion ftalato (Tabela 5), portanto, perto de 0,41 e 0,61. Com isso, podemos esperar que uma forte associação entre o PAH e o ânion biftalato ocorra em $\text{pH} = 3$, de modo que cause o comportamento observado na Figura 58.

Em $\text{pH} = 7$, segundo a Tabela 6, temos a presença do íon HCO_3^- (82%) e da espécie H_2CO_3 (18%). Portanto, neste caso, devemos esperar que o ânion bicarbonato interaja mais com o PAH do que o ácido carbônico. De acordo com a Tabela 5, o valor do coeficiente B para este ânion é 0,130 ou 0,031. Ambos os valores são menores que o do ânion biftalato. Isso explica a menor interação que ocorre entre o PAH e o bicarbonato em $\text{pH} = 7$ comparada à interação entre PAH e biftalato em $\text{pH} = 3$ (Figura 58).

Em $\text{pH} = 10$, temos a presença dos contra-íons HCO_3^- (64%) e CO_3^{2-} (36%) (Tabela 6). De acordo com a Tabela 5, estes íons possuem coeficientes B iguais a 0,130-0,031 (HCO_3^-) e 0,278-0,301 (CO_3^{2-}). Ao mesmo tempo, temos a presença de apenas 20% dos grupos laterais do PAH na forma iônica (NH_3^+) e o restante como grupos amino primários, que possuem menor solubilidade em água. Desse modo, podemos esperar que exista uma fraca associação entre PAH – contra-íons em solução, demonstrando que a diminuição da solubilidade da macromolécula ocorre primordialmente pela neutralização dos seus grupos laterais. Isso é verificado comparando-se os resultados de turbidez das soluções em $\text{pH} = 10$ com e sem tampão mostrados, respectivamente, na Figura 15 e na Figura 58. Por eles, pode-se perceber que os valores de turbidez são da mesma ordem de magnitude

(~0,38 NTU) e muito mais baixos que os observados quando existe o efeito de associação com os contra-íons do tampão.

Tabela 6: Percentual de concentração das espécies presentes nas soluções de PAH tamponadas e do grau de protonação do PAH em função do pH.

Espécie	pH = 3	pH = 7	pH = 10
$C_6H_4(COOH)_2$	56%	-	-
$C_6H_4(COOH)COO^-$	44%	-	-
H_2CO_3	-	18%	-
HCO_3^-	-	82%	64%
CO_3^{2-}	-	-	36%
NH_3^+ (PAH) ^a	100%	100%	20%

^a grau de protonação da molécula de PAH⁷⁴.

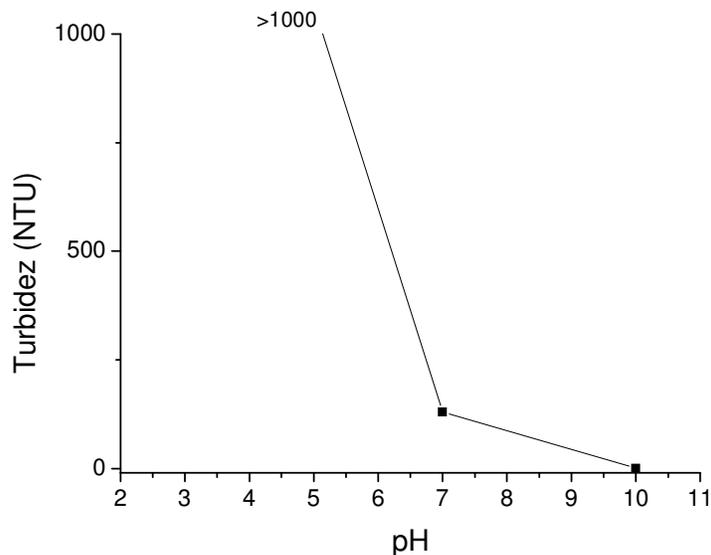


Figura 58: Turbidez das soluções aquosas tamponadas de PAH em função do pH. [PAH] = $5,7 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

4.9.3. Efeito do tampão sobre as interações PAH-corante em solução

Como visto no item anterior, a turbidez nos sistemas tamponados aumenta com a diminuição do pH. Essa característica também é observada quando se adiciona PAH às soluções aquosas tamponadas dos CR e PSS em pH = 3

(Figuras 22 a 24): o espectro fica completamente sobreposto à banda de espalhamento de luz, não sendo possível, pois, a comparação com as outras condições.

No caso do CR em pH = 10 o espectro mostra que ocorre uma forte interação entre o corante e o PAH na solução tamponada, apresentando as mesmas características do espectro em solução aquosa contendo PAH sem a presença de tampão (seção 4.4.).

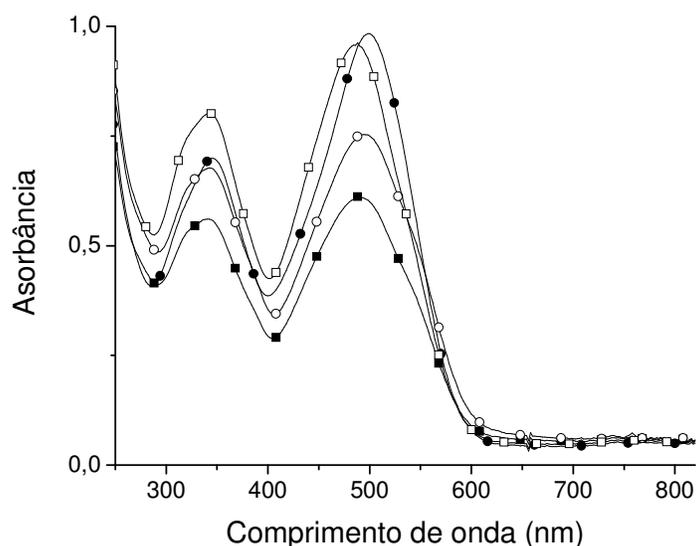


Figura 59: Espectros eletrônicos de absorção do CR em solução aquosa em pH = 10 (●), em solução aquosa tamponada em pH = 10 (□), em solução aquosa em pH = 10 com adição de PAH (○) e em solução aquosa tamponada em pH = 10 com adição de PAH (■). A quantidade de PAH adicionado foi de 5 vezes a quantidade de CR = $[3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$.

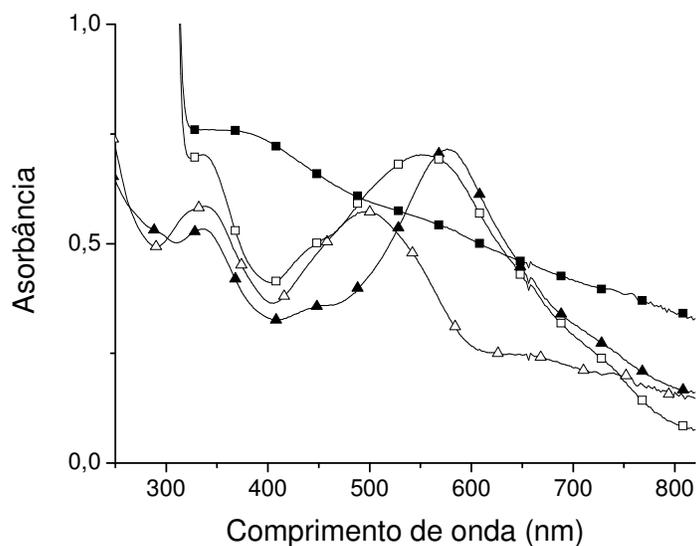


Figura 60: Espectros eletrônicos de absorção do CR em solução aquosa em pH = 3 (▲), em solução aquosa tamponada em pH = 3 (□), em solução aquosa em pH = 3 com adição de PAH (△) e em solução aquosa tamponada em pH = 3 com adição de PAH (■). A quantidade de PAH adicionado foi de 5 vezes a quantidade de CR = $[3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$.

Para o PSS em pH = 10, nota-se que a banda em $\sim 570 \text{ nm}$ atribuída ao desdobramento excitônico resultante do processo de agregação diminui de intensidade relativamente à banda em 516 nm. Isso indica que, neste caso, ou o tamponamento da solução inibe a agregação associada à interação com o polieletrólito (menos provável), ou o efeito em conjunto do tamponamento leva a um deslocamento da banda de agregado para o azul, sobrepondo-se ainda mais com a banda em 516 nm e levando ao aumento de intensidade observado (mais provável).

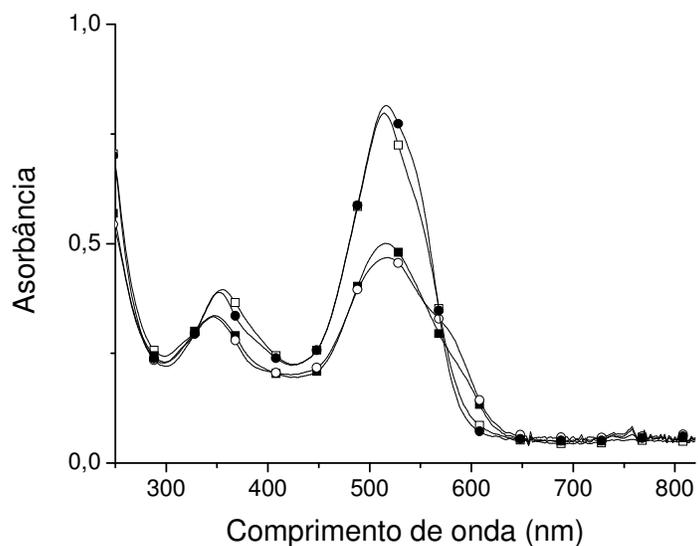


Figura 61: Espectros eletrônicos de absorção do PSS em solução aquosa em pH = 10 (●), em solução aquosa tamponada em pH = 10 (□), em solução aquosa em pH = 10 com adição de PAH (○) e em solução aquosa tamponada em pH = 10 com adição de PAH (■). A quantidade de PAH adicionado foi de 5 vezes a quantidade de PSS = $[2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$.

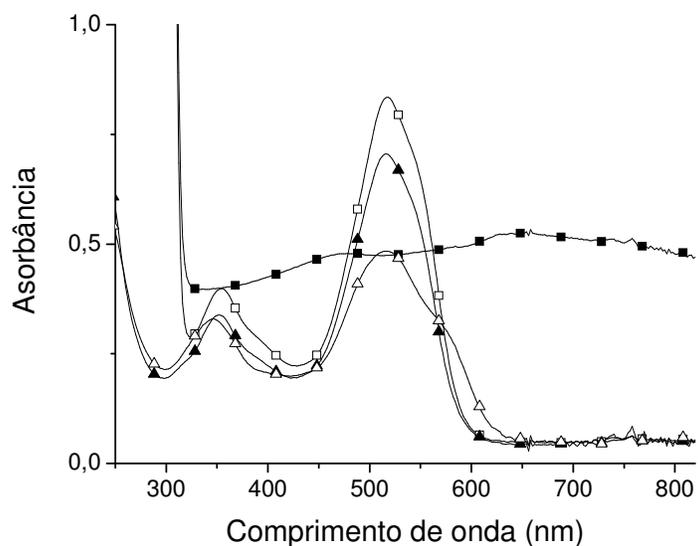


Figura 62: Espectros eletrônicos de absorção do PSS em solução aquosa em pH = 3 (▲), em solução aquosa tamponada em pH = 3 (□), em solução aquosa em pH = 3 com adição de PAH (△) e em solução aquosa tamponada em pH = 3 com adição de PAH (■). A quantidade de PAH adicionado foi de 5 vezes a quantidade de PSS = $[2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$.

Para o corante MO, novamente, não se observa a formação do par MO-PAH em pH = 10 nas concentrações usadas. Em pH = 3, para a solução tamponada se verifica que, apesar de haver um aumento do espalhamento, a banda em 508 nm está presente e com o mesmo perfil observado na solução do par sem tampão; ao contrário a banda em 368 nm, que está presente no espectro da solução do par PAH/MO sem tampão, não é observada no espectro da solução tamponada.

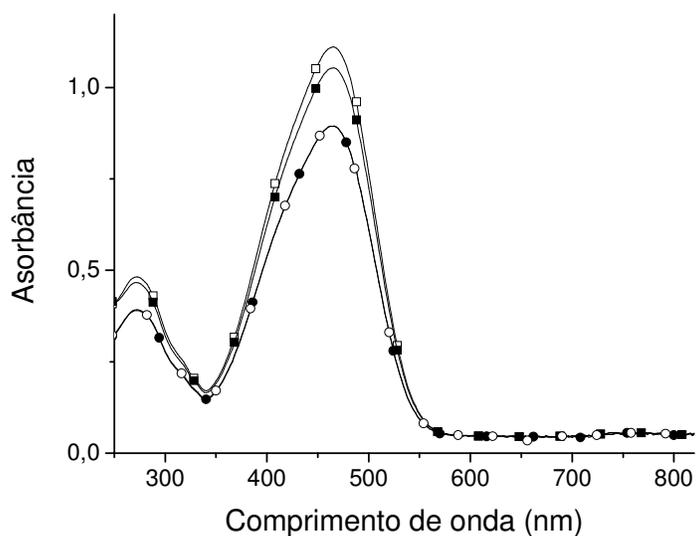


Figura 63: Espectros eletrônicos de absorção do MO em solução aquosa em pH = 10 (●), em solução aquosa tamponada em pH = 10 (□), em solução aquosa em pH = 10 com adição de PAH (○) e em solução aquosa tamponada em pH = 10 com adição de PAH (■). A quantidade de PAH adicionado foi de 5 vezes a quantidade de MO = $[3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$.

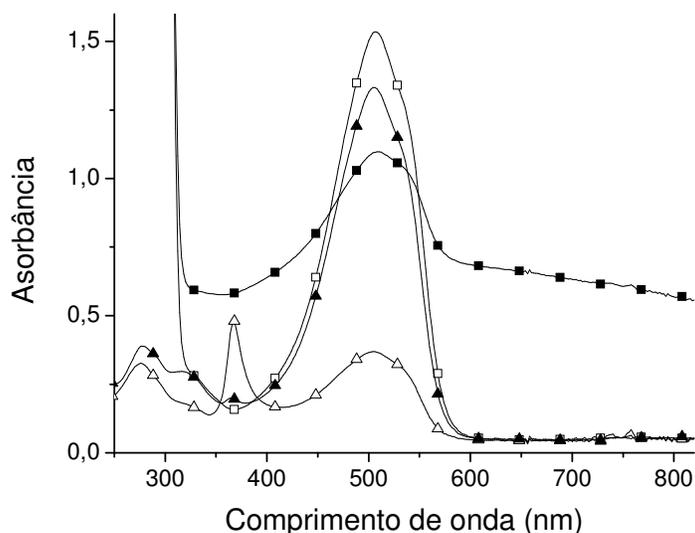


Figura 64: Espectros eletrônicos de absorção do MO em solução aquosa em pH = 3 (▲), em solução aquosa tamponada em pH = 3 (□), em solução aquosa em pH = 3 com adição de PAH (Δ) e em solução aquosa tamponada em pH = 3 com adição de PAH (■). A quantidade de PAH adicionado foi de 5 vezes a quantidade de MO = $[4,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}]$.

Com base nas observações espectroscópicas, pode-se concluir que houve a formação do par corante-PAH em pH = 10 para os corantes CR e PSS. A associação entre MO e PAH em solução aquosa tamponada em pH = 10 não pôde ser verificada pela técnica. Em meio aos resultados, é importante esclarecer que a formação do par MO-PAH pode ter ocorrido e não ter levado à formação de agregados ou simplesmente não ter ocorrido.

4.9.4. Efeito do tampão nos espectros dos filmes automontados

Os espectros eletrônicos de absorção dos filmes automontados preparados a partir de soluções tamponadas e não tamponadas foram comparados. Para o CR nos pH = 7 e 10 os espectros são muito parecidos (Figura 65). Isso mostra que as moléculas de corante se organizam da mesma forma no filme automontado, independentemente da presença de tampão na solução. Entretanto, observa-se que para o mesmo número de camadas a absorbância é diferente, o que indica maior ou menor quantidade de deposição de corante. Isto será discutido na seção

4.9.5. Em pH = 3 o espectro mostra que o corante não se deposita a partir da solução tamponada, pois não se observa nenhuma absorbância CR.

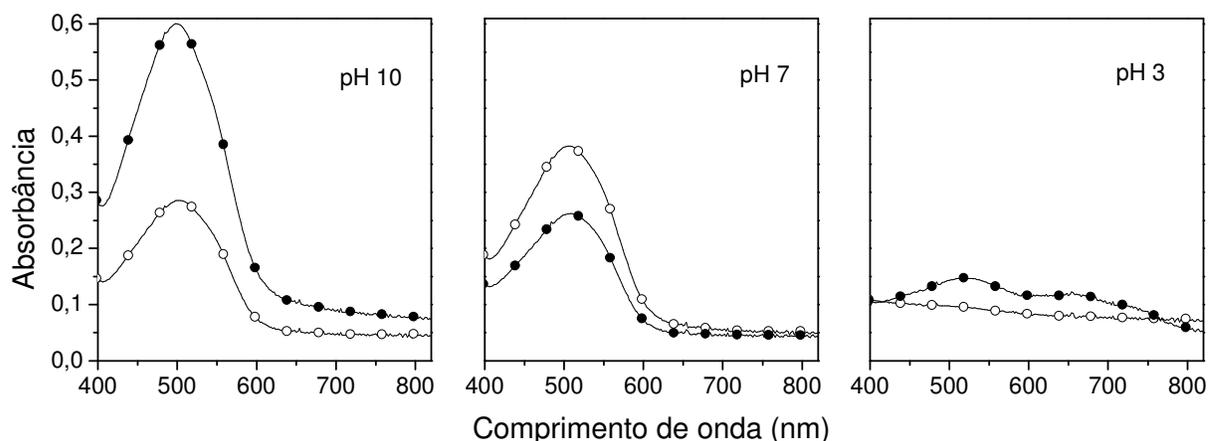


Figura 65: Espectros eletrônicos de absorção do CR em filmes automontados com 6 bicamadas, nos pHs 10, 7 e 3, formados a partir de soluções sem tampão (●) e com tampão (○).

Os espectros dos filmes automontados do corante PSS estão na Figura 66 indicando que praticamente não ocorre deposição do corante quando a solução tamponada está em pH = 10 ao contrário do que se observa em pH = 7 e 3, para as quais há um aumento na quantidade depositada de corante. Apesar das bandas diferirem muito nas intensidades nestes dois últimos casos, elas indicam que a maneira na qual o PSS se organiza é bastante parecida, pois os perfis das bandas são semelhantes.

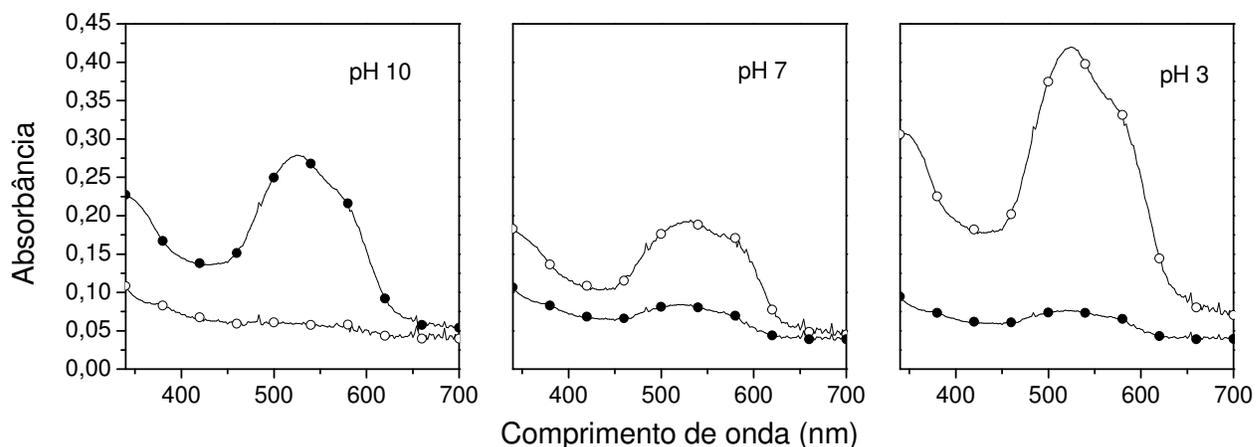


Figura 66: Espectros eletrônicos de absorção do PSS em filmes automontados com 6 bicamadas, nos pH = 10, 7 e 3, formados a partir de soluções sem tampão (●) e com tampão (○).

Comparando-se com o relatado para o PSS, os espectros dos filmes automontados com o corante MO (Figura 67) apresentam pontos em comum. Para exemplificar, temos que em pH = 10 o corante não se deposita na presença de tampão, enquanto que se verifica nos outros pHs um aumento na deposição do corante. Percebe-se pela presença da banda em $\lambda_{\text{máx}} \sim 370$ nm que o MO interage com o PAH em solução (Figura 26 e Figura 27), o mesmo ocorrendo nos filmes formados por soluções tamponadas nos pH = 7 e 3, porém, o máximo de absorbância desloca-se um pouco (5-10 nm) para o azul.

Pelos espectros dos filmes automontados a partir de soluções tamponadas, pode-se concluir que quando há a deposição de corante, as moléculas depositadas estão organizadas de um modo semelhante ao visto na ausência do tampão. Em pH = 10, os corantes MO e PSS não se depositam, já o CR não se deposita em pH = 3.

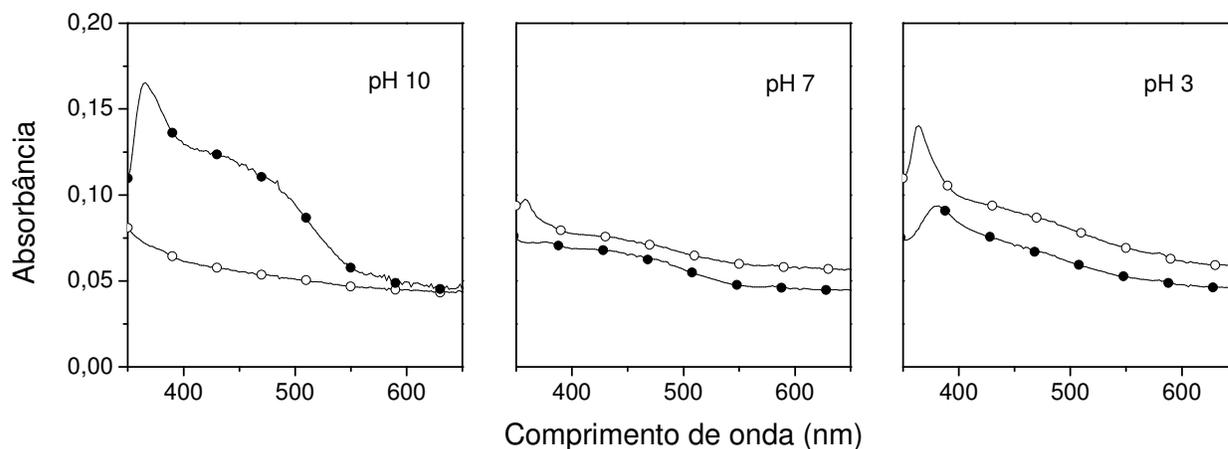


Figura 67: Espectros eletrônicos de absorção do MO em filmes automontados nos pH = 10, 7 e 3. Todos os filmes com 9 bicamadas, exceto para pH = 10 sem tampão, com 6 bicamadas. Os filmes foram formados a partir de soluções sem tampão (●) e com tampão (○).

4.9.5. Efeito do tampão sobre a eficiência de automontagem em cada pH

Como visto na seção anterior, dependendo do corante e do pH, não se observa a formação do filme automontado com o tamponamento. A Figura 68 mostra que o comportamento de deposição nos filmes automontados muda drasticamente com a utilização de tampão para o ajuste do pH nas soluções. Para os corantes PSS e MO, se observa uma completa inversão da ordem vista anteriormente, sendo, agora, decrescente na forma $\text{pH} = 3 > \text{pH} = 7 > \text{pH} = 10$. Para o CR, vemos que o tamponamento diminui a deposição em pH 10 e em pH = 3, mas aumenta em pH = 7.

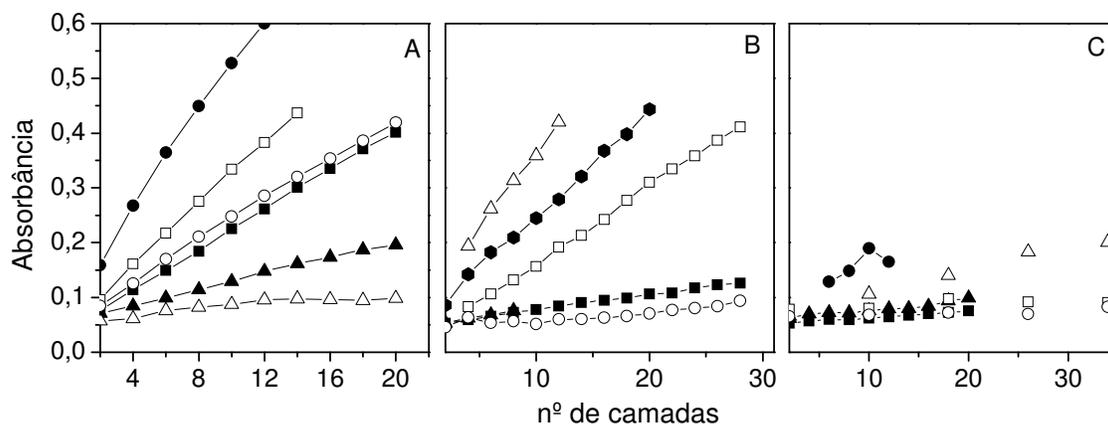


Figura 68: Máximo da banda de absorção do corante em função do número de camadas dos filmes automontados CR/PAH (A), PSS/PAH (B) e MO/PAH (C). Os símbolos escuros representam soluções sem tampão e os claros representam as soluções tamponadas o pH das soluções: ● - pH 10, ■ - pH 7, ▲ - pH 3; ○ - pH 10, □ - pH 7, △ - pH 3.

Para entendermos o que está ocorrendo nesses casos precisamos diferenciar dois efeitos: primeiro, o aumento da quantidade de PAH adsorvida devido à diminuição de sua solubilidade e, segundo, o estado de agregação das moléculas de corante. Com relação ao primeiro efeito, foi visto na seção 4.9.2 que o tamponamento diminui a solubilidade do PAH, especialmente em pH = 3 e em pH = 7 e em menor grau no pH = 10. Nos pH = 3 e 7 a solubilidade do PAH é muito diminuída, as interações de natureza eletrostáticas são enfraquecidas e as cadeias de polieletrólito se agregam. Logo, como visto anteriormente (seção 4.6), o parâmetro χ^{Ef} aumenta e o parâmetro $\chi^{S,Ef}$ diminui, mas não na mesma proporção, de forma que a adsorção do políon se torna bastante elevada. Além disso, a reduzida carga elétrica das cadeias leva a um maior número de moléculas necessário para a reversão da carga superficial e facilita a acomodação delas na superfície, na medida que ameniza a repulsão eletrostática. Com esse aumento da deposição de cadeias há também a elevação da rugosidade superficial^{18, 27, 79, 105} (seção 4.7.), que, por fim, gera uma maior área para formar ligações com o corante. Em pH = 10, o efeito do tamponamento na solubilidade do polieletrólito é pequeno. Para o segundo efeito, pode-se dizer que os corantes que sofrem agregação na presença de tampão são o CR e, ligeiramente, o PSS (seção 4.9.1.). A agregação dos corantes em solução dificulta a adsorção no filme pois

diminui a densidade de carga da molécula e, assim, a atração eletrostática com os grupos iônicos do PAH. Portanto, quanto maior o estado de agregação das moléculas de corante menor será a sua deposição. Os dois efeitos mencionados trabalham contrariamente.

Analisando caso a caso, começando pelo CR, observamos que em pH = 10 o primeiro efeito praticamente não existe e o segundo existe, logo, conclui-se que ocorre uma diminuição da eficiência de formação do filme. Em pH = 7, ambos os efeitos existem, porém, como houve um aumento da eficiência de deposição, parece que o primeiro efeito é predominante. No entanto, em pH = 3, embora ambos os efeitos existam também, parece que o segundo efeito é mais importante. Duas possíveis explicações para essas observações são: a constante de dimerização em pH = 3 é maior do que a em pH = 7 e/ou a parte das moléculas que estão no estado monomérico em pH = 7 possuem maior densidade de carga maior que as presentes em pH = 3 e, por isso há uma maior facilidade em adsorver na superfície de PAH.

O PSS, segundo a Figura 53, sofre agregação, portanto, pode-se considerar que estão presentes os dois efeitos neste caso. Em pH = 10, embora a agregação (2º efeito) seja baixa, esta parece influenciar bastante na adsorção do corante, uma vez que ocorreu uma enorme diminuição na formação do filme. Nos outros dois valores de pH, houve um profundo aumento na formação do filme; considerando que os dois efeitos estão presentes, conclui-se que o primeiro é mais forte que o segundo.

O MO, como mostrado na seção 4.9.1., não sofre agregação na presença de tampão na faixa de concentração utilizada. Portanto, o que se observa é o primeiro efeito, isto é, uma variação da eficiência de deposição que é função da maneira pela qual o PAH se deposita.

4.10. Fotoquímica dos azocorantes em filmes automontados

Foram realizados alguns experimentos preliminares para se verificar se esses corantes poderiam ser fotoisomerizados em filmes automontados. Não foi

observada a fotoisomerização desses azocorantes nesses sistemas e isso pode ser atribuído às seguintes hipóteses:

- a lâmpada emite luz policromática que excita os 2 isômeros simultaneamente, pois as absorbâncias dos diversos estados dos isômeros cis e trans são muito próximas;
- as isomerizações são muito rápidas para a escala de tempo das medidas;
- as absorbâncias dos 3 corantes, usando-se o laser de He/Cd ($\lambda_{em} = 442 \text{ nm}$), são muito baixas e, portanto a excitação é muito pouco eficiente;
- Em filmes automontados nota-se que a isomerização requer ou mais fluência de excitação ou mais tempo de irradiação com relação aos filmes preparados casting e spin-coating. No primeiro caso, utilizou-se um feixe de laser pulsado de alta intensidade e constatou-se a degradação do filme (dados não mostrados). No segundo caso, mesmo sob várias horas de irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio, não foi observada qualquer isomerização nos filmes (dados não mostrados).

5. Conclusões

Mostramos nesse trabalho que a fabricação de filmes automontados compostos de PAH e azocorantes é possível e a eficiência da deposição e a morfologia do filme podem ser bastante alteradas em função das condições (tipo de corante, tipo de polieletrólito, pH, força iônica e presença de sais) impostas nas soluções de origem.

Com base nos resultados obtidos para os três corantes pode-se concluir que os agregados de moléculas de corante estão também presentes nos filmes, que forma um ambiente no qual existe um aumento de concentração local similar ao observado em solução quando os mesmos interagem com o PAH. As evidências espectrais da agregação dependem do corante. Através de evidências espectroscópicas mostrou-se que há uma interação entre o PAH e os corantes azo em solução e que os espectros das espécies formadas se assemelham aos respectivos espectros dos filmes automontados. Porém, no caso dos filmes, as evidências espectrais apresentam-se ainda mais fortes.

A mudança de pH altera a carga das moléculas de azocorante e a densidade de carga do polieletrólito. Nesta última espécie, a diminuição da densidade de carga leva a uma mudança de conformação da forma mais estendida para uma forma enovelada, favorecendo a sua deposição dessa molécula. A adsorção da macromolécula do polieletrólito em sua conformação mais enovelada, que ocorre em pH alto no caso do PAH, aumenta a capacidade de adsorção das moléculas de azocorantes, pois parte de seus grupos iônicos capazes de interagir com as moléculas do azocorante (grupos NH_3^+) não estão interagindo com o substrato sobre o qual o polieletrólito está depositado. Além disso um ganho de área superficial em virtude do aumento de espessura e de rugosidade com a deposição da camada de polieletrólito. Com isso, a capacidade de adsorção dessa superfície aumenta e a quantidade de moléculas de azocorantes adsorvidas será maior. Finalmente, quanto menor a densidade de carga da molécula de polieletrólito, maior será o número necessário das mesmas para compensar uma determinada carga superficial do substrato. Com o aumento

desse número, maior será a quantidade de sítios presentes passíveis de ligação com as moléculas de corante. Portanto, pode-se concluir que os filmes fabricados em um maior valor de pH possuem maior rugosidade em relação a filmes fabricados em pH mais baixos

Com relação à molécula de corante temos que a sua densidade de carga também modifica o seu modo de deposição, de modo que quanto maior for o seu valor, maior será a força de atração entre as duas espécies (corante e polieletrólito). Por exemplo, foi observado que as duas espécies estudadas aqui que mais se adsorvem são os CR e PSS. Uma mudança de $\text{pH} = 3$ para 7 causa um grande aumento de adsorção do CR mas não afeta a adsorção do PSS. Considerando-se que o polieletrólito se encontra numa mesma conformação nestas duas condições de pHs, isso pode ser explicado pela diferença de carga dos dois corantes nos dois pHs: o CR apresenta uma constante de equilíbrio ácida maior que a do PSS e, por isso, o CR adquire maior carga em valores de pH mais baixos ($\text{pH} = 3 - 5$) que o PSS (acima de $\text{pH} = 11$). Além disso, outros fatores estruturais das moléculas de azocorantes podem estar envolvidos e poderiam explicar melhor o comportamento de adsorção do MO, o qual possui uma constante de ionização muito próxima da constante do CR, mas adsorve muito menos em filmes automontados nas mesmas condições.

Foi ainda observado que a presença de tampão nas soluções de origem dos filmes automontados modifica as características de adsorção. A blindagem de sítios iônicos promovida pela presença de contra-íons na solução e a alteração na conformação da cadeia do polieletrólito são dois dos fatores que levam ao enfraquecimento das interações que ocorrem entre o corante e o polieletrólito nessa condição.

6. Referências

- ¹ Eckle M., Decher G.; *"Tuning the performance of layer-by-layer assembled organic light emitting diodes by controlling the position of isolating clay barrier sheets"*; Nano Lett., (2001), 1, 45-49.
- ² Paterno L. G., Mattoso L. H. C., de Oliveira Jr. O. N., *"Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações"*; Quím. Nova, (2001), 24, 228-235.
- ³ Fendler J. H., *"Self-assembled nanostructured materials"*; Chem. Mater., (1996), 8, 1616-1624.
- ⁴ Zahr A. S., de Villiers M., Pishko M. V.; *"Encapsulation of drug nanoparticles in self-assembled macromolecular nanoshells"*; Langmuir, (2005), 21, 403-410.
- ⁵ Diaspro A., Silvano D., Krol S., Cavalleri O., Gliozzi A.; *"Single living cell encapsulation in nano-organized polyelectrolyte shells"*; Langmuir, (2002), 18, 5047-5050.
- ⁶ Kotov N. A., Magonov S., Tropsha E.; *"Layer-by-layer self-assembly of aluminosilicate-polyelectrolyte composites: mechanism of deposition, crack resistance, and perspectives for novel membrane materials"*; Chem. Mater., (1998), 10, 886-895.
- ⁷ Lvov Y., Haas H., Decher G., Mohwald H.; *"Successive deposition of alternate layers of polyelectrolytes and a charged virus"*; Langmuir, (1994), 10, 4232-4236.
- ⁸ Shiratori S. S., Rubner M. F.; *"pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes"*; Macromolecules, (2000), 33, 4213-4219.
- ⁹ Cooper T. M., Campbell A. L., Crane R. L.; *"Formation of polypeptide-dye multilayers by electrostatic self-assembly technique"*; Langmuir, (1995), 11, 2713-2718.
- ¹⁰ Kotov N. A., *"Layer-by-layer self-assembly: The contribution of hydrophobic interactions"*; Nanostruct. Mat., (1999), 12, 789-796.
- ¹¹ Ngankam P. A., Lavallo Ph., Voegel J. C., Szyk L., Decher G., Schaaf P., Cuisinier F. J. G.; *"Influence of Polyelectrolyte Multilayer Films on Calcium Phosphate Nucleation"*; J. Am. Chem. Soc., (2000), 122, 8998-9005.
- ¹² Mendelsohn J. D., Yang S. Y., Hiller J., Hochbaum A. I., Rubner M. F.; *"Rational design of cytophilic and cytophobic polyelectrolyte multilayer thin films"*; Biomacromolecules, (2003), 4, 96-106.
- ¹³ Anderson J. M.; *"Biological responses to materials"*; Annu. Rev. Mater. Res., (2001), 31, 81-110.
- ¹⁴ Ratner B. D., J. Biomed. Mater. Res., (1993), 27, 837 citado em Biomacromolecules, (2003), 4, 96-106.
- ¹⁵ Muller W., Ringsdorf H., Rump E., Wildburg G., Zhang X., Angermaier L., Knoll W., Liley M., Spinke J.; *"Attempts to mimic docking processes of the immune system: recognition-induced formation of protein multilayers"*; Science, (1993), 262, 1706-1708.
- ¹⁶ Spinke J., Liley M., Guder H.-J., Angermaier L., Knoll W.; *"Molecular recognition at self-assembled monolayers: the construction of multicomponent multilayers"*; Langmuir, (1993), 9, 1821-1825.
- ¹⁷ Lvov Y., Ariga K., Ichinose I., Kunitake T.; *"Assembly of Multicomponent Protein Films by Means of Electrostatic Layer-by-Layer Adsorption"*; J. Am. Chem. Soc., (1995), 117, 6117-6123.
- ¹⁸ Caruso F., Niikura K., Furlong D. N., Okahata Y.; *"2. Assembly of alternating polyelectrolyte and protein multilayer films for immunosensing"*; Langmuir, (1997), 13, 3427-3433.
- ¹⁹ Caruso F.; *"Hollow capsule processing through colloidal templating and self-assembly"*; Chem. Eur. J., (2000), 6, 413-419.

-
- ²⁰ Caruso F., Yang W., Trau D., Renneberg R.; "Microencapsulation of uncharged low molecular weight organic materials by polyelectrolyte multilayer self-assembly"; *Langmuir*, (2000), 16, 8932-8936.
- ²¹ Park M.-K., Deng S., Advincula R. C.; "pH-sensitive bipolar ion-permselective ultrathin films"; *J. Am. Chem. Soc.*, (2004), 126(42), 13723-13731.
- ²² Fou A. C., Onitsuka O., Ferreira M., Rubner M. F., Hsieh B. R.; "Fabrication and properties of light-emitting diodes based on self-assembled multilayers of poly(phenylene vinylene)"; *J. Appl. Phys.*, (1996), 79, 7501-7509.
- ²³ Onitsuka O., Fou A. C., Ferreira M., Hsieh B. R., Rubner M. F.; "Enhancement of light emitting diodes base on self-assembled heterostructures of poly(p- phenylene vinylene)"; *J. Appl. Phys.*, (1996), 80, 4067-4071.
- ²⁴ Yoo D., Shiratori S. S., Rubner M. F.; "Controlling bilayer composition and surface wettability of sequentially adsorbed multilayers of weak polyelectrolytes"; *Macromolecules*, (1998), 31, 4309-4318.
- ²⁵ Hoogeveen N. G., Stuart M. A. C., Fleer G. J.; "Formation and stability of multilayers of polyelectrolytes"; *Langmuir*, (1996), 12, 3675-3681.
- ²⁶ Rojas O. J., Ernstsson M., Neuman R. D., Claesson P. M.; "Effect of polyelectrolyte charge density on the absorption and desorption behavior on mica"; *Langmuir*, (2002), 18, 1604-1612.
- ²⁷ Decher G., Schmitt J., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, (1992), 89, 160 citado em *Macromolecules*, (2000), 33, 4213-4219.
- ²⁸ dos Santos Jr., D. S., Bassi A., Rodrigues Jr., J. J., Misoguti L., Oliveira Jr., O. N., Mendonça C. R.; "Light-induced storage in layer-by-layer films of chitosan and an azo dye"; *biomacromolecules*, (2003), 4, 1502-1505.
- ²⁹ Camilo C. S., dos Santos Jr., D. S., Rodrigues Jr., J. J., Vega M. L., Campana Filho S. P., Oliveira Jr., O. N., Mendonça C. R.; "Surface-relief gratings and photochemical birefringence in layer-by-layer films of chitosan and a azopolymer"; *Biomacromolecules*, (2003), 4, 1583-1588.
- ³⁰ Zucolotto V., Mendonça C. R., dos Santos D. S., Balogh D. T., Zílio S. C., Oliveira O. N. Jr, Constantino C. J. L., Aroca R. F.; "The influence of electrostatic and h-bonding interanctions on the optical storage of layer-of-layer films of an azopolymer"; *Polymer*, (2002), 43, 4645-4650.
- ³¹ Griffiths J.; "Photochemistry of azobenzene and its derivatives"; *Chem. Soc. Rev.*, (1972), 1, 481-493.
- ³² Rau H.; "Über die strahlunglosedesaktivierung von azoverbindungen und die lichtecktheit von azofarbstoffen"; *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, (1968), 72, 408-414.
- ³³ Badger G. M., Drewer R. J., Lewis G. E.; "Photochemical reactions of azo compounds VI. Determination of quantum yields and some aspects of the mechanism of photochemical cyclodehydrogenation"; *Austr. J. Chem.*, (1966), 19, 643-666.
- ³⁴ Lewis, G. E.; "Photochemical reactions of azocompounds. I. Spectroscopic studies of the conjugate acids of cis- and trans-azobenzene"; *J. Org. Chem.*, (1960), 25, 2193-2195.
- ³⁵ Cooper T. M., Stone M. O.; "Investigation of self-assembly upon formation of an eletrostatic complex of congo red and a helical peptide"; *Langmuir*, (1998), 14, 6662-6668; e referências citadas nesse.
- ³⁶ Lewis, G. E., Mayfield R. J.; "Photoreactions of azocompounds. VII. Studies of the photochemical reactions of azobenzene under various acid conditions"; *Aust. J. Chem.*, (1966), 19, 1445-1454.
- ³⁷ Ariga K., Lvov Y., Kunitake T.; "Assembling alternate dye-polyion molecular films by electrostatic layer-by-layer adsorption"; *J. Am. Chem. Soc.*, (1997), 119, 2224-2231.

- ³⁸ Advincula R. C., Fells E., Park M.-K.; "Molecularly ordered low molecular weight azobenzene dyes and polycation alternate multilayer films: aggregation, layer order and photoalignment"; Chem. Mater. (2001), 13, 2870-2878.
- ³⁹ Abbott L. C., Batchelor S. N., Oakes J., Smith J. R. L., Moore J. N.; "Spectroscopic studies of the intermolecular interactions of a bis-azo dye, direct blue 1, on di- and trimerization in aqueous solution and in cellulose"; J. Phys. Chem. B., (2004), 108, 13726-13735.
- ⁴⁰ Dante S., Advincula R., Frank C. W., Stroeve P.; "Photoisomerization of polyionic layer-by-layer films containing azobenzene"; Langmuir, (1999), 15, 193-201.
- ⁴¹ Sekkat Z., Knoll W.; "Photoreactive Organic Thin Films"; Academic Press, (2002).
- ⁴² Dürr H., Laurent H. B.; "Photochromism Molecules and Systems"; Elsevier, (1990), 165-188.
- ⁴³ Gerson F., Heilbronner E.; "Physikalisch-chemische eigenschaften und elektronenstruktur der azo-verbindungen. Teil XI: bemerkungen zur stuktur des azonium-kations des *p,p'*-Bis-dimethylamino-azobenzols"; Helv. Chim. Acta, (1962), 45, 51-59.
- ⁴⁴ Solomons G., Fryhle C.; "Química Orgânica"; vols. 1 e 2, ed. LTC, (2000).
- ⁴⁵ Haselbach E., Heilbronner E.; "The structure of the protonated azo-link in 2,2'-azo-isobutane"; Tetrahedron Lett., (1967), 4531-4535.
- ⁴⁶ Hartley G. S.; Nature, (1937), 140, 281; "The cis form of azobenzene and the velocity of the thermal cis trans conversion of azobenzene and some derivatives"; Hartley G. S., J. Chem. Soc., (1938), 633-643.
- ⁴⁷ Lednev I. K., Ye T.-Q., Matousek P., Towrie M., Foggi P., Neuwahl F. V. R., Umapathy S., Hester R. E., Moore J. N.; "Femtosecond time-resolved uv-visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene: dependence on excitation wavelength"; Chem. Phys. Lett., (1998), 290, 68-74.
- ⁴⁸ Hampson C. G., Robertson J. M.; "Bond lengths and resonance in the cis-azobenzene molecule"; J. Chem. Soc., (1941), 409-413.
- ⁴⁹ Yamaki S. B.; "Estudo de polímeros vítreos através do uso de sondas moleculares fotocromáticas"; (1996), Dissertação de Mestrado, IQ-Unicamp.
- ⁵⁰ de Oliveira M. G.; "Estudo de propriedades de polímeros através de sondas fotocromáticas"; (1992), Tese de Doutorado, IQ-Unicamp.
- ⁵¹ Ishimura, K.; Hayashi, Y. Alkiyama, H.; Ikeda, T.; Ishizuki, N.; "Photo-optical liquid crystal cells driven by molecular rotors"; Appl. Phys. Lett., (1993), 63, , 449-451.
- ⁵² Yoo D, Shiratori S. S., Rubner M. F.; "Controlling bilayer composition and surface wettability of sequentially adsorbed multilayers of weak polyelectrolytes"; Macromolecules, (1998), 31, 4309-4318.
- ⁵³ Shiratori S. S., Rubner M. F.; "pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes"; Macromolecules, (2000), 33, 4213-4219.
- ⁵⁴ Poptoshev E., Schoeler B., Caruso F.; "Influence of solvent quality on the growth of polyelectrolyte multilayers"; Langmuir, (2004), 20, 829-834.
- ⁵⁵ Feryl A., Schoeler B., Cassagneau T., Caruso F.; "Nanoporous thin films formed by salt-induced structural changes in multilayers of poly(acrylic acid) and poly(allylamine)"; Langmuir, (2001), 17, 3779-3789.
- ⁵⁶ Park M.-K., Deng S., Advincula R. C.; "pH-sensitive bipolar ion-permselective ultrathin films"; J. Am. Chem. Soc., (2004), 126, 13723-13731.
- ⁵⁷ Kasha M., Rawls H. R., Ashraf El-Bayoumi M., "The exciton model in molecular spectroscopy"; Pure Appl. Chem., (1965), 11, 371-392.
- ⁵⁸ de Boni L.; "Não Linearidades Ópticas em Azocompostos"; (2004), Tese de Doutorado, IFSC-USP.

-
- ⁵⁹ Mendonça C. R., Misoguti L., Zilio S. C.; "Z-scan measurements with Fourier analysis in ion-doped solids"; *Appl. Phys. Lett.*, (1997), 71, 2094-2096.
- ⁶⁰ Mendonça C. R.; "Dinâmica de Não Linearidades Ópticas em Macromoléculas e Oligômeros"; (2000), Tese de Doutorado, IFSC-USP.
- ⁶¹ Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed., CRC Press, 2004-2005, p. 8-19.
- ⁶² Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Germany, 5th ed., vol. A14, p. 127-147.
- ⁶³ Kortum, Vogel and Andrussov, "Dissociation Constants of Organic Acids and Aqueous Solution", Butterworths, London, (1961).
- ⁶⁴ Koethoff and Elving, "Treatise on Analytical Chemistry, Interscience Encyclopedia", New York, 1, (1959).
- ⁶⁵ Evans D. F., Wennerstrom H., "The Colloidal Domain - Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet", VCH Publishers Inc., (1994), 298-301.
- ⁶⁶ Cho J., Quinn J. F., Caruso F.; "Fabrication of polyelectrolyte multilayer films comprising nanoblended layers"; *J. Am. Chem. Soc.*, (2004), 126, 2270-2271.
- ⁶⁷ Ferreira M., Rubner M. F.; "Molecular-level processing of conjugated polymers. 1. Layer-by-layer manipulation of conjugated polyions"; *Macromolecules*, (1995), 28, 7107-7114.
- ⁶⁸ Lyklema J.; "Fundamentals of Interface and Colloid Science", Vol. 2, Academic Press, (1995).
- ⁶⁹ Fixman M.; "The Poisson-Boltzmann equation and its application to polyelectrolytes"; *J. Chem. Phys.*, (1979), 70, 4995-5005.
- ⁷⁰ Odjik Th.; "On the limiting law solution of the cylindrical Poisson-Boltzmann equation for polyelectrolytes"; *Chem. Phys. Lett.*, (1983), 100, 145-150.
- ⁷¹ Stigter D.; "The charged colloidal cylinder with a gouy double layer"; *J. Colloid Interface Sci.*, (1975), 53, 296-302.
- ⁷² Odjik T.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, (1977), 15, 477 citado pela referência 66.
- ⁷³ Skolnick J., Fixman M.; "Electrostatic persistence length of a wormlike polyelectrolyte"; *Macromolecules*, (1977), 10, 944-948.
- ⁷⁴ Petrov A. I., Antipov A. A., Sukhorukov G. B.; "Base-acid equilibria in polyelectrolyte systems: from weak polyelectrolytes to inter polyelectrolyte complexes and multilayered polyelectrolyte shells"; *Macromolecules*, (2003), 36, 10079-10086.
- ⁷⁵ Schaller R. D., Lee L. F., Johnson J. C., Haber L. H., Saykally R. J., Viecele J., Benjamin I., Nguyen T., Schwartz B. J.; "The nature of interchain excitation in conjugated polymers: spatially-varying interfacial solvatochromism of annealed MEH-PPV films studied by near-field scanning optical microscopy (NSOM)"; *J. Phys. Chem. B*, (2002), 74, 9496-9506.
- ⁷⁶ Nguyen T., Yee R. Y., Schwartz B. J.; "Solution processing of conjugated polymers: the effects of polymer solubility on the morphology and electronic properties of semiconducting polymer films"; *J. Photochem. Photobiol. A*, (2001), 144, 21-30.
- ⁷⁷ Cossello R. F.; "Fotofísica de Polímeros Emissores de Luz: MEH-PPV", (2003), Tese de Mestrado, IQ-Unicamp.
- ⁷⁸ Zappa M.; "Polyelectrolyte Multilayer Hollow Microcapsules"; (2004), Diploma Thesis, Max Planck Institute.
- ⁷⁹ van der Schee H. A., Lyklema J.; "A lattice theory of polyelectrolyte adsorption"; *J. Phys. Chem.*, (1984), 88, 6661-6667.
- ⁸⁰ Buwalda R. T., Jonker J. M., Engberts J. B. F. N.; "Aggregation of azo dyes with cationic amphiphiles at low concentrations in aqueous solution"; *Langmuir*, (1999), 15, 1083-1089.
- ⁸¹ Iamazaki E. T., Atvars T. D. Z.; comunicação privada.

- ⁸² Loh W.; *“Comportamento da Série Homóloga dos p-hidroxibenzoatos de alquila em Solução e sua Interação com Sistemas Biomiméticos”*, (1992), Tese de Doutorado, IQ-Unicamp.
- ⁸³ El Seoud O. A.; *“Effects of organized surfactant assemblies on acid-base equilibria”*; *Adv. Colloid Interface Sci.*, (1989), 30, 1-30.
- ⁸⁴ Everaars M. D., Marcelis A. T. M., Kuijpers A. J., Laverdure E., Korona J., Koudijs A., Sudholter E. J. R.; *“Effects of introduction of mesogenic units in ammonium amphiphiles on the aggregation behavior in water”*; *Langmuir*, (1995), 11, 3705-3711.
- ⁸⁵ Itaya T., Ochiai H., Ueda K., Imamura A.; *“Stacking interaction of naphthalenesulfonate ions around poly(allylammonium) cation”*; *Macromolecules*, (1993), 26, 6021-6026.
- ⁸⁶ Yamamoto H., Nakazawa A., Hayakawa T.; *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, (1983), 21, 131-137 citado em *Langmuir*, (1999), 15, 1083-1089.
- ⁸⁷ Yamamoto H., Nakazawa A.; *“Induced optical activity in the complex of poly(L-arginine) with azo dyes”*; *Biopolymers*, (1984), 23, 1367-1377.
- ⁸⁸ Takagishi T., Ueno T., Kuroki N. Shima S., Sakai H.; *“Interaction of α -poly-L-lysine and β -poly-L-lysine with methyl orange and its homologs in aqueous solution: Results from dialysis and spectroscopic measurements”*; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, (1984), 22, 1281-1289.
- ⁸⁹ Klotz I. M., Royer G. P., Sloniewsky A. R.; *“Macromolecule-small molecule interactions. strong binding and cooperativity in a model synthetic polymer”*; *Biochemistry*, (1969), 8, 4752-4756.
- ⁹⁰ Ray A.; *“Solvophobic interactions and micelle formation in structure forming nonaqueous solvents”*; *Nature*, (1971), 231, 313-314.
- ⁹¹ Ladam G., Schaad P., Voegel J. C., Schaaf P., Decher G., Cuisinier F.; *“In situ determination of the structural properties of initially deposited polyelectrolyte multilayers”*; *Langmuir*, (2000), 16, 1249-1255.
- ⁹² Ngankam, P. A., Lavallo, Ph., Voegel, J. C., Szyk, L., Decher, G., Schaaf, P., Cuisinier, F. J. G.; *“Influence of polyelectrolyte multilayer films on calcium phosphate nucleation”*; *J. Am. Chem. Soc.*, (2000), 122, 8998-9005.
- ⁹³ Lee S.-H., Balasubramanian S., Kim D. Y., Viswanathan N. K., Bian S., Kumar J., Tripathy S. K.; *“Azo polymer multilayer films by electrostatic self-assembly and layer-by-layer post azo functionalization”*; *Macromolecules*, (2000), 33, 6534-6540.
- ⁹⁴ Hong J.-D., Park E.-S., Park A.-L.; *“Effects of added salt on photochemical isomerization of azobenzene in alternate multilayer assemblies: bipolar amphiphile-polyelectrolyte”*; *Langmuir*, (1999), 15, 6515-6521.
- ⁹⁵ Lvov Y., Ariga K., Onda M., Ichinose I., Kunitake T.; *“A careful examination of the adsorption step in the alternate layer-by-layer assembly of linear polyanion and polication”*; *J. Colloids & Surf. A*, (1999), 146, 337-346. verifique como abreviar.
- ⁹⁶ Lourenço J. M. C., Ribeiro P. A., Rego A. M. B., Fernandez F. M. B., Moutinho A. M. C., Raposo M.; *“Counterions in a poly(allylamine hydrochloride) and poly(styrene sulfonate) layer-by-layer films”*; *Langmuir*, (2004), 20, 8103-8109.
- ⁹⁷ Hofmeister F.; *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, (1888), 24, 247 citado pela referência 76.
- ⁹⁸ Salomaki M., Laiho T., Kankare J.; *“Counteranion-controlled properties of polyelectrolyte multilayers”*; *Macromolecules*, (2004), 37, 9585-9590.
- ⁹⁹ Salomaki M., Tervasmaki P., Areva S., Kankare J.; *“The Hofmeister anion effect and the growth of polyelectrolyte multilayers multilayers”*; *Macromolecules*, (2004), 20, 3679-3683.
- ¹⁰⁰ Collins K. D.; *“Ion hydration: implications for cellular function, polyelectrolytes, and protein crystallization”*; *Biophys. Chem.*, (2006), 119, 271-281.

-
- ¹⁰¹ Collins K. D.; "Charge density-dependent strength of hydration and biological structure"; *Biophys. J.*, (1997), 72, 65-76.
- ¹⁰² Yasuda M., Mizutani K.; "The viscosity b-coefficients of the anionic species of benzoic acid and its monosubstituted derivatives"; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1973), 46, 2226-2227 citado em *Biophys. Chem.*, (2006), 119, 271-281.
- ¹⁰³ Krestov G. A.; "Termodinamika ionik protsesov"; Khimiya; Leningrad, (1973), citado em: Jenkins H. D. B., Marcus Y.; "Viscosity B-coefficients of ions in solution"; *Chem. Rev.*, (1995), 95, 2695-2724 citado em *Biophys. Chem.*, (2006), 119, 271-281.
- ¹⁰⁴ Bingham E. C.; "Fluidity of Electrolytes"; *J. Phys. Chem.*, (1941), 45, 885 citado em: Jenkins H. D. B., Marcus Y.; "Viscosity B-coefficients of ions in solution"; *Chem. Rev.*, (1995), 95, 2695-2724 citado em *Biophys. Chem.*, (2006), 119, 271-281.
- ¹⁰⁵ Lvov Y., Decher G., Mohwald H.; "Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine)"; *Langmuir*, (1993), 9, 481-486.