

Estudo de força iônica em filmes LbL com capacidade de autorregeneração

Palavras-Chave: [filmes LbL], [filmes autorregenerativos], [densidade de carga]

Autores/as:

Shirley Monteiro Vieira da Rocha Hossack [UNICAMP]

Prof./^a Dr./^a Varlei Rodrigues (orientador) [UNICAMP]

Prof./^a Dr./^a Antônio Riul Jr. (co-orientador) [UNICAMP]

INTRODUÇÃO:

Filmes finos produzidos de materiais poliméricos são de grande interesse científico atualmente, tendo propriedades interessantes de serem estudadas, como capacidade de transporte elétrico, elasticidade, capacidade de autorregeneração, entre outros. Neste trabalho estudamos filmes finos poliméricos com capacidade de autorregeneração.

A autorregeneração é uma propriedade que permite que um material se regenera ao sofrer um dano em sua superfície. Esta propriedade pode ser atingida de duas maneiras: extrinsecamente e intrinsecamente. No primeiro caso, há um agente externo, como uma capsula, que quando ocorre o dano mecânico promove a regeneração. Na autorregeneração intrínseca, ao sofrer o dano mecânico as ligações físicas e/ou químicas são consertadas, normalmente ao entrar em contato com água ou uma outra Agente [1].

Os filmes estudados foram crescidos utilizando a técnica camada a camada (LbL, do inglês *Layer-by-Layer*) em que há adsorção espontânea do material no substrato pela diferença na densidade de carga superficial ao submergir o substrato na solução do polímero [2]. Nós estudamos filmes compostos de poli(ácido acrílico) (PAA) e poli-etilamina (PEI).

Os polieletrólitos PEI/PAA foram escolhidos para o projeto por apresentarem propriedades de autorregeneração e por terem um regime de crescimento exponencial para determinados valores de pH das soluções. Esta propriedade é útil para caso seja necessário um

filme relativamente grosso sem ter que depositar muitas camadas [1].

O objetivo deste trabalho é estudar a carga superficial camada a camada do filme utilizando um modelo descrito em [3] e também a sua capacidade autorregenerativa para quando as soluções são feitas com dois valores de pH diferentes. As propriedades dos filmes PEI/PAA mudam com o pH, pois estes são polieletrólitos fracos, ou seja, o seu grau de ionização depende fortemente do pH da solução. Vamos produzir dois filmes cujos pHs das soluções são diferentes, em ambas o pH do PAA é 4 e para o PEI vamos utilizar os pHs 9 e 6, os filmes com esses pHs serão denotados como PEI9/PAA4 e PEI6/PAA4 respectivamente.

METODOLOGIA:

Neste trabalho foram montados filmes finos poliméricos utilizando a técnica LbL por imersão. Durante o processo de montagem foram feitas medidas elétricas cada vez que uma camada era depositada utilizando um capacitômetro, com o valor da capacitância podemos estimar a densidade de carga. Esse processo é feito para os filmes PEI9/PAA4 e PEI6/PAA4, onde no fim vamos também fazer medidas de autorregeneração utilizando um microscópio óptico.

Preparação do substrato e das soluções:

O substrato utilizado é um eletrodo interdigitado (IDE), este está representado na figura 1. Estes consistem em placas de vidro com um caminho de ouro, como se fossem dois pentes intercalados, formando um capacitor planar. A descrição da produção desses eletrodos está descrita em [3].

As setas em vermelho na figura (1) representam onde é feito o contato elétrico, esse contato é feito utilizando solda de estanho.

Para a utilização os IDEs são lavados com extran MA 02, um detergente neutro, enxaguados com água ultrapura e então eles passam pelo processo de hidrofilição. A hidrofilição consiste em mergulhar os IDEs por 10 minutos em uma solução de água ultrapura, H_2O_2 e NH_4OH com a proporção de 5:1:1 a $80^\circ C$. Esse processo faz com que o eletrodo adquira uma carga negativa na superfície, haverá a agregação espontânea do polycátion no substrato.

Para a montagem dos filmes precisamos das soluções dos polieletrólitos em água, a concentração das soluções de PEI e de PAA é $4mg/ml$. O pH do PAA é esperado que seja 4 e normalmente não é preciso ajustar. Já para o PEI precisamos de duas soluções com pHs diferentes, para isso foi utilizado uma solução de HCl 0.1M para ajustar o pH, o valor de pH desejado é 9 e 6.

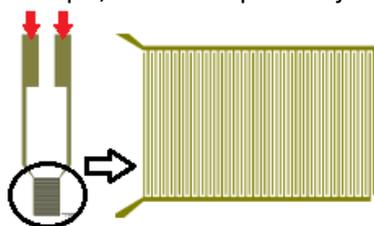


Figura 1 - O eletrodo interdigitado. A figura a esquerda é o eletrodo e a direita mostra os dígitos dele. As setas em vermelho indicam onde é feito o contato elétrico. Adaptado de [4].

Técnica LbL por imersão e coleta dos dados: Na figura 4 está representado o processo de deposição dos filmes, que consiste em mergulhar o substrato na solução do polycátion, por um tempo $t_{imersão}=15$ minutos. Depois disso enxaguamos o IDE em água ultra pura e deixamos o filme secando por $t_{secagem}=30$ minutos, simultaneamente medindo a impedância dos filmes. Em seguida mergulhamos o substrato na solução de poliânion seguida os mesmos passos adotados para o polycátion. Esse processo é repetido até se atingir a quantidade de camadas desejadas. O número de bicamadas montadas neste trabalho é 30.

Como o filme PEI/PAA possui muita água em sua estrutura, foi utilizado uma ventoinha ajudar na secagem. Isso não fará com que não tenha água na cadeia polimérica, mas com que não tenha água na superfície do filme, com isso teremos melhores medidas elétricas.

O aparato experimental está representado na figura 3 e foi desenvolvido em [3]. O processo de montagem de filmes é totalmente automatizado. Para a montagem dos filmes foi utilizado um braço eletrônico comandado por um programa em Arduino.

O capacitômetro: O circuito utilizado para realizar as medidas de capacitância está

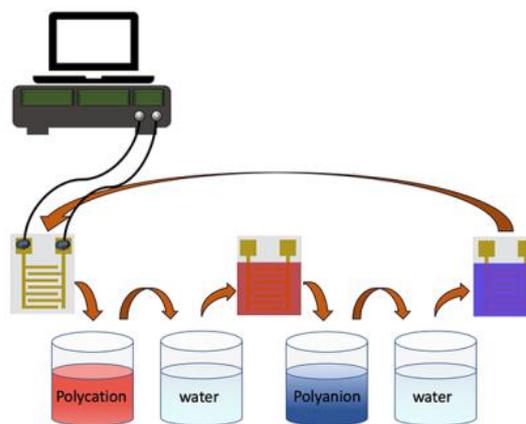


Figura 2 - Processo de formação de filmes LbL. A solução em vermelho é o polycátion, a em azul escuro o poliânion e em azul claro a água. Adaptado de [4].

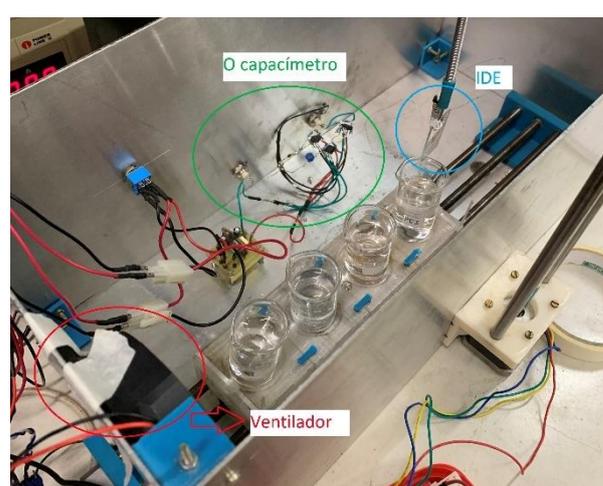


Figura 3 - O aparato experimental usado para a coleta de dados. Circulado em verde é o capacitômetro, em vermelho a ventoinha, e em azul o IDE. Os béqueres contêm as soluções dos polieletrólitos e a água de lavagem.

representado na figura 4, este é capacitômetro foi desenvolvido em [3]. O aparato está em uma caixa de metal para evitar ruídos externos, e os dados são coletados utilizando um Lock-in. O sinal de entrada está ligado por um cabo BNC na caixa e o sinal de saída está ligado direto no circuito para evitar ruídos também. Os valores utilizados para a frequência e a amplitude da tensão de entrada são respectivamente $V_0=0.2V$ e $f=2kHz$. O valor da tensão nas entradas dos amplificadores operacionais é $V_{cc}=6V$.

A resistência R_g é a resistência de ganho e está relacionada ao amplificador operacional cujo valor é $R_g=82k\omega$, C_p é a capacitância que queremos medir, R_p é a resistência associada a R_p , que idealmente seria infinita. Podemos considerar $C_p=C_{int}+C_{parasita}$, onde C_{int} é a capacitância de interesse que estamos interessados. C_v é um capacitor variável ajustado para compensar a capacitância parasita.

Resolvendo o circuito encontramos que a capacitância de interesse é:

$$C_{int} = \frac{V_f}{V_i R_g \omega} \cdot (1)$$

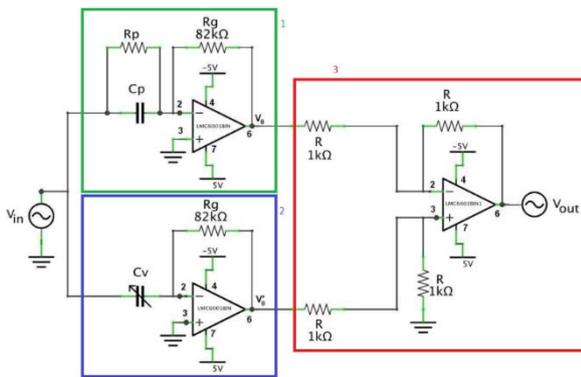


Figura 4 – O capacímetro utilizado. Adaptado de 3.

Estudo da densidade de carga: O modelo utilizado para estudar a densidade de carga está descrito em [3], para isso precisamos do valor da capacitância do eletrodo sem filmes. Para encontrar este valor os dados foram linearizados e o coeficiente linear é o valor utilizado, neste caso temos que $C_0 = (7.288 \pm 0.001)pF$.

O modelo consiste em considerar um potencial constante em série com C_p , vamos estudar a densidade de carga para as camadas em que há um salto no valor da capacitância, neste caso o salto ocorre na deposição do poliânion, então vamos considerar as camadas ímpares.

A expressão para a densidade de carga é:

$$\sigma_p = \frac{C_{2n-1} V_{CC}}{A'} \cdot (2)$$

$$V_{CC} = \frac{V_{out}}{2\pi R_G C'_{2n-1} \sqrt{\frac{1}{\tan^2 \phi} + 1}} - |V_{in}| \cdot (3)$$

onde ϕ é a fase do sinal de saída, A' a área do IDE, e C'_{2n-1} é o valor esperado quando linearizamos os valores de C para as camadas ímpares.

Medidas de autorregeneração: Para essas medidas é feito um corte no filme utilizando um bisturi cirúrgico e então o filme é imerso em água

ultrapura por 15 minutos para que ele se regenere.

Usando um microscópio digital Dino-Lite (AM3113T), foi tirada uma foto do filme com o corte antes e depois da imersão em água. O microscópio utilizado aumenta a imagem em 3 vezes. As fotos foram tiradas utilizando o aplicativo da webcam e para configurar a escala foi tirada uma foto do IDE onde o tamanho da marca que tem nele é conhecido. A autorregeneração é determinada por inspeção visual, qualitativamente comparando as imagens do filme na região danificada antes e depois de imerso em água.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os resultados apresentados aqui são para os filmes (PEI9/PAA4) e (PEI6/PAA4), os resultados são referentes às medidas elétricas e de autorregeneração feitas durante o projeto. Todos os filmes estudados aqui apresentam 30 bicamadas.

Medidas elétricas para o (PEI9/PAA4): Os dados do valor da capacitância para o (PEI9/PAA4) estão representados na figura 5. Os valores de tensão de entrada e do tempo de imersão e secagem são os que foram ditos na seção de metodologia.

Esse trabalho foi baseado em [3], onde foram utilizados os polieletrólitos PDDA/CuTsPc e neste caso foi observado um salto de capacitância na deposição do polycation com um efeito zig-zag dos pontos, enquanto se observarmos a figura 5 vemos que houve um salto de capacitância ao se depositar o PAA, que é o poliânion.

Analisando os dados representados na figura 5 vemos que para as primeiras bicamadas há um comportamento de zig-zag nos dados e esse comportamento volta a ser relevante depois da décima quinta bicamada. O comportamento da capacitância muda na bicamada 15, que é quando o crescimento do filme (PEI9/PAA4) passa de ser exponencial para linear [1].

É importante perceber no gráfico da figura 5 que as barras de incerteza são relativamente grandes, para alguns pontos são duas ordens de grandeza maior que o que visto em [3]. Isso se deve devido ao fato de estarmos fazendo as medições durante o tempo de secagem. O PAA absorve muita água depois da lavagem, e então a capacitância do filme muda durante o tempo de secagem, quando a água superficial vai secando durante a medição.

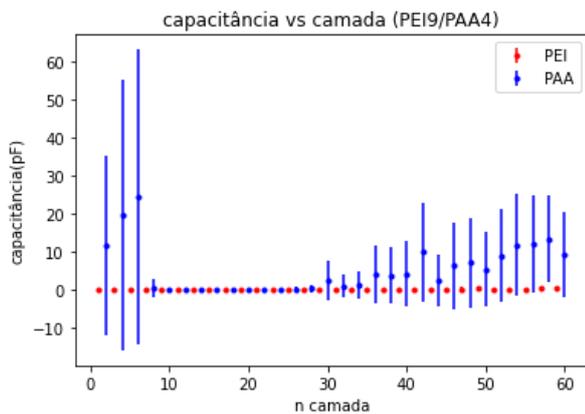


Figura 5 – Gráfico da capacitância em função do número de monocamadas n para o filme (PEI9/PAA4). Em vermelho são os dados adquiridos quando a última camada é o PEI e em azul o PAA.

É possível ver esse efeito no gráfico da figura 6, onde analisamos a capacitância em função do tempo de medida para alguns valores de n , na deposição do PAA. Vemos que para as camadas 2 e 4 a capacitância muda em duas ordens de grandeza o seu valor, quanto para a camada 20 não muda muito, como o esperado observando nas incertezas no gráfico da capacitância em função de n .

Uma outra análise que podemos fazer é em relação à fase em função do número de camadas depositadas, que está representado na figura 6. Percebe-se que a fase diminui conforme a deposição das camadas e que a fase do PAA tende a ser menor. Isso indica a retenção de água nas cadeias poliméricas e que o PAA absorve mais água que o PEI.

Análise da densidade superficial de carga para o (PEI9/PAA4): A expressão para encontrar a densidade de carga é a equação 2. Para encontrar a densidade de carga precisamos dos valores linearizados da capacitância das camadas ímpares, queremos os valores de C'_{2n-1} .

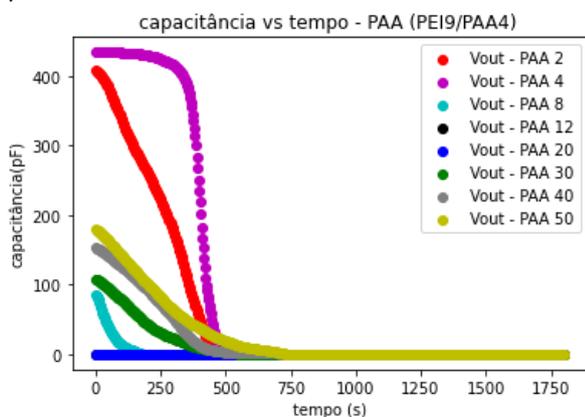


Figura 6- Gráfico da capacitância em função do tempo durante o tempo de secagem para a camada de PAA para o PEI9/PAA4.

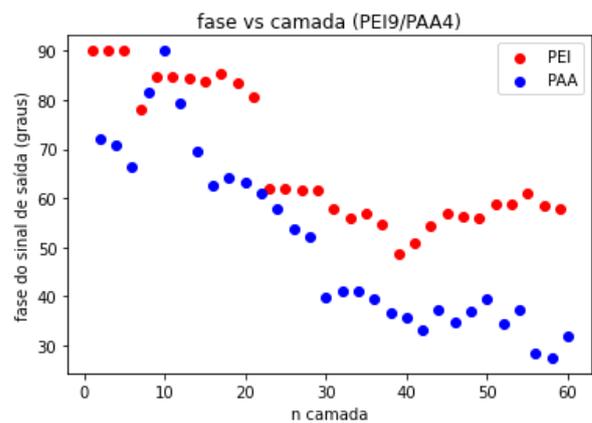


Figura 7- Gráfico da fase em função do número de monocamadas para o PEI9/PAA4.

A linearização foi feita somente com os valores a parte da 15ª bicamada, isso porque queremos analisar os dados quando o comportamento da capacitância é linear e crescente.

Foi então calculado a densidade superficial de carga para todos os pontos e vamos considerar a média desse valor para as camadas, então a densidade de carga para o (PEI9/PAA4) é $\sigma_{PEI9/PAA4} = (6.3 \pm 5.19)10^{-18}C/\mu m^2$.

Medidas elétricas para o (PEI9/PAA4): A análise para o (PEI6/PAA4) é análoga a do (PEI9/PAA4), a figura 9 representa os dados da capacitância em função do número de camadas. Vemos neste gráfico que o comportamento zig-zag está presente em todos os pontos, diferente do caso anterior. Vemos que o comportamento muda na 15ª bicamada, a capacitância das camadas ímpares passa a ser crescente a partir dessa camada.

As barras de incertezas também são relativamente grandes, pelo mesmo motivo já explicado anteriormente.

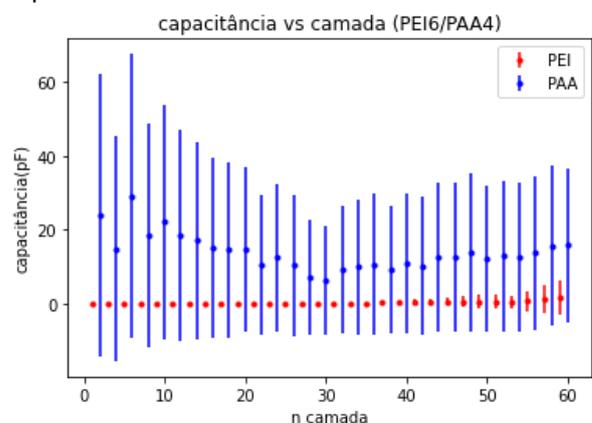


Figura 9 - Gráfico da capacitância em função do número de monocamadas n para o filme (PEI6/PAA4).

Analisando a fase vemos que o filme também absorve água durante as deposições, entretanto a partir da 15ª bicamada a fase não muda depois de depositar o polieletrólito, o que indica que neste ponto o PEI e o PAA absorvem água na mesma proporção.

Análise da densidade superficial de carga para o (PEI6 /PAA4): A análise é análoga a feita anteriormente, neste caso temos que a densidade de carga para esse filme é $\sigma_{PEI6/PAA4} = (8.6 \pm 5.6)10^{-19}C/\mu m^2$. Este é um valor é em torno de 10 vezes maior que o do (PEI9/PAA4).

Medidas de autorregeneração: As medidas de autorregeneração estão representadas na figura 12 e 13. Para o filme (PEI9/PAA4) foi observada a autorregeneração, a região circulada em vermelho na figura 12 mostra um corte de 76µm, e nesse o filme se autorregenerou sem cicatriz. Já na região em verde, onde o corte tinha um tamanho de 180 µm, houve regeneração, mas com uma cicatriz. Sabemos que houve regeneração, pois é possível ver que o material migrou para a parte do corte. Importante notar que a espessura do filme é de 34 µm. Na figura 13 vemos que o filme (PEI6/PAA4) não se autorregenerou, o tamanho dos cortes foi de 95 µm e 140 µm.

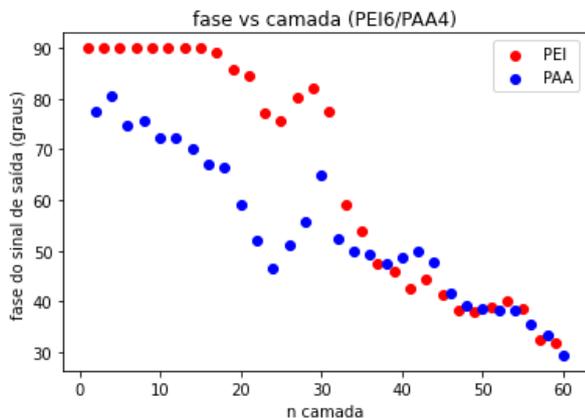


Figura 10- Gráfico da fase em função do número de monocamadas para o PEI6/PAA4.

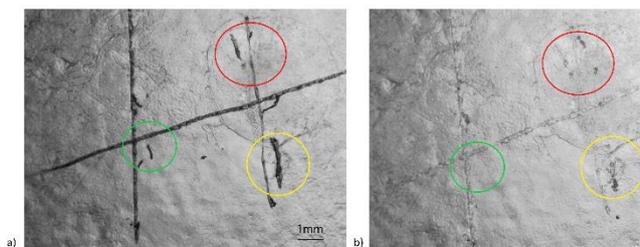


Figura 12- Imagem do corte recém feito a) e depois de 15 minutos imerso em água b) para o filme PEI9/PAA4.

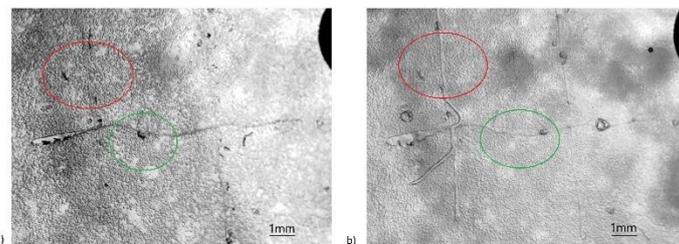


Figura 13- Imagem do corte recém feito a) e depois de 15 minutos imerso em água b) para o filme PEI6/PAA4.

CONCLUSÕES:

Neste trabalho estudamos filmes LbL formados por PEI/PAA, estes foram escolhidos por terem capacidade autorregenerativa dependendo do valor do pH utilizado em suas soluções.

Foram feitas medidas de capacitância dos filmes a cada camada durante a deposição e com essas medias foi observado um efeito zig-zag da capacitância como esperado, mas com o salto da capacitância ocorrendo ao se depositar a camada do poliânion, não a do policátion como em [3].

Observou-se também que o filme absorve água durante a deposição, em especial durante a deposição do PAA, é possível perceber isso pelo valor da capacitância e pela fase do sinal de saída.

Concluimos então que a densidade de carga do filme (PEI9/PAA4) é duas ordens de grandeza menos que o (PEI6/PAA4), onde o primeiro é autorregenerativo e o segundo não, como esperado [1].

BIBLIOGRAFIA

- [1] X. Wang, F. Liu, X. Zheng, and J. Sun, "Water-enabled self-healing of polyelectrolyte multilayer coatings," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 48, pp. 11378–11381, 2011
- [2] J. J. Richardson, M. Björnmalm, and F. Caruso, "Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms," *Science*, vol. 348, no. 6233, 2015
- [3] R. C. H. Ferreira, Growth study of self-assembled nanostructured films using capacitance measurement
PhD thesis, Universidade Estadual de Campinas, 2016.
- [4] R. C. Hensel, K. L. Rodrigues, L. P. Vinicius do, J. Riul, Antonio, and V. Rodrigues, "Automated self-assembly and electrical characterization of nanostructured films," *MRSCommunications*, vol. 8, pp. 283–288, 06 2018.