Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos - IFSC
Instituto de Química de São Carlos - IQSC
Escola de Engenharia de São Carlos – EESC

***Adsorção de poli(o-metoxianilina) em
filmes automontados***

Nara Cristina de Souza

*Tese apresentada à área de Interunidades
em Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade de São Paulo, como parte dos
requisitos para a obtenção do Título de
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.*

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr.

São Carlos – São Paulo

2002

de Souza, Nara Cristina

Adsorção de poli(o-metoxianilina) em filmes automontados.
São Carlos, 2002.
141p.

Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos/ Instituto de Física de
São Carlos/Instituto de Química de São Carlos/ Universidade
de São Paulo, 2002.

Área: Interunidades: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo N. de Oliveira Júnior

1. Filmes automontados, 2. Análise morfológica – AFM, 3. Poli(o-metoxianilina)
I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

e-mail: wladerez@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE NARA CRISTINA DE SOUZA APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 12-12-2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior (Orientador e Presidente) – IFSC-USP

Profa. Dra. Annette Gorenstein – UNICAMP

Prof. Dr. Maurício da Silva Baptista – IQ-USP

Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho – IQSC-USP

Prof. Dr. José Fabian Schneider – IFSC-USP

*Quando Deus não muda a tempestade, muda o homem
que luta contra ela. Quando não melhora
a embarcação, melhora o marinheiro.*

J. Mohana

Agradecimentos

Agradeço ao corpo docente do Departamento de Física de São Carlos que contribuíram para minha formação e de maneira especial aos professores do Grupo de Polímeros Bernhard Gross.

Ao prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr. pelas oportunidades e orientação. Aprendi muito com sua presença e incansável demonstração de entusiasmo, boa vontade e ritmo. A você Chu minha eterna admiração e respeito.

Ao prof. Dr. José Alberto Giacometti pela amizade e por ter me “adotado” na ausência do Chu. A sua esposa Maria pela receptividade.

À Fátima Raposo e Paulo Antonio (FCT/UNL, Lisboa). Agradeço por toda orientação e pelo “ponto de partida”.

Ao prof. Dr. Luciano da Fontoura Costa e ao doutorando Carlos Alberto Rodrigues por aceitarem o nosso desafio. Valeu por tudo Carlos!

À Dra. Débora T. Balogh pelo auxílio no laboratório de química e pela eficiência.

Ao prof. Dr. Alexandre Marletta (UFU) pela colaboração e amizade.

Ao prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes pela amizade e pelas “conversas sobre o futuro”.

Aos professores Ubirajara e José Schneider pelas valiosas contribuições.

Ao Dr. Marcelo A. Pereira da Silva pelas discussões e ajuda nas análises microscópicas.

Devo sempre agradecer a Deus por nunca me faltar um ombro amigo, pois se “ora me surpreendo com a impossibilidade de realizar alguns sonhos, há sempre alguém por perto para

amortecer minha frustração” ou celebrar minhas alegrias. Aos amigos aqui lembrados e aos esquecidos meu agradecimento.

A Sarita, Totó, Aldo, Ailton, Romildo e Mauro, pela acolhida.

Aos amigos do GPPBG Clarissa, Carla, Marystela, Luciana, Karen, Xuxa, Lucas, Rodrigo, Patrícia, Cristina, Paty, Silmar, Walterley, Célio, Fernando, Ubaldo e Letícia. Agradeço pela convivência, pela partilha de experiências e por tornar o grupo um lugar animadíssimo.

Ao companheiro de sala David pela paciência e pela amizade.

Ao Níbio, Bertho e Ademir pelas respostas aos problemas e pelos momentos de descontração.

À Rosângela pela amizade e socorro nas burocracias.

Aos goianos “comedores de pequi”: Dudu e Vanusa, Renato e Cristiane, Sauli e Cecília, Luciara e Djenaine. Agradeço pelo pedacinho do chão goiano que criamos em São Carlos.

Ao Arilson e Jefferson que são muito importantes para mim.

Ao pessoal da “experiência” Maria Helena e Horacio, Olga e Luis, Tereza e Luis Carlos, Tânia e Paulo, Wladimir, Eliane e Gabriela, Stênio e Soraia, Rose e Mario, Lourdes e Faria, Rosângela e Dirceu, Idalina e Carlos e ao Pe. José Antonio. Pela nossa cumplicidade!

À memória de Alba Dourado. Você tinha razão, “amigo é um bem perpétuo que a gente tem que cultivar”.

Às bibliotecárias e secretárias da pós-graduação que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus pais (Elpidio e Fátima) e irmãos (“Garro e Chris”) pelo apoio incondicional, e pelas divertidíssimas histórias e aventuras do nosso “clã”. É bom saber que a gente sempre conta com um respaldo como esse. À Fabiana pela confiança e respeito. À Ana Luisa e Isabela sempre me surpreendendo com novidades. Amo todos vocês!

Ao Josmary por tudo! Pela serenidade, dedicação, paciência e apoio. Pelo seu amor. Por me fazer entender que o exercício do silêncio é tão importante quanta a prática da palavra. Eu ainda chego lá!

À FAPESP pelo apoio financeiro e aos assessores científicos pelo cuidado com que analisaram meus relatórios.

Índice

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Lista de figuras.....	iii
Lista de tabelas.....	xi
Lista de símbolos.....	xiii
1 – Introdução.....	01
1.1- Técnicas de automontagem.....	03
1.2 – Tipos de filmes automontados por adsorção física.....	05
1.3 – Referências.....	06
2 – Considerações teóricas	09
2.1 – A equação de Johnson-Mehl-Avrami.....	09
2.2 – Leis de escala dinâmica	19
2.2.1 – Conceitos de fractais.....	22
2.2.2 – Modelos para crescimento de superfícies rugosas.....	23
2.2.2.1) Deposição aleatória (DA).....	23
2.2.2.2) Deposição aleatória com relaxação da superfície.....	24
Modelo de Edwards e Wilkinson (EW).....	24
Modelo de Villain.....	25
2.2.2.3) Deposição balística (DB) e a equação de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ).....	27
2.3 – Processos de adsorção.....	28
2.3.1 – A adsorção em interfaces gás-sólido e líquido-sólido.....	29
2.3.1.1 – Modelos simples de adsorção.....	29
2.3.1.2 – Tipos de isotermas obtidas experimentalmente.....	31

2.3.2 – Adsorção de polímeros.....	33
2.3.3 - Modelos analíticos.....	35
2.4 – Referências.....	37
3 – Materiais e Métodos.....	39
3.1 – Materiais.....	39
3.1.1 – Poli(o-metoxianilina).....	39
3.1.1.1. – Síntese da poli(o-metoxianilina).....	40
3.1.2 – Poli(ácido vinilsulfônico) – PVS.....	41
3.1.3 – Água ultrapura.....	41
3.1.4 – Preparação de substratos.....	41
3.1.5 – Determinação das concentrações das soluções	42
3.1.6 – Preparação das soluções aquosas de poli(o-metoxianilina) – POMA.....	44
3.1.6.1 – Variação da massa molar.....	45
3.1.6.2 - Cromatografia de exclusão de tamanho.....	47
3.1.7 – Preparação da solução aquosa de poli(ácido vinilsulfônico) – PVS.....	48
3.1.8 – Soluções de enxágüe.....	48
3.2 – Técnicas de análise e caracterizações.....	49
3.2.1 – Obtenção dos filmes automontados.....	49
3.2.1.1 – Preparação dos filmes.....	51
3.2.2 – Espectrofotometria de Ultravioleta-visível.....	51
3.2.3 - Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	52
3.2.4 – Microscopia óptica.....	52
3.2.5 – Microscopia de força atômica (AFM).....	53
3.3 - Referências.....	55
4 – Cinética de adsorção: resultados de espectroscopia UV-vis e discussão.....	56
4.1 – Introdução.....	56
4.2 – Participação de interações secundárias na adsorção.....	57
4.3 – A importância da polidispersividade da POMA na cinética de adsorção.	61

4.3.1 - Solução de POMA SI3 ($c = 0.036$ g/L e pH 3 - com controle de massa molar).....	62
4.3.2 - Soluções polidispersas.....	66
4.4 – Isoterma de adsorção.....	70
4.5 – Medidas de DSC em filmes POMA/PVS e POMA pó para comprovar a importância de ligações de hidrogênio.....	73
4.5.1 - Estudo da POMA em forma de pó.....	74
4.5.2 - Filmes automontados de POMA/PVS sobre sílica.....	78
4.6 – Discussão dos resultados.....	80
4.6.1 – Participação das interações secundárias.....	80
4.6.2 – Isoterma de adsorção.....	82
4.6.3 – Equilíbrio entre adsorção/dessorção.....	83
4.6 - Referências.....	85
5 – Caracterização morfológica de filmes POMA/PVS.....	88
5.1 – Introdução.....	88
5.2 – Caracterização estatística.....	91
5.2.1 – Filmes automontados obtidos a partir da solução <i>SI3</i>	91
5.2.2 – Filmes automontados obtidos a partir da solução <i>Sh2</i>	93
5.2.3 – Comparação entre as soluções de mesma polidispersividade e diferentes concentrações.....	97
5.2.4 – Comparação entre as soluções de diferentes polidispersividades e mesma concentração.....	101
5.3 – Investigação da formação de agregados de POMA.....	102
5.3.1 – Espectrofotometria de ultravioleta visível (UV-vis).....	103
5.3.2 – Microscopia óptica.....	104
5.3.3 – Microscopia de força atômica.....	105
5.4 – Referências.....	109
6 – Uso das leis de escala para explicar propriedades morfológicas.....	111
6.1 – Solução <i>SI3</i>	112
6.2 – Solução <i>Sh2</i>	117
6.2.1 – Parâmetro de Avrami.....	120

6.3 – Efeito das condições de secagem.....	123
6.3.1 – Análise morfológica.	123
6.3.2 – Espectroscopia de UV-vis e medida de espessura.....	125
6.3.3 – Análise da rugosidade e dimensão fractal.....	126
6.4 – Referências.....	130
7 – Conclusões.	132
7.1 - Referências.....	135
8 – Divulgação.....	136

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades de adsorção de poli(o-methoxianilina) (POMA) em filmes automontados, nos quais camadas de POMA foram alternadas com camadas de ácido polivinil sulfônico (PVS). Devido à baixa solubilidade da POMA, o método de preparação das soluções aquosas de POMA interfere nas características da adsorção. Para POMA com controle de massa molar, que contém fração de alta massa, a cinética de adsorção de uma camada de POMA em filmes de POMA/PVS obedece a um processo de dois estágios. O primeiro é um processo de primeira ordem enquanto o segundo é descrito pela função de Johnson-Mehl-Avrami com $n=1$, característico de crescimento de bastões. Este tipo de crescimento foi confirmado através de análises do tamanho dos agregados em medidas de microscopia de força atômica (AFM). As propriedades morfológicas desses filmes POMA/PVS foram analisadas usando leis de escala, onde a dimensão fractal foi 2.2, indicando adsorção *self-affine*. Para POMA polidispersa sem controle da massa molar, a quantidade de material adsorvido aumenta não monotonicamente com o tempo devido à competição entre os mecanismos de adsorção e dessorção. Tal competição foi também manifestada nas propriedades morfológicas, com o tamanho do grão nos filmes de POMA/PVS aumentando não monotonicamente com o tempo. A importância das ligações de hidrogênio no mecanismo de adsorção para POMA foi demonstrada em alguns experimentos. Por exemplo, foi mostrado que a adsorção é eficiente para soluções de POMA com pH 5 em que a POMA não está dopada e, portanto a atração iônica não pode ser responsável pela adsorção. Além disso, observou-se adsorção não autolimitada da POMA, a qual depende das interrupções no processo de adsorção. Foi notada, através de medidas de calorimetria de varredura diferencial (DSC), a presença de água no pó de POMA e em filmes automontados POMA/PVS sobre esferas de sílica. A energia de adsorção variou de 6 a 15 kcal/mol, que pode ser atribuída a ligações de hidrogênio. Devido a ligações de H a quantidade de material adsorvido aumenta com o número de bicamadas, e isto é refletido na isoterma de adsorção da POMA. As isotermas foram analisadas com o modelo de Filippova que descreve a cinética de adsorção de polieletrólitos em uma superfície plana, e permite obter energias de ativação para as interações entre polieletrólitos/polieletrólitos, polieletrólitos/interface e polieletrólitos/solvente. A energia de interação entre as moléculas adsorvidas no substrato (vidro ou filme automontado com bicamadas de POMA/PVS) aumenta com o número de bicamadas de 0.9 kcal/mol para substrato de vidro a 5.39 kcal/mol para uma camada de POMA adsorvida em um filme com 10 bicamadas de POMA/PVS.

Abstract

This thesis addresses the adsorption properties of poly(o-methoxyaniline) (POMA) in layer-by-layer (LBL) films, for which POMA layers were alternated with layers of the polyanionic poly(vinyl sulfonic acid) (PVS). Due to the reduced solubility of POMA, the method of preparation of POMA aqueous solutions interfered in the adsorption characteristics. For POMA with controlled mass, which contained high molecular weight fractions, the kinetics of adsorption of a POMA layer on already deposited POMA/PVS films obeyed a two-step process. The first process is a first-order kinetics process while the second one is described by the Johnson-Mehl-Avrami function with $n = 1$, characteristic of preferential growth of cylinders. This growth was confirmed in the analysis of aggregate size in atomic force microscopy (AFM) measurements. The morphological properties of these POMA/PVS films were analyzed using scaling laws, where the fractal dimension was approximately 2.2, denoting self-affine adsorption. For polydisperse POMA with no control of "molecular weight", the amount of material adsorbed increased non-monotonically with time due to a competition between adsorption and desorption mechanisms. Such competition was also manifested in the morphological properties, with the grain size in POMA/PVS films increasing non-monotonically with time. The importance of H-bonding in the adsorption mechanisms for POMA was demonstrated in several instances. For example, it is shown that POMA adsorption is efficient for solutions with pH 5 where POMA is not doped and therefore ionic attraction cannot be held responsible for adsorption. Moreover, non-self-limited adsorption of POMA was demonstrated, which depended on the interruptions in the adsorption process. H-bonding probably occurs in entrained water, which was shown to be present in POMA powder and in POMA/PVS films deposited on silica particles, using differential scanning calorimetry (DSC). Activation energies of 6-15 kcal/mol were estimated, which can be attributed to H-bonding. Because of H-bonding interactions the amount of material adsorbed increases with the number of bilayers, and this is reflected in the adsorption isotherms for POMA. The latter were analyzed with Fillippova's model in which the adsorption kinetics of polyelectrolytes on a planar surface is described. It allows estimation of activation energies characterizing interactions between polyelectrolyte/polyelectrolyte, polyelectrolyte/interface and polyelectrolyte/solvent. The energy of interaction between the molecules to be adsorbed and the substrate (bare or coated with POMA/PVS layers) increases with the number of bilayers, from 0.9 kcal/mol for the bare substrate to 5.39 kcal/mol for a POMA layer adsorbed on a 10-bilayer POMA/PVS film.

<i>Lista de figuras</i>	<i>Pág.</i>
<i>Figura 2.1</i> – Curva de reação para uma transformação homogênea.	10
<i>Figura 2.2</i> - Curva esquemática de crescimento de uma nova região. X é a fração volumétrica transformada.	11
<i>Figura 2.3</i> - Uma ilustração do conceito de volume estendido. Duas partículas foram nucleadas juntas e cresceram a um tamanho finito (raio crítico ou estável) no tempo t . Novas regiões c e d são formadas indicando crescimento radial das anteriores, mas a e b são novas partículas sendo que b foi formada em uma região já transformada.	13
<i>Figura 2.4</i> - Modelo esquemático de um material se transformando e as superfícies crescendo uma através da outra.	14
<i>Figura 2.5</i> – Triângulo de Sierpinski.	22
<i>Figura 2.6</i> – Esquema de deposição de partículas no modelo de deposição aleatório (DA).	21
<i>Figura 2.7</i> – Esquema de deposição de partículas no modelo de Edwards e Wilkinson (EW).	25
<i>Figura 2.8</i> – Esquema de deposição de partículas no modelo de Villain	26
<i>Figura 2.9</i> - Esquema de deposição de partículas para o modelo balístico (DB).	27
<i>Figura 2.10</i> – Classificação das formas das isotermas, quantidade adsorvida versus concentração. (Giles et al.).	32

Figura 2.11 - Modelo de um polieletrólito catiônico adsorvido num substrato carregado negativamente, com volta, cauda e trem.	34
Figura 3.1 – Fórmula estrutural da poli(o-metoxianilina) como sal de esmeraldina (protonada).	40
Figura 3.2- Forma estrutural do PVS, polieletrólito utilizado neste trabalho.	41
Figura 3.3 - Espectro típico obtido para uma solução aquosa de POMA.	43
Figura 3.4 - Espectros de soluções aquosas de POMA com a concentração de 0,038 g/L e diferentes pH representando os pontos isobésticos a 385 e 475nm.	43
Figura 3.5 - Curva de calibração da absorbância a 475 nm em função da concentração de soluções de POMA.	44
Figura 3.6 – Distribuição de massa molar da solução de POMA Sh2.	48
Figura 3.7 - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes finos utilizando a técnica de automontagem. Um substrato carregado negativamente é imerso na solução catiônica durante um determinado intervalo de tempo, após o que o substrato já com uma camada é enxaguado numa solução aquosa com HCl para retirar as moléculas que não estiverem adsorvidas. Em seguida, é seco em fluxo de nitrogênio. O substrato é colocado na solução aniônica para formação da camada seguinte, e novamente enxaguado na solução aquosa e seco em nitrogênio, obtendo então duas camadas ou uma bicamada.	50
Figura 3.8 – Representação esquemática de duas bicamadas.	51

- Figura 3.9-** Representação esquemática de: a) microscópio de força atômica; b) pormenor da posição da ponta no modo de contato e modo intermitente (*"tapping mode"*). 54
- Figura 4.1** - Absorbância máxima versus o tempo de imersão acumulado (solução de POMA Sh2). Um único substrato é imerso diversas vezes na solução de POMA. 58
- Figura 4.2** - Absorbância máxima versus o tempo de imersão acumulado (solução de POMA Sh2). Um único substrato imerso por 9 vezes na solução de POMA. 60
- Figura 4.3** - Absorbância a 385nm versus tempo de imersão acumulado (soluções de POMA Sh1 e Sh2). Note que a solução Sh1 tem pH=5. 60
- Figura 4.4-** Crescimento de bicamadas de POMA/PVS sobre substratos de vidro com diferentes períodos de adsorção na solução de POMA SI3 (c = 0.03 g/L). O tempo de adsorção no PVS foi de 3 minutos. 63
- Figura 4.5** - Quantidade de massa de POMA adsorvida por unidade de área de POMA sobre filmes automontados de POMA/PVS em função do tempo de imersão do substrato. Os pontos experimentais foram obtidos a partir da inclinação do crescimento de filmes automontados com diferentes períodos de adsorção. (Solução SI3). 64
- Figura 4.6** - Absorbância máxima de POMA (Sh2) sobre 10 bicamadas já formadas de POMA/PVS e comprimento de onda em função do período de imersão da 11^a camada. 67

Figura 4.7 - Quantidade adsorvida da 11 ^a camada de POMA por unidade de área em função do período de imersão (solução Sh2). As barras de erro correspondem ao valor médio obtido de 3 amostras.	67
Figura 4.8 - Absorbância máxima de POMA sobre 10 bicamadas já formadas de POMA/PVS e comprimento de onda em função do período de imersão da 11 ^a camada de POMA (solução Sh3).	68
Figura 4.9 – Absorbância máxima de POMA sobre 10 bicamadas já formadas de POMA/PVS e comprimento de onda em função do período de imersão da 11 ^a camada de POMA (solução Sh4).	68
Figura 4.10 - Absorbância máxima de POMA (Sh5) sobre 10 bicamadas já formadas de POMA/PVS e comprimento de onda em função do período de imersão da 11 ^a camada de POMA.	68
Figura 4.11 – Espectros dos filmes automontados de POMA/PVS para diferentes períodos de imersão para construção da 11 ^a camada de POMA (solução Sh4).	70
Figura 4.12 – Isotermas de adsorção de POMA sobre vidro e bicamadas de POMA/PVS.	71
Figura 4.13 – Adaptação ao modelo de Filippova (equação 2.29) da isoterma de adsorção de POMA sobre diferentes substratos.	72
Figura 4.14 - Termograma obtido por DSC à velocidade de aquecimento, T_x , igual a 10 °C/min, para uma amostra de POMA (pó). O inset corresponde aos termogramas obtidos com T_x igual a 17 °C/min para diferentes amostras de pó de POMA.	74

Figura 4.15 - Difractograma para amostras de POMA (pó) em diferentes condições.	75
Figura 4.16 – Gráfico de Ozawa e Chen para obtenção da energia de ativação efetiva, para o primeiro pico endotérmico.	76
Figura 4.17 – Gráfico de Ozawa e Chen para obtenção da energia de ativação efetiva, para o segundo pico endotérmico.	77
Figura 4.18 - Termogramas referentes à sílica, e a filmes automontados de POMA/PVS sobre sílica, submetidos a diferentes taxas de aquecimento.	79
Figura 5.1 –Estágios do método de análise de imagens utilizado: a) imagem original obtida por AFM; b) centros de massa correspondentes aos glóbulos contados; c) diagrama de Voronói; d) imagem original com o diagrama de Voronói superposto.	89
Figura 5.2 – Imagens originais (janela de varredura igual a 5 x 5 μm), imagens obtidas pelo programa com os respectivos centros de massa e os histogramas da distribuição de tamanho de grãos, para filmes obtidos com solução de POMA S/3.	91
Figura 5.3 – Histograma da distribuição de tamanhos para imagens de filmes obtidos a partir de solução menos polidispersa.	92
Figura 5.4 - Variação do numero de grãos e do raio médio dos glóbulos em função do tempo.	93

- Figura 5.5** - Imagens originais (janela de varredura igual a $2 \times 2 \mu\text{m}$), 94
imagens obtidas pelo programa com os respectivos centros de massa e
os histogramas da distribuição de tamanho de grãos, para filmes obtidos
com solução de POMA Sh2.
- Figura 5.6** - Histograma da distribuição de tamanhos para imagens de 95
filmes obtidos a partir de solução com alta polidispersividade, Sh2
(imagem correspondente a 11ª camada).
- Figura 5.7** - Variação do número de grãos e do raio médio dos 95
agregados em função do tempo (solução Sh2).
- Figura 5.8** - Histograma das distribuições de tamanhos para imagens de 96
filme obtido a partir das soluções Sh2 e SI3.
- Figura 5.9** - Histogramas das distribuições de tamanhos para imagens 98
de filmes obtidos a partir de solução com alta polidispersividade. As
concentrações das soluções são 0.03g/l (Sh5) e 0.6 g/l (Sh2).
- Figura 5.10** – Imagens de filmes automontados de POMA/PVS e suas 99
respectivas seções transversais e histogramas de distribuição de
tamanhos (janela de varredura igual a 500 nm). A primeira linha
corresponde a filme obtido de solução com polidispersividade controlada
(S/3). As outras três linhas correspondem a filmes obtidos de POMA mais
polidispersas, com diferentes concentrações (Sh5, Sh4 e Sh2
respectivamente).
- Figura 5.11** - Histogramas das distribuições de tamanhos para imagens 102
de filme obtido a partir de solução com alta (Sh5) e baixa
polidispersividade (S/3).

Figura 5.12 – Espectros UV-vis de soluções aquosas de POMA com diferentes concentrações e diferentes polidispersividades (pH 3).	103
Figura 5.13 – Espectros UV-vis de filmes automontados de POMA/PVS com diferentes concentrações e polidispersividade (pH 3).	104
Figura 5.14 – Imagens, obtidas por AFM, de filmes automontados correspondentes a: a) 15 bicamadas POMA/PVS (30/3 minutos) e concentração da solução de POMA S/3; b), c) e d) 10 bicamadas POMA/PVS (3/3 minutos). Período de imersão da 11 ^a camada de POMA igual a 30 minutos. As soluções de POMA utilizadas para esses últimos três filmes foram Sh5, Sh4 e Sh2 respectivamente.	106
Figura 5.15 – Variação do diâmetro médio (em solução e em filmes) e do número de agregados em função das concentrações mais polidispersas.	107
Figura 5.16 – Representação esquemática de agregados em solução (a), uma “parte” formadora deste agregado (b) e o agregado adsorvido na superfície de um substrato (c).	108
Figura 6.1 – Imagens topográficas obtidas por AFM para um filme com 15 bicamadas durante um período de adsorção de POMA (S/6) igual a 30 minutos para todas as camadas. As escalas correspondem a 10, 5, 2 e 1 μm ; 500, 200, 100 e 50 nm (da esquerda para a direita).	113
Figura 6.2 - Gráfico do diâmetro médio versus a altura média dos grãos, para $L = 1\mu\text{m}$ ($t = 30\text{ min}$).	114
Figura 6.3 - Gráfico da rugosidade versus comprimento da área varrida para a última camada de POMA com tempo igual a 30 minutos para a solução de POMA S/3.	115

Figura 6.4 – Gráfico log-log da rugosidade (W) versus escala (L) referente às imagens da figura 6.1.	116
Figura 6.5 – Imagens obtidas por AFM de filmes SA com a solução de POMA Sh2 no topo de 10 bicamadas de POMA/PVS. O período de imersão da 11ª camada de POMA foi de 0,10, 30 segundos; 1, 2, 10, 15, 30 minutos, 1, 2, 3 e 12 horas (da esquerda para a direita). A largura da janela de varredura para todas as imagens foi de 500 nm.	117
Figura 6.6 - Gráfico log-log da rugosidade versus tempo de adsorção de POMA sobre bicamadas. L = 500 nm.	119
Figura 6.7 - Gráfico do diâmetro médio versus a altura média dos grãos, para L= 1µm. Investigação da 11ª camada de POMA. Solução Sh2.	120
Figura 6.8 – Fração transformada em função do tempo.	121
Figura 6.9 – $\ln(-\ln(1-X))$ versus $\ln(t)$	122
Figura 6.10 - Imagens obtidas por AFM, de filmes SA com a POMA no topo de 10 bicamadas de POMA/PVS.	124
Figura 6.11 – Crescimento de bicamadas de POMA/PVS sobre substratos de vidro bk7 com diferentes processos de secagens intermediárias. Cada ponto é a média dos resultados de três filmes.	125
Figura 6.12 – Gráfico log-log da rugosidade (W) versus escala (L) para filmes automontados de POMA/PVS.	127

Lista de tabelas	Pág.
Tabela 2.1 – Valores de n na lei cinética: $X = 1 - \exp(-Kt^n)$	17
Tabela 2.2 – Parâmetro de Avrami para processo de transformação de polímeros.	18
Tabela 2.3 – Valores dos expoentes críticos para sistemas tridimensionais ($D=3$).	28
Tabela 3.1 - Soluções aquosas de POMA com controle de massa molar, obtidas por diálise e adição de HCl.	46
Tabela 3.2 - Soluções aquosas de POMA sem controle de massa molar.	47
Tabela 4.1 – Parâmetros da equação JMA calculados a partir dos dados da figura 4.5.	65
Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos pela adaptação do modelo de Filippova às isotermas de adsorção de POMA em diferentes substratos.	73
Tabela 4.3 – Taxas de aquecimento utilizadas e as respectivas temperaturas para os picos endotérmicos obtidos a partir das curvas de DSC. Energia de ativação para os picos endotérmicos.	78
Tabela 5.1 – Análise quantitativa das imagens em função da distribuição de tamanhos e seus respectivos valores de rugosidade para imagens com janela de varredura igual a $2 \times 2 \mu\text{m}$.	100

Tabela 5.2 – Estimativa do tamanho dos agregados de POMA em solução e em filmes automontados. 105

Tabela 6.1 - Espessuras encontradas para os filmes automontados com 10 bicamadas POMA/PVS (3/3 minutos) e a 11ª camada de POMA com período de adsorção de 20 minutos. 126

Tabela 6.2 - Expoentes de rugosidade (α) obtidos em diferentes condições de secagem. 127

Tabela 6.3 - Dimensões fractais obtidas pela lei de escala dinâmica. 128

Tabela 6.4 – Dimensões fractais obtidas pelo método PSD. 129

D – dimensão de espaço associado ao crescimento

DF – dimensão fractal

ϕ - número médio de partículas que chegam no sítio

$F(x,t)$ – ruído

w – peso ou volume do soluto

f e m – constantes empíricas

c – concentração

θ - fração de sítios ativos

P – pressão

k_1 – constante de proporcionalidade

k_2 – taxa de dessorção de moléculas

y - quantidade de gás adsorvido por unidade de área ou massa de adsorbente

A – absorbância

ε - coeficiente de extinção

d - caminho óptico

M - massa adsorvida no filme

S - área

Γ - quantidade adsorvida por unidade de área.

γ - parâmetro de interação da equação de Filippova

1 - Introdução

A matéria na forma de filmes é adequada para um grande número de aplicações. O desenvolvimento de heteroestruturas para aplicação na eletrônica/optoeletrônica molecular tem despertado interesse para a produção de emissores de luz, dispositivos para chaveamento óptico, sensores e filmes condutores para eletrodos, além de revestimento de materiais para redução de atrito e corrosão. Um requisito importante neste contexto é a preparação de filmes com espessura controlada e às vezes com organização em nível molecular. A fabricação de filmes ultrafinos (dimensões de nanômetros), mais especificamente, tem a vantagem adicional de permitir controle estrutural. Dentre as técnicas de fabricação de filmes finos poliméricos, as técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) e automontagem ou self-assembly (SA)¹ possibilitam a fabricação de estruturas com elevado grau de organização e controle de espessura da ordem de ângstrons. A técnica de automontagem por adsorção física, empregada neste trabalho de doutorado, tem sido largamente utilizada na formação de filmes de polieletrólitos e polímeros condutores, principalmente visando a aplicações em dispositivos eletroluminescentes. Nesta técnica, camadas de poliânions e policátions são depositadas alternadamente sobre um substrato sólido. Os mecanismos físicos responsáveis pela adsorção das camadas poliméricas, entretanto, têm recebido menor atenção, a despeito da necessidade de otimização do processo de adsorção que depende fortemente das condições de preparação.

Neste trabalho de tese foi dada especial atenção à investigação dos mecanismos responsáveis pela cinética de adsorção de filmes automontados e como tais mecanismos afetam a morfologia dos filmes. Para isso foi selecionado um polímero conjugado, a poli(o-metoxianilina) (POMA), que para a formação das multicamadas, foi alternada com ácido polivinil sulfônico (PVS). A escolha da POMA se deveu à larga experiência do Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross^{1,2} no estudo de propriedades desse polímero, e também para explorar a possibilidade de fabricação de filmes a partir de interações via pontes de hidrogênio, em vez de interações eletrostáticas como inicialmente preconizado no paradigma da técnica de automontagem por adsorção física. Além do grupo de Polímeros Bernhard Gross³⁻¹³, outros grupos de brasileiros tem pesquisado a POMA, como os grupos do Prof. Dr. Marco A. De Paoli¹⁴⁻²⁴ (IQ - UNICAMP), Prof. Dr. Roberto M. Torresi^{25,26} e Prof. Dr. Arthur J. Motheo²⁷ (IQ – USP/São Carlos), Prof. Dr. Luis H.C. Mattoso^{5-8,10,13,28-31} (Embrapa- São Carlos), Prof. Dr. Roberto K. Onmori³² (Escola Politécnica – USP/São Paulo), Prof. Dra. Marysilvia Ferreira^{3,8,33} (COPPE, UFRJ), Prof. Dr. Luis O.S. Bulhões^{4,6,12} (UFSCar), Prof. Dr. José A. Malmonge³⁰ (UNESP, Ilha Solteira) entre outros.

O objetivo principal deste trabalho foi investigar a cinética de POMA sobre bicamadas já formadas, onde a POMA é empregada sob diferentes condições de concentração e pH. Em particular, investigou-se o efeito da polidispersividade da POMA, um fator ainda inexplorado nos estudos de adsorção de filmes automontados. O estudo de cinética foi complementado pelo acompanhamento por imagens de microscopia de força atômica da evolução morfológica dos filmes. As principais contribuições estão na confirmação da participação de interações secundárias na adsorção da POMA, caracterização da morfologia dos filmes automontados com tratamento estatístico das imagens e a influência da polidispersividade na formação de um filme automontado.

Além de uma breve introdução aos filmes automontados, não só por adsorção física, neste capítulo, a tese contém mais sete capítulos. No Capítulo 2, são apresentadas considerações referentes à teoria de Johnson-Mehl-Avrami, leis de escala e modelos de adsorção de filmes. Os materiais e

métodos experimentais são descritos no Capítulo 3. Os Capítulos 4, 5 e 6 trazem os resultados e discussões, seguidos das conclusões do trabalho (Capítulo 7) e sua divulgação (Capítulo 8).

1.1 – Técnicas de automontagem

A técnica de automontagem (SA) teve início com o trabalho de Maoz et al.³⁴ que demonstraram ser possível a obtenção de filmes compostos por monocamadas quimicamente adsorvidas entre si. Eles utilizaram moléculas bifuncionais constituídas de longas cadeias hidrofóbicas terminadas por dois diferentes grupos ativos, que eram adsorvidas quimicamente sobre superfícies quimicamente modificadas, gerando o recobrimento sobre o substrato com alto grau de organização estrutural. O grupo ativo da superfície serve para adsorção de uma nova camada do material. A repetição deste processo gera multicamadas. Este procedimento foi também utilizado na obtenção de filmes de fosfanatos funcionalizados com zircônio, por Lee e colaboradores³⁵.

Por adsorção química, monocamadas automontadas são formadas espontaneamente pela imersão de um surfactante num solvente orgânico. Como esta técnica está baseada na adsorção química de moléculas orgânicas, é preciso, para obtenção de multicamadas, que haja adsorção de camada sobre outra camada já adsorvida. É necessário então que moléculas apresentem grupos que se liguem ao substrato e outros para reagir com as moléculas da camada seguinte. Isto limita a técnica, no que diz respeito à síntese das moléculas adequadas para o crescimento dos filmes³⁶. Existe ainda o problema de impurezas no sistema, que podem agir de forma a proteger o grupo reativo, impedindo o total recobrimento de uma segunda camada. Uma vez que isso

ocorra, haverá uma constante diminuição dos sítios de adsorção disponíveis, provocando defeitos e interrupções do processo de fabricação dos filmes¹.

Uma possibilidade de evitar as desvantagens do processo de adsorção química foi criada por Decher et al.³⁷, que obtiveram filmes ultrafinos por automontagem, mas por adsorção física, alternando consecutivamente a adsorção de polieletrólitos aniônicos e catiônicos em superfícies carregadas. A grande vantagem é que a atração iônica entre cargas opostas é a força motora para a construção de multicamadas. Uma vantagem sobre a técnica de Langmuir-Blodgett é que o processo é independente do tamanho e da topologia do substrato. O processo de formação de multicamadas está baseado na atração de cargas opostas, desta forma necessita no mínimo de duas moléculas carregadas com sinal oposto. Ferreira et al.³⁸ verificaram ser possível estender esta técnica à manipulação de polímeros conjugados proporcionando um meio mais versátil de fabricação de filmes finos em multicamadas com propriedades elétricas e ópticas. Através deste processo é possível construir heteroestruturas com arquitetura molecular complexa e espessura que podem ser controladas em nível molecular. Em um de seus trabalhos, empregaram automontagem em uma variedade de políons conjugados ou não, possibilitando a fabricação de novas heteroestruturas baseadas em polímeros condutores³⁹. O potencial da técnica de automontagem é ilustrado pela vasta variedade de materiais que têm sido empregados, tais como os polieletrólitos, polímeros, polímeros com corantes, materiais biológicos e materiais cerâmicos².

A caracterização dos filmes automontados pode ser realizada por técnicas espectroscópicas (ultravioleta, visível, infravermelho e de massa), técnicas de microscopia como eletrônica de varredura (MEV), força atômica (AFM), ângulo de Brewster (BAM), pelas técnicas de reflexão (ou espalhamento) de raios X, de elétrons, de nêutrons, medidas ópticas como elipsometria, refletividade óptica, geração de segundo harmônico, efeito eletroóptico, efeito Kerr, medidas de ângulo de contato e dentro das medidas de massa, a balança de cristal de quartzo³⁶.

1.2 – Tipos de filmes automontados por adsorção física

Oliveira et al⁴⁰ classificaram os filmes automontados de acordo com os mecanismos responsáveis pelos processos de adsorção, e identificaram quatro classes principais:

a) *filmes automontados a partir de polieletrólitos altamente carregados (fortes)*: os primeiros filmes automontados por adsorção física foram obtidos de polieletrólitos altamente carregados, em que a adsorção é governada por interações iônicas. O mecanismo é autolimitado com adsorção cessando quando um balanço entre as forças é alcançado. Estas forças são atração iônica entre a carga no substrato e as moléculas com carga oposta em solução, e forças repulsivas entre as moléculas já adsorvidas e as de mesma carga em solução. Esse tipo de interações gera filmes finos ao nível molecular ($\approx 1\text{nm}$ por bicamada) e homogêneos.

b) *filmes automontados a partir de polieletrólitos parcialmente carregados (fracos)*: a quantidade de material adsorvido pode variar dependendo das condições experimentais como a alteração da carga da cadeia polimérica através da mudança de pH de polieletrólitos fracos. As camadas podem ser mais espessas, devido à alta porcentagem de segmentos consistindo de caudas e voltas (polímero enovelado).

c) *filmes automontados via interações secundárias*: interações secundárias como pontes de hidrogênio, van der Waals e interações hidrofóbicas desempenham um papel importante na adsorção de alguns filmes automontados. A espessura das camadas pode variar com a condição experimental. Em alguns casos, a adsorção é inteiramente governada por interações secundárias e em outros atua em conjunto com interações eletrostáticas.

d) *filmes automontados através de interações muito específicas*: são os menos comuns e ilustram um mecanismo de adsorção completamente diferente quando, por exemplo, filmes automontados podem ser construídos alternando

camadas carregadas com o mesmo sinal. Isto é, a adsorção acontece porque as interações secundárias são mais fortes que a repulsão iônica. Este é caso de filmes automontados em que camadas de *biotina* são alternadas com camadas contendo *avidina*⁴⁰.

1.3 - Referências

- ¹ FERREIRA M., *Filmes poliméricos ultrafinos fabricados pelas técnicas de Langmuir-Blodgett e automontagem*, Tese de Doutorado, USP, IQSC, São Carlos, 1994
- ² RAPOSO M., *Processos de adsorção em filmes automontados de poli(o-metoxianilina): evidencia de pontes de hidrogênio além da interação iônica*, Tese de Doutorado, USP, IFSC, São Carlos, 1999
- ³ FARIA R.M., MATTOSO L.H.C., FERREIRA M., OLIVEIRA Jr. O.N., GONÇALVES D., BULHÕES L.O.S., *Thin Solid Films*, **221** (1992) 5
- ⁴ GONÇALVES D., MATVIENKO B., BULHÕES L.O.S., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **371** (1994) 267
- ⁵ MATTOSO L.H.C., FARIA R.M., BULHÕES L.O.S., MacDIARMID A.G., *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **32** (1994) 2147
- ⁶ GONÇALVES D., MATTOSO L.H.C., BULHÕES L.O.S., *Electrochimica Acta* **39** (1994) 2271
- ⁷ NOGUEIRA J.S., MATTOSO L.H.C., LEPIENSKI C.M., FARIA R.M., *Synthetic Metals*, **69** (1995) 259
- ⁸ MATTOSO L.H.C., ZUCOLOTTI V., PATTERNO L.G., VANGRIETHUIJSEN R., FERREIRA M., CAMPANA S.P., OLIVEIRA Jr. O.N., *Synthetic Metals* **71** (1995) 2037
- ⁹ SWORAKOWSKI J., GONÇALVES D., OLIVEIRA Jr. O.N., FARIA R.M., *Chemicke Listy*, **90** (1996) 52-55
- ¹⁰ MELLO S.V., MATTOSO L.H.C., OLIVEIRA Jr. O.N., FARIA R.M., *Thin Solid Films*, **285** (1996) 187

-
- ¹¹ LEPIENSKI C.M., FARIA R.M., FERREIRA G.F.L., *Applied Physics Letters*, **70** (1997) 1906
- ¹² GONÇALVES D., MATVIENKO B., BULHÕES L.O.S., *Synthetic Metals*, **83** (1996) 147
- ¹³ NOGUEIRA J.S., MATTOSO L.H.C., FARIA R.M., *Synthetic Metals* **84** (1997) 813
- ¹⁴ GAZOTTI W.A., DePAOLI M.A., *Synthetic Metals*, **80** (1996) 263-269
- ¹⁵ GAZOTTI W.A., FAEZ R., DePAOLI M.A., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **415** (1996) 107
- ¹⁶ GAZOTTI W.A., CAMAIONI N., CASALBOREMICELI G., DePAOLI M.A., FICHERA A.M., *Synthetic Metals*, **90** (1997) 31
- ¹⁷ GAZOTTI W.A., MATENCIO T., DePAOLI M.A., *Electrochimica Acta*, **43** (1998) 457
- ¹⁸ GAZOTTI W.A., JANNINI M.J.D.M., de TORRESI S.I.C., DePAOLI M.A., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **440** (1997) 193
- ¹⁹ GAZOTTI W.A., FAEZ R., DePAOLI M.A., *European Polymer Journal*, **35** (1999) 35
- ²⁰ GAZOTTI W.A., CASALBOREMICELI G., MITZAKOFF S., GERI A., GALLAZZI M.C., DePAOLI M.A., *Electrochimica Acta*, **44** (1999) 1965
- ²¹ GAZOTTI W.A., DePAOLI M.A., CASALBOREMICELI G., GERI A., ZOTTI G., *Journal of Applied Electrochemistry*, **29** (1999) 753
- ²² GAZOTTI W.A., De FREITAS P.S., WALDMAN W.R., DePAOLI M.A., *Synthetic Metals*, **102** (1999) 1207
- ²³ DePAOLI M.A., NOGUEIRA A.F., MACHADO D.A., LONGO C., *Electrochimica Acta*, **46** (2001) 4243
- ²⁴ DePAOLI M.A., GAZOTTI W.A., *Journal of The Brazilian Chemical Society* **13** (2002) 410
- ²⁵ FERREIRA M., ZUCOLOTTI V., HUGUENIN F., TORRESI R.M., OLIVEIRA Jr O.N., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2** (2002) 29
- ²⁶ MALTA M., GONZALEZ E.R., TORRESI R.M., *Polymer*, **43** (2002) 5895

-
- ²⁷ MOTHEO A.J., SANTOS J.R., VENANCIO E.C., MATTOSO L.H.C., *Polymer*, **39** (1998) 6977
- ²⁸ MATTOSO L.H.C., MacDIARMID A.G., EPSTEIN A.J., *Synthetic Metals* **68** (1994) 1
- ²⁹ MATTOSO L.H.C., MANOHAR S.K., MacDIARMID A.G., EPSTEIN A.J., *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **33** (1995) 1227
- ³⁰ MALMONGE J.A., MATTOSO L.H.C., *Synthetic Metals*, **84** (1997) 779
- ³¹ JOB A.E., HERRMANN P.S.P., VAZ D.O., MATTOSO L.H.C., *Journal of Applied Polymer Science*, **79** (2001) 1220
- ³² DIRANI E.A.T., ONMORI R.K., OLIVATI C.A., FARIA R.M., ANDRADE A.M., *Synthetic Metals*, **121** (2001) 1545
- ³³ MELLO R.L., SIMÃO R.A., COELHO L.F., FERREIRA M., *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **374** (2002) 179
- ³⁴ MAOZ R., NETZER L., GUN J., SAGIN J., *Journal of Chemical Physics*, **83** (1988) 1059
- ³⁵ LEE H., KEPLEY L.J., HONG H.G., ADHETER S., MALLOUK T.E., *Journal of Physical Chemistry*, **92** (1988) 2597
- ³⁶ RAPOSO M., de SOUZA N.C., OLIVEIRA Jr O.N., *Processamento de polimeros pela técnica de automontagem*. 5º Congresso Brasileiro de Polimeros, Águas de Lindóia, (1999), 1106
- ³⁷ DECHER G, HONG J.D., SCHMITT J., *Thin Solid Films*, **210/211**(1992) 831
- ³⁸ FERREIRA M., CHEUNG J.H., RUBNER M.F., *Thin Solid Films*, **244** (1994) 806
- ³⁹ FERREIRA M., RUBNER M.F., *Macromolecules*, **28** (1995) 7107
- ⁴⁰ OLIVEIRA Jr. O.N., HE J.A., ZUCOLOTTI V., BALASUBRAMANIAN S., LI L., NALWA H.S., KUMAR J., TRIPATHY S.K., *Handbook of Polyelectrolytes and their applications*, Ed. by S.K. Tripathy, J. Kumar and H.S. Nalwa, vol.1: Cap. 1 Layer-by-layer polyelectrolytes based thin films for electronic and photonic applications.

2 – Considerações teóricas

Neste capítulo são apresentados os conceitos básicos e comentários referentes aos processos de adsorção, a teoria de Johnson-Mehl-Avrami e as leis de escala dinâmica.

2.1 - A equação de Johnson – Mehl – Avrami

Esta teoria de relação entre a fração transformada (cristalizada ou adsorvida) e o tempo, com uma temperatura constante, é independente de modelos particulares usados em descrições detalhadas do mecanismo de transformação¹. Em uma reação homogênea a probabilidade de ocorrer uma transformação (cristalização, por exemplo), em um dado intervalo de tempo deve ser a mesma em todas as partes do volume não transformado. O volume transformado em um curto intervalo de tempo deve ser proporcional ao volume remanescente que permaneceu inalterado desde o início desse intervalo. Supondo que o volume total é V e que o volume transformado de χ (região inalterada) para η (região cristalizada – no nosso caso, adsorvida) em qualquer instante é V'' , então,

$$\frac{dV^\eta}{dt} = K(V - V^\eta) \quad (2.1)$$

$$\frac{V^\eta}{V} = 1 - \exp(-Kt)$$

onde K é a constante de reação. A taxa de transformação decresce continuamente com o tempo, levando à saturação da fração transformada (figura 2.1).

Figura 2.1 – Curva de reação para uma transformação homogênea.

Para reações que envolvam nucleação e crescimento, a situação é mais complexa. Consideremos primeiro o tamanho de uma região transformada individualmente. A região é formada em um tempo $t = \tau$ (τ pode ser chamado de período de indução, isto é, tempo necessário para a formação do grão com raio igual ou superior ao raio crítico), e depois disso seu tamanho aumenta continuamente. Se a região transformada tem a mesma composição da fase original, sabe-se de observações experimentais que em quase toda reação qualquer dimensão de região transformada é uma função linear do tempo. Isto está esquematizado na figura 2.2. A redução da velocidade de crescimento quando t se torna grande é devida a colisões mútuas de regiões transformadas geradas por núcleos separados, que interferem no crescimento uma das outras. O

período de indução para nucleação da região é obtido pela extrapolação da porção linear da curva até o eixo do tempo.

Figura 2.2 - Curva esquemática de crescimento de uma nova região. X é a fração volumétrica transformada.

Uma interpolação da curva a partir do tempo zero indica que núcleos estáveis da nova fase já estão disponíveis no início da transformação, e que a velocidade inicial de crescimento é uma função crescente do tempo.

No desenvolvimento de uma teoria formal de transformações cinéticas, a distinção entre processos que levam à formação de núcleos é irrelevante. Neste caso, é adotada uma definição operacional da taxa de nucleação por unidade de tempo e de volume, designado por I , e supõe-se que no instante $t = \tau$ o volume não transformado seja V^∞ , e que entre o tempo $t = \tau$ e $t = \tau + \delta\tau$ um número de novas regiões é nucleado. Este número é $IV^\infty\delta\tau$ e define I no tempo τ . Em geral a taxa de crescimento é anisotrópica, mas neste tratamento assume-se taxa de crescimento isotrópico, $\mathcal{G}$, em que as regiões transformadas têm forma esférica. O volume de uma região η que teve origem em $t = \tau$ é dado por:

$$v_t = \frac{4\pi}{3} \mathcal{G}^3 (t - \tau)^3 \quad \text{se } t > \tau$$

ou

$$v_\tau = 0 \quad \text{se } t < \tau$$

(2.2)

Durante os estágios iniciais de transformação, quando $V^\eta \ll V^\zeta$, os núcleos estão separados e não há interferência entre os núcleos vizinhos. Sob estas condições, o volume transformado no tempo t resultante de regiões nucleadas entre $t = \tau$ e $t = \tau + \delta\tau$ é:

$$dV^\eta = v_\tau IV d\tau$$

Se V^ζ é efetivamente constante e igual a V ($V^\eta \ll V^\zeta$), o volume total transformado no tempo t é:

$$V^\eta = \frac{4\pi}{3} V \int_{\tau=0}^t g^3 I (t - \tau)^3 d\tau$$

Esta equação pode ser integrada somente se fizermos algumas suposições sobre a variação de I com o tempo. A mais simples é assumir I constante:

$$X = \frac{V^\eta}{V} = \frac{\pi}{3} I g^3 t^4 \quad (2.3)$$

onde X é a fração volumétrica transformada no tempo t . A taxa de transformação de acordo com essa equação aumenta rapidamente no estágio inicial. Entretanto, num tratamento mais exato, deve-se considerar a interferência mútua entre regiões crescendo a partir de núcleos separados. Quando duas regiões se chocam, três conseqüências são possíveis:

- as regiões se unem para formar uma única região, como ocorre com gotas de líquido formados na fase gasosa;
- as regiões se separam, continuando a crescer como se não houvesse ocorrido o choque. Isso ocorre se a fase primária é fluida, e preferivelmente gasosa;
- as regiões desenvolvem uma interface comum, sobre a qual o crescimento cessa, embora o crescimento continue normalmente em outra parte.

Este último processo deve ocorrer em todas as transformações sólidas, e é este caso que se considera. O problema foi primeiramente tratado por Johnson e Mehl (1939) e Avrami (1939, 1940 e 1941).

Durante um intervalo de tempo $d\tau$, quando novas regiões são nucleadas

$(IV'\delta\tau)$, devemos também considerar quais regiões poderiam ter nucleado na porção transformada, $(IV''\delta\tau)$. Avrami os descreveu como "núcleos fantasmas" (*phantom nuclei*). Suponha que duas partículas são nucleadas em um tempo t e em um pequeno intervalo de tempo $t + \delta\tau$, novas regiões são criadas. Presume-se que elas são capazes de crescer irrestritamente tanto na região transformada como na não transformada como mostra a figura 2.3. Entretanto, somente as componentes de a, b, c e d (figura 2.3) que aparecem na matriz ainda não transformada podem contribuir para uma mudança no volume real transformado.

Figura 2.3 - Uma ilustração do conceito de volume estendido. Duas partículas foram nucleadas juntas e cresceram a um tamanho finito (raio crítico ou estável) no tempo t . Novas regiões c e d são formadas indicando crescimento radial das anteriores, mas a e b são novas partículas sendo que b foi formada em uma região já transformada.

A equação 2.3 mostra que a relação entre volume e fração transformada pode ser escrita como: $X = V''/V$. A fração de volume estendido leva em conta todo o volume: $X_e = \frac{V_1 + V_2}{V}$, ao passo que a fração real leva em conta apenas a

fração transformada que contribui para uma mudança no volume: $X_{real} = \frac{V_1 \cup V_2}{V}$.

Para entender melhor o conceito de volume estendido imagine que cada partícula pode-se sobrepor com outra enquanto cresce, desprezando o efeito de

colisões como mostra a figura 2.4.

Figura 2.4 - Modelo esquemático de um material se transformando e as superfícies crescendo uma através da outra.

Desta forma o volume estendido difere do volume real do material transformado em dois aspectos. Primeiro, as regiões fantasmas, nucleadas em material já transformado, são levadas em conta e, segundo, trata-se todas as regiões como tendo crescimento contínuo independente dos outros núcleos. O volume estendido pode ser visualizado como uma série de elementos de volume tendo a mesma superfície limite do volume transformado, mas crescendo umas "através" das outras. Alguns elementos do volume transformado são contados duas vezes, outros três e assim por diante a fim de se obter o volume estendido. Portanto, o volume estendido pode ser maior que o volume real.

Segundo Avrami, a razão do volume real transformado, V^η (parte do volume transformado na qual não há novos núcleos nem sobreposição) com o volume estendido, V_e^η , de uma região selecionada aleatoriamente, é igual à densidade de matéria não transformada no tempo t e pode ser escrito como:

$$\frac{V^\eta}{V_e^\eta} = X_{ntrans} \quad (2.4)$$

mas, a fração não transformada (X_{ntrans}) é igual ao volume não transformado dividido pelo volume total: $X_{ntrans}=V^\alpha/V$. Se $V = V^\alpha + V^\eta$ tem-se que $X_{ntrans}=1-V^\eta/V$. Reescrevendo a equação 2.4:

$$\frac{V^\eta}{V_e^\eta} = 1 - \frac{V^\eta}{V}$$

Esta é a relação entre o volume transformado e o estendido. Durante um tempo adicional $t + \delta t$, o volume estendido de η deve aumentar de dV_e^η , e o volume real de dV^η . Se dV_e^η pode ser tratado como um elemento de volume aleatório, os “núcleos fantasmas” devem ser incluídos em V_e^η . Estes argumentos estão baseados na hipótese de que a nucleação é aleatória, e que se dividirmos o sistema em elementos de volume igualmente pequenos, a probabilidade de formação do núcleo é a mesma para todos esses elementos. Este tratamento não impede a possibilidade de que o núcleo seja formado preferencialmente em certos sítios da fase transformada, η . Na prática, a nucleação pode ocorrer preferencialmente ao longo de superfícies macroscópicas (contorno de grãos) do sistema. Desta forma, elementos de volume em diferentes regiões podem ter probabilidade de nucleação completamente diferente. A relação entre V^η e V_e^η pode ser escrita como:

$$dV^\eta = \left(1 - \frac{V^\eta}{V}\right) dV_e^\eta$$

ou

(2.5)

$$V_e^\eta = -V \ln \left(1 - \frac{V^\eta}{V}\right)$$

O volume estendido pode ser representado por:

$$dV_e^\eta = v_t (V^\alpha + V^\eta) d\tau$$

ou

$$V_e^\eta = \frac{4}{3} \pi V \int_0^t I(t - \tau)^3 d\tau$$

Substituindo em (2.5):

$$-\ln(1-X) = \frac{4\pi}{3} g^3 \int_0^t I(t-\tau)^3 d\tau \quad (2.6)$$

Se considerarmos I constante no tempo

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} g^3 I t^4\right) \quad (2.7)$$

Em geral I não é constante, ele deve diminuir ou aumentar com o tempo, e nestes casos a equação a ser usada para X (em um caso geral) deve ser a eq. 2.6 e não a 2.7. Avrami propôs que a nucleação ocorra apenas em certos sítios preferenciais no material, os quais são gradativamente saturados. Se existem N_0 sítios por unidade de volume da fase inicial χ , e N sítios remanescentes após um tempo t , o número de sítios que se transformam em núcleos em um intervalo de tempo posterior, dt , será:

$$dN = N \omega dt$$

onde a frequência ω indica a velocidade com que um sítio individual se torna um núcleo. Assim, $N = N_0 \exp(-\omega t)$ e a velocidade de nucleação por unidade de volume é:

$$I = -\frac{dN}{dt} = N_0 \omega \exp(-\omega t) \quad (2.8)$$

Substituindo $I = I(t = \tau)$ na equação (2.6) e integrando por partes,

$$X = 1 - \exp\left\{\left(8\pi N_0 \frac{g^3}{\omega^3}\right) \left[\exp(-\omega t) - 1 + \omega t - \frac{(\omega t)^2}{2} + \frac{(\omega t)^3}{6}\right]\right\} \quad (2.9)$$

Há duas formas para esta equação, que correspondem a valores muito pequenos ou muito grande de ωt . Pequenos valores de ωt implicam que I (equação 2.8) é efetivamente constante, e a expressão para a fração volumétrica transformada no tempo t é idêntica à equação (2.7). Grandes valores de ωt significam que N torna-se zero rapidamente, quando todos os sítios de nucleação são saturados nos primeiros estágios da reação. O valor limite da equação (2.9) é:

$$X = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{4\pi}{3} N_0\right) \Gamma^3 t^3\right\} \quad (2.10)$$

Avrami propôs que para um processo de nucleação e crescimento tri-dimensional,

podemos usar a relação geral:

$$X = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (2.11)$$

onde $3 \leq n \leq 4$ (para esferas), o que cobre as duas condições limites expressas em (2.7) e (2.10). A equação 2.11 é, então, conhecida como a equação de Johnson–Mehl–Avrami (JMA).

A curva de transformação isotérmica obtida substituindo $n=1$ na equação 2.11 é equivalente à reação homogênea de primeira ordem (figura 2.1). Todas as outras possibilidades fornecem curvas sigmoidais de X versus t , nas quais o volume de fração transformada aumenta lentamente no primeiro estágio, depois muito mais rápido e lento novamente. A teoria de Avrami presume que a frequência de nucleação ou é constante ou é máxima no início da transformação e decresce (lenta ou rapidamente) durante o curso da transformação.

Tabela 2.1 – Valores de n na lei cinética¹: $X = 1 - \exp(-Kt^n)$

Crescimento controlado pela interface	
Condições	n
Velocidade de nucleação aumentando	>4
Velocidade de nucleação constante	4
Velocidade de nucleação diminuindo	3 – 4
Velocidade de nucleação zero (saturação)	3
Nucleação na aresta após saturação	2
Nucleação no contorno de grãos após saturação	1
Crescimento controlado por difusão	
Condições	n
Velocidade de nucleação aumentando	> 2.5
Velocidade de nucleação constante	2.5
Velocidade de nucleação diminuindo	1.5 – 2.5
Velocidade de nucleação zero (saturação)	1.5
Crescimento de partículas de volume inicial apreciável	1-1.5
Crescimento de agulhas (bastões ou cilindros)	1

A tabela 2.1 resume os valores de n que podem ser obtidos em várias situações experimentais. Considerações acerca da região onde ocorre a nucleação, por exemplo, na superfície plana entre dois grãos, em arestas ou em vértices (onde três ou mais grãos se encontrem), assim como os fatores que controlam o crescimento dos cristais (interface ou difusão), levam a diferentes valores de n .

Tabela 2.2 – Parâmetro de Avrami para processo de transformação de polímeros².

Mecanismos de transformações		n	
Esferas	Esporádicos	4	3 dimensões
	Predeterminados	3	3 dimensões
Discos	Esporádicos	3	2 dimensões
	Predeterminados	2	2 dimensões
Bastões	Esporádicos	2	1 dimensão
	Predeterminados	1	1 dimensão

A teoria de Avrami foi adaptada para as necessidades da pesquisa em polímeros e a equação foi deduzida para esferas, discos e bastões, representando formas de crescimento tri, bi e unidimensional². Os valores de n para sistemas poliméricos estão resumidos na tabela 2.2. Como mostrado anteriormente, durante o processo de transformação (cristalização ou adsorção), a taxa de nucleação pode ser constante ou aumentar com o tempo. Quando o número de núcleos aumenta com o tempo, isto é, ocorrem novas nucleações no decorrer do processo, o mecanismo de transformação é dito *esporádico*. O mecanismo *predeterminado* indica que não haverá formação de novos núcleos durante a transformação, isto é, o processo se dá com a contribuição do crescimento dos núcleos que foram

desenvolvidos no início da transformação. Por exemplo, dois processos podem levar a um expoente igual a 3. Um é a formação de núcleos a uma velocidade constante seguido pelo crescimento destes a uma velocidade constante em duas dimensões, e o outro é a presença de um número fixo de núcleos que crescem a uma velocidade constante em três dimensões.

2.2 – Leis de escala dinâmica

A caracterização morfológica de um filme pode ser realizada utilizando as leis de escala dinâmica. A formação de interfaces e superfícies é influenciada por vários fatores. Entretanto, há algumas leis básicas que determinam a morfologia e a dinâmica de crescimento, e que podem ser descritas em detalhes microscópicos através de modelos discretos de crescimento. A caracterização da morfologia de uma interface e de sua cinética de formação depende da rugosidade, da dimensão fractal e dos expoentes críticos. Os expoentes críticos de rugosidade, α , e o de crescimento, β , estão associados a leis de escala, as quais permitem descrever todo o processo.

Trabalhos sobre modelos para formação de superfícies³, envolvendo leis de escala, utilizam conceitos estatísticos relacionados à distribuição das alturas. As leis de escala buscam descrever como varia a morfologia (a qual, em geral é caracterizada pela largura ou pela rugosidade) de uma amostra em sua evolução, em função de dois parâmetros principais: o tempo de formação da superfície e o tamanho da janela de observação utilizada. Em vários sistemas, é possível estabelecer leis relacionadas a comportamentos exponenciais da rugosidade, tanto em função do tempo como em função da janela de observação⁴.

A superfície pode ser definida como um conjunto de partículas agregadas com alturas diferentes. Para descrever o crescimento quantitativamente, introduzimos duas funções:

- a) a altura média da superfície, $\bar{h}$, que é definida por

$$\bar{h}(t) \equiv \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i, t) \quad (2.12)$$

onde $h(i, t)$ é a altura da coluna i no tempo t e L o tamanho da janela analisada. Se a taxa de deposição (número de partículas “chegando” no sítio) é constante, a altura média aumenta linearmente com o tempo,

$$\bar{h}(t) \sim t \quad (2.13)$$

b) a largura da interface, a qual caracteriza a rugosidade da interface, é definida pela flutuação na altura,

$$W(L, t) \equiv \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i, t) - \bar{h}(t)]^2} \quad (2.14)$$

Para monitorar quantitativamente os processos de rugosidade, podemos medir a altura de cada ponto da interface como uma função do tempo. O crescimento de qualquer superfície pode ser descrito por duas etapas: uma inicial, com forte variação de $W(L, t)$ em função do tempo, seguida de uma estabilização, de uma saturação no valor da largura da interface, $W(L, t) \sim W_{sat}$. O tempo para atingir esta saturação é chamado de tempo de *crossover* (cruzamento) ou tempo de saturação, t_{sat} . Para tempos menores que o tempo de *crossover*, $W(L, t)$ aumenta como uma potência do tempo

$$W(L, t) \sim t^\beta \quad (2.15)$$

onde o expoente β é chamado de *expoente de crescimento* que caracteriza a dependência temporal do processo de rugosidade (processo de formação da superfície).

Para amostras observadas em $t > t_{sat}$ existe uma relação entre o tamanho da matriz de amostragem L e o valor de $W(L, t)$. Esta relação é expressa por:

$$W_{sat}(L) \sim L^\alpha \quad (2.16)$$

onde α é chamado de expoente de rugosidade; é o segundo expoente crítico que caracteriza a rugosidade de uma interface saturada. O valor de α independe da unidade utilizada na caracterização da dimensão lateral (L). O valor de L

associado à expressão acima é um valor de comprimento. O tempo de saturação também depende do tamanho do sistema que está sendo analisado, e apresenta a seguinte relação de escala:

$$t_x(L) \sim L^z \quad (2.17)$$

onde z é chamado de expoente dinâmico. Nos sistemas dinâmicos, onde leis de escala estão presentes, o valor de z está relacionado a α e β pelas relações abaixo:

$$z = \frac{\alpha}{\beta} \quad z + \alpha = 2 \quad (2.18)$$

A caracterização destes três expoentes críticos e o uso de leis de escalas permitem a previsão da evolução temporal do sistema.

O expoente de rugosidade deve ser calculado quando a largura da interface atinge a saturação ($W(L,t)=W_{sat}$). Porém, em alguns sistemas experimentais, é difícil saber se o sistema atingiu o equilíbrio; nem sempre é possível a realização de medidas até a saturação. Nos sistemas experimentais de microscopia, por exemplo, existem limitações como a variação do intervalo de varredura, a resolução do microscópio, amplitude vertical do piezelétrico, etc. Independentemente do conhecimento do tempo de saturação do sistema, o expoente de rugosidade está relacionado com a dimensão fractal de uma superfície, DF , por:

$$DF = 3 - \alpha(t) \quad (2.19)$$

A dimensão fractal, ao contrário da euclidiana, onde linhas têm apenas uma dimensão, superfícies têm duas e volumes são tridimensionais, não é uma dimensão inteira e sim fracionária. Enquanto a dimensão topológica de uma linha é sempre 1 a dimensão fractal pode ser qualquer número real entre 1 e 2. De acordo com Kleinke⁴, somente o expoente de rugosidade não possibilita um cálculo apurado da cinética de formação de uma superfície, necessitando da medida do expoente de crescimento, β . A medida da W_{sat} utilizada no cálculo do β é realizada quando se inicia o patamar de saturação de $W(L,t)$ em função de L . Entretanto, a técnica aplicada para calcular o expoente de rugosidade pode ser utilizada para estimar a dimensão fractal, sem necessidade de o sistema estar no

regime de saturação, daí a vantagem de caracterizar superfícies experimentais usando o cálculo da dimensão fractal.

2.2.1 – Conceitos de fractais

Em geral a morfologia depende do comprimento de escala de observação. Para descrever a morfologia de algo que é plano aos olhos e rugoso ao microscópio é necessário caracterizar quantitativamente a interface. Foi mostrado na seção anterior que conceitos como rugosidade podem ser substituídos por expoentes que não se referem à rugosidade propriamente dita, mas a forma com que a rugosidade muda quando a escala de observação também muda.

Objetos fractais na natureza são os mesmos em diferentes escalas de observações. Fractais isotrópicos são auto-similares ou *self-similar*: sua forma não varia sob transformações de escala isotrópica, ou seja, aumentando a escala por um mesmo fator obtém-se o mesmo tipo de estrutura. O triângulo de Sierpinski mostrado na figura 2.5 é um exemplo. Inicia-se de um triângulo preenchido, remove-se do meio do triângulo uma área igual a um quarto do total. No próximo passo repete-se o mesmo procedimento para os três triângulos remanescentes e preenchido e assim por diante. O objeto é *self-similar* se ele é formado por partes que são similares ao todo.

Figura 2.5 – Triângulo de Sierpinski.

Entretanto, muitas superfícies e interfaces são exemplos de objetos auto-afins ou *self-affine*, que são objetos intermediários entre fractais e não-fractais. Quando a mudança de escala é a mesma em todas as direções, a morfologia de objetos *self-affine* muda. Por outro lado, quando a mudança de escala é feita de forma diferente em cada direção, a morfologia da interface permanece a mesma. Neste caso, eles se comportam como objetos fractais que apresentam a mesma morfologia antes e depois da transformação.

2.2.2 – Modelos para crescimento de superfícies rugosas

Essa subseção tem o objetivo de apresentar alguns modelos discretos que permitem determinar os expoentes de escala para os diferentes processos de crescimento de superfícies³.

2.2.2.1) *Deposição aleatória (DA):*

É o mais simples modelo de crescimento, onde um sítio do substrato é “sorteado” e sua altura acrescida de uma unidade como mostra a figura 2.6.

Figura 2.6 – Esquema de deposição de partículas no modelo de deposição aleatório (DA).

Neste modelo, as partículas “caem” verticalmente até alcançar o topo de uma coluna sem levar em conta a posição dos vizinhos, isto é, sem escolher um sítio mais energeticamente ativo. Esse modelo leva a uma estrutura onde as alturas, ou colunas, não estão correlacionadas e a rugosidade crescerá indefinidamente. O sistema nunca alcançará um estado de saturação, isto significa que o expoente de rugosidade, α , não pode ser definido.

Uma ferramenta para entender os processos de crescimento é o uso de equações diferenciais estocásticas que descrevem a interface em grandes comprimentos de escalas. Isso significa desprezar detalhes de comprimentos de escalas curtos e focar somente nas propriedades de coalescência dos grãos. Para o modelo DA a variação no tempo da altura da interface numa posição x pode ser escrita como:

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \phi + F(x,t) \quad (2.20)$$

onde ϕ é o número médio de partículas que chegam no sítio x e o segundo termo, $F(x,t)$, reflete a flutuação aleatória (ruído) no processo de deposição.

2.2.2.2) Deposição aleatória com relaxação da superfície

Modelo de Edwards e Wilkinson (EW)

Para incluir relaxação superficial, as partículas depositadas devem difundir ao longo da superfície por uma distância finita, parando quando encontra a posição com menor altura como esquematizado na figura 2.7. Como resultado a interface deve ser menos rugosa que a obtida para o modelo DA.

A equação que descreve a dinâmica deste modelo será igual à do modelo DA (equação 2.20) mais um termo que aumente a velocidade do perfil nos pontos de altura mínima e diminua-a nos pontos de máximo. A equação de crescimento não deve variar ao longo da direção do crescimento, isto é, o crescimento deve ocorrer independente de onde a altura h for definida. Neste caso, a equação deve ser construída a partir de combinações de ∇h .

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = \lambda \nabla^2 h + \phi + F(x, t) \quad (2.21)$$

λ é um coeficiente relacionado a tensão superficial. O termo $\lambda \nabla^2 h$ tende a suavizar a interface.

O modelo EW não permite que a diferença de altura entre um sítio e seus vizinhos exceda um determinado valor. Isso implica que a partícula deve procurar o vizinho de menor altura para se ligar. Se esse sítio ainda for maior que outro vizinho a partícula continua difundido até alcançar o mínimo local. Isso é esquematizado pela partícula à direita da figura 2.7.

Figura 2.7 – Esquema de deposição de partículas no modelo de Edwards e Wilkinson (EW).

A equação de EW foi a primeira a ser utilizada no estudo de crescimento de interfaces através de deposição de partículas.

Modelo de Villain

Villain introduziu um modelo para descrever o crescimento epitaxial, onde a difusão das partículas nos patamares de crescimento é de grande importância. O

modelo compara o número de ligações que tem o sítio sorteado e não sua altura, isto é, a partícula vai preferir se ligar no sítio que tiver maior número de ligações. Neste caso, os sítios que tiverem vizinhos laterais terão maior probabilidade de crescimento, como esquematizado na figura 2.8.

Figura 2.8 – Esquema de deposição de partículas no modelo de Villain.

A equação para descrever este modelo deve ser igual à EW mais um termo com a derivada de quarta ordem, beneficiando os pontos que possuem mais vizinhos, isto é:

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \lambda \nabla^2 h - \Omega \nabla^4 h + \phi + F(x,t) \quad (2.22)$$

aqui o primeiro termo da direita descreve os processos de adsorção e dessorção e o segundo corresponde ao termo de difusão. Uma competição entre eles determina o comprimento de crossover L_x . Para $L \leq L_x$, o termo $\Omega \nabla^4 h$ determina o comportamento de escala. Entretanto para $L \geq L_x$ a adsorção/dessorção gerada por $\lambda \nabla^2 h$ é quem governa. Resumindo, a equação 2.22 prevê a existência de dois regimes, cada qual com diferente morfologia e expoentes de escala.

2.2.2.3) Deposição balística (DB) e a equação de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ)

Esse modelo foi introduzido para estudar a agregação de colóides. A deposição corresponde a uma espécie de chuva de partículas sobre um substrato. Quando essas partículas encontram o substrato ou passam do lado de outra partícula já agregada, elas são “capturadas” passando a fazer parte do agregado (figura 2.9). Este modelo gera superfícies com sítios vazios no interior da estrutura.

Figura 2.9 – Esquema de deposição de partículas para o modelo balístico (DB)

A diferença entre os modelos com deposição aleatória e relaxação da superfície e o modelo de deposição balística é que no primeiro, as partículas chegam na superfície e depois relaxam ao passo que no modelo balístico elas se ligam à primeira partícula que encontram, resultando em um crescimento lateral da interface.

A equação descrita por KPZ inclui um termo não linear referente ao crescimento lateral da interface na equação de EW (2.21):

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = \lambda \nabla^2 h + \frac{\lambda^*}{2} (\nabla h)^2 + \phi + F(x, t) \quad (2.23)$$

A tabela 2.3 resume os valores dos expoentes críticos obtidos dos modelos apresentados.

Tabela 2.3 – Valores dos expoentes críticos para sistemas tridimensionais ($D=3$).

Modelos	α	β	z
Deposição aleatória ³	-	1/2	-
Edwards-Wilkinson (EW) ⁵	0	0	2
Villain ^{3,5,6}	0.667	0.2	3.33
KPZ ^{3,5}	0.38	0.24	1.58

Embora os modelos aqui brevemente descritos sejam complexos do ponto de vista teórico, estão longe de descrever os processos que ocorrem na natureza. Mas são importantes porque simulam equações diferenciais que estão ligadas aos processos difusivos que podem ocorrer durante o crescimento de uma superfície rugosa.

2.3 - Processos de adsorção

A identificação dos mecanismos de adsorção requer uma análise da influência de parâmetros experimentais no crescimento de cada camada, o que para filmes automontados está relacionado à adsorção em um substrato sólido a partir de uma solução. Os mecanismos de adsorção de um determinado sistema podem começar a ser entendidos com a análise da cinética de adsorção e das isotermas de adsorção, que consistem, respectivamente, no estudo do crescimento da camada no tempo, e na quantidade adsorvida em equilíbrio em função da concentração. As isotermas podem oferecer informações acerca das energias de adsorção, usando-se modelos teóricos adequados. A comparação com modelos de adsorção requer a inferência de vários parâmetros termodinâmicos, tais como entalpia, entropia e energia livre do processo de adsorção, que pode ser conseguido com a combinação de medidas de adsorção e

dessorção a diferentes temperaturas. Para permitir uma investigação que possa contribuir à compreensão dos mecanismos de adsorção, são necessários conhecimentos de conceitos fundamentais da física de adsorção.

2.3.1 - A adsorção em interfaces gás-sólido e líquido-sólido

Esta revisão teve como bibliografia básica os livros: *Adsorption from solution at the solid/liquid interface*, ed. By G.D.Parfitt and C.H. Rochester, Academic Press, 1983 e *Physical Chemistry of Surfaces*, A.W. Adamson, John Wiley Sons, Inc, 1982. Outras informações não relacionadas a estes livros estão indicadas como referências no final do capítulo.

2.3.1.1 – Modelos simples de adsorção

A relação entre a quantidade de substâncias adsorvidas por um adsorvente e a pressão de equilíbrio ou concentração em temperatura constante é chamada de isoterma de adsorção. Para representar a variação da quantidade adsorvida por unidade de área ou unidade de massa com a concentração, *Freundlich* propôs empiricamente a equação

$$w = fc^m \quad (2.24)$$

Aqui w é o peso ou o volume do soluto adsorvido por unidade de área ou unidade de massa do adsorvente, c é a concentração do soluto na solução em equilíbrio e f e m são as constantes empíricas que dependem da natureza do sólido e gás e da temperatura. Entretanto, esta expressão não se aplica usualmente sobre toda a região disponível de concentração, e sua validade para qualquer parte da isoterma pode não ser significativa. A equação de Freundlich resulta de uma consideração de heterogeneidade da superfície, quando aplicado à adsorção de vapores em sólidos. É possível que dados de adsorção de solução sejam reproduzidos por esta equação, mas isso não prova que a superfície seja heterogênea.

A isoterma deduzida por Langmuir postula que os gases adsorvidos por uma superfície sólida não podem formar uma camada maior que uma molécula. Langmuir descreveu o processo de adsorção como sendo constituído de duas ações opostas, a adsorção de moléculas a partir da fase gasosa na superfície, e uma dessorção destas moléculas voltando para o gás. Quando a adsorção inicia, todas as moléculas colidindo com a superfície podem ser adsorvidas, mas somente aquelas que colidirem com uma região ainda não preenchida serão adsorvidas. Desta forma, a taxa inicial de adsorção de moléculas na superfície é muito alta, e decai com o decréscimo da área disponível. Por outro lado uma molécula adsorvida na superfície pode, por agitação térmica, dessorver da superfície. A taxa na qual ocorre dessorção depende da quantidade de superfície coberta por moléculas, e tende a aumentar quando o recobrimento tende à saturação. Quando as taxas de adsorção e dessorção se tornam iguais o equilíbrio de adsorção é atingido.

Essas idéias podem ser formuladas matematicamente. Se θ for a fração de sítios ativos ocupados, então a fração disponível para adsorção é dada por $(1-\theta)$. A taxa de adsorção de moléculas deve ser determinada pela pressão, P , e pela fração de superfície disponível, então a taxa de adsorção é:

$$k_1(1-\theta)P \quad (2.25)$$

onde k_1 é a constante de proporcionalidade. Por outro lado, se k_2 for a taxa na qual moléculas dessorvem da superfície, quando ela está completamente coberta, então para uma fração θ de superfície ocupada a taxa de dessorção é dada por $k_2\theta$. No equilíbrio, estas taxas devem ser iguais, logo,

$$\begin{aligned} k_1(1-\theta)P &= k_2\theta \\ k_2\theta + k_1\theta P &= k_1P \\ \theta &= \frac{k_1P}{k_2 + k_1P} \\ \theta &= \frac{bP}{1 + bP} \end{aligned} \quad (2.26)$$

onde $b = k_1/k_2$. A quantidade de gás adsorvido por unidade de área ou por massa de adsorbente, y , deve ser proporcional à fração de superfície coberta, então:

$$y = k\theta = \frac{kbP}{1 + bP}$$

$$y = \frac{aP}{1 + bP} \quad (2.27)$$

e a é o produto kb .

A equação 2.27 é a isoterma de Langmuir. As constantes a e b são características do sistema e podem ser obtidas se dividirmos a equação 2.27 por P :

$$\frac{y}{P} = \frac{a}{1 + bP} ; \frac{P}{y} = \frac{1 + bP}{a}$$

$$\frac{P}{y} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a}\right)P \quad (2.28)$$

assim a e b são constantes, e um gráfico de P/y versus P na equação 2.28 deve ser uma reta com inclinação igual a b/a e o valor da ordenada interceptada por essa reta é igual a $1/a$.

2.3.1.2 – Tipos de isotermas obtidos experimentalmente

A maioria dos primeiros trabalhos de adsorção estava interessada em soluções relativamente diluídas, e a interpretação das isotermas era análoga às usadas para adsorção da fase gasosa. Os resultados experimentais eram ajustados à equação do tipo Langmuir e Freundlich. O papel do solvente e sua competição com o soluto para sítios superficiais foram depois reconhecidos como um fator importante, particularmente como resultado de um grande número de estudos em adsorção a partir de mistura de líquidos binários e suas análises termodinâmicas. Surgiram então análises da forma das isotermas, dependendo das diversas interações. Os aspectos importantes para as isotermas são: (a) a taxa de adsorção; (b) a forma da isoterma; (c) a significância do patamar encontrado em várias isotermas; (d) a extensão da adsorção do solvente; (e) se a adsorção é monomolecular ou estende para algumas camadas; (f) a orientação

das moléculas adsorvidas; (g) o efeito da temperatura; (h) a natureza da interação entre adsorbato e adsorvente.

Figura 2.10 – Classificação das formas das isotermas, quantidade adsorvida versus concentração. (Giles et al.⁷)

Quatro classes características são identificadas, baseadas na forma da parte inicial da isoterma (figura 2.10); o subgrupo *Max* relata o comportamento a concentrações mais elevadas. A classe L (Langmuir) é a mais comum e é caracterizada por uma região inicial côncava no eixo de concentração. A isoterma L2 atinge um patamar, além disso, a adsorção acima deste valor dá a isoterma L3, e se esta atinge um segundo patamar ela é designada como L4. O quinto tipo de L mostra um máximo e reflete um grupo especial – eles são encontrados com solutos que associados em solução possuem impureza com superfície ativa (o máximo não é termodinamicamente possível em um sistema puro). Para a classe S a inclinação inicial é convexa para o eixo da concentração e esta é freqüentemente seguida por um ponto de inflexão levando a uma isoterma com a

forma de S; a classe H resulta de adsorção extremamente forte em concentrações muito baixas, dando uma interseção aparente na ordenada; a classe C tem uma porção linear inicial que indica divisão constante do soluto entre solução e adsorbente, e ocorre com adsorventes microporosos.

Em seu tratamento teórico das várias formas de isotermas, Giles et al⁸ demonstraram que muitas informações úteis podem ser obtidas do mecanismo de adsorção. Se a interação entre moléculas de adsorbente é desprezada, a energia de ativação será independente da cobertura, e isto leva a uma isoterma tipo H ou L. A curva H está associada com quimiossorção ou outras interações fortes. O comprimento do patamar está relacionado à dificuldade de formação de uma segunda camada devido a repulsão entre as cargas na superfície e na solução. Quando a força de interação é significativa para que entre soluto e adsorbente a energia de ativação seja mais alta leva a uma isoterma do tipo S. A curva C é encontrada para adsorventes microporosos, e é consistente com a condição na qual o número de sítios adsorvidos permanece constante por todo o limite de concentração. Quando sítios são cobertos novos sítios aparecem, e a superfície disponível expande proporcionalmente à quantidade de soluto adsorvida.

2.3.2 - Adsorção de polímeros

Em muitos aspectos, a adsorção de polímeros difere drasticamente da de pequenas moléculas. Estas diferenças são devidas a um grande número de configurações que uma macromolécula pode assumir, tanto no volume da solução quanto na interface. Desta forma é impossível (e desnecessário) descrever cada configuração a qualquer instante em detalhe; métodos estatísticos devem ser usados para uma aproximação teórica para polímeros. Neste tipo de modelagem a macromolécula é representada por 3 tipos de segmentos, como mostra a figura 2.11: trem, volta e cauda. Um trem é uma série de segmentos consecutivos, todos em contato com a superfície. Uma volta consiste em segmentos em contato somente com o solvente; ela fica ligada por um trem de cada lado. Uma cauda é ligada em um trem e a outra extremidade flutua na solução. A distribuição dos

comprimentos de voltas, trens e caudas depende de parâmetros tais como qualidade do solvente, massa molar, energia livre de adsorção por segmento, sendo que existem teorias que podem fornecer tal distribuição.

Figura 2.11 - Modelo de um polieletrólito catiônico adsorvido num substrato carregado negativamente⁹, com volta, cauda e trem.

Para diferentes tipos de macromoléculas esses termos em princípio permanecem válidos, ainda que a composição de voltas, trens e caudas dependa da arquitetura molecular. Por exemplo, num copolímero ABAB no qual A consiste de muitos segmentos surfactantes e B é formado de segmentos com alta afinidade com o solvente, a tendência é que trens sejam compostos de seqüências A e voltas e caudas sejam compostas por B.

Dentre os modelos de adsorção empregando métodos estatísticos, destacam-se aqueles desenvolvidos pelo Grupo da Wageningen Agricultural University, na Holanda^{10,11}. Nestes modelos, a adsorção de polieletrólitos é governada pelas interações de longo alcance, como a densidade superficial de carga, a carga do polieletrólito e a força iônica, e pelas interações de curto alcance. Do ponto de vista das interações eletrostáticas, Böhmer¹² considerou um

conjunto de multicamadas de Stern que conseguem descrever bastante bem os resultados experimentais. No entanto, sendo estes modelos computacionais torna-se difícil a sua utilização pelos experimentais que não tenham a seu dispor estes programas para aplicar de imediato aos resultados experimentais. Porém, estes modelos são suficientemente ricos em conclusões que podem ser usadas na discussão de resultados experimentais.

2.3.3 - Modelos analíticos

As primeiras teorias em adsorção de polímeros tratam o caso de uma cadeia isolada em uma superfície. Nesses modelos a interação segmento-superfície e a conformação estatística de uma molécula consistindo de trens, voltas e às vezes caudas, é considerada detalhadamente, mas as interações entre os segmentos e entre diferentes moléculas são desprezadas. Desta forma as cadeias “não sentem” umas às outras, não há limites para o número de segmentos que podem ser acomodados na superfície, e a quantidade adsorvida aumenta linearmente com o acréscimo da concentração da solução.

O tipo de interações entre o adsorvato e o adsorvente tem grande peso na adsorção, mas as interações entre o adsorvato e o solvente e entre o solvente e o adsorvente não podem ser desprezadas na maioria dos casos, uma vez que podem vir a contribuir negativa ou positivamente para a adsorção. O fenômeno de adsorção pode ocorrer se a entropia do sistema aumentar mesmo que haja interações repulsivas, o que significa que a adsorção é o resultado do compromisso entre os fatores energéticos (soma das várias interações em jogo) e os entrópicos.

A forma das isotermas de adsorção pode ser relacionada aos mecanismos de adsorção, uma vez que depende das energias envolvidas entre o adsorvato e o substrato¹³ e que foram classificadas por Giles⁸ como mostrado na Figura 2.9. De acordo com Rosen¹⁴, a isoterma de Langmuir adapta-se a muitos casos, mesmo quando as premissas não são verificadas. De fato, Giles et al^{7,8,15} mostraram que se as interações substrato-solvente e substrato-soluto ocorrem nos mesmos sítios,

a isoterma de Langmuir pode ainda teoricamente adaptar-se aos dados de adsorção do soluto. Eles verificaram também que no caso de os termos de energia serem independentes da concentração, uma curva do tipo de Langmuir deverá ser sempre produzida. Vários têm sido os autores que usam este modelo^{16,17}, inclusive para a adsorção de polieletrólitos¹⁸.

No caso de polieletrólitos, para que haja adsorção é necessário que o soluto adsorvido (adsorvato) no substrato (adsorvente) interaja com este. As interações podem se classificar em químicas e físicas de acordo com as ligações entre os componentes. A adsorção pode ser devida a: i) ligações iônicas (ou coulômbicas); ii) ligações de hidrogênio (ou pontes de hidrogênio) que correspondem a interações atrativas intermoleculares causadas por dipolos permanentes que ocorrem entre elementos altamente eletronegativos, tais como o flúor, o oxigênio, o nitrogênio ou o cloro de um componente e o elemento como o hidrogênio do outro; iii) ligações hidrofóbicas, que normalmente são causadas pela associação e adsorção de cadeias de hidrocarbonetos que se encontrem em solução aquosa de modo a repelir as moléculas de água; e iv) forças de Van der Waals que desempenham um papel constante na adsorção física porque estão presentes em todos os materiais e v) ligações covalentes. Deve-se ressaltar que as moléculas de adsorvato podem interagir com o substrato por intermédio de mais de um tipo de ligações, devendo-se isto à estrutura química de ambos⁹.

O modelo analítico mais recente na teoria de adsorção e dessorção de polieletrólitos é o de Filippova¹⁹. Este modelo considera o papel da carga superficial para a adsorção/dessorção e cinética de adsorção/dessorção controlada por difusão obedecendo a diferentes tipos de isothermas e cinética de adsorção de polieletrólitos. Mostra-se que a adsorção e a dessorção para polieletrólitos em superfícies planares, numa larga escala de concentrações, são governadas por 3 regimes: a) pela cinética de adsorção e de dessorção de polieletrólito para tempos curtos ou baixas concentrações; b) pela cinética de adsorção/dessorção do polieletrólito e pela difusão das moléculas de polieletrólito na dupla camada e nas camadas adsorvidas para tempos e concentrações

médios; e c) difusão de moléculas de polieletrólitos na dupla camada e nas camadas adsorvidas para tempos longos ou altas concentrações.

A isoterma de adsorção de um polieletrólito numa superfície planar pode ser determinada quando a adsorção entra em equilíbrio. Filippova¹⁹ concluiu que a isoterma é do tipo de *Freundlich* e pode ser representada por:

$$C \approx \frac{\theta^2}{r} \exp \left[\left(\frac{\gamma}{2} \right) (1 - 2\theta) \right] \quad (2.29)$$

sendo r uma constante, θ a cobertura da superfície, C é a concentração e γ é o parâmetro de interação descrito por $\gamma = (-\Delta H)/RT$ sendo $(-\Delta H)$ a energia de ativação para a adsorção, caracterizando as interações entre polieletrólito/interface, polieletrólito/polieletrólito e polieletrólito/solvente. Esta expressão pode ser usada para determinar as interações a que está sujeito o polieletrólito na dupla camada e camadas adsorvidas.

2.4 - Referências:

- ¹ CHRISTIAN J.W., "The theory of transformations in metals and alloys – an advanced textbook in physical metallurgy", Pergamon Press, New York, 1981
- ² HAY J.N., *British Polymer Journal*, **3** (1971)74
- ³ BARABÁSI A., STANLEY H. E., "Fractal Growth Phenomena", Cambridge University Press, New York, 1995
- ⁴ KLEINKE M.U., "Manual do SPM Fractal Analysis" 1998.
- ⁵ BALLESTAD A., RUCK B.J., SCHMID J.H., ADMCYC M., NODWELL E., NICOLL C., TIEDJE T., *Physical Review B*, **65** (2002) 205302
- ⁶ VILLAIN J., *Journal de Physique I*, **1** (1991) 19
- ⁷ GILES C.H., SMITH D., HUITSON A., *Journal of Colloid and Interface Science*, **47** (1974) 755.
- ⁸ GILES C.H., MACEWAN T.H., NAKHWA S.N., SMITH D., *Journal of Chemical Society* (1960) 3973

- ⁹ RAPOSO M., *Processos de adsorção em filmes automontados de poli(o-metoxianilina): evidência de pontes de hidrogênio além da interação iônica*, Tese de Doutorado, USP, IFSC, São Carlos, 1999
- ¹⁰ FLEER G.J., COHEN STUART M.A., SCHEUTJENS J.M.H.M., COSGROVE T., VINCENT B., *"Polymers at Interfaces"*, Chapman & Hall, New York, 1993.
- ¹¹ LYKLEMA J., *"Fundamentals of Interface and Colloid Science, Vol. II: Solid-Liquid Interfaces"*, Academic Press, 1995
- ¹² BÖHMER M. R., EVERS O.A., SCHEUTJENS J.M.H.M., *Macromolecules* **23**(8), (1990) 2288
- ¹³ PRUTTON M., *"Introduction to Surface Physics"*, 1994
- ¹⁴ ROSEN M.J., *"Surfactants and Interfacial Phenomena"*, John Wiley & Sons, New York, 1989
- ¹⁵ GILES C.H., *Journal of Colloids and Interface Science*, **47**, (1974) 766
- ¹⁶ CHEN S.H., FRANK C.W., *Langmuir*, **5**, (1989) 978
- ¹⁷ AWAN M.A., DIMONIE V.L., FILIPPOV L.K., EL-AASSER M.S., *Langmuir*, **13**, (1997) 130
- ¹⁸ TSORTOS A., NANCOLLAS G.H., *Journal of Colloid and Interface Science*, **209**, (1999) 109
- ¹⁹ FILIPPOVA N.L., *Langmuir*, **14**, (1998) 162

3 – Materiais e Métodos

Na preparação dos filmes automontados são necessárias soluções diluídas de polieletrólitos aniônicos e catiônicos. Utilizaram-se soluções de ácido polivinil sulfônico, PVS, como polieletrólito aniônico e poli (o-metoxianilina), POMA, como polieletrólito catiônico. É descrito o processo de obtenção das diferentes soluções de POMA utilizadas no decorrer deste trabalho bem como a solução de PVS, obtenção dos filmes automontados e as técnicas de caracterização utilizadas, dando especial ênfase à técnica de microscopia de força atômica.

3.1 – Materiais

3.1.1 – Poli(o-metoxianilina) – POMA

A poli(o-metoxianilina), **POMA**, é um polímero que em um dos seus estados de semi-oxidação, base de esmeraldina, pode ser protonado quando colocado num meio ácido ($\text{pH} < 4$). Nestas condições a sua condutividade pode aumentar até 11 ordens de grandeza, isto é, torna-se condutor elétrico. A figura 3.1 representa a poli(o-metoxianilina) na forma sal de esmeraldina (forma protonada). Nesta forma a POMA é solúvel em água, podendo conseqüentemente ser usada

como solução catiônica. A carga elétrica deste polímero é dependente do pH da solução, ou seja, é um polieletrólito fraco.

Figura 3.1 – Fórmula estrutural da poli(o-metoxianilina) como sal de esmeraldina (protonada).

3.1.1.1 - Síntese da poli(o-metoxianilina)

A poli(o-metoxianilina) de baixa massa molar ($\approx 30800\text{g/mol}$)¹ foi sintetizada quimicamente em uma solução de HCl 1M, usando persulfato de amônio como agente oxidante e anisidina destilada, para garantir a pureza. Em um béquer com 200 mL de solução de HCl 1M, foi diluído o persulfato de amônio. A anisidina (28 mL previamente destilada) foi dissolvida em 300 mL da solução de HCl 1M. Os dois béqueres foram mantidos em recipientes com gelo, estabilizando a temperatura em 0°C. Com o auxílio de um bastão, a solução com persulfato de amônio é misturada à solução de anisidina, assegurando que o agitador magnético permanecesse agindo homogeneamente. A temperatura desta solução foi mantida a 0°C durante quatro horas e então a solução foi filtrada e o pó depositado no papel de filtro foi submetido a várias soluções de enxágüe com HCl 1M (não resfriado) até que nenhum resíduo pudesse ser observado. O pó foi deixado em dessecador sob vácuo para secagem por 50 dias, e a poli(o-metoxianilina) foi obtida na forma condutora (sal de esmeraldina, figura 3.1). É importante salientar que todo material de vidraria utilizado na preparação dos filmes, bem como na síntese dos polímeros, foi submetido a um minucioso procedimento de limpeza, envolvendo lavagens com detergente, solução sulfocrômica, enxágües com água destilada e com água ultrapura (Milli-Q). O material limpo é secado em estufa com temperatura aproximada a 120°C.

3.1.2 – Ácido polivinil sulfônico – PVS

O ácido polivinil sulfônico, **PVS**, adquirido da Aldrich, foi utilizado como polieletrólito aniônico. A forma estrutural deste polieletrólito está representada na figura 3.2.

Figura 3.2- Forma estrutural do PVS, polieletrólito utilizado neste trabalho.

3.1.3 – Água ultrapura

A qualidade da água é um requisito indispensável. Sua purificação é feita por um sistema Milli RO 10 e posteriormente por um Milli Q Plus, ambos da Millipore. O Milli RO 10 utiliza uma membrana semipermeável de osmose reversa, que ao remover contaminantes fornece água pura com resistividade de 18.3 Ωcm com baixas porcentagens de sais ou matéria orgânica, colóides e bactérias².

3.1.4 – Preparação de substratos

Lâminas de bk7 (com dimensões de 36 x 14 x 1mm) foram empregadas como substratos para adsorção dos filmes por possuírem melhor acabamento de superfície que outros vidros e absorver pouco na região do visível. O tratamento aplicado para hidrofilição das lâminas teve início com uma exaustiva lavagem com água e detergente. Uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com ácido sulfúrico (H_2SO_4) numa proporção 3:7 foi utilizada para o tratamento destas e tem como objetivo a obtenção de uma superfície rica em grupos OH. O béquer

contendo esta solução juntamente com as lâminas foi mantido em ultra-som durante uma hora. Os substratos foram retirados e novamente lavados com água ultrapura. Após a lavagem, as lâminas foram submetidas a uma nova solução contendo água (Milli Q), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hidróxido de amônio (NH_4OH) em razão volumétrica de 5:1:1 respectivamente. Novamente, o béquer com a nova solução e as lâminas foi mantido em ultra-som por 30 minutos. As lâminas foram enxaguadas com água ultrapura até completa remoção da solução de tratamento. Desta forma, as superfícies se tornaram hidrofílicas³.

3.1.5 - Determinação das concentrações das soluções

Antes da descrição da preparação das soluções aquosas de POMA será apresentada a determinação das concentrações de suas soluções. As concentrações de cada solução não são conhecidas, sendo necessária uma curva de calibração para tal determinação. A figura 3.3 mostra um espectro de UV-vis, típico da POMA em solução. Observa-se o aparecimento de um pico próximo a 400 nm, correspondente às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, e um máximo de absorção em torno de 800 nm, que foi interpretado como uma excitação da banda polarônica. A presença deste pico (≈ 800 nm) sugere que a solução de POMA se encontra dopada².

As concentrações das soluções podem ser estimadas se os espectros de absorção óptica apresentarem pontos isosbéticos (em curvas de absorbância contra comprimento de onda, ou frequência, os pontos de intersecção são chamados isosbéticos). Os pontos isosbéticos para soluções de POMA, determinados experimentalmente⁴ para diferentes valores de pH, correspondem a 475 e 385 nm (figura 3.4).

Figura 3.3 - Espectro típico obtido para uma solução aquosa de POMA.

Figura 3.4 - Espectros de soluções aquosas de POMA com a concentração de 0,038 g/L e diferentes pH representando os pontos isobésticos⁴ a 385 e 475nm.

Nestes pontos a absorbância é proporcional à quantidade de massa mesmo em diferentes estados de protonação⁴. A figura 3.5 mostra a curva de calibração

da concentração de soluções aquosas de POMA com pH 3 em função da absorbância a 475 nm obtida por Raposo⁴.

Figura 3.5 - Curva de calibração da absorbância a 475 nm em função da concentração de soluções de POMA⁴.

O ajuste da curva indica que a razão entre a concentração de POMA e a absorbância a 475 nm (C/Abs_{475nm}) é igual a 0.149 ± 0.002 g/L. O coeficiente de extinção, ϵ , pode ser calculado pela lei de Beer-Lambert: $A = \epsilon dC$, onde d é o comprimento da cubeta onde está a solução ou a espessura do filme.

As medidas para determinação das concentrações das frações foram realizadas tomando duas cubetas de quartzo; uma com água, e outra com a solução a ser analisada. O valor correspondente ao ponto isobéstico (475nm) foi utilizado para determinação das concentrações das soluções.

3.1.6 – Preparação das soluções aquosas de poli (o-metoxianilina)- POMA

Soluções de POMA foram preparadas, dissolvendo o polímero sintetizado em água ultrapura (Milli-Q). A primeira solução aquosa de POMA foi preparada a partir de 1,2 g (determinada a partir da relação de massa de um mol do monômero de o-anisidina ou o-metoxianilina = 123 g) de polímero em um litro de água (Milli-

Q). Esta solução permaneceu sob agitação magnética em temperatura ambiente por quatro horas. Foi necessário um intervalo de tempo suficiente para que a solução, após agitação, permanecesse em repouso a fim de “separar” da solução as moléculas que não foram totalmente dissolvidas. A solução foi então submetida a um processo de filtração em um filtro cerâmico com porosidade de 25-50 μm .

Como neste trabalho estamos preocupados com a polidispersividade do material, isto é, em trabalhar com moléculas de massas molares definidas, um dos procedimentos seguidos foi a **adição de HCl 1M** à solução filtrada, a fim de verificar uma separação (por precipitação). Desta forma, obtém-se após o processo simples de filtração, soluções menos concentradas (a que se dilui na presença do ácido, que chamamos de “baixa massa molar”) e uma outra solução mais concentrada, que chamamos de “alta massa molar”.

3.1.6.1 – Variação da massa molar

Membranas de diálise semipermeáveis (membranas permeáveis a algumas moléculas, mas não a outras de tamanhos maiores) da Spectro/Por® com “corte” de 12000 a 16000 Daltons, foram utilizadas num teste de **diálise**, para separação de frações com massas molares em regiões definidas. Utilizamos para este teste a solução preparada descrita acima. A fração designada para este estudo foi retirada da solução antes da junção de HCl. Utilizamos presilhas próprias para fechar a membrana com a solução de POMA, e a membrana foi deixada em repouso em um béquer com água. Após 24 horas, não havia ocorrido nenhuma separação osmótica, e a solução de POMA que estava em seu estado dopado ficou desdopada. Esse fato foi verificado através da coloração da solução, visto que a POMA dopada apresenta coloração esverdeada enquanto que a desdopada é azul. Tornando a solução do béquer ácida com o acréscimo de HCl (1M), houve precipitação da solução dentro da membrana, mas sem separação osmótica.

A fração de alta massa molar, obtida pela adição de HCl 1M, teve concentração de 0.23 g/L, e a fração de baixa massa, 0.03 g/L. Uma nova solução foi preparada a partir da solução de alta massa (0.23 g/L), com concentração igual

à concentração da fração de baixa massa, possibilitando a construção de filmes com soluções de mesma concentração, mas com massas diferentes. A tabela 3.1 resume as características das soluções aquosas de POMA com “controle” da fração molar.

Tabela 3.1 - Soluções aquosas de POMA com controle de massa molar, obtidas por diálise e adição de HCl.

Solução	Concentração	pH	Observações
S/1	0.23 g/L	3	Solução obtida por adição de HCl (alta massa)
S/2	0.03 g/L	3	Solução obtida por adição de HCl (baixa massa)
S/3	0.03 g/L	3	Solução obtida da solução S/1 (alta massa)

Testes preliminares mostraram que para soluções com fração de baixa massa ou baixa concentração, os filmes automontados não eram formados em períodos curtos de adsorção e por esse motivo a solução S/3 foi escolhida como solução para estudo deste trabalho.

Outras soluções foram preparadas sem serem submetidas a qualquer controle da polidispersividade (variação nas massas molares). Estas soluções, sem controle de massa molar de POMA foram preparadas dissolvendo-se o polímero (~1.2 g) em acetonitrila (20 mL) e juntando-se água ultrapura (980 mL). Os processos de agitação magnética, repouso e filtração foram idênticos ao descrito na preparação da solução anterior. A concentração desta solução foi de 0.6 g/L. Uma parte da solução teve o pH ajustado em 3 com solução aquosa de HCl 1M enquanto outra foi utilizada com pH 5. Outras soluções de menores concentrações foram obtidas diluindo a solução inicial (c=0.6 g/L, pH 3) com uma solução aquosa ácida de HCl resultando em soluções com pH 3 e concentrações iguais a 0.4, 0.3 e 0.03 g/L. A tabela 3.2 resume as características das soluções preparadas.

Tabela 3.2 - Soluções aquosas de POMA sem controle de massa molar.

Solução	Concentração	pH	Observações
Sh1	0.6 g/L	5	Solução original
Sh2	0.6 g/L	3	Solução com pH ajustado
Sh3	0.4 g/L	3	Solução obtida da solução Sh2
Sh4	0.3 g/L	3	Solução obtida da solução Sh2
Sh5	0.03 g/L	3	Solução obtida da solução Sh2

3.1.6.2 - Cromatografia de exclusão de tamanho

A distribuição de massa molar da solução Sh2 foi obtida pela evaporação de 100mL de solução. O resíduo foi desdopado com hidróxido de amônio e o pó azul escuro foi completamente dissolvido em N-metil-2pirrolidona (NMP, 2.5mg/mL). Esta solução foi submetida à análise de cromatografia de exclusão de tamanho em um sistema Shimadzu (IQSC/USP) utilizando padrões de poliestireno, em uma coluna Plgel+Plgel Mixed (5um)/5M-mix-36-19. O fluxo do eluente foi de 0.6 mL/min. A análise para a solução com controle de massa molar S/3 não foi possível devido a sua menor solubilidade no NMP. Assumindo que o procedimento de separação não induz nenhuma reação química nas moléculas de POMA, esta menor solubilidade pode ser vista como uma indicação de que a solução S/3 é realmente composta por uma fração de maior massa molar¹ ou está mais “entrecruzada” que a solução Sh2.

A distribuição de massa molar da POMA solúvel em água com concentração igual a 0.6 g/L é mostrada na figura 3.6. A presença de ao menos duas regiões distintas de massa molar é claramente visualizada. A massa molar média obtida para a primeira região foi $M_w=2.8 \times 10^6$ e $M_n = 8.5 \times 10^5$, enquanto que para a segunda região elas foram $M_w=5.2 \times 10^3$ e $M_n = 2.3 \times 10^3$. A massa molar

¹ BALOGH D.T, Comunicação pessoal.

calculada para as duas regiões foi $M_w=1.4 \times 10^6$ e $M_n = 4.8 \times 10^3$ levando a uma alta dispersividade não usual.

Figura 3.6 – Distribuição de massa molar da solução de POMA Sh2.

Portanto, como uma primeira aproximação tem-se que a solução Sh2 é altamente polidispersa e a solução S/3 deve ser menos polidispersa e composta de moléculas de alta massa. Essas suposições foram mais tarde confirmadas pelos resultados de microscopia de força atômica.

3.1.7 - Preparação da solução aquosa de ácido polivinil sulfônico - PVS

A solução de PVS foi diluída com água Milli-Q (82 μ L de solução aquosa de PVS para 20 mL de água) de forma que a concentração usada fosse de 10^{-2} M. O pH foi ajustado para 3 com solução aquosa de HCl 1 M.

3.1.8- Soluções de enxágüe

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

3.2 - Técnicas de análise e caracterizações

3.2.1- Obtenção dos filmes automontados

A obtenção de filmes automontados está fundamentada na adsorção espontânea de camadas poliméricas sobre um substrato. Neste trabalho, as camadas poliméricas estão carregadas, positivamente (POMA) ou negativamente (PVS). A figura 3.7 mostra esquematicamente o processo de obtenção de filmes automontados. Um substrato quimicamente modificado, de forma a tornar a superfície carregada negativamente, é imerso em uma solução polimérica carregada positivamente que adsorvem na superfície do substrato formando uma camada positiva. Sendo as cadeias poliméricas longas, quando um dos seus segmentos é adsorvido, há um aumento da probabilidade de que um segmento vizinho adsorva também, sendo que as extremidades das cadeias podem ficar livres na forma de caudas, formando uma camada com carga superficial de sinal positivo.

O substrato com a camada positiva é então enxaguado em uma solução com mesmo pH da solução polimérica. Uma imersão em uma solução polimérica de cargas negativas resulta em uma adsorção sobre a primeira camada (positiva), agora com superfície carregada negativamente. Outra vez o substrato é submetido a um novo enxágüe, e fica assim recoberto por uma bicamada.

Figura 3.7 - Representação esquemática do processo de obtenção de filmes finos utilizando a técnica de automontagem. Um substrato carregado negativamente é imerso na solução catiônica durante um determinado intervalo de tempo, após o que o substrato já com uma camada é enxaguado numa solução aquosa com HCl para retirar as moléculas que não estiverem adsorvidas. Em seguida, é seco em fluxo de nitrogênio. O substrato é colocado na solução aniônica para formação da camada seguinte, e novamente enxaguado na solução aquosa e seco em nitrogênio, obtendo então duas camadas ou uma bicamada.

A figura 3.8 é uma boa maneira de representar a formação de bicamadas, pressupondo um corte transversal no filme, com camadas de POMA representadas por "lã" verde e de PVS por amarela. A repetição desta seqüência permite a obtenção de filmes finos compostos com quantas camadas se desejem. A figura 3.6 ilustra também a possibilidade de interpenetração de camadas.

Figura 3.8 – Representação esquemática de duas bicamadas.

3.2.1.1 - Preparação dos filmes

Utilizam-se duas lâminas (hidrofilizadas), uma para referência e outra para adsorção do filme, que são enxaguadas exaustivamente em água ultrapura, e secas em fluxo de nitrogênio. Os béqueres recebem as soluções de POMA, PVS e as soluções de enxágüe, $\text{HCl } 10^{-3}\text{M}$, para retirar o excesso de polímero não adsorvido. O monitoramento do crescimento de cada camada é realizado por meio de espectrofotometria de UV-vis, lembrando que o PVS não absorve na região do visível, garantindo desta forma que os espectros são resultantes da absorção de POMA.

3.2.2 – Espectrofotometria de Ultravioleta- visível

Espectroscopias nas regiões do ultravioleta-visível (UV-vis) e infravermelho são utilizadas para identificação e determinação de uma variedade de materiais

orgânicos, inorgânicos e bioquímicos. A espectroscopia UV-vis é um dos métodos de caracterização mais comuns utilizados em laboratórios químicos, para realização de análises quantitativas⁵. Uma vez que a poli(o-metoxianilina) absorve no visível utilizamos um espectrofotômetro Hitachi U2001 de duplo feixe. Este espectrofotômetro está ligado a um microcomputador que armazena os dados dos espectros durante a medida, podendo o usuário ter as informações graficadas pela impressora do próprio equipamento ou armazenar os dados para posterior processamento.

3.2.3 - Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) é uma técnica térmica na qual as diferenças em fluxo de calor em uma substância e uma referência são mantidas como uma função da temperatura da amostra, quando as duas são submetidas a um programa de temperatura controlada. Os picos registrados nos termogramas resultam de variações físicas e químicas induzidas pela mudança de temperatura na amostra. As amostras foram caracterizadas em um equipamento modelo TA Instruments DSC 2090 do Instituto de Física de São Carlos.

3.2.4 – Microscopia óptica

O microscópio óptico, utilizando luz visível, é usado para caracterização e exame de materiais, sendo que as informações são obtidas através de luz transmitida ou refletida. Esta técnica foi utilizada para investigação morfológica da superfície dos filmes e das diferentes soluções de POMA. O microscópio óptico utilizado para as investigações foi um Olympus Tokyo – BH. As amostras foram analisadas como obtidas sem nenhuma manipulação.

3.2.5 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

As técnicas de microscopia de varredura por força atômica têm promovido um grande impacto em ciência dos materiais devido à possibilidade de obtenção de imagens em escala que pode chegar no nível atômico⁶. Muito ainda deve ser feito para melhorar o conhecimento da morfologia e nanoestrutura de materiais poliméricos, e o aparecimento da técnica de AFM tem auxiliado na pesquisa e desenvolvimento de compostos macromoleculares.

As principais vantagens do AFM, quando comparado aos microscópios eletrônicos de varredura (SEM), para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, são: maior resolução, imagem em três dimensões, não existe necessidade de recobrimento condutivo, não requer métodos específicos de preparação da amostra, permite a quantificação direta da rugosidade, a medida da espessura de filmes ultrafinos sobre substratos, análise fractal, pode diferenciar fases, permite a medida de propriedades mecânicas do material analisado em escala nanométrica, análise de amostras imersas em meio líquido e menor custo do que os microscópios eletrônicos. No caso de polímeros, existem ainda algumas limitações desta técnica, devido justamente ao alto grau de complexidade da estrutura, baixo grau de ordenamento e cristalinidade e menor módulo de elasticidade destes materiais.

Neste tipo de microscópio as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma sonda ou agulha bem fina que varre a amostra. Esta varredura é feita por intermédio de um sistema piezelétrico, com deslocamento nas posições x, y e z com precisão de décimo de Ângstrom. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função é manter a força e/ou altura constante. A agulha é colocada na ponta de uma haste (cantiléver) com baixa constante de mola. Estas forças (de atração ou repulsão) defletem e mudam o ângulo da luz refletida pelo cantiléver e a variação de intensidade desta luz é medida no foto-detector (figura 3.9).

Figura 3.9- Representação esquemática de: a) microscópio de força atômica; b) pormenor da posição da ponta no modo de contato e modo intermitente ("tapping mode").

O modo contato é o modo de operação mais básico do AFM (figura 3.9). Neste caso a agulha varre a amostra mantendo a menor distância possível. A técnica de contato intermitente oferece vantagem significativa quando comparado com o modo contato. O cantiléver vibra por intermédio de um sistema piezelétrico, próximo a sua frequência de ressonância e durante uma varredura, a oscilação vertical da agulha entra em contato com a amostra por um curtíssimo período de tempo e salta para fora da amostra com uma frequência de 50.000 a 500.000 vezes por segundo. Esta técnica vem sendo aplicada com bons resultados em alguns tipos de amostras consideradas macias, como polímeros e materiais biológicos, pois ao contrário do modo contato, o modo contato intermitente elimina a influência da força lateral que pode deformar ou até danificar a amostra e se

torna mais efetivo por realizar imagens de grandes áreas que podem incluir maiores variações na topografia da amostra.

As medidas de AFM foram realizadas utilizando um microscópio modelo Nanoscope IIIa da Digital Instruments, com imagens de 512x512 pixels, obtidas em condições ambiente no modo contato intermitente com agulhas de cristal de silício.

3.3 – Referências:

- ¹ MATTOSO L.H., FARIA R.M., BULHÕES L.O.S., MacDIARMID A.G., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **32** (1994) 2147
- ² RIUL Jr. A., *Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Polianilina processada com ácidos funcionalizados*, Dissertação de mestrado, USP, IFSC, São Carlos, 1995.
- ³ FERREIRA M., *Filmes Poliméricos ultra-finos fabricados pelas técnicas de Langmuir-Blodgett e auto-montagem*, Tese de Doutorado, USP, IQSC, São Carlos, 1994
- ⁴ RAPOSO M., *Processos de adsorção em filmes automontados de poli(o-metoxianilina): evidência de pontes de hidrogênio além da interação iônica*, Tese de Doutorado, USP, IFSC, São Carlos, 1999
- ⁵ SKOOG, D., *Principles of Instrumental Analysis*, Sanders College Publishing, New York, 1992
- ⁶ HERMANN P.S., SILVA M.A.P., BERNARDES F.R., JOB A.E., COLNAGO L.A., FROMMER J.E., MATTOSO L.H.C., *Polímeros: Ciência e tecnologia*, Out/Dez, 1997

4 – Cinética de Adsorção: Resultados de espectroscopia UV-vis. e discussão

4.1 – Introdução

A primeira análise de cinética de adsorção em filmes automontados foi apresentada por Ferreira¹, para o sistema poli 3-ácido de tiofeno acético (PTAA) e poli(cloreto de alil-amina) (PAH). A preocupação principal nesse estudo era determinar o tempo ideal para imersão do substrato para a formação de um filme automontado com recobrimento completo do substrato. Para a POMA, em particular, Raposo em seu trabalho de doutorado² realizou um estudo sistemático de vários mecanismos. Descobriu-se, por exemplo, que a cinética de adsorção era ditada por dois processos distintos: um extremamente rápido, correspondente à cinética de primeira ordem com tempo característico de 5 a 10s, seguido de um processo mais lento com tempos característicos da ordem de 100s que foi explicado pela equação de Johnson-Mehl-Avrami (equação 2.11), em que a exponencial contém t^n , com $n=1.5$. Os dois processos correspondem, respectivamente, à nucleação de pequenos domínios e crescimento desses com taxa de nucleação igual a zero. Raposo também investigou o efeito do substrato no crescimento dos filmes de POMA e verificou que a interação do polímero com o

substrato influencia na cinética de adsorção, o que torna necessário um estudo de adsorção de POMA sobre outras bicamadas POMA/PVS já adsorvidas.

Ainda com relação à cinética de adsorção, Pontes et al.³ observaram que sob determinadas condições experimentais, a adsorção de polianilina (PANI) ocorre de maneira não autolimitada, ou seja, não há saturação na quantidade de material adsorvido com o tempo de imersão do substrato. Isso claramente contradiz o paradigma da automontagem por adsorção física, que era baseado inicialmente em interações iônicas. Aguçou-se, portanto, o interesse em investigar os processos de adsorção da POMA, para demonstrar a participação de ligações de hidrogênio na adsorção e é exatamente neste ponto que se inicia a apresentação dos resultados deste trabalho. Os resultados são discutidos no final do capítulo.

4.2. – Participação de interações secundárias na adsorção

Descobriu-se recentemente que polianilinas podem adsorver sobre substratos sólidos, sem necessariamente estar dopadas⁴. A adsorção ocorreria então por interações de ligações de hidrogênio. Esta possibilidade é confirmada nos resultados de cinética não verdadeira apresentados abaixo. Chamamos de cinética não verdadeira a imersão de um único substrato diversas vezes na solução polimérica; e de cinética verdadeira, a imersão única do substrato na solução.

As curvas de cinética da figura 4.1, que representa o máximo do espectro de absorbância versus o período de imersão, apresentaram um crescimento diferente do que é obtido usualmente, em que há saturação na adsorção. Para os resultados da Figura 4.1, os pontos foram obtidos através de inúmeras imersões dos substratos na solução *Sh2* ($c=0.6$ g/L pH 3 – sem controle de massa molar). O número de vezes que o substrato é imerso na solução polimérica, e seguidamente seco em fluxo de nitrogênio, tem efeito na cinética de adsorção. A quantidade

adsorvida quando o substrato foi imerso 41 vezes por 5 segundos foi de $\approx 52 \text{ mg/m}^2$. Este resultado indica que a POMA é um polieletrólito fraco (sem muitas cargas) e que pode adsorver sobre ela mesma devido a interações do tipo ponte de hidrogênio.

Figura 4.1 - Absorbância máxima versus o tempo de imersão acumulado (solução de POMA Sh2). Um único substrato é imerso diversas vezes na solução de POMA.

Este aumento da quantidade adsorvida pode ser explicado se analisarmos o que ocorre quando um substrato hidrofílicizado é mergulhado na solução de POMA. Tanto moléculas de POMA como moléculas de água podem ser adsorvidas. Quando o substrato é retirado da solução e secado, isto é, o excesso de água é retirado da superfície, as moléculas de água adsorvida se desprendem e novos sítios ativos são disponibilizados. Quando o substrato retorna à solução, as regiões anteriormente preenchidas com água voltam a ser disputadas por novas moléculas (água e POMA). Portanto, quanto mais vezes se seca o substrato mais ele adsorve polímero. Esse processo é fortemente influenciado pelo período de permanência do substrato na solução². Em sistemas polidispersos, frações com menor massa molar adsorvem primeiro e atingem o equilíbrio mais rápido. Com o aumento do período de imersão, por um processo

de difusão, as moléculas maiores podem alcançar a superfície e desalojar as moléculas menores anteriormente adsorvidas⁵. Para períodos curtos de adsorção, estas moléculas maiores não têm tempo para alcançar a superfície e promover a dessorção e neste caso o filme continua crescendo.

A possibilidade de produzir filmes automontados por adsorção não autolimitada traz a vantagem de se poder obter filmes sem a utilização alternada de polications e poliânions. Isso está sendo explorado no trabalho para a fabricação de filmes nanoestruturados luminescentes, em que um filme automontado de poli(p-fenileno vinileno) (PPV) é adsorvido sobre uma espessa camada automontada de POMA⁶. Este trabalho de investigação de propriedades elétricas e ópticas de filmes automontados de POMA/PPV está sendo desenvolvido conjuntamente com o aluno de iniciação científica Rodrigo Masini Melo e o prof. Dr Alexandre Marletta da Universidade Federal de Uberlândia, bem como da doutoranda Clarissa A. Olivati e do mestrando Erick Piovesan do Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross. Os resultados⁶ demonstraram a possibilidade de utilização da POMA como janela óptica para o PPV, com resultados melhores que os encontrados utilizando a polianilina, PANI. Em uma investigação das propriedades ópticas e elétricas de diodos emissores de luz obtidos de PPV no qual a POMA é introduzida entre a camada de ITO e a camada emissora, mostrou-se^{7,8} que a POMA pode ser usada como janela óptica para LEDs de PPV e que a camada de POMA não afeta as propriedades ópticas do PPV mas diminui a tensão de operação dos dispositivos eletroluminescentes.

Uma outra demonstração de que o tempo de imersão afeta os resultados de cinética não verdadeira é apresentada na figura 4.2, pois o tempo de imersão do substrato na solução foi sendo aumentado após as interrupções do processo para secagem. Um único substrato foi imerso 9 vezes na solução de POMA por diferentes períodos de tempo. A 1ª imersão foi de 10s, a 2ª de 20s a 3ª de 30s e assim por diante. Para os tempos curtos (primeiros pontos do gráfico correspondentes a 10, 30 e 60 segundos) a curva cresce rapidamente e depois mais lentamente tendendo à saturação em torno de 1 hora. O fato de o substrato ser retirado da solução disponibiliza novos sítios para adsorção, o que deve

reduzir o processo de dessorção. O equilíbrio deve ser alcançado ou pela saturação de sítios ou pelo fato de a superfície ficar preenchida, com grande quantidade de carga e começar a repelir as moléculas de mesmo sinal.

Figura 4.2 - Absorbância máxima versus o tempo de imersão acumulado (solução de POMA Sh2). Um único substrato imerso por 9 vezes na solução de POMA.

Figura 4.3 - Absorbância a 385nm versus tempo de imersão acumulado (soluções de POMA Sh1 e Sh2). Note que a solução Sh1 tem pH=5.

O processo não autolimitado pressupõe adsorção de camadas com polímero adsorvendo sobre o próprio polímero. Para testar essa hipótese, foram construídos filmes em soluções de POMA, em que esta não estivesse carregada (Sh1: $c=0.6$ g/L pH 5 – sem controle de massa molar). Ou seja, na ausência de cargas só haverá adsorção se interações, além da atração eletrostática, estiverem operando. A figura 4.3 mostra os resultados da absorbância versus o tempo de imersão acumulado. A curva foi obtida utilizando um único substrato que foi imerso por 10 vezes na solução de POMA por 3 minutos. O resultado indica que a POMA pode ser depositada mesmo em pHs onde ela se encontre desdopada. Ou seja, embora o paradigma de automontagem por adsorção física esteja baseado na interação eletrostática, filmes de POMA podem ser obtidos por outras interações tais como ligações de hidrogênio. A POMA desdopada aumenta a quantidade e a extensão dos agregados, desta forma a quantidade de material adsorvido pode ser maior. A presença dos agregados na superfície dos filmes é visível a olho nu. A figura 4.3 indica ainda que filmes automontados de POMA/PVS podem crescer linearmente, mesmo que cada camada não fique completamente preenchida, desde que o tempo de adsorção seja mantido constante.

Desta seção conclui-se que há participação de interações secundárias no processo de adsorção de POMA e, dependendo da condição estabelecida para crescimento do filme (cinética não autolimitada, tempo de adsorção constante ou variando) a curva de cinética varia.

4.3 – A importância da polidispersividade da POMA na cinética de adsorção

A polidispersividade de um material é calculada através do quociente do peso molecular, ou massa molar, ponderal médio, que depende do número e da massa das moléculas presentes na solução do polímero, pela massa molar numérica média que depende do número de moléculas⁹. A polidispersão será

tanto maior quanto mais heterogênea for a distribuição de massa molar. Quando há uma distribuição de massas molares, o material é dito polidisperso, quando as moléculas têm mesmo tamanho, o material é dito monodisperso.

A síntese da POMA não permite o controle da sua polidispersividade. Também não se consegue separar as moléculas em solução, em intervalos de massas molares por osmose por se tratar de um polieletrólito que não é completamente solúvel em água, podendo as moléculas se agregar em solução. Entretanto, a técnica de precipitação da solução em meio ácido, seguida de filtragem, mencionada na seção 3.1.6.1, proporciona uma separação eficaz no que diz respeito ao tamanho das moléculas ou dos agregados de POMA. Isto será confirmado nos resultados de microscopia de força atômica. Por isso, as soluções com controle de massa molar serão consideradas como menos polidispersas. Nesta parte do trabalho são apresentados os resultados de cinética para filmes crescidos com solução de POMA em diferentes concentrações.

Também é necessário eliminar o efeito do substrato, uma vez que o trabalho de Raposo² mostrou que a interação do polímero com o substrato influencia a cinética de adsorção. Estudamos, por isso, o comportamento da cinética verdadeira (substratos distintos) de adsorção da POMA sobre filmes automontados de POMA/PVS. Utilizou-se dois tipos principais de solução: uma que é resultado de fracionamento em que se espera a obtenção de uma fração de alta massa molar (SI3), e outra sem fracionamento, utilizada em diferentes concentrações e dita polidispersa (Sh2, Sh3, Sh4 e Sh5).

4.3.1 - Solução de **POMA SI3** ($c = 0.036$ g/L e pH 3 - com controle de massa molar)

A figura 4.4 apresenta o gráfico de absorção pelo número de bicamadas. Esses resultados são referentes a filmes automontados de POMA/PVS tendo o período de imersão do substrato na solução de POMA variado de cinco segundos a uma hora para cada filme. O período de imersão do PVS foi constante e igual a três minutos para todos os filmes. Nota-se que há uma linearidade no crescimento

dos filmes após a adsorção das cinco primeiras bicamadas, quando a influência do substrato já é desprezível nas medidas². A dependência linear da absorbância com o aumento do número de bicamadas indica que a POMA é adsorvida uniformemente. Observa-se que para um tempo de imersão igual a 5 segundos todas as 15 bicamadas apresentam um comportamento constante, praticamente sem adsorção. A imersão do substrato na solução de POMA por um período muito curto associado a uma solução de baixa concentração leva a que poucas moléculas de POMA sejam adsorvidas. O substrato carregado negativamente com algumas moléculas positivas adsorvidas, e uma subsequente imersão deste na solução aniônica (PVS), pode atuar de forma a repelir as moléculas negativas de PVS ou estando esta solução mais concentrada que a solução de POMA acaba por arrancar as moléculas já adsorvidas no substrato, resultando assim no não crescimento do filme.

Figura 4.4- Crescimento de bicamadas de POMA/PVS sobre substratos de vidro com diferentes períodos de adsorção na solução de POMA SI3 ($c = 0.03$ g/L). O tempo de adsorção no PVS foi de 3 minutos.

A diferença na intersecção das curvas da figura 4.4 é devida à diferença de material adsorvido na primeira camada visto que o crescimento do filme depende do período de imersão e da concentração da solução. A partir destes resultados pode-se obter a curva da **quantidade adsorvida** por unidade de área em função

do tempo de imersão. A quantidade de massa adsorvida pode ser calculada pela lei de Beer-Lambert: $A = \varepsilon dC$. Reescrevendo a equação:

$$\frac{A}{\varepsilon} = dC = d \frac{M}{V} = d \frac{M}{dS} = \frac{M}{S} = \Gamma$$

sendo que M é a massa adsorvida, V o volume, S a área e Γ a quantidade adsorvida por unidade de área. Pode-se calcular a quantidade adsorvida por unidade de área partindo das absorbâncias e levando em conta que o filme cobre as duas faces do substrato e, portanto deve-se dividir o valor da absorbância por 2. Neste caso, a quantidade adsorvida foi obtida através da inclinação das retas da figura 4.4. Nota-se da figura 4.5 que a quantidade adsorvida aumenta com o acréscimo do tempo e por volta de 15 minutos apresenta uma tendência a um patamar de saturação. O aparecimento de um patamar pode estar relacionado a uma saturação de sítios disponíveis para adsorção ou a uma dificuldade de adsorção de moléculas em solução sobre as moléculas de POMA já adsorvidas, devido à repulsão de cargas entre elas.

Figura 4.5 - Quantidade de massa de POMA adsorvida por unidade de área de POMA sobre filmes automontados de POMA/PVS em função do tempo de imersão do substrato. Os pontos experimentais foram obtidos a partir da inclinação do crescimento de filmes automontados com diferentes períodos de adsorção. (Solução S/3).

O gráfico da figura 4.5 se adapta a uma equação do tipo Johnson-Mehl-Avrami (JMA)

$$A = K \left(1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau} \right)^n \right)$$

onde A é a absorbância (ou a quantidade adsorvida em unidade de área), K é a constante adimensional, τ é a constante de tempo e n o expoente de Avrami.

O modelo de Avrami dá uma descrição fenomenológica da cinética de adsorção sem revelar muitos detalhes moleculares e tem sido aplicado para explicar os processos de crescimento devido a sua simplicidade matemática e descrição adequada dos dados experimentais em sistemas poliméricos. O ajuste da equação JMA aos nossos resultados está representado na curva cheia da figura 4.5, e os parâmetros são mostrados na tabela 4.1.

Tabela 4.1– Parâmetros da equação JMA calculados a partir dos dados da figura 4.5. Os erros apresentados são referentes ao ajuste da equação.

K	τ	n
4.5 ± 0.2	407	0.9 ± 0.1

A quantidade adsorvida de POMA por unidade de área corresponde ao valor de K (4.5 mg/m^2). Um processo governado por uma lei com $n \approx 1$ está associado a um crescimento unidimensional, de agulhas (bastões), controladas por difusão e será mais bem visualizado quando da análise microscópica. Raposo² também encontrou um valor de $n=1$ para o crescimento da n -ésima camada de POMA, mas o processo não foi discutido. Em seus resultados de investigação do crescimento da 1ª camada de POMA, $n=1.5$ foi obtido para as curvas que foram ajustadas a uma equação JMA de segunda ordem, visto que naquele trabalho era motivo de investigação a nucleação e crescimento dos filmes. O valor de $n=1.5$ está associado a um crescimento de esferóides (sejam eles discos, bastões ou esferas), controlados por difusão, com velocidade de nucleação igual a zero, ou

seja, com saturação, que é consistente com curvas de cinética não verdadeira. Nossos resultados também podem ser ajustados a uma equação JMA de segunda ordem com $n=1.5$, similarmente ao que fez Raposo para os seus resultados². Entretanto, a investigação morfológica, que será descrita no Capítulo 5, sugere que o crescimento dos filmes se dá em forma de bastões e, portanto o ajuste com $n = 1$ como fizemos deve ser preferido.

4.3.2 - Soluções polidispersas

Nesta seção são apresentados os resultados para filmes crescidos a partir das soluções ditas polidispersas (sem fracionamento). O crescimento das camadas em função do período de imersão foi monitorado por espectrofotometria de ultravioleta visível. Os filmes foram construídos todos ao mesmo tempo (em suas respectivas soluções) com 10 bicamadas de POMA/PVS (3/3 minutos) em substratos de vidro bk7 hidrofílicos. Sobre cada filme foi adsorvida uma camada de POMA (a 11ª camada) com diferentes períodos de imersão para cada filme. Cada ponto nas figuras é uma média de três filmes.

A figura 4.6 apresenta a absorbância máxima em função do período de imersão da 11ª camada de POMA para a solução **Sh2**, $c=0.6\text{g/L}$, pH3, sem controle de massa molar. Para estes casos a quantidade adsorvida é calculada subtraindo o valor obtido para as primeiras bicamadas (no caso, 10 bicamadas), visto que estamos interessados na quantidade adsorvida sem a influência do substrato e não na quantidade total adsorvida. Isto é, obtêm-se os espectros das 10 primeiras bicamadas antes da deposição da 11ª camada de POMA, o valor resultante desta última deposição é subtraído do encontrado para o filme com 10 bicamadas. A figura 4.7 apresenta o resultado com as devidas subtrações.

Figura 4.6 - Absorbância máxima de POMA (Sh2) sobre 10 bicamadas já formadas de POMA/PVS e comprimento de onda em função do período de imersão da 11^a camada.

Figura 4.7 - Quantidade adsorvida da 11^a camada de POMA por unidade de área em função do período de imersão (solução Sh2). As barras de erro correspondem ao valor médio obtido de 3 amostras.

A forma da curva inviabiliza a análise do processo de crescimento através da equação empírica de Johnson-Mehl-Avrami (JMA). A característica de adsorção/dessorção de moléculas na figura 4.7 pode ser devida a dois fatores: a

concentração e a polidispersividade da solução. Para identificar qual fator era mais importante, a partir da diluição da solução *Sh2*, obtivemos soluções menos concentradas com a mesma polidispersividade. Vale lembrar que os resultados referentes à solução de POMA *S/3* não apresentaram este comportamento de adsorção/dessorção.

Os resultados para a 11^a camada de POMA obtidos com as soluções *Sh3* ($c = 0.4$ g/L), *Sh4* ($c = 0.3$ g/L) e *Sh5* ($c = 0.03$ g/L) são mostrados nas figuras 4.8 a 4.10, respectivamente. Em todos os casos o pH da solução era de 3, e não havia controle da massa molar da POMA. Repetiu-se o comportamento não monotônico para o crescimento do filme, o que não pode ser atribuído à concentração, uma vez que utilizou-se 0.03 g/L para a *Sh5* e *S/3*.

Figura 4.8 - Absorbância máxima de POMA sobre 10 bicamadas já formadas de POMA/PVS e comprimento de onda em função do período de imersão da 11^a camada de POMA (solução *Sh3*).

Figura 4.9 – Absorbância máxima de POMA sobre 10 bicamadas já formadas de POMA/PVS e comprimento de onda em função do período de imersão da 11ª camada de POMA (solução Sh4).

Figura 4.10 - Absorbância máxima de POMA (Sh5) sobre 10 bicamadas já formadas de POMA/PVS e comprimento de onda em função do período de imersão da 11ª camada de POMA.

Figura 4.11 – Espectros dos filmes automontados de POMA/PVS para diferentes períodos de imersão para construção da 11^a camada de POMA (solução Sh4).

Nota-se ainda que este fenômeno de adsorção/dessorção está diretamente relacionado ao deslocamento do máximo do comprimento de onda. Nas figuras 4.6, 4.8, 4.9 e 4.10, isto é ilustrado com o gráfico do comprimento de onda na absorbância máxima versus tempo, para o filme de POMA das soluções Sh2, Sh3, Sh4 e Sh5. O aspecto do espectro é de fato alterado, como mostra a figura 4.11 para filmes obtidos de Sh4. Por exemplo, para o espectro obtido do filme imerso em solução de POMA por 1 minuto é possível notar o deslocamento do máximo da banda para menores comprimentos de onda. Em 3 minutos de imersão o máximo é deslocado para o vermelho e volta para o azul para o filme obtido após 4 minutos de imersão. A razão para o deslocamento é discutida na seção 4.6.

4.4 - Isoterma de adsorção

Nas isotermas representa-se a quantidade de material adsorvido versus concentração da solução. Isotermas de adsorção foram obtidas produzindo-se filmes com diferentes números de bicamadas de POMA/PVS a partir de soluções

de POMA de diferentes concentrações. A figura 4.12 mostra as isotermas de adsorção para camadas de POMA depositadas sobre vidro, 1, 3 e 10 bicamadas de POMA/PVS. Utilizaram-se soluções de POMA do sistema polidisperso em pH 3. Para obtenção de soluções menos concentradas, a solução inicial *Sh2* (0.6g/L) foi diluída com soluções aquosas de HCl. O período de imersão da última camada de POMA foi 40 minutos a fim de garantir um maior tempo para recobrimento da camada.

Figura 4.12 – Isotermas de adsorção de POMA (*Sh2*) sobre vidro e bicamadas de POMA/PVS.

A figura 4.12 mostra que a quantidade de material adsorvido aumenta linearmente para pequenas concentrações. O aparecimento de patamares pode indicar que uma monocamada foi formada¹⁰. Um patamar curto indica que a

superfície atrai rapidamente mais moléculas ao passo que um patamar longo sugere que a superfície tende a repelir o soluto. Quando ocorre crescimento após o patamar indica que uma segunda camada está sendo formada. Um segundo patamar como o encontrado para a isoterma de POMA sobre 10 bicamadas de POMA/PVS pode ser atribuído à finalização da segunda camada, ou pode apontar para uma reorganização das moléculas já adsorvidas¹⁰.

Para o sistema POMA/PVS, Raposo² mostrou que a curva experimental pode ser aproximada por uma isoterma de Langmuir, a despeito de todas as aproximações. Raposo² mostrou ainda que a aplicação de modelos analíticos como o de Filippova que descreve a cinética de adsorção e dessorção de polieletrólitos em uma superfície planar é útil na caracterização das interações do polieletrólito com a superfície, com o solvente e com ele próprio.

Figura 4.13 – Adaptação ao modelo de Filippova¹¹ (equação 2.29) da isoterma de adsorção de POMA sobre diferentes substratos.

Os resultados experimentais obtidos nas isotermas de adsorção foram adaptados à equação 2.29 do modelo de Filippova de acordo com a figura 4.13. O valor de θ_1 foi obtido pela razão entre a quantidade inicial adsorvida e a final. A tabela 4.2 apresenta os parâmetros obtidos, que serão discutidos na seção 4.6.

Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos pela adaptação do modelo de Filippova¹¹ às isotermas de adsorção de POMA em diferentes substratos. O erro é referente ao ajuste da equação.

Substrato	γ_1	$\Delta H = -\gamma_1 RT$ (Kcal/mol)
Sobre bk7	1.5 ± 0.7	-0.9
Sobre 1 bicamada	1.9 ± 0.7	-1.13
Sobre 3 bicamadas	3 ± 1	-1.48
Sobre 10 bicamadas	9 ± 1	-5.39

Embora o modelo de Filippova¹¹, que leva em conta a interação do polieletrólito nas camadas adsorvidas, não se ajuste perfeitamente aos resultados experimentais apresentados na figura 4.13, a análise destes resultados à luz do modelo proposto mostra que os parâmetros de interação e energia de ativação para adsorção indicam que à medida que o número de bicamadas aumenta, a interação entre as moléculas fica mais forte, o que está de acordo com os valores encontrados por Raposo².

4.5 – Medidas de DSC em filmes POMA/PVS e POMA pó para comprovar a importância de ligações de hidrogênio

Investigamos a absorção de moléculas de água na POMA (dopada) usando o método de calorimetria diferencial de varredura, DSC, a fim de obter informações sobre as energias envolvidas nos processos de adsorção de POMA. Foram

realizados experimentos com POMA em pó e em filmes automontados. A revisão da literatura mostrou que embora a PANI tenha sido extensivamente investigada por métodos térmicos a POMA não tem recebido grande atenção.

4.5.1 - Estudo da POMA em forma de pó

Para caracterizar as energias de absorção de moléculas de água na POMA, 5 mg do pó foi encapsulado em cadinhos de alumínio e submetidos a diversas taxas de aquecimento (T_x). A figura 4.14 corresponde a um termograma obtido com T_x constante e igual a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Figura 4.14 - Termograma obtido por DSC à velocidade de aquecimento, T_x , igual a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para uma amostra de POMA (pó). O *inset* corresponde aos termogramas obtidos com T_x igual a $17^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para diferentes amostras de pó de POMA.

Neste termograma verificamos processos exotérmicos e endotérmicos. A POMA é um polímero higroscópico, portanto se a T_g ocorre na mesma região de reações não reversíveis, esta pode ser mascarada pelas reações endotérmicas como evaporação da água ou processos exotérmicos como picos de ligações

cruzadas. Um pico endotérmico aparece em torno de $100 - 150^{\circ}\text{C}$ e está relacionado à remoção de água. O *inset* mostra os termogramas da POMA em forma de pó submetida a uma taxa igual a $17^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (curva contínua no *inset*). Notam-se os mesmos picos observados no termograma para T_x igual a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para confirmar a presença de água responsável pelo primeiro pico endotérmico, foi preparado outro cadinho com polímero e este foi aquecido até 117°C ($T_x = 17^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Após a medida, o cadinho foi resfriado e posto novamente em aquecimento ($T_x = 17^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até 300°C . Nota-se que a primeira corrida foi eficaz na remoção da água do polímero responsável pelo primeiro pico endotérmico.

Figura 4.15 - Difratograma para amostras de POMA (pó) em diferentes condições.

Os picos exotérmicos por volta de $150 - 200^{\circ}\text{C}$ podem, como sugerido pela literatura¹², estar relacionados com processos de recristalização ou ligações cruzadas. Entretanto, o difratograma da POMA em condições de preparação da solução (sem aquecimento) apresenta picos de Bragg nas regiões entre 5 e 30° , resultado este que está de acordo com a literatura¹³. O espectro para a POMA aquecida até 290°C não apresenta nenhum pico, indicando que o aquecimento da POMA torna o material completamente amorfo como mostra a figura 4.15. O decréscimo da cristalinidade como sugerido por Mattoso et al.¹⁴ pode ser devido à

desprotonação do polímero. O experimento foi realizado utilizando uma câmara Multipurpose com goniômetro RINT2000 acoplada a um difratômetro modelo Rigaku Rotaflex – Ru 200B, onde as medidas foram realizadas com velocidade de varredura (contínua) igual a $1^{\circ}/\text{min}$ na região de 5 a 70° . Embora a POMA tenha uma estrutura cristalina antes do aquecimento, estes resultados de difração de raios X eliminam a possibilidade de associação do pico exotérmico em questão com um processo de recristalização. Conclui-se, portanto, que assim como na PANI (base esmeraldina – EB) ligações cruzadas são estabelecidas durante o aquecimento¹⁵. O pico endotérmico em 225°C é provavelmente devido à evaporação da água remanescente na amostra¹⁶, que absorvida de forma diferente da primeira (100°C) só é removida em temperaturas mais elevadas.

Figura 4.16 – Gráfico de Ozawa e Chen para obtenção da energia de ativação efetiva, para o primeiro pico endotérmico.

Para determinar a energia de ativação (E_a) dos picos endotérmicos utilizam-se os métodos de Ozawa e Chen^{17,18}, que relacionam a temperatura do pico (T_p) com a velocidade de aquecimento (T_x). As amostras de POMA foram investigadas com seis velocidades diferentes de aquecimento, $T_x = 3, 5, 8, 10, 13$ e $17^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Do método de Ozawa, obtém-se o valor de $-E_a/R$, onde R é a constante dos gases, ao determinar a inclinação da reta obtida através do gráfico de $10^3/T_p$

versus $\ln(T_x)$. Para o método de Chen o valor de E_a/R é obtido através da inclinação da reta do gráfico de $10^3/T_p$ versus $\ln(T_p^2/T_x)$. O resultado para o primeiro e segundo pico endotérmico é apresentado nas figuras 4.16 e 4.17 respectivamente. A tabela 4.3 resume as temperaturas dos picos (em Kelvin) e a energia de ativação encontrada para os diferentes métodos.

Figura 4.17 – Gráfico de Ozawa e Chen para obtenção da energia de ativação efetiva, para o segundo pico endotérmico.

Encontramos um valor de $E_a \approx 6$ Kcal/mol para o primeiro pico endotérmico, que segundo Matveeva¹⁶ corresponde a uma molécula de água ligada fracamente. Esta possui uma energia de ativação de aproximadamente 5kcal/mol, o que equivale à energia de ativação para remoção de água ligada à PANI na sua forma condutora^{19,20}. A E_a encontrada para o segundo pico é aproximadamente duas vezes maior que o valor encontrado para o primeiro pico. A presença de dois tipos de água em uma matriz de PANI foi claramente determinada por Matveeva¹⁶ através de estudos por DSC e análise termogravimétrica. Eles notaram que moléculas de água são “reversivelmente” adsorvidas no centro amina com uma energia de ativação da ordem de 5kcal/mol e no centro imina com energia de aproximadamente 15kcal/mol.

Tabela 4.3 – Taxas de aquecimento utilizadas e as respectivas temperaturas para os picos endotérmicos obtidos a partir das curvas de DSC. Energia de ativação para os picos endotérmicos.

Taxa de aquecimento (°C/min)	T_{p1} (K)	T_{p2} (K)
3	363	446
5	376	455
8	389	478
10	397	484
13	419	486
17	431	492
Energia de ativação	E_a (kcal/mol)	E_a (kcal/mol)
Ozawa	6.4 ± 0.2	14.5 ± 0.8
Chen	6.1 ± 0.4	12.6 ± 0.8

Nossos resultados de energia de ativação na matriz de POMA estão de acordo com os encontrados por Matveeva¹⁶ para PANI. A importância da água já foi verificada para as polianilinas como por exemplo, a condutividade, o parâmetro da estrutura cristalina e as propriedades químicas¹⁶ que são modificados pela água residual na matriz do polímero. Alguns estudos apresentaram modelos sobre o mecanismo de absorção da água na PANI e em seus derivados. Alix e colaboradores²¹ sugeriram que as moléculas de água formam ligações de hidrogênio com os centros ácidos da PANI. Lubentsov et al²⁰ consideraram duas formas de adsorção para moléculas de água em PANI.

4.5.2 - Filmes automontados de POMA/PVS sobre sílica

A principal condição experimental na aplicação de análise térmica diferencial (DTA) ou DSC é que a temperatura da amostra deve mudar a uma velocidade constante em relação ao tempo ($dT/dt = T_x = \text{constante}$). Realizamos um estudo não isotérmico em filmes automontados através de medidas de DSC da POMA, na

forma de filmes automontado sobre esferas de sílica de diâmetro variando entre 0.063 e 0.200 μm .

Figura 4.18- Termogramas referentes à sílica, e a filmes automontados de POMA/PVS sobre sílica, submetidos a diferentes taxas de aquecimento.

Os resultados de DSC são apresentados na figura 4.18. A curva em preto é resultado do aquecimento da sílica com taxa igual a 10°C/min. Foram crescidos filmes com 15 bicamadas POMA/PVS sobre sílica, tendo sido o período de imersão dos substratos na solução aquosa de POMA e PVS igual a 10 minutos. As curvas vermelha e azul representam os termogramas dos filmes de POMA/PVS adsorvidos sobre sílica. A curva vermelha foi obtida primeiro, com taxa de aquecimento de 10°C/min e após o resfriamento do cadinho, este foi submetido a uma nova corrida com taxa de 5°C/min, por isso a intensidade do pico azul é menor, pois houve perda de água durante a primeira corrida. A partir destes resultados pode-se observar a presença de um pico endotérmico próximo a 100°C que está relacionado com a evaporação da água. Este resultado é bastante importante já que permite concluir que existem moléculas de água adsorvidas nos filmes de POMA/PVS tal como Raposo² já tinha sugerido a partir de outras experiências. Alguns fatores afetam a forma, a posição e o número de picos num termograma²². Um deles diz respeito ao tamanho da partícula. Como o último experimento foi realizado sobre esferas de sílica (que por sua vez são maiores

que o grão de pó de POMA) só apareceu um pico, referente à evaporação de água, deslocado para temperaturas menores. A presença de moléculas de água adsorvidas nos filmes automontados tem um papel preponderante nas propriedades elétricas e ópticas destes filmes.

Resumindo, medidas de DSC para identificação da água absorvida pela POMA foram realizadas. Observamos a presença de água tanto nos filmes como no pó de POMA. A POMA, assim como a PANI, apresenta duas formas de absorção de água, uma que é eliminada por volta de 100° C e outra que está ligada fortemente e só é eliminada sob altas temperaturas, mostrando a importância das ligações de hidrogênio nas polianilinas. Isso pode ser corroborado nos resultados de crescimento de filmes não autolimitados³ e também em filmes de POMA quando ela se encontra desdopada². Raposo²³ demonstrou a presença de ligação de H nos filmes automontados de POMA/PVS através de experimentos de FTIR, indicando que este tipo de filme é construído com participação de ligações secundárias, como ligações de H, ao invés de interações puramente eletrostáticas.

4.6 - Discussão dos resultados

4.6.1- Participação de interações secundárias

Dois resultados apresentados na seção 4.2 mostraram que a adsorção de filmes automontados de POMA não é governada apenas por interações iônicas. Em primeiro lugar, a cinética não verdadeira (figura 4.1) mostrou que POMA pode adsorver sobre POMA, inclusive com possibilidade de crescimento não autolimitado. A adsorção de filmes de POMA em pH = 5 (solução *Sh1*), no qual a POMA está desdopada, também não é explicada por interações iônicas. Para a POMA, é certo que há a participação de ligações de hidrogênio, consistente com o preconizado por Stockton e Rubner⁴ e confirmado através de espectroscopia de

FTIR por Raposo e Oliveira²⁴. É interessante notar que a adsorção de POMA desdopada é até mais eficiente do que a dopada. Isto está de acordo com os resultados de Zheng et al^{25,26}, que verificaram que as ligações de hidrogênio entre as cadeias de polianilina são responsáveis pela formação de agregados. Conseqüentemente, se os agregados em solução são maiores, a quantidade adsorvida será também maior. Observou-se também a presença de água tanto nos filmes como no pó de POMA. Água esta que está ligada fortemente e só é eliminada sob altas temperaturas, mostrando a importância das ligações de hidrogênio nas polianilinas.

O fenômeno de adsorção é o resultado final do compromisso entre os fatores energéticos, tais como as forças eletrostáticas, as forças de Van der Waals, as ligações de hidrogênio, qualidade do solvente, e os fatores entrópicos. Quando os substratos de vidro são imersos na solução de POMA, imediatamente as moléculas de água e algumas de POMA são adsorvidas (de acordo com os resultados de cinética). Quando as moléculas de polímero atingem a superfície do substrato, somente alguns segmentos do polímero interagem com o substrato, ou seja, são estabelecidas ligações localizadas. A molécula de POMA é muito maior que a de água. Este argumento também foi usado por Hoogeveen et al²⁷ para explicar as atrações fracas entre um polieletrólito e o substrato. Para que as moléculas de polímero adsorvam completamente é necessário que as moléculas de água que já se encontrem adsorvidas saiam do substrato. Portanto, tanto num caso como no outro é necessário quebrar as ligações da água com o substrato, requerendo calor para tal².

Quando os substratos passam a ser vidro já com bicamadas de POMA/PVS depositadas, a área superficial e o número de sítios onde a adsorção pode ocorrer aumentam. Como resultado destes novos fatores, a quantidade de POMA adsorvida por unidade de área aumenta. Deve ser frisado que as moléculas de polímero estão também ligadas a moléculas de água, especialmente nos grupos amina e imina como encontrado por Mateveeva¹⁶ e Raposo²³.

4.6.2 - Isoterma de Adsorção

A quantidade de polímero adsorvido em filmes automontados depende da concentração, como foi investigado inicialmente por Ferreira¹. É por isso que se realizam experiências a diferentes concentrações para obter uma isoterma de adsorção.

O modelo de Filippova (figura 4.13) foi aplicado aos resultados experimentais e a energia de ativação de adsorção é negativa para a POMA adsorvida sobre o bk7 e se torna mais negativa à medida que os substratos têm mais bicamadas depositadas, consistente com o aumento da quantidade adsorvida com o número de camadas^{23,24}. Segundo Raposo² o valor negativo da energia de ativação de Filippova encontrada para POMA adsorvida sobre bk7 é uma indicação de que há interação entre as cargas positivas da POMA e o substrato. Quando existem bicamadas adsorvidas, esta interação mais negativa indica o aumento das forças de interação.

Neste trabalho, verificou-se a dependência da quantidade adsorvida para baixas concentrações de POMA, que não obedece ao modelo proposto por Filippova. A figura 4.13 indica um comportamento aproximadamente linear na região de concentrações até 0.1 g/L. A quantidade de POMA adsorvida nos primeiros segundos de adsorção aumenta com a concentração, pois quando o substrato é imerso na solução tanto as moléculas de água como as de polímero que ficam próximas do substrato são imediatamente adsorvidas e, portanto a quantidade de POMA adsorvida será proporcional à concentração da solução². Fundamentalmente a linearidade mostra que o número de sítios para adsorção permanece constante, isto é, quanto mais soluto é adsorvido mais sítios são criados²⁸. Isso significa que a superfície disponível para adsorção expande proporcionalmente com a quantidade de soluto adsorvido. Esta condição pode ser descrita por meio do modelo proposto por Giles e colaboradores²⁸ para isotermas com curvas característica da classe C (figura 2.10). Eles propuseram que a taxa de adsorção é independente da área disponível no substrato em qualquer tempo,

porque cada molécula adsorvida pode imediatamente gerar um novo sítio e, portanto, é dependente somente da concentração da solução.

4.6.3 - Equilíbrio entre adsorção/dessorção:

Os resultados de cinética verdadeira de adsorção para filmes obtidos das soluções de POMA polidispersa (soluções *Sh2*, *Sh3*, *Sh4* e *Sh5*) mostraram um comportamento intrigante, em que ao contrário do que normalmente ocorre, a quantidade de material adsorvido não aumenta monotonicamente com o tempo. Como esse comportamento se repetiu para várias concentrações, e não foi observado para filmes da solução *S/3* – POMA de massa controlada – podemos concluir que ele é devido à polidispersão inerente à POMA das soluções *Sh*. O crescimento não monotônico pode ser atribuído à existência de 3 estágios de adsorção, como sugerido por Minko e colaboradores²⁹:

- 1) uma adsorção rápida limitada por difusão
- 2) um período relativamente longo em que as cadeias estão mais ou menos ligadas na superfície e
- 3) uma dessorção rápida limitada por difusão.

O processo de adsorção de polieletrólitos em superfície carregada pode basicamente ser descrito por estes três passos. Em nosso sistema, em soluções com alta polidispersividade existe uma competição de moléculas de POMA de vários tamanhos e até de moléculas de água para se ligarem com a superfície do filme. No primeiro estágio as moléculas adsorvem na superfície conservando sua conformação em solução. No caso de polieletrólitos fracos (como a POMA) a interação de cadeias por ligações de hidrogênio favorece a formação de agregados, ou cadeias enoveladas. Esses agregados tendem a efetivar sua ligação com a superfície aumentando o número de segmentos ligados ao substrato, ou seja, o segundo passo está relacionado a um rearranjo das moléculas. De acordo com Minko²⁹ as cadeias adsorvem rapidamente na superfície e ocupam sítios aleatoriamente. Num dado momento não há espaço disponível na superfície e a adsorção pára. Os sítios na superfície são ocupados

ineficientemente devido à distribuição aleatória de cadeias na superfície. As cadeias tendem a mudar sua conformação na tentativa de interagir melhor com o substrato. Esse processo ocorre até ser parado pela forte repulsão entre as cadeias vizinhas. Neste ponto as cadeias interagem entre si e a camada fica instável. A quantidade de material desorvido supera a quantidade de material sendo adsorvido e a massa total adsorvida diminui, como se observa nos gráficos das figuras 4.6 a 4.10.

O máximo do comprimento de onda também varia com o tempo, em fase com a variação na adsorção. O pico em torno de 800 nm é característico da POMA dopada². Os gráficos das figuras 4.6, 4.8, 4.9 e 4.10 mostram deslocamentos para maiores comprimentos de onda correspondendo a maiores valores de absorbância, ou seja, maiores quantidades adsorvidas para POMA. Quando o pico se desloca para menores comprimentos de onda, é acompanhado por um decréscimo na absorbância. A mudança do máximo da banda polarônica foi observada pela primeira vez por Raposo³⁰ durante o crescimento da 1ª camada de POMA. O deslocamento para menores comprimentos de onda foi atribuído à desprotonação da POMA e após aproximadamente 100 segundos o máximo da banda voltava para comprimentos de onda maiores^{2,30}. Quando o polímero fica mais em contato com o substrato, há interações entre ambos e o deslocamento indica que parte das moléculas está desprotonando e que há interações iônicas ou ligações de hidrogênio entre o polímero e o vidro, o que está de acordo com a energia de ativação de adsorção negativa encontrado nos experimentos de isotermas da seção 4.4. As variações no espectro são em geral devidas a mudanças na dopagem. Obviamente estas podem ser influenciadas pelas mudanças conformacionais.

Em resumo, durante o processo de relaxação das moléculas adsorvidas na superfície, segmentos e até cadeias inteiras são desalojadas. As moléculas de POMA polidispersa têm diferentes tamanhos e, conseqüentemente, diferentes quantidades de carga. Quando o substrato é imerso na solução as moléculas mais próximas são adsorvidas independentemente do tamanho. Se o substrato permanece por mais tempo na solução, as moléculas maiores têm tempo de se

aproximarem do substrato e como têm quantidade de carga maior que as pequenas adsorvidas, pode ocorrer a troca do estado adsorvido com a solução livre. O filme fica menos espesso e as moléculas que sobram interagem com o substrato estabelecendo ligações iônicas ou de hidrogênio. Nesse estágio a quantidade de carga na superfície do filme diminui, ocorre uma desprotonação da superfície e o máximo da banda se desloca para comprimentos de onda menores³⁰. Isso explica as oscilações em fase tanto da absorbância quanto do comprimento de onda de máxima absorbância. A comparação da curva de cinética com o deslocamento dos picos corrobora a hipótese de que o fenômeno observado é realmente resultado do efeito de adsorção/dessorção, e que a oscilação na quantidade adsorvida não pode ser meramente atribuída a flutuações na medida. No trabalho de Mestrado da aluna Cristina Camilo³¹, medidas *in situ* para outro polímero demonstraram que a adsorção/dessorção também ocorre. Ou seja, este fenômeno de aumento não monotônico com o tempo da quantidade de material adsorvido não é devido a artefatos experimentais.

4.6 – Referências:

¹ FERREIRA M., *Filmes Poliméricos ultra-finos fabricados pelas técnicas de Langmuir-Blodgett e auto-montagem*, Tese de Doutorado, USP, IQSC, São Carlos, 1994

² RAPOSO M., *Processos de adsorção em filmes automontados de poli(o-metoxianilina): evidência de pontes de hidrogênio além da interação iônica*, Tese de Doutorado, USP, IFSC, São Carlos, 1999

³ PONTES R.S., RAPOSO M., CAMILO C.S., DHANABALAN A., FERREIRA M., OLIVEIRA Jr O.N., *Physica Status Solid (A)* **173** (41) (1999) 41.

⁴ STOCKTON W.B., RUBNER M.F., *Macromolecules* **30** (1997) 2717

⁵ MYERS D., *"Surfaces, Interfaces and colloids: principles and applications"*, 2nd ed. John Wiley & Sons (1999) New York.

- ⁶ MELO R.M., DANTAS N.O., MARLETTA A., de SOUZA N.C., OLIVEIRA Jr. O.N., FARIA R.M., *Química Nova*, a ser publicado.
- ⁷ PIOVESAN E., OLIVATI C.A., BIANCHI R.F., de SOUZA N.C., MELO R.M., BALOGH D.T., OLIVEIRA Jr. O.N., FARIA R.M., DANTAS N.O., MARLETTA A., *Enhancement in the optical and electrical properties of ITO/POMA/PPV/Al diodes*, ICSM 2002, Book of Abstracts, Shanghai.
- ⁸ MARLETTA A., PIOVESAN E., de SOUZA N.C., OLIVATI C.A., BALOGH D.T., DANTAS N.O., FARIA R.M., OLIVEIRA Jr. O.N., *Enhanced optical and electrical properties of layer-by-layer POMA/PPV luminescent films*, submetido.
- ⁹ MANO E.B., *"Introdução a polímeros"*, Ed. Edgard Blucher LTDA, São Paulo, 1988
- ¹⁰ GILES C.H., D'SILVA A.P., EASTON I.A., *Journal of Colloid and Interface Science*, **47** (1974) 766
- ¹¹ FILIPPOVA N.L., *Langmuir*, **14**, (1998) 162
- ¹² TSOICHEVA D., ZLATKOV T., TERLEMIZYAN L., *Journal of Thermal Analysis* **53** (1998) 895
- ¹³ ALMQVIST N., *Surface Science*, **355** (1996) 221
- ¹⁴ MATTOSO L.H.C., BULHÕES L.O.S., *Synthetic Metals*, **52** (1992) 171
- ¹⁵ DING L., WANG X., GREGORY R.V., *Synthetic Metals* **104** (1999) 73
- ¹⁶ MATVEEVA E.S., CALLEJA R.D., PARKHUTIK V.P., *Synthetic Metals* **72** (1995) 105
- ¹⁷ SOUFIANE A., POULAIN M., *Proceeding 9th International Symposium on non-oxide glasses*, China, 1994
- ¹⁸ HATAKEYAMA T., QUINN F.X., *Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1994
- ¹⁹ LUBENTSOV D., TIMOFEEVA O., KHIKEL M., *Synthetic Metals* **15** (1991) 235
- ²⁰ LUBENTSOV D., TIMOFEEVA O., SARATOVSKIKH S., KRINICHNYI V., PELEKH A., DMITRENKO V., KHIKEL M., *Synthetic Metals* **47** (1992) 187
- ²¹ ALIX A., LEMOINE V., NECHTSCHIN M., TRAVERS J.P., MENARDO C., *Synthetic Metals* **29** (1989) E457

- ²² WENDLANDT W.W., *Thermal Analysis*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1986
- ²³ RAPOSO M., OLIVEIRA Jr. O.N., *Langmuir* **18** (2002) 6866
- ²⁴ RAPOSO M., OLIVEIRA Jr. O.N., *Langmuir*, **16**: (6), (2000) 2839
- ²⁵ ZHENG W., ANGELOPOULOS M., EPSTEIN A.J., MacDIARMID A.G., *Macromolecules* **30**, (1997) 2953
- ²⁶ ANGELOPOULOS M., DIPIETRO R., ZHENG W. G., MacDIARMID A.G., EPSTEIN A.J., *Synthetic Metals* **84**, (1997) 35
- ²⁷ HOOGEVEEN N.G., COHEN STUART M.A., FLEER G.F., BÖHMER M.R., *Langmuir* **12**, (1996) 3675.
- ²⁸ GILES C.H., MACEWAN T.H., NAKHWA S.N., SMITH D., *Journal of the Chemical Society*, (1960) 973
- ²⁹ MINKO S., VORONOV A., PEFFERKORN E., *Langmuir* **16** (2000) 7876
- ³⁰ RAPOSO M., PONTES R.S., MATTOSO L.H.C., OLIVEIRA JR O.N. *Macromolecules* **30** (1997) 6095.
- ³¹ CAMILO C.S., Dissertação de mestrado, USP, IQSC, São Carlos, (em conclusão - 2002).

5 – Caracterização Morfológica de filmes POMA/PVS

5.1 Introdução

Utilizamos uma análise estatística das imagens de microscopia de força atômica (AFM) para investigar as superfícies dos filmes no que diz respeito ao tamanho e quantidade de agregados de POMA. Embora as imagens por si só revelem informações úteis, a interpretação plena só é conseguida através da aplicação de técnicas de tratamento de imagens. Quando desejamos trabalhar com dados quantitativos como, por exemplo, a determinação de áreas nas imagens, geralmente isso é feito através dos softwares que acompanham o microscópio. Entretanto, existe uma limitação na análise de imagens desses softwares devido ao seu caráter genérico. Ocorre que o sucesso dos algoritmos depende do tipo específico de problema a ser analisado, isto é, não há uma solução geral que possa ser aplicada a todo e qualquer tipo de sistema investigado. Por isso, realizamos um trabalho em conjunto com o grupo de Visão Cibernética do Instituto de Física de São Carlos - USP. Um ambiente de processamento e análise de imagens foi desenvolvido¹ pelo aluno de doutorado Carlos Alberto Rodrigues sob a orientação do Prof. Dr. Luciano da Fontoura

Costa. O objetivo dessa interação é melhorar a qualidade, no que diz respeito à determinação de parâmetros quantitativos das imagens obtidas por AFM.

Figura 5.1 –Estágios do método de análise de imagens utilizado: a) imagem original obtida por AFM; b) centros de massa correspondentes aos glóbulos contados; c) diagrama de Voronói; d) imagem original com o diagrama de Voronói superposto.

A necessidade do desenvolvimento de um ambiente de mineração de dados advém da subjetividade na análise de resultados encontrada nos programas acoplados ao microscópio. Por exemplo, em uma contagem de partículas, a escolha dos patamares e cortes está fortemente sujeita a

preferências do observador, além da deficiência existente no software com relação à boa resolução e separação de partículas, que gera dificuldades na contagem e determinação de tamanhos.

O objetivo inicial do software é determinar o número de glóbulos e construir um histograma dos raios aproximados destes glóbulos, a partir das imagens de filmes automontados de POMA/PVS. As imagens de AFM são manipuladas após serem salvas em um formato de texto no padrão ASCII. O arquivo disponibiliza uma matriz 512 x 512 cujos elementos são números inteiros positivos e negativos que dão informações de altura e profundidade da amostra, isto é, o arquivo fornece dados do relevo da amostra. O algoritmo desenvolvido permite fazer o seccionamento do relevo, e é capaz de realizar a contagem dos glóbulos (partículas) nas imagens. O método realiza a contagem dos picos existentes no relevo para determinados números de secções. Em cada seccionamento o algoritmo infere se há aparecimento de um novo pico. No final as coordenadas do centro de massa dos picos são guardadas e um ponto é colocado sobre a imagem (figura 5.1- b). Esse ponto uma vez contado não será levado em consideração nos seccionamentos seguintes. O método utilizado na estimativa do raio dos glóbulos consiste na construção do diagrama de Voronói (figura 5.1 – c) que é obtido aplicando a dilatação exata² a partir dos centros de massas determinados na contagem dos glóbulos.

Do diagrama de Voronói temos uma aproximação das regiões dos glóbulos. A área de cada região é calculada e atribuída a um círculo. Assim, um raio é obtido para cada região. Com os valores dos raios, pode-se construir um histograma correspondente à polidispersão nos tamanhos de domínios. A figura 5.1 representa o processo descrito e corresponde a: a) imagem original obtida por AFM; b) centros de massa correspondentes aos glóbulos contados, neste caso foram contados 386 estruturas; c) diagrama de Voronói; d) imagem original com o diagrama de Voronói superposto. A última imagem serve para ilustrar o bom ajuste do diagrama de Voronói às áreas dos glóbulos da imagem original.

5.2 - Caracterização estatística

Será apresentada primeiramente a análise dos filmes obtidos a partir da solução com controle de massa molar S/3 ($c=0.03$ g/L), seguida dos resultados para a solução de alta polidispersividade e alta concentração Sh2 ($c=0.6$ g/L).

5.2.1 - Filmes automontados obtidos a partir da solução S/3

Figura 5.2 – Imagens originais (janela de varredura igual a $5 \times 5 \mu\text{m}$), imagens obtidas pelo programa com os respectivos centros de massa e os histogramas da distribuição de tamanho de grãos, para filmes obtidos com solução de POMA S/3.

A seção será encerrada com uma breve comparação entre soluções de mesma polidispersividade e diferentes concentrações e, entre soluções de diferentes polidispersividades e mesma concentração. Mostramos ainda uma comparação entre as soluções *Sl3*, *Sh2*, *Sh4* e *Sh5* em termos da distribuição de tamanhos e valores de rugosidade.

A figura 5.2 mostra as imagens originais (coluna da esquerda) obtidas por AFM, os centros de massa que correspondem às “sementes” de Voronói (coluna do meio) e os respectivos histogramas da distribuição de tamanho de grãos para filmes automontados de POMa/PVS. A quantidade de partículas aumenta com o tempo e a largura da distribuição de tamanhos tem um pequeno acréscimo. Da figura 5.3 observa-se que o número de partículas aumenta com tempo, e esse resultado pode ainda ser apresentado em um gráfico como o da figura 5.4 onde notamos que o raio diminui com o tempo. A diminuição é relativamente pequena, e de qualquer forma, surpreendente, pois poderíamos esperar que o tamanho dos agregados fosse aumentar com o tempo de adsorção.

Figura 5.3 – Histograma da distribuição de tamanhos para imagens de filmes obtidos a partir de solução menos polidispersa.

Em conclusão, a análise estatística para filmes construídos com uma solução de baixa concentração e alta massa molar indica que com a evolução temporal o número de agregados aumenta ao passo que o raio diminui. Estes

resultados serão discutidos na seção 5.2.3, quando comparados com os obtidos em filmes de POMA polidispersa em diferentes concentrações.

Figura 5.4 - Variação do numero de grãos e do raio médio dos glóbulos em função do tempo.

5.2.2 - Filmes automontados obtidos a partir da solução Sh2

A mesma análise foi feita para a solução de POMA com alta polidispersividade (Sh2). A figura 5.5 apresenta as imagens originais (nesse caso obtidas em uma janela de varredura de $2 \times 2 \mu\text{m}$) dos filmes obtidos por AFM, os centros de massa das partículas e os respectivos histogramas da distribuição de tamanhos. A figura 5.6 mostra a variação da distribuição de tamanhos nos tempos analisados. Como foi apresentado anteriormente no resultado de cinética, filmes obtidos a partir da solução Sh2 apresentavam um comportamento de adsorção/dessorção.

Figura 5.5 - Imagens originais (janela de varredura igual a $2 \times 2 \mu\text{m}$), imagens obtidas pelo programa com os respectivos centros de massa e os histogramas da distribuição de tamanho de grãos, para filmes obtidos com solução de POMA Sh2.

A figura 5.7 apresenta o gráfico da variação do número de grãos e diâmetro médio em função do tempo. Além dos três tempos de imersão mostrados na figura 5.6, são incluídos outros tempos analisados. Notamos que quando o número de grãos aumenta o diâmetro médio diminui e vice-versa.

Figura 5.6 - Histograma da distribuição de tamanhos para imagens de filmes obtidos a partir de solução com alta polidispersividade, Sh2 (imagem correspondente a 11ª camada).

Figura 5.7 - Variação do número de grãos e do raio médio dos agregados em função do tempo (solução Sh2).

A oscilação é facilmente visualizada nas imagens da figura 6.5 (próximo capítulo), que indicam que para uma camada de POMA adsorvida de uma solução de alta concentração ($c = 0.6$ g/L e pH 3) e polidispersividade há uma estrutura

formada por agregados com um processo de aumento e diminuição do diâmetro dos grãos no decorrer do tempo, atribuído à competição entre adsorção e dessorção.

Figura 5.8 - Histograma das distribuições de tamanhos para imagens de filme obtido a partir das soluções Sh2 e SI3.

O gráfico da figura 5.8 apresenta uma comparação entre as soluções SI3 e Sh2. Como era esperado, para menor concentração há mais partículas com tamanhos de raios menores e para soluções mais concentradas, há menos partículas, com raios maiores. De acordo com Giles³, a interação entre as moléculas em solução de alta concentração gera dessorção de moléculas já adsorvidas, devido à interação soluto-soluto. Com o aumento da concentração, a atração soluto-soluto aumenta mais rapidamente que a atração substrato-soluto. Há dois fatores que podem causar crescimento não monotônico com o tempo da quantidade de material adsorvido: a concentração e a polidispersividade da solução. Quando as soluções são polidispersas, há moléculas de POMA com diferentes tamanhos e, conseqüentemente, diferentes densidades de cargas. Quando o substrato é imerso na solução as moléculas mais próximas são adsorvidas, independentemente do tamanho. Se o substrato permanece por mais

tempo na solução, as moléculas maiores terão tempo de se aproximar do substrato (por difusão). Como estas têm densidade de carga maior que as pequenas, já adsorvidas, segundo Sukhishvili⁴ pode se dar o processo de dessorção. Pode ocorrer a troca do estado adsorvido com a solução livre, quando cadeias de polieletrólitos, adsorvidas em uma superfície sólida de carga oposta, são desalojadas por cadeias de densidade de carga maior.

Conclui-se que a polidispersividade é o fator responsável pela variação não monotônica no tamanho dos agregados nos filmes POMA/PVS, ao passo que a concentração deve determinar a largura da distribuição de tamanhos, como ilustrado na próxima subseção. No caso de adsorção forte a dessorção é muito lenta e a quantidade adsorvida pode ser considerada constante, ou seja, é pressuposto que uma troca rápida de adsorção/dessorção resulta em uma curva aumentando monotonicamente.

5.2.3 - Comparação entre as soluções de mesma polidispersividade e diferentes concentrações

A figura 5.9 apresenta os histogramas das distribuições de tamanhos, para filmes obtidos a partir de soluções com alta polidispersividade e concentrações diferentes. Não é apresentado histograma adicional referente a outros valores de concentração para uma melhor visualização do gráfico, mas podemos concluir que quanto maior a concentração das soluções menor o número de agregados adsorvidos e maiores os tamanhos de raios destes agregados. Os resultados indicam que quem determina a largura da distribuição de tamanhos é a concentração das soluções. Um estudo mais detalhado que envolve a formação de agregados pode ser visualizado na figura 5.10, que mostra imagens obtidas por AFM, a seção transversal correspondente e uma análise quantitativa das imagens em termos da distribuição de tamanho das partículas. A tabela 5.1 resume os resultados desta análise em função do número e tamanho de agregados.

Figura 5.9 - Histogramas das distribuições de tamanhos para imagens de filmes obtidos a partir de solução com alta polidispersividade. As concentrações das soluções são 0.03g/l (Sh5) e 0.6 g/l (Sh2).

Da figura 5.10 observa-se que a distribuição de tamanhos se torna mais larga com o aumento da concentração, como vimos na figura anterior. O centro da distribuição de partículas se desloca para tamanhos maiores com o aumento da concentração das soluções polidispersas. Se aproximarmos as distribuições de tamanhos da figura 5.10 a gaussianas, podemos analisar o resultado com base na curva de distribuição, que é caracterizada por dois parâmetros: a média e o desvio padrão. A forma da gaussiana depende do desvio padrão, sendo tanto mais alta e estreita quanto menor for o valor do desvio⁵. Isso pode ser observado em nossos resultados analisando a coluna da direita da figura 5.10 e os dados da tabela 5.1.

Figura 5.10 – Imagens de filmes automontados de POMA/PVS e suas respectivas seções transversais e histogramas de distribuição de tamanhos (janela de varredura igual a 500 nm). A primeira linha corresponde a filme obtido de solução com polidispersividade controlada (S/3). As outras três linhas correspondem a filmes obtidos de POMA mais polidispersas, com diferentes concentrações (Sh5, Sh4 e Sh2 respectivamente).

Para distribuições simétricas tais como a encontrada para a solução *Sh5* ($c = 0.03$ g/L), a média dos valores corresponde à posição central da figura. Se a curva for assimétrica, como a da solução de POMA com menor polidispersividade (*S/3*), os valores podem não variar aleatoriamente e devem estar sob a influência de algum outro fator. No nosso caso, podemos atribuir esse comportamento ao fato de a solução ter sido submetida a processos de separação resultando em uma solução com tamanhos de agregados menos dispersos. Como dito anteriormente essa solução tem alta massa molar, isto é, é composta pelas moléculas “maiores” da solução original, e talvez por isso a distribuição é negativamente desviada, ou seja, tende a ter alta probabilidade para valores de raios mais altos. Através dos resultados de seção transversal (figura 5.10) nota-se que tanto para a solução *S/3* e *Sh5*, não há grandes variações nos tamanhos dos agregados. Isso implica em uma redução da rugosidade dos filmes como pode ser visto na tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Análise quantitativa das imagens em função da distribuição de tamanhos e seus respectivos valores de rugosidade para imagens com janela de varredura igual a $2 \times 2 \mu\text{m}$.

Concentração g/l	Número de agregados	Raio Mínimo (nm)	Raio Máximo (nm)	Raio médio $\pm$ desvio padrão (nm)	Rugosidade média (nm) (RMS)
0.03 (<i>S/3</i>)	96	11	41	29 ± 7	5
0.03 (<i>Sh5</i>)	398	5	23	14 ± 3	2
0.3 (<i>Sh4</i>)	134	11	42	24 ± 6	12
0.6 (<i>Sh2</i>)	19	27	91	60 ± 20	8

Como será mostrado no estudo da formação de agregados na próxima seção, quando a concentração da solução de POMA é baixa, os agregados são menores. Neste caso mesmo que ocorra dessorção de moléculas, estas serão substituídas por outras de tamanhos similares, e associado a isso o maior tempo de relaxação, as superfícies serão mais planas ou menos rugosas, independentemente dos processos de adsorção/dessorção, visto que a

rugosidade é determinada pela variação de altura dos agregados que formam o filme.

A solução *Sh5* fornece filmes menos rugosos que os obtidos de solução com aproximadamente a mesma concentração e menor polidispersividade (*S/3*). Como veremos nos próximos resultados, os tamanhos dos agregados são determinados pela concentração das soluções. A razão para que a solução menos polidispersa tenha uma rugosidade maior pode estar relacionada ao processo de separação de moléculas de alta e baixa massa. Filmes construídos com a solução com moléculas maiores levam a maiores variações entre picos e vales, como pode ser visto na análise da seção transversal da figura 5.10. Para o caso analisado (janela de varredura de $2 \times 2 \mu\text{m}$), a solução de POMA com concentração igual a 0.6 g/L apresentou uma superfície menos rugosa que a de concentração 0.3 g/L, pois a superfície obtida com a solução *Sh2* (0.6g/L) é composta de grandes e poucos agregados. Quando o tamanho da área analisada se aproxima do diâmetro dos agregados a rugosidade diminui.

5.2.4 - Comparação entre as soluções de diferentes polidispersividades e mesma concentração

Como no estudo de cinética, fixamos o parâmetro concentração em 0.03 g/L e investigamos o efeito da polidispersividade por microscopia de força atômica. No gráfico da figura 5.11 observa-se que, no caso da solução *S/3*, a distribuição de raios médios é deslocada para moléculas com diâmetro maiores. Vale lembrar que esta solução é resultado de uma precipitação em que “separamos” moléculas de alta massa das de baixa massa por um processo de precipitação e filtragem, e não é possível obter POMA com baixa polidispersividade e alta concentração, devido à ocorrência de precipitação da solução.

Figura 5.11 - Histogramas das distribuições de tamanhos para imagens de filme obtido a partir de solução com alta (*Sh5*) e baixa polidispersividade (*S/3*).

Embora a curva da figura 5.11 mostre que a solução *S/3* (dita menos polidispersa) apresente uma maior largura de distribuição de tamanhos em comparação com a solução dita polidispersa *Sh5*, esse resultado pode ser explicado se considerarmos que a solução *S/3* é originária da agregação de polímero pela adição de HCl. Neste caso a distribuição deve ser deslocada para raios maiores.

5.3 - Investigação da formação de agregados de POMA

A análise estatística da morfologia dos filmes automontados de POMA mostrou que a agregação é um fator preponderante. Tal agregação pode se dar ainda em solução, com os agregados sendo adsorvidos da maneira que estavam em solução, ou sofrendo alterações devidas às interações com o substrato ou com moléculas vizinhas durante a adsorção. Para investigar estas possibilidades, fizemos um estudo da formação de agregados de POMA em filmes automontados

e em solução. O fenômeno de agregação em polímeros vem sendo extensivamente estudado por espalhamento de luz^{6,7}, cromatografia de permeação a gel^{8,9,10,11,12,13}, microscopia eletrônica e de força atômica^{13,14} etc. A fim de estudar o efeito da concentração e polidispersividade na agregação de POMA, investigamos a morfologia microscópica desse polímero em solução aquosa e em filmes automontados por microscopia óptica (MO) e de força atômica (AFM), além de espectrofotometria de ultravioleta visível (UV-vis).

5.3.1 - Espectrofotometria de ultravioleta visível (UV-vis)

As figuras 5.12 e 5.13 mostram espectros correspondentes às soluções de POMA SI3, Sh5, Sh4 e Sh2.

Figura 5.12 – Espectros UV-vis de soluções aquosas de POMA com diferentes concentrações e diferentes polidispersividades (pH 3).

Figura 5.13 – Espectros UV-vis de filmes automontados de POMA/PVS com diferentes concentrações e polidispersividade (pH 3).

Notamos um deslocamento, com a concentração, do máximo da banda de absorção em 800 nm para maiores comprimentos de onda. Esse pico sugere que a solução de POMA encontra-se dopada¹⁵, e pelos espectros da figura 5.13 os filmes permanecem dopados após secagem. O deslocamento aumenta com a concentração das soluções, sendo causado pela formação de agregados em solução e/ou em filmes. Quando a solução está mais concentrada a interação das moléculas é maior e, portanto a formação de agregados é favorecida. Para a polianilina, da qual a POMA é derivada, a agregação é atribuída a pontes de hidrogênio⁹, emaranhamento de cadeias¹³ e interações do tipo Van der Waals¹⁶.

5.3.2 – Microscopia óptica

Medidas de microscopia óptica foram usadas para analisar os agregados em soluções de POMA e em filmes automontados, em função da variação de concentração da solução, com mesmo pH e com mesma polidispersividade.

A análise das micrografias (imagens não mostradas) indica a presença de agregados em solução e em filmes. Estas soluções foram preparadas no mesmo dia a fim de que as soluções comparadas tivessem a mesma idade. As soluções foram colocadas numa lâmina de vidro bk7 e observadas. Ressalta-se que os resultados de tamanhos de agregados apresentados neste tópico são apenas uma estimativa, devido à dificuldade experimental de discernir os agregados dos padrões formados pela própria lente do microscópio e também pelas imperfeições do substrato (vidro óptico bk7). Os tamanhos foram avaliados durante as medidas de microscopia. A estimativa é apresentada na tabela 5.2. Das imagens notamos uma superfície com maior uniformidade de tamanho para o filme construído com solução de menor concentração, isto é, para solução menos concentrada a superfície dos filmes parece ser mais uniforme. Observamos que o tamanho dos agregados aumenta com a concentração para a solução e também para os filmes.

Tabela 5.2 – Estimativa do tamanho dos agregados de POMA em solução e em filmes automontados.

Concentração (g/l)	Diâmetro dos agregados em solução (nm)	Diâmetro dos agregados em filmes (nm)
0.6	90-450	57-230
0.33	77-450	40-170
0.034	60-90	57-80

5.3.3 – Microscopia de força atômica

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada na investigação da formação de agregados de POMA em filmes automontados.

Figura 5.14 – Imagens, obtidas por AFM, de filmes automontados correspondentes a: a) 15 bicamadas POMA/PVS (30/3 minutos) e concentração da solução de POMA *S/3*; b), c) e d) 10 bicamadas POMA/PVS (3/3 minutos). Período de imersão da 11ª camada de POMA igual a 30 minutos. As soluções de POMA utilizadas para esses últimos três filmes foram *Sh5*, *Sh4* e *Sh2* respectivamente.

A figura 5.14 mostra filmes automontados de POMA/PVS obtidos da seguinte forma: a) 15 bicamadas (POMA/PVS) e período de imersão da POMA (*S/3*) de 30 minutos para todas as camadas. As outras imagens foram obtidas em filmes de 10 bicamadas (POMA/PVS – 3/3min) e período de imersão da 11ª camada de POMA igual a 30 minutos. As soluções referentes a esses filmes foram: b) *Sh5*; c) *Sh4* e d) *Sh2*. As imagens correspondem a um comprimento de janela de varredura de $L = 500$ nm.

Figura 5.15 – Variação do diâmetro médio (em solução e em filmes) e do número de agregados em função das concentrações mais polidispersas.

Os resultados de AFM confirmam a estrutura formada por glóbulos, que já havia sido observada em filmes de polianilina preparados por deposição eletroquímica¹⁷, e também corrobora os resultados de nossa investigação por UV-vis e microscopia óptica. A figura 5.15 mostra a variação do diâmetro médio e do número de agregados em função da concentração da solução (polidispersa). Nesse gráfico são mostrados os diâmetros médios tanto em solução, obtidos por microscopia óptica, como em filmes analisados por AFM, com janela de varredura de 500nm. O tamanho médio dos agregados aumenta com a concentração da solução. A menor agregação em solução de POMA menos concentrada reflete uma interação mais efetiva do solvente com o polímero. Com o aumento da concentração, as interações polímero-solvente diminuem enquanto as interações polímero-polímero aumentam, resultando em um aumento do diâmetro devido a agregações. Grohens et al¹⁸ sugerem que a principal força direcionadora para agregação na superfície é causada por interações partícula – partícula que se tornam efetivas quando a concentração de partículas aumenta, isto é, a distância interpartícula diminui devido à evaporação do solvente.

Figura 5.16 – Representação esquemática de agregados em solução (a), uma “parte” formadora deste agregado (b) e o agregado adsorvido na superfície de um substrato (c).

As imagens de AFM mostram que o tamanho dos agregados nos filmes é sempre menor que o tamanho dos agregados em solução (comparar com os dados da tabela 5.2). Um fenômeno similar foi observado por Armes et al.¹⁴ em que a morfologia de filmes de PANI obtidos eletroquimicamente parece ser formada de pequenos núcleos globulares ou esféricos, e as estruturas dos filmes são sempre menores que as encontradas em solução. Wu et al.⁷ acreditam que os agregados em solução de polianilina (base esmeraldina) constituem um tipo de estrutura mais “solta” ao invés de um empacotamento denso. Esse tipo de estrutura pode proporcionar a possibilidade de associação (agregação) e dissociação (desagregação) de moléculas quando as condições variarem. Além disso, quando realizamos as medidas de AFM as partículas que compõem o filme estão secas, ao passo que na análise da solução por microscopia óptica as partículas estão inchadas devido à presença de água. Wu et al.⁷ concluíram que as partículas de PANI, em solução, com tamanho aparentemente maiores são na verdade agregados de partículas menores, que devem ser compostos por algumas moléculas. Eles acreditam que os grandes agregados em solução são na verdade estruturas “soltas” formadas de agregados menores. O esquema da figura 5.16 pode ajudar na visualização. A primeira imagem corresponde ao agregado visto em solução. Uma amplificação desse agregado pode ser vista na segunda

imagem. Assim, os agregados são formados de cadeias e estas cadeias por sua vez são constituídas de unidades menores. Quando acontece a adsorção do agregado, ocorre a reorganização molecular e o filme é visto como sendo composto de agregados menores que os encontrados em solução.

5.4 - Referências:

- ¹ COSTA L. da F., RODRIGUES C.A., de SOUZA N.C, OLIVEIRA Jr. O.N., *Statistical characterization of morphological features of layer-by-layer polymer films using image analysis*, submetido.
- ² COSTA L. da F., *An integrated approach to shape analysis: results and perspectives*, QCAV 2001, France
- ³ GILES C.H., *Journal of Colloids and Interface Science*, **47**, (1974) 755
- ⁴ SUKHISHVILI S.A., GRANICK S., *Journal of Chemical Physics*, **109** (16) (1998) 6869
- ⁵ REY L., *"Planejar e redigir trabalhos científicos"* Edgard Blücher LTDA, Brasil, 1998
- ⁶ TERAGISHI Y., AOKI K., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **473** (1999) 132
- ⁷ WU Q., XUE Z., QI A., WANG F., *Synthetic Metals* **108** (2000) 107
- ⁸ LONG S.M., BRENNEMAN L.K., SAPRIGIN A., KOLHMAN R.S., EPSTEIN A.J., ANGELOPOULOS M., BUCHWALTER S.L., ROSSI A., ZHENG W., MacDIARMID A.G., *Synthetic Metals* **84** (1997) 809
- ⁹ WANG F.S., JING X.B., WANG X.H., DONG A.J., *Synthetic Metals*, **69** (1995) 93
- ¹⁰ ZHENG W., ANGELOPOULOS M., EPSTEIN A.J., MacDIARMID A.G., *Macromolecules* **30** (1997) 7634
- ¹¹ ZHENG W., ANGELOPOULOS M., EPSTEIN A.J., MacDIARMID A.G., *Macromolecules* **30** (1997) 2953
- ¹² ZHENG W., MIN Y., MacDIARMID A.G., ANGELOPOULOS M., LIAO Y.H., EPSTEIN A.J., *Synthetic Metals* **84** (1997) 109

- ¹³ ANGELOPOULOS M., LIAO Y.H., FURMAN B., GRAHAM T., *Macromolecules* **29** (1996) 3046.
- ¹⁴ ARMES S.P., ALDISSI M., HAWLEY M., BEERY J.G., GOTTESFELD S., *Langmuir* **7** (1991) 1447
- ¹⁵ RAPOSO M., *Processos de adsorção em filmes automontados de poli(o-metoxianilina): evidência de pontes de hidrogênio além da interação iônica*, Tese de Doutorado, USP, IFSC, São Carlos, 1999
- ¹⁶ XU X., ZHANG L., *Journal of Polymer Science – Polymer Physics* **38**(20) (2000) 2644
- ¹⁷ PORTER T.L., *Surface Science* **293** (1993) 81
- ¹⁸ GROHENS Y., CASTELEIN G., CARRIERE P., SPEVACEK J., SCHULTZ J., *Langmuir* **17** (2001) 86

6 – Uso de leis de escala para explicar propriedades morfológicas

Os parâmetros que caracterizam a morfologia de uma interface e sua cinética de formação são a rugosidade, a dimensão fractal e os expoentes críticos (expoente de rugosidade, α , de crescimento, β e dinâmico z)¹, que estão associados a leis de escala. O expoente de rugosidade está relacionado com a dimensão fractal de uma superfície, DF , por: $DF = D - \alpha(t)$, onde D é a dimensão do espaço associado ao crescimento. Vários estudos têm sido feitos sobre os fatores que afetam a morfologia de filmes poliméricos, tais como o tipo de solvente, espessura dos filmes, taxa de evaporação do solvente e agregação de moléculas. Com relação ao efeito do solvente e sua taxa de evaporação, Tanaka² et al. e Walheim³ et al. estudaram domínios em filmes *spin-coated* de PS/PMMA (poliestireno/poli-metil metacrilato), sugerindo que a forma dos domínios depende da evaporação do solvente. Muller-Buschbaum⁴ et al observaram o efeito do solvente na morfologia de filmes *casting* de poliestireno e concluíram que solventes com baixa pressão de vapor favorecem a formação de superfícies menos rugosas. Bergues⁵ e colaboradores investigaram filmes *spin-coated* de poliestireno/poli-isopropano e verificaram que a evaporação rápida do solvente produz ondulações superficiais na interface ar-filme. Os efeitos do solvente, da concentração de PMMA, da razão isotática e da natureza da superfície na

morfologia de camadas de PMMA estereocomplexo, foram investigados por Grohens et al.⁶. Eles sugerem que devido à evaporação do solvente, a distância interpartícula diminui favorecendo a formação de agregados. Em filmes automontados, além dos processos de adsorção, os parâmetros experimentais também desempenham um papel importante durante a formação de filmes, assim como em filmes *casting* ou *spin-coating*. Lvov et al.⁷ mostraram que a morfologia dos filmes automontados depende da frequência de enxágües e secagens intermediárias.

Neste trabalho de tese, empregamos leis de escala para analisar comparativamente a adsorção de filmes de POMA/PVS de uma solução de POMA com controle de massa (*S/3*) e de outra solução sem controle de massa (*Sh2*). Além disso, numa outra etapa o efeito das condições de secagem na formação da morfologia superficial foi investigado, inclusive com a utilização de conceitos de fractais. Em todos os casos empregamos imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes.

6.1 – Solução *S/3*

A figura 6.1 refere-se ao filme obtido com 15 bicamadas e período de imersão na solução de POMA (*S/3*: $c = 0.03\text{g/l}$ e pH 3) igual a 30 minutos para todas as camadas. O número maior de bicamadas para filmes com baixa concentração é devido à baixa quantidade de material que adsorve na superfície dos filmes. Estes filmes apresentam uniformidade de tamanhos dos grãos, bem como uma boa cobertura. É possível distinguir as regiões de contorno entre pontos mais claros e mais escuros, com tamanhos de grãos aproximadamente homogêneos. Encontramos para estes filmes valores de rugosidade que variam entre 1.8 e 5 nm.

Figura 6.1 –Imagens topográficas obtidas por AFM para um filme com 15 bicamadas durante um período de adsorção de POMA (S/6) igual a 30 minutos para todas as camadas. As escalas correspondem a 10, 5, 2 e 1 μm ; 500, 200, 100 e 50 nm (da esquerda para a direita).

No caso de soluções com baixos valores de concentração, podemos supor que a cinética de formação do filme é lenta permitindo que as cadeias aproximem-se da superfície e tenham tempo de se organizar na conformação de menor energia, antes que a ligação com a superfície seja efetivada, contribuindo assim para uma melhor disposição das moléculas em sítios de adsorção no substrato⁸. Isso indica que a rugosidade deve ser menor do que para filmes fabricados com concentrações maiores.

Figura 6.2 - Gráfico do diâmetro médio versus a altura média dos grãos, para $L=1\mu\text{m}$ ($t = 30 \text{ min}$).

A figura 6.2 apresenta a dependência (log-log) do diâmetro médio dos agregados para $L=1\mu\text{m}$, em função da altura média destes. O diâmetro médio dos agregados diminui com o aumento da altura, isto é, a evolução dos domínios se dá preferencialmente na direção vertical. Isto está de acordo com o parâmetro de Avrami obtido, $n \sim 1$, que indica crescimento de bastões, como concluído nos resultados de cinética (seção 4.3.1).

Para verificar a evolução da interface de crescimento dos filmes obtidos com a solução S/3 caracterizamos a rugosidade em função do tamanho da janela

de observação (L). Observamos da figura 6.3 uma “saturação” da rugosidade com a escala.

Figura 6.3 - Gráfico da rugosidade versus comprimento da área varrida para a última camada de POMA com tempo igual a 30 minutos para a solução de POMA S/3.

A figura 6.4 apresenta um gráfico log-log do valor da rugosidade em função do comprimento L . Na região linear, onde a lei de escala é satisfeita, o valor de α pode ser obtido do coeficiente angular. Para os nossos filmes, $\alpha = 0,8 \pm 0,1$. Este valor pode ser comparado com valores de α , relatados na literatura^{9,10,11,12} para outros sistemas, os quais estão na região de $0.7 < \alpha < 0.9$.

A dimensão fractal de uma superfície self-affine é dada por $DF = 3 - \alpha$, o que indica que em nossos filmes a dimensão fractal local é 2.2 ± 0.1 ($D = 2 \Rightarrow$ superfície plana)¹³. Ainda não há uma teoria completa para explicar ou prever os valores de α em um sistema de crescimento real¹⁴. Os filmes estudados aqui, se comparados a filmes de POMA/PVS obtidos com concentrações maiores (0.2 g/L)¹⁵, apresentam menor rugosidade.

Figura 6.4 – Gráfico log-log da rugosidade (W) versus escala (L) referente às imagens da figura 6.1.

Em conclusão a esta seção, para filmes construídos com uma solução de baixa concentração e alta massa molar a cinética de formação é lenta proporcionando “tempo” para que as cadeias se organizem na conformação de menor energia. Dos resultados de AFM verificamos que isto contribui para uma menor rugosidade dos filmes e conseqüentemente uma menor dimensão fractal. Podemos concluir ainda que o processo de filtragem para separação de moléculas com tamanhos diferentes foi razoavelmente eficiente, pois observamos no conjunto de microfotografias da figura 6.1 domínios poliméricos de dimensões homogêneas.

6.2 – Solução Sh2

Figura 6.5 – Imagens obtidas por AFM de filmes SA com a solução de POMA Sh2 no topo de 10 bicamadas de POMA/PVS. O período de imersão da 11ª camada de POMA foi de 0,10, 30 segundos; 1, 2, 10, 15, 30 minutos, 1, 2, 3 e 12 horas (da esquerda para a direita). A largura da janela de varredura para todas as imagens foi de 500 nm.

A microscopia de força atômica foi utilizada na investigação de filmes obtidos a partir da solução *Sh2* em função do tempo de adsorção. Os resultados mostram o efeito da polidispersividade. A figura 6.5 mostra uma seqüência de imagens para filmes preparados a partir da solução de POMA *Sh2* ($c = 0.6$ g/l e pH 3), com 10 bicamadas (POMA/PVS – 3/3min) e período de adsorção da 11ª camada de POMA variando em 0, 10 e 30 segundos; 1, 2, 10, 15 e 30 minutos; 1, 2, 3, e 12 horas. As imagens correspondem a um comprimento de janela de varredura de $L = 500$ nm. Elas revelam uma estrutura formada por agregados (globulares) que já haviam sido observados em nossa investigação para filmes obtidos com a solução *S/6* e por microscopia eletrônica de varredura (MEV – resultado não apresentado), que a princípio não induz artefatos ao longo da medida. Isso garante que a estrutura de agregados não é apenas resultado de artefatos induzidos pela ponta de prova do AFM.

A rugosidade aumenta com a dimensão da janela de varredura (resultado não mostrado), mas não o faz de maneira sistemática para os diversos tempos de imersão. A evolução da rugosidade dos filmes com o período de imersão é mais bem ilustrada por um gráfico log-log de W (rugosidade) versus o período de adsorção da POMA para um L (janela de varredura) igual e constante a 500 nm (figura 6.6). Provavelmente, pode-se associar este comportamento de ascensão e queda na rugosidade a um processo de adsorção/dessorção de moléculas de POMA na superfície do filme, como suposto nos resultados de cinética. Tal comportamento é também verificado para diferentes áreas varridas, e não segue a lei $W(t) \propto t^\beta$, que geralmente caracteriza a evolução da interface com o tempo.

As flutuações poderiam, todavia, ser minimizadas se medidas *in situ* fossem realizadas, sem a necessidade de empregar substratos diferentes, pois sabe-se que já há uma dispersão inerente na adsorção quando se utilizam substratos distintos.

Figura 6.6 - Gráfico log-log da rugosidade versus tempo de adsorção de POMA sobre bicamadas. $L = 500$ nm.

Uma evolução da rugosidade com flutuações, como a mostrada na figura 6.6, pode ser explicada por alguns modelos para a evolução de interfaces rugosas, baseados em equações diferenciais estocásticas¹⁶. Por exemplo, na ausência de termos não lineares determinando as propriedades de escala, Villain¹⁷ propôs uma equação linear geral para a interface de crescimento de filmes sólidos (ver equação 2.22). Esta equação prevê a existência de duas fases distintas, cada uma com diferente morfologia e expoentes (α e β). Essas fases são delimitadas pelo comprimento de *crossover*, L_x . Para $L < L_x$, o termo de difusão domina a equação (2.22). Por outro lado, para $L \rightarrow \infty$, o termo de adsorção/dessorção domina a equação e governa as propriedades de escala. A competição entre estes fatores pode, em princípio, explicar as flutuações na dependência temporal da rugosidade. Do ponto de vista físico, tal processo de dessorção poderia ser resultado de uma forte interação soluto-soluto¹⁸, o que é esperado para a solução de alta concentração investigada aqui.

Figura 6.7 - Gráfico do diâmetro médio versus a altura média dos grãos, para $L=1\mu\text{m}$. Investigação da 11ª camada de POMA. Solução *Sh2*.

A figura 6.7 apresenta a dependência (log-log) do diâmetro médio dos grãos para $L=1\mu\text{m}$, com a altura média, em diferentes períodos de imersão para a última camada de POMA. Nota-se uma correspondência linear do crescimento dos agregados com relação a sua altura indicando um crescimento simétrico dos agregados, ou seja, não há crescimento preferencial (vertical ou lateral), ao contrário do que foi observado no caso da solução *S/3*, onde o diâmetro dos agregados diminui com o aumento da altura.

6.2.1 - Parâmetro de Avrami

Embora a forma da curva de cinética não permita o ajuste à equação JMA, como comentado na seção 4.3.2, sabemos que o parâmetro n pode ser observado microscopicamente¹⁹, medindo o crescimento dos agregados em função do tempo. Através da análise das imagens da figura 6.5 e da determinação do tamanho e

número dos agregados pelo software desenvolvido, podemos investigar o fenômeno de crescimento dos filmes obtidos a partir da solução *Sh2*. Admitimos que neste sistema polidisperso a velocidade com que um sítio se torna um núcleo é lenta, com base nos processos de adsorção e dessorção que devem inibir a formação de um núcleo estável. Caso a velocidade fosse rápida todos os sítios de nucleação seriam saturados nos primeiros estágios da reação. Apesar das oscilações encontradas nas curvas de cinética e identificadas nas imagens de AFM, a saturação de sítios não deve ocorrer no início da adsorção, visto que a POMA adsorve sobre ela mesma, como mostrado nos resultados de crescimento não autolimitado. A figura 6.8 é uma representação da fração transformada versus o tempo de adsorção. O valor de X foi determinado a partir da equação 2.7.

Figura 6.8 – Fração transformada em função do tempo.

A figura 6.8 pode ser ajustada a uma sigmóide (linha cheia na figura), onde o volume da fração adsorvida deve aumentar lentamente no primeiro estágio e depois mais rápido. A saturação da adsorção deveria aparecer como um estágio novamente lento. O *inset* na figura mostra que em tempos superiores a 3 horas a

forma da curva continua correspondendo a uma sigmóide sem saturação. De acordo com a teoria descrita no capítulo 2, seção 2.1, a interpolação da curva a partir do tempo zero indica que os núcleos já estão disponíveis no início da adsorção e que a velocidade de crescimento é uma função constante do tempo.

Tomando a equação 2.11 e aplicando duas vezes o logaritmo neperiano:

$$\ln(-\ln(1-X)) = \ln k + n \ln t$$

Figura 6.9 – $\ln(-\ln(1-X))$ versus $\ln(t)$

Assim, analisando um gráfico de $\ln(-\ln(1-X))$ versus $\ln(t)$ devemos obter uma reta, cuja inclinação forneça o valor de n . A reta ilustrada na figura 6.9 leva a um $n = 3.9$. O valor de $n \approx 4$ já era esperado visto que determinamos X através da equação 2.7 que supõe crescimento de formas esféricas com $3 \leq n \leq 4$, ou seja, crescimento isotrópico tal como encontrado na figura 6.7, onde os agregados crescem simetricamente. De acordo com a tabela 3.2, o valor de $n \approx 4$ indica crescimento de esferas esporádicas, isto é, a adsorção de todas as moléculas não ocorre ao mesmo tempo. O valor de n pode estar associado a um mecanismo controlado por difusão, com velocidade de nucleação aumentando e com as formas crescendo a partir de pequenos agregados que estão disponíveis no início da transformação. O fato de a velocidade de nucleação estar aumentando indica que novos núcleos (ou agregados) adsorvem em regiões já adsorvidas, ou seja,

POMA adsorvendo sobre POMA. Isso pode ser comprovado pela habilidade de a POMA adsorver sobre ela mesma, como mostrado nos resultados de cinética não verdadeira. Esta conclusão corrobora o resultado apresentado na figura 6.6 onde a rugosidade não alcança saturação com o tempo.

6.3 – Efeito das condições de secagem

Filmes automontados com 11 bicamadas de POMA/PVS foram fabricados a partir da solução *Sh2* que já foi caracterizada morfológica e estatisticamente. As 10 primeiras bicamadas foram adsorvidas com tempo de imersão de 3 min cada. Para a 11^a camada de POMA o tempo de imersão foi de 20 min. O procedimento de secagem após a adsorção de cada camada foi variado, tendo sido empregado fluxo de nitrogênio, vácuo e ar ambiente. O tempo médio de cada secagem para as amostras foi de 6, 5 e 2 min para as condições de ar, vácuo e fluxo de nitrogênio respectivamente. Foi utilizado um tempo maior para o ar devido ao processo mais lento de secagem.

O crescimento do filme foi acompanhado por espectroscopia *UV-visível*. A morfologia, rugosidade e espessura dos filmes foram estudadas em resolução nanométrica com um microscópio de força atômica Nanoscope III. Imagens (512 x 512 pixels) foram obtidas em condições ambientais sem qualquer prévia preparação da amostra, utilizando o modo de operação de contato intermitente. As medidas de rugosidade foram determinadas usando um programa da Digital Instruments.

6.3.1 - Análise morfológica

A figura 6.10 mostra uma sequência de imagens de filmes automontados de POMA/PVS. As topografias correspondem a uma camada de POMA depositada sobre 10 bicamadas de POMA/PVS. A janela de varredura para as imagens foi de

2x2 μm e 500x500 nm, respectivamente. Uma estrutura globular é observada, similar ao já publicado para filmes de polianilina obtidos por outras técnicas⁹.

Figura 6.10- Imagens obtidas por AFM, de filmes SA com a POMA no topo de 10 bicamadas de POMA/PVS.

A formação dos glóbulos pode estar associada às fortes interações intercadeias que levam o polímero (PANI) a se agregar em solução²⁰ ou, como sugeriu Grohens et al⁶ para o PMMA, a força direcionadora para agregação

superficial pode ser causada por interações partícula-partícula que se tornam muito maiores quando a distância interpartícula diminui devido à evaporação do solvente. O diâmetro dos aglomerados pode ser determinado pelo decréscimo contínuo da mobilidade das cadeias poliméricas causadas pela evaporação do solvente³.

6.3.2 - Espectroscopia de UV-vis e medida da espessura

A figura 6.11 mostra um aumento linear com o número de camadas para os filmes secos nas três condições diferentes, com exceção das primeiras camadas devido à interação com o substrato.

Figura 6.11 – Crescimento de bicamadas de POMA/PVS sobre substratos de vidro bk7 com diferentes processos de secagens intermediárias. Cada ponto é a média dos resultados de três filmes.

O polímero adsorve $\approx 20\%$ menos em filmes secos com fluxo de nitrogênio do que filmes secos no ar. Os filmes secos no vácuo mostram adsorção 15% maior do que os secos em nitrogênio. A menor adsorção para os filmes secos em

nitrogênio é atribuída ao processo de remoção de material fracamente adsorvido quando da aplicação de fluxo de nitrogênio, isto é, o nitrogênio arranca o material mecanicamente, fato que não ocorre nas outras condições de secagem.

Tabela 6.1 - Espessuras encontradas para os filmes automontados com 10 bicamadas POMA/PVS (3/3 minutos) e a 11ª camada de POMA com período de adsorção de 20 minutos.

Condições de secagem	Espessura (nm)
Ar	94 ± 3
Vácuo	87 ± 3
Nitrogênio	79 ± 2

A espessura dos filmes automontados, com 10 bicamadas POMA/PVS e com a 11ª camada de POMA adsorvida por 20 minutos, foi medida por microscopia de força atômica. No modo de contato fizemos um sulco na amostra deslocando a agulha do microscópio linearmente (para frente e para trás) criando um sulco até atingir o substrato. Sabe-se que o substrato foi atingido quando as imagens observadas não mais apresentam variação entre uma varredura e outra. Os resultados da média de 12 medidas para cada sistema estudado são apresentados na tabela 6.1. A espessura das amostras varia na direção ar>vácuo>nitrogênio. Estes resultados são consistentes com os obtidos por absorção *UV-vis.*, como se deveria esperar.

6.3.3 - Análise da rugosidade e dimensão fractal

A teoria de escala dinâmica foi utilizada na obtenção dos expoentes de rugosidade. A figura 6.12 mostra o gráfico log-log da rugosidade, W , pelo tamanho da janela de varredura, L , encontrado em imagens de $2 \times 2 \mu\text{m}$ para filmes em diferentes condições de secagem.

Observamos dois regimes de escala diferentes, que já foram identificados para superfícies de polianilinas⁹ e outros sistemas^{11,21,22}. O primeiro regime está restrito à região $L_x < d$, representa as propriedades de escala na superfície de um único grão ao passo que o segundo regime, que aparece para $L_x > d$, pode ser atribuído à flutuação de alturas entre os grãos. O comprimento de *crossover* é $L_x \approx 100$ nm. Este valor se aproxima do diâmetro médio dos glóbulos (d). As inclinações das regiões lineares correspondentes aos valores de expoente de rugosidade são apresentadas na tabela 6.2. Note que os filmes secos no ar têm α maiores, e conseqüentemente formam superfícies mais planas (menor DF).

Figura 6.12 – Gráfico log-log da rugosidade (W) versus escala (L) para filmes automontados de POMa/PVS.

Tabela 6.2 - Expoentes de rugosidade (α) obtidos em diferentes condições de secagem.

	Ar	Vácuo	Nitrogênio
$L > d$	0.41 ± 0.01	0.31 ± 0.06	0.30 ± 0.04
$L < d$	0.82 ± 0.01	0.74 ± 0.01	0.79 ± 0.02

Para $L < d$, $\alpha \approx 0.8$ indica uma superfície relativamente plana no interior dos glóbulos. É razoável admitir que nesse regime de crescimento, a agregação de moléculas é seguida por um rearranjo das moléculas adsorvidas. As irregularidades originadas da deposição aleatória são minimizadas, proporcionando uma estrutura menos rugosa⁹. Os valores de α para $L < d$ são comparáveis aos valores encontrados na literatura²³ e também ao valor encontrado para os filmes obtidos a partir da solução S/3. Para $L > d$ a rugosidade da interface é determinada pela flutuação da altura existente entre os diferentes glóbulos. De acordo com Salvarezza *et al.*²⁴, quando há interações partícula-partícula no sistema, a rugosidade é determinada pela formação de saliências e vales. Neste caso, o sistema deve ser descrito pela equação de movimento de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) que leva em conta o ruído estocástico e crescimento lateral. O valor de α encontrado neste segundo regime é próximo ao previsto pelo modelo de KPZ¹⁶, em que α determinado por simulações é 0.4. Outros modelos fornecem valores diferentes, e não há uma teoria completa para explicar um sistema de crescimento real¹⁴. Portanto, a rugosidade real de uma superfície é difícil de ser determinada teoricamente. A dimensão fractal, todavia, serve para caracterizar a morfologia de uma superfície²⁵.

A tabela 6.3 apresenta os valores das dimensões fractais obtidos com os valores de α da tabela 6.2.

Tabela 6.3 - Dimensões fractais obtidas pela lei de escala dinâmica.

	$DF(\text{ar})$	$DF(\text{v\u00e1cuo})$	$DF(\text{nitrog\u00eânio})$
$L > d$	2.59 ± 0.01	2.69 ± 0.06	2.70 ± 0.04
$L < d$	2.18 ± 0.01	2.26 ± 0.01	2.21 ± 0.02

Os valores de DF indicam que para $L < d$ a superfície dos aglomerados é mais “plana” ($DF = 2$, superfície plana), ao passo que para $L > d$ temos uma superfície fractal *self-affine* alta. As dimensões fractais também foram obtidas utilizando espectros de densidade de potência (PSD)²⁵. Ao invés de usar parâmetros estatísticos simples como rugosidade média e distância pico-vale para

caracterizar superfícies, imagens de AFM podem ser representadas por PSD em diferentes regiões de frequência espacial²⁶. A análise espectral é utilizada por proporcionar informações não somente dos desvios de altura (perfil de rugosidade), mas também da distribuição lateral²⁷, ou seja, o PSD é uma medida mais informativa que outros parâmetros estatísticos comumente usados, e fornece uma descrição mais geral da superfície. O PSD é obtido pela transformada de Fourier de uma imagem, em comprimento de onda²⁸. Superfícies caracterizadas por análise de rugosidade, e que sejam consideradas estatisticamente como tendo o mesmo valor de rugosidade, podem ser distinguidas uma da outra utilizando PSD, que é capaz de caracterizar cada frequência ou comprimento de onda da superfície. A função de análise de PSD obtida por meio do programa acoplado ao microscópio fornece uma representação gráfica das características da superfície analisada e como elas são distribuídas²⁹.

As DFs são determinadas pela relação $DF = 4 - H/2$, onde H é a inclinação do gráfico de espectro de potência versus comprimento de onda. A tabela 6.4 apresenta os valores obtidos. Os métodos utilizados para estimar a dimensão fractal apresentam resultados semelhantes.

Tabela 6.4 – Dimensões fractais obtidas pelo método PSD.

D_f (ar)	D_f (vácuo)	D_f (nitrogênio)
2.58 ± 0.01	2.67 ± 0.02	2.67 ± 0.01

Concluindo, a morfologia da superfície dos filmes foi estudada por teoria de escala dinâmica e análise da dimensão fractal. Os resultados mostraram que as condições de secagem após a adsorção de cada camada afetam a morfologia e espessura dos filmes automontados de *POMA/PVS*. Observamos dois regimes distintos com α variando de $0.82 - 0.74$ para $L < d$ e de $0.3 - 0.41$ para $L > d$ o que sugere o caráter *self-affine* da superfície dos filmes estudados. A superfície mais plana nas amostras secas no ar foi identificada pela menor dimensão fractal (D) em relação àquelas encontradas para os filmes secos em fluxo de nitrogênio e

vácuo. Esse comportamento foi explicado pelas taxas de evaporação do solvente usadas em cada condição de secagem.

6.4 - Referências

- ¹ VÁZQUEZ L., SAVAREZZA R.C., HERRASTI P., OCÓN P., VARA J.M., ARVIA A.J., *Applied Surface Science* **70/71** (1993) 413
- ² TANAKA K., TAKAHARA A., KAJIYAMA T., *Macromolecules* **29** (1996) 3232
- ³ WALHEIM S., BÖLTAU M., MLYNEK J., KRAUSCH G., STEINER U., *Macromolecules* **30** (1997), 4995
- ⁴ MÜLLER-BUSCHBAUM P., GUTMANN J.S, WOLKENHAUER M., KRAUS J., STAMM M., SMILGIES D., PETRY W., *Macromolecules* **34** (2001) 1369
- ⁵ BERGUES B., LEKKI J., BUDKOWSKI A., CYGANIK P., LEKKA M., BERNASIK A., RYSZ J., POSTAWA Z., *Vacuum* **63** (2001) 297
- ⁶ GROHENS Y., CASTELEIN G., CARRIERE P., SPEVACEK J., SCHULTZ J., *Langmuir* **17** (2001) 86
- ⁷ LVOV Y., ARIGA K., ONDA M., ICHINOSE I., KUNITAKE T., *Colloids and Surfaces A* **146** (1999), 337
- ⁸ FERREIRA M., *Filmes poliméricos ultra-finos fabricados pelas técnicas de Langmuir-Blodgett e auto-montagem*, Tese de Doutorado, USP, IQSC, 1994,
- ⁹ VELA M.E., ANDREASEN G., SALVAREZZA C., ARVIA A.J., *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, **92** (20) (1996) 4093
- ¹⁰ SCHMIDT W.U., ALKIRE R.C., GERWIRTH A.A., *Journal of the Electrochemical Society* **143** (1996) 3122
- ¹¹ SALVAREZZA R.C., VÁZQUEZ L., HERRASTI P., OCÓN P., VARA J.M., ARVIA A.J., *Europhysics Letters*, **20** (8) (1992) 727
- ¹² VÁZQUEZ L., SALVAREZZA R.C., HERRASTI P., OCÓN P., VARA J.M., ARVIA A.J., *Applied Surface Science* **70/71** (1993) 413

-
- ¹³ ALMQVIST N., *Surface Science*, **355** (1996) 221
- ¹⁴ YOSHINOBU T., IWAMOTO A., IWASAKI H., *Japanese Journal Applied Physics*, **33** (1994) L67
- ¹⁵ RAPOSO M., LOBO R.F.M., PEREIRA-DA-SILVA M.A., FARIA R.M., OLIVEIRA Jr O.N., *Thickness and roughness measurements in poly(o-methoxyaniline) layer-by-layer films using AFM*, International Symposium on Electrets, 10, Delphi, 1999. Proceedings. Piscataway, IEEE, 1999. p.533-5
- ¹⁶ BARABÁSI A.L., STANLEY H.E., "Fractal concepts in surface growth", Cambridge University Press, New York, 1995.
- ¹⁷ VILLAIN J., *Journal de Physique I (France)* **1** (1991) 19.
- ¹⁸ GILES C.H., D'SILVA A.P., EASTON I.A., *Journal of Colloid and interface science*, **47** (3) (1974) 766
- ¹⁹ KEITH H.D., PADDEN F.J., *Journal of Applied Physics*, **35** (1964) 1270
- ²⁰ WU Q., XUE Z., QI Z., WANG F., *Synthetic Metals* **108** (2000), 107
- ²¹ OCÓN P. HERRASTI P., VARA J.M., VÁZQUEZ L., SALVAREZZA R.C., ARVIA A.J., *Journal of Physical Chemical* **98** (1994) 2418
- ²² CRUZ T.G.S., *Leis de escala e dimensão fractal em filmes finos: microscopia de força atômica e técnicas eletroquímicas*, Tese de Doutorado, UNICAMP, Instituto Gleb Wataghin, Campinas 2002.
- ²³ PORTER T.L., *Surface Science*, **293** (1993), 81
- ²⁴ SALVAREZZA R.C., VÁZQUEZ L., MÍGUEZ H., MAYORAL R., LÓPEZ C., MESEGUER F., *Physical Review Letters*, **77**(22), (1996) 4572
- ²⁵ SILK T., HONG Q., TAMM J., COMPTON R.G., *Synthetic Metals*, **93** (1998), 65
- ²⁶ FANG S.J., HAPLEPETE S., CHEN W., HELMS C.R., EDWARDS H., *Journal Applied Physics* **82**(12) (1997) 5891
- ²⁷ RUPPE C., DUPARRÉ A., *Thin Solid Films* **288** (1996) 8
- ²⁸ ZANGOIE S., JANSSON R., ARWIN H., *Applied Surface Science* **136** (1998) 123
- ²⁹ NanoScope® *Command Reference Manual*

7 – Conclusões

Este trabalho de doutorado foi centrado no processo de adsorção de filmes automontados de um derivado da polianilina, a POMA. Dentre as principais contribuições devem ser ressaltadas a confirmação da participação de interações secundárias na adsorção da POMA, levando a diferentes tipos de cinética de adsorção, e a caracterização da morfologia dos filmes automontados POMA/PVS com tratamento estatístico das imagens.

No que concerne aos diferentes tipos de cinética, em medidas de cinética não verdadeira, observou-se que POMA adsorve sobre POMA com possibilidade de crescimento não autolimitado (sem saturação). O tempo de imersão e o número de vezes que se interrompe a adsorção mostraram ser fatores determinantes para a cinética de adsorção. Isto ocorre porque há uma competição pelos sítios de adsorção. Quando períodos muito curtos de tempo são empregados em cada imersão, a adsorção é não autolimitada porque outras moléculas não têm tempo para alcançar a superfície e promover a dessorção. Quando o período de tempo na imersão vai sendo aumentado, a curva de cinética de adsorção apresenta saturação, como é comumente obtido em outros trabalhos da literatura^{1,2}. Além disso, mostrou-se ser eficiente a adsorção de POMA desdopada, o que também não pode ser explicado se houver apenas interações iônicas na formação dos filmes. Os resultados de cinética verdadeira sobre bicamadas para a solução S/3 (com controle de massa molar) se adaptam à

equação JMA, em que o processo de adsorção é governado por uma lei com $n=1$, indicando o crescimento unidimensional (de bastões) controlado por difusão. O ajuste com $n=1$ foi corroborado pelos resultados obtidos por AFM, com o crescimento dos domínios ocorrendo preferencialmente na direção vertical.

Pela primeira vez foi abordada a influência da polidispersividade de um polímero na formação de um filme automontado. Um efeito raro de crescimento não monotônico do filme com o tempo de imersão do substrato na solução polimérica foi observado para soluções de POMA com alta polidispersividade. Tal resultado foi verificado em cinética por espectroscopia UV-visível e também no tratamento das imagens de AFM. Este comportamento foi explicado com base nos processos de relaxação de moléculas adsorvidas na superfície dos filmes. A solução polidispersa é composta por moléculas de polímeros com diferentes tamanhos e, portanto constituídos por cadeias com diferentes quantidades de carga. As moléculas que se encontram mais próximas ao substrato são as primeiras a serem adsorvidas, entretanto se o substrato permanece por mais tempo na solução, moléculas maiores se aproximam do substrato e devido a sua maior quantidade de carga pode desalojar as moléculas anteriormente adsorvidas. Neste estágio a quantidade de carga na superfície do filme diminui e ocorre um deslocamento do máximo da banda de absorção para comprimento de onda menor, como demonstrado experimentalmente. A polidispersividade parece ser o fator que determina o processo de adsorção/dessorção de moléculas de POMA.

A concentração das soluções também é determinante para a morfologia dos filmes POMA/PVS. Em soluções mais concentradas, a interação entre as moléculas é maior, favorecendo o aparecimento de agregados e o processo de adsorção/dessorção parece acontecer mais rapidamente, ao passo que para soluções de menor concentração a troca existe, mas associada a um maior tempo de relaxação proporciona superfícies menos rugosas. Isso porque o tamanho dos agregados, formados em soluções menos concentradas, é menor. A concentração das soluções determina a largura da distribuição de tamanhos de agregados.

Com a grande variedade de mecanismos responsáveis pela adsorção de polímeros em filmes automontados, é interessante procurar métodos que

possibilitem análise dos dados que não sejam sensíveis a detalhes dos mecanismos. Uma possibilidade é o emprego de leis de escala utilizadas para descrever a morfologia e a dinâmica de crescimento de superfícies. Neste trabalho, utilizamos leis de escala para analisar a morfologia de filmes POMA/PVS, inclusive com a investigação do efeito de secagem. Em soluções com controle de massa molar, a adsorção é tipo "self-affine" com dimensão fractal local de 2.2, indicando que a superfície formada é relativamente plana. Para soluções polidispersas as leis de escala não puderam ser aplicadas, pois a evolução da rugosidade dos filmes com o período de imersão apresenta um comportamento de ascensão e queda associado ao processo de adsorção/dessorção. Verificamos também que os processos de secagem afetam a morfologia e a espessura dos filmes. Amostras secas no ar têm seu expoente de rugosidade e dimensão fractal diferentes das amostras secas em fluxo de nitrogênio e vácuo. Esse comportamento foi explicado pelas diferentes taxas de evaporação do solvente. O processo de secagem mais lento, para amostras secas no ar, favorece uma reorganização molecular ao longo da superfície dos filmes. Isso leva a filmes mais espessos porque mais sítios ficam disponíveis na superfície. Além disso, tais filmes têm menor expoente de rugosidade devido a esse rearranjo molecular.

As isotermas de adsorção foram analisadas à luz do modelo de Fillippova³, que consideramos o mais adequado para análise de adsorção de polieletrólitos. Os valores de energia encontrados sugerem que há interação entre as cargas da POMA e a superfície seja ela vidro ou bicamadas já formadas. Resultados de caracterização da POMA, usando difração de raios X e calorimetria diferencial de varredura (DSC), serviram de suporte para a importância da água nas interações moleculares nos filmes automontados, e em consequência para a participação de ligações de hidrogênio. Do ponto de vista "tecnológico", foi iniciado um trabalho em que filmes de POMA obtidos por adsorção não autolimitada são usados como janela óptica em heteroestruturas luminescentes contendo PPV^{4,5}.

Como trabalhos futuros propõe-se que sejam estudados os mecanismos de adsorção de uma série de materiais, com propriedades distintas das polianilinas, com os objetivos de:

1. elucidar os processos físicos em termos das interações intermoleculares, verificando se são semelhantes aos identificados para as polianilinas;
2. utilizar os diferentes modos de adsorção para controlar as propriedades finais dos materiais. Um exemplo deste último objetivo é a fabricação de dispositivos luminescentes com alta eficiência a partir da combinação de poli(*p*-fenileno vinileno) PPV, e poli(*o*-metoxianilina), POMA;
3. investigar as propriedades elétricas e ópticas de filmes automontados, mais especificamente filmes de POMA onde ela poderá ser utilizada como janela óptica para heteroestruturas simples de LEDs de PPV.

7.1 – Referências:

¹ RAPOSO M. *Processos de adsorção em filmes automontados de poli(o-metoxianilina): evidencia de pontes de hidrogênio além da interação iônica*, Tese de doutorado, USP, IFSC, São Carlos, 1999.

² FERREIRA M., *Filmes poliméricos ultra-finos fabricados pelas técnicas de Langmuir-Blodgett e auto-montagem*, Tese de doutorado, USP, IQSC, São Carlos, 1994.

³ FILIPPOVA N.L., *Langmuir*, **14** (1998) 162

⁴ MELO R.M., DANTAS E.N.O., MARLETTA A., de SOUZA N.C., OLIVEIRA Jr O.N., FARIA R.M., *Química Nova*, a ser publicado.

⁵ PIOVESAN E., MARLETTA A. MELO R.M, de SOUZA N.C., OLIVATI C.A., OLIVEIRA Jr. O.N., DANTAS N.O., FARIA R.M., *Optical and electrical properties of POMA/PPV interfaces*, Abstracts of Papers of ICSM, Shanghai, 2002

8 – Divulgação

As comunicações realizadas neste período foram:

Participações em congressos nacionais:

- ✧ RAPOSO M., de SOUZA N.C., OLIVEIRA Jr O.N., *Preparação de filmes automontados de poli(o-metoxianilina) com diferentes massas molares*, XXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, pág. 229, São Lourenço MG, 1999

- ✧ RAPOSO M., de SOUZA N.C., OLIVEIRA Jr O.N., *Processamento de polímeros pela técnica de automontagem*, 5º Congresso Brasileiro de Polímeros - ABPol, pág 1106, Águas de Lindóia, 1999

- ✧ de SOUZA N.C., RAPOSO M., OLIVEIRA Jr O.N., *Adsorção de polímeros condutores em filmes automontados*, II Simpósio Interunidades de Ciência e Engenharia de Materiais – SICEM, pág 128, São Carlos SP, 1999

- ✧ de SOUZA N.C., OLIVEIRA Jr O.N., RAPOSO M., XXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, pág. 433, São Lourenço MG, 2000

✧ Di THOMMAZO R., de SOUZA N.C., BIANCHI R.F., OLIVEIRA Jr O.N., FARIA R.M., RAPOSO M., ONMORI R., XXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, pág. 434, São Lourenço MG, 2000

✧ de SOUZA N.C., Di THOMMAZO R., RAPOSO M., OLIVEIRA Jr O.N., *Adsorção de polímeros condutores em filmes automontados*, III Simpósio Interunidades de Ciência e Engenharia de Materiais – SICEM, pág 177, São Carlos SP, 2000

✧ de SOUZA N.C., Di THOMMAZO R., OLIVEIRA Jr O.N., RAPOSO M., XXIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, pág. 217, São Lourenço MG, 2001

✧ RODRIGUES C.A., PINTO S.C.D., COSTA L. da F., FARIA R.M., de SOUZA N.C., OLIVEIRA Jr. O.N., BECHTOLD I.H. OLIVEIRA E.A., BONVENT J.J., *Advanced Image Characterization in Scanning Probe Microscopy*, Brazilian Symposium on Computer Graphics and Image Processing - SIBGRAPI, Florianópolis SC, 2001

✧ de SOUZA N.C., SILVA J.R., PEREIRA-DA-SILVA M.A., Di THOMMAZO R., RAPOSO M., GIACOMETTI J.A., OLIVEIRA Jr. O.N., *Uso da teoria de escala dinâmica para caracterizar a morfologia de filmes automontados de polímeros*, IX International Macromolecular Colloquium/6º Congresso Brasileiro de Polímeros - ABPol, Gramado RS, 2001

✧ MELO R.M., MARLETTA A., de SOUZA N.C., OLIVEIRA Jr. O.N., FARIA R.M., DANTAS N.O., *Estudo do fenômeno de dopagem secundária da camada de POMA em filmes de múltiplas camadas de POMA/PPV*, III Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Física, Juiz de Fora MG, 2001

✧ MELO R.M., MARLETTA A., de SOUZA N.C., OLIVEIRA Jr. O.N., FARIA R.M., DANTAS N.O., *Formação e caracterização óptica de filmes automontados de*

POMA/PPV, III Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Física, Juiz de Fora MG, 2001

✧ de SOUZA N.C., RAPOSO M., OLIVEIRA Jr O.N., *Adsorção de polímeros condutores em filmes automontados: importância da polidispersividade*, IV Simpósio Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais – SICEM, pág 67, São Carlos SP, 2001

✧ de SOUZA N.C., SILVA J.R., RODRIGUES, C.A., COSTA, L.F., GIACOMETTI J.A., OLIVEIRA JR. O. N., *Caracterização morfológica de filmes POMA/PVS*, V Simpósio Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais – SICEM, pág. 83 São Carlos SP, 2002.

✧ de SOUZA N.C., SILVA J.R., GIACOMETTI J.A., OLIVEIRA JR. O. N., *Estudo de poma e POMA/PVS por calorimetria diferencial de varredura*, XV CBECIMAT Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal RN, 2002.

✧ MARLETTA A., PIOVESAN E., MELO R.M., de SOUZA N.C., OLIVATI C.A., BALOGH D.T., OLIVEIRA JR. O. N., FARIA R.M., DANTAS N.O., *Estudo das propriedades elétricas de heteroestrutura POMA/PPV*, XV CBECIMAT Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal RN, 2002.

Participações em congressos internacionais

✧ RAPOSO M., de SOUZA N.C., CAMILO C.S., DI THOMMAZO R., SILVA M.A.P., FARIA R.M., OLIVEIRA Jr. O.N., *Determination of scaling Constant for adsorption of polyanilines in layer-by-layer films*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society 219: 180-COL, Part 1, 2000

- ✧ RAPOSO M., RIBEIRO P.A., SOUZA N.C., OLIVEIRA Jr. O.N., *Thermally stimulated desorption of layer-by-layer films in solution*, Chains Interfaces 2001, A euro conference on the physics of surfactants and polymers at interfaces. Évora Pt, 2001

- ✧ RAPOSO M., RIBEIRO P.A., SOUZA N.C., OLIVEIRA Jr. O.N., *A study of the interactions guiding the formation of layer-by-layer films*, Spring Meeting of the Materials Research Society, pág. 115, res.O3.9, San Francisco, 2001

- ✧ de SOUZA N.C., SILVA J.R., RODRIGUES C.A., COSTA L.F., GIACOMETTI J.A., OLIVEIRA Jr. O.N., *Adsorption processes in layer-by-layer films fo poly(o-methoxyaniline): the role of aggregation*, European Materials Research Society Spring Meeting – E-MRS, p.J-10, Strasbourg 2002.

- ✧ de SOUZA N.C., SILVA J.R., RODRIGUES, C.A., HERNANDES A.C., COSTA L.F., GIACOMETTI J.A., OLIVEIRA Jr. O. N., *Diffusion-controlled growth of aggregates in layer-by-layer films of poly(o-methoxyaniline)*, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals - ICSM, pág.14, Shanghai 2002.

- ✧ SILVA J.R., de SOUZA N.C., dos SANTOS Jr. D.S, RODRIGUES C. A., de VICENTE F.S, MARLETTA A., Siu Lee M., OLIVEIRA Jr. O.N., GIACOMETTI J.A., *Morphology changes induced by laser on DR13 films prepared by physical vacuum deposition (PVD)*, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals – ICSM, pág. 45, Shanghai 2002.

- ✧ E PIOVESAN, MARLETTA A., Melo R.M., de SOUZA N.C., OLIVATI C.A., OLIVEIRA Jr. O.N., DANTAS N.O., FARIA, R.M., *Optical and electrical properties of POM/PPV interfaces*, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals - ICSM, pág. 213, Shanghai 2002.

Artigos em fase de publicação:

- 1 - de SOUZA N.C., SILVA J.R., RODRIGUES C.A., HERNANDES A.C., COSTA L. da F., GIACOMETTI J.A., OLIVEIRA Jr. O.N., *Diffusion-controlled growth of aggregates in layer-by-layer films of poly(o-methoxianiline)*, **Synthetic Metals**.
- 2 - de SOUZA N.C., SILVA J.R., RODRIGUES C.A., COSTA L. da F., GIACOMETTI J.A., OLIVEIRA Jr. O.N., *Adsorption processes in layer-by-layer films of poly(o-methoxyaniline): The role of aggregation*. **Thin Solid Films**.
- 3 - SILVA J.R., de SOUZA N.C., dos SANTOS Jr. D.S., de VICENTE F.S., MARLETTA A., LEE M.S., OLIVEIRA Jr. O.N., GIACOMETTI J.A., *Morphology changes induced by laser on DR13 films prepared by physical vacuum deposition (PVD)*, **Synthetic Metals**.
- 4 - COSTA L. da F., RODRIGUES C.A., de SOUZA N.C., OLIVEIRA Jr. O.N., *Statistical Characterization of Morphological Features of Layer-by-Layer Polymer Films Using Image Analysis*, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**.
- 5 - SILVA J.R., Dall'Agnol F.F., de SOUZA N.C., OLIVEIRA Jr. O.N., GIACOMETTI J.A., *Photoinduced birefringence at low temperatures in Langmuir-Blodgett films of azobenzene-functionalized copolymers*. **Synthetic Metals**.
- 6 - MELO R.M., DANTAS N.O., MARLETTA A., de SOUZA N.C., OLIVEIRA Jr. O.N., FARIA R.M., *Formação e caracterização óptica de filmes automontados de POMA/PPV*. **Química Nova**.

Artigos submetidos:

✧ de SOUZA N.C., SILVA J.R., Di THOMMAZO R., RAPOSO M., GIACOMETTI J.A., OLIVEIRA Jr O.N, *On the influence of polydispersity on the adsorption of poly(o-methoxyaniline) on self-assembled films.*

✧ de SOUZA N.C., SILVA J.R., PEREIRA-DA-SILVA M.A., RAPOSO M., FARIA R.M., GIACOMETTI J.A., OLIVEIRA Jr O.N, *Using the dynamic scale theory in the characterization of surface morphology of layer-by-layer films from poly(o-methoxyaniline).*

✧ MARLETTA A., PIOVESAN E., de SOUZA N. C., OLIVATI C. A., BALOGH D.T., DANTAS N. O., FARIA R. M., OLIVEIRA Jr O.N., *Enhanced Optical and Electrical Properties of Layer-By-Layer Poly(o-Methoxyaniline)/Poly(p-Phenylene Vinylene) Luminescent Films.*

✧ PIOVESAN E., OLIVATI C. A., BIANCHI R. F., de SOUZA N. C., MELO R. M., BALOGH D.T., OLIVEIRA Jr O.N., FARIA R. M., DANTAS N. O., MARLETTA A., *Electrical properties of POMA/PPV heterostructures.*