

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Daniel Salvador

**ESTUDO DE FILMES MAGNÉTICOS NANOESTRUTURADOS  
PRODUZIDOS COM FERROFLUIDOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de **Mestre** em Física.

Orientador: **Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold**

Co-orientador: **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marta Elisa Rosso Dotto**

Florianópolis  
2011



Daniel Salvador

**ESTUDO DE FILMES MAGNÉTICOS NANOESTRUTURADOS  
PRODUZIDOS COM FERROFLUIDOS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Física, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós Graduação em Física

Florianópolis, 17 de agosto de 2011.

Prof. Dr. Luiz Guilherme de Carvalho Rego  
Coordenador do Curso

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
Universidade Federal de Santa Catarina (Orientador)

Banca Examinadora

---

Orientador  
Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
Universidade Federal de Santa  
Catarina (presidente)

---

Prof. Dr. Alexandre Marletta  
Universidade Federal de  
Uberlândia

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Marta Elisa Rosso Dotto  
Co- Orientadora  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro  
de Campos  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Dr. Alexandre da Cas Viegas  
Universidade Federal de Santa  
Catarina



## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais  
Pedro e  
Norma (em memória)*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pelo apoio que sempre deram às minhas ideias e escolhas, me possibilitando chegar até aqui, e sabendo para onde quero ir.

Agradeço a minha esposa, Juliana por seu amor, carinho, companheirismo e sua maneira de pensar e ver a vida, sempre me impulsionando para que eu tivesse coragem e vontade de ser e me tornar cada vez melhor.

Agradeço a meu irmão Marcelo, mesmo, agora, morando longe, sempre esteve presente, na graduação, nos vários momentos desse mestrado, eterno companheiro de Surf, um grande abraço.

Agradeço também a um grande amigo de infância, Dieguito, por ter estado muito presente no início desse trabalho, e também eterno companheiro de Surf.

Presto um agradecimento muito especial ao meu orientador e amigo, o Professor Ivan, por ter me dado a oportunidade de **começar** e concluir esse trabalho de mestrado. Sua forma de orientar, tornando a todos do grupo cada vez mais independentes na busca pelo conhecimento, mas sempre presente quando as dúvidas surgiam ou quando as idéias pareciam nos abandonar.

Agradeço a minha co-Orientadora, Marta, pelas dicas e discussões sobre AFM e Leis de escala, responsável por um capítulo inteiro dessa dissertação.

Agradeço aos amigos do grupo, Fabrício, André, Bruno, Gisele, Juliana, Mariana, e ao George (desertor), pelos momentos agradáveis, descontraídos e festivos, mas não menos acadêmicos e intelectualmente produtivos, que fizeram esses dois anos de vivência e convivência maravilhosos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro





## RESUMO

Apresentamos nesta dissertação a produção e caracterização de filmes automontados utilizando ferrofluidos (FFs) surfactados (catiônicos e aniônicos). FFs são uma classe muito interessante de materiais, pois apresentam tanto características magnéticas quanto fluidas. Por esse motivo apresentam grande interesse tecnológico, podem ser manipulados com o uso de campos magnéticos sem contato mecânico.

Filmes automontados foram produzidos pela técnica de LBL utilizando-se o polímero poli(alilamina hidroclorada) (PAH) com um FF aniônico e o polímero poli(vinil sulfonato, sais de sódio) (PVS) com um FF catiônico. As amostras foram produzidas variando-se o tempo de imersão, o pH das soluções poliméricas e o número de bicamadas. O crescimento dos filmes foi caracterizado por espectroscopia UV-Vis e a morfologia e espessura por medidas de AFM. Em algumas amostras fizemos ainda caracterização com um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), a fim de verificar a dependência da resposta magnética ao pH utilizado na sua produção.

Nós investigamos a dependência do crescimento dos filmes com os parâmetros de produção, onde fizemos uso de teoria de leis de escala com o objetivo de correlacionar o regime de crescimento dos filmes LBL com o FF utilizando.

A partir deste trabalho foi possível estabelecer os parâmetros mais adequados para obtenção de filmes nanoestruturados de FFs bastante homogêneos, com espessura e rugosidade controladas. A partir das leis de escala obtivemos uma caracterização completa dos padrões de crescimento dos filmes. Portanto, este trabalho contribui para o estabelecimento desta técnica como ferramenta promissora na obtenção de filmes finos magnéticos controlados.

Palavras-chave: Ferrofluidos, Técnica LBL (*Layer by Layer*), Leis de Escala.



## ABSTRACT

In this thesis we present the production and characterization of self-assembled films using surfacted ferrofluids (FFs) (cationic and anionic). FFs are a very interesting class of materials, because they present at the same time magnetic and fluid characteristics. That is why they have great technological interest; they can be handed with magnetic fields, without mechanical contact.

The self-assembled films were produced by the LBL technique, using the polycation PAH with an anionic FF and the polyanion PVS with a cationic FF. The samples were produced by varying the time of immersion, the pH of the solutions and the number of bilayers. The films growth was characterized by Uv-Vis spectroscopy and the morphology and the film thickness by AFM. In order to determine the influence of the solutions pH to the magnetic behavior of the films a varying scanning magnetometer (VSM) was used.

We investigated the growth dependence of the films with the production parameters, where we make use of scaling laws theory to correlate the growth regime of the films with the FF used.

From this work it was possible to establish the best parameters for the obtention of quite homogeneous nanostructured films made from FFs, with controlled thickness and roughness. From the scales laws study we obtained the complete characterization of the films growth. Therefore, this work contributes to the establishment of this technique as promising tool in the obtention of controlled magnetic thin films.

*Key-words:* Ferrofluids, Layer by Layer technique (LBL), AFM, Scaling Laws



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Acima monômeros dispostos livremente. Abaixo polímero criado após processo de polimerização dos monômeros.....	33
Figura 2.2 Variação da espessura de amostras de PAH - PAA mantendo-se o pH do PAA constante. Gráficos extraídos de [7] .....	35
Figura 2.3 Valores de rugosidade em função do pH das soluções. Os valores dos pHs, tanto da PAH quando da PAA, são iguais [7]. .....	36
Figura 2.4 Estrutura da PAH com o grupo ionizável – $\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ .....	36
Figura 2.5 Estrutura da PVS com o grupo ionizável – $\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ .....	38
Figura 2.6 Mínimos de energia separados por uma barreira de altura $k_a V$ .....	42
Figura 2.7 Curva de Histerese. Curva de magnetização de uma amostra ferromagnética. Imagem extraída e adaptada de [17]	43
Figura 2.8 Representação de ferrofluidos surfactados e iônicos .....	44
Figura 2.9 Em (a) temos uma figura auto-similar em que as dimensões são afetadas da mesma forma, temos um círculo. Em (b) temos uma figura auto- afim, em que uma modificação	

na horizontal se dá de forma diferente na vertical, temos uma elipse.....	45
Figura 2.10 Largura de interface em função do tempo de deposição. Figura extraída de [22]. .....	47
Figura 2.11 Esquema para o cálculo da largura de interface. Figura retirada da referência [25].....	50
Figura 2.12 Largura de interface em função de L para uma amostra preparada com tempo de imersão de 15segundos. ....	51
Figura 3.1 Representação esquemática do processo LBL. com secagem em fluxo de nitrogênio.....	53
Figura 3.2 Ilustração de um AFM. A ponta varre a amostra, enquanto um <i>laser</i> incide sobre o <i>cantilever</i> sendo refletido em direção ao fotodetector. ....	56
Figura 3.3 Gráfico de força interatômica vs. distância entre a sonda e a amostra. Figura extraída de [25].....	56
Figura 3.4 Esquema representativo de um espectrofotômetro.	58
Figura 3.5 A esquerda temos o esquema básico de um VSM. A direita apresentamos o porta amostra com as bobinas de leitura dispostas em torno dela. Essa disposição permite leitura nas direções paralela e perpendicular ao campo aplicado. ....	60
Figura 5.1 Absorção dos filmes de PAH/FF em função do tempo de imersão. A figura inserida representa valores de absorbância em 375nm como função do tempo. ....	66

Figura 5.2 Absorção dos filmes de FF/PVS em função do tempo de imersão. A figura inserida representa valores de absorvância em 375nm como função do tempo. ....	67
Figura 5.3 Absorvância de filmes de PAH/FF em função do pH da solução polimérica. Inserido no gráfico, apresentamos a absorvância em 375nm. ....	68
Figura 5.4 Absorvância de filmes de PVS – FF em função do pH da solução polimérica. A figura no interior mostra um comportamento linear com o aumento do pH. ....	69
Figura 5.5 Absorvância dos filmes de PAH/FF em função do número de bicamadas. Inserido no gráfico é apresentada a absorvância em 375nm. ....	70
Figura 5.6 Absorvância dos filmes de PVS/FF em função do número de bicamadas. Inserido no gráfico é apresentada a absorvância em 375nm. ....	70
Figura 5.7 Absorvância de filmes de PAH/FF em lamínula pela variação do pH. Inserido no gráfico é apresentada a absorvância em 375nm. ....	71
Figura 5.8 Medidas de VSM. Gráfico a esquerda mostra a curva de histerese para três filmes em pHs 5, 6 e 8. ....	72
Figura 5.9 Em (a) micrografia de AFM mostrando o degrau feito por meio de um risco. (b) perfil do degrau. Amostra de PAH/FF em pH 8. ....	73

Figura 5.10 Em (a) micrografia de AFM mostrando o degrau feito por meio de um risco. (b) perfil do degrau. Amostra de PAH/FF em pH 3.....	73
Figura 5.11 Imagens de AFM dos filmes de PAH/FF em função do tempo de imersão. Imagens com área de $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ . (a) 15s (h ~ 94nm), (b) 60s (h ~ 104nm), (c) 120s (h ~ 89nm), (d) 180s (h ~ 89nm), (e) 300s (h ~ 71nm) e (f) 360s (h ~ 95nm). .....	75
Figura 5.12 Imagens de AFM dos filmes de FF/PVS em função do tempo imersão. Imagens com área de $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ . (a) 15s (h ~ 125nm), (b) 60s ( h ~ 213nm) , (c) 120s (h ~ 236nm), (d) 180s (h ~ 202nm), (e) 2400s (h ~ 234) e (f) 360s (h ~ 310nm). .....	76
Figura 5.13 Largura de interface em função de L para um filme de PAH/FF. Tempo de imersão de 180s. ....	77
Figura 5.14 Largura de interface em função de L para um filme de FF/PVS. Tempo de imersão de 180s. ....	77
Figura 5.15 Rugosidade de saturação em função do tempo de imersão para os filmes de PAH/FF. ....	78
Figura 5.16 Rugosidade de saturação em função do tempo de imersão para os filmes de FF/PVS. ....	78
Figura 5.17 Expoente de rugosidade em função do tempo de imersão para os filmes de PAH/FF. ....	80



Figura 5.18 Expoente de rugosidade em função do tempo de imersão para os filmes FF/PVS.....	81
Figura 5.19 Comprimento de correlação em função do tempo de imersão para os filmes de PAH/FF.....	83
Figura 5.20 Comprimento de correlação em função do tempo de imersão dos filmes de FF/PVS. ....	84
Figura 5.21 Imagens de AFM dos filmes de PAH/FF em função do pH. Imagens com área de $(15 \times 15) \mu\text{m}^2$ . (a) pH 3 (h ~ 114nm), (b) pH 4 (h ~ 97nm), (c) pH 5 (h ~ 90nm), (d) pH 6 (h ~ 107nm), (e) pH 7 (h ~ 104nm) e (f) pH 8 (h ~ 115nm). ....	85
Figura 5.22 Imagens de AFM dos filmes de FF/PVS em função do pH. Imagens com área de $(15 \times 15) \mu\text{m}^2$ . (a) pH 3 (h ~ 212nm), (b) pH 4 (h ~ 252nm), (c) pH 5 (h ~ 184nm), (d) pH 6 (h ~ 280nm), (e) pH 7 (h ~ 291nm) e (f) pH 8 (h ~ 365nm). ..	86
Figura 5.23 Largura de interface em função de L para um filme de PAH/FF, para pH 5.....	87
Figura 5.24 Largura de interface em função de L para um filme de FF/PVS, para pH 5. ....	87
Figura 5.25 Largura de interface em função do pH da solução polimérica dos filmes de PAH/FF.....	88
Figura 5.26 Largura de interface em função do pH da solução polimérica dos filmes de FF/PVS.....	89
Figura 5.27 Largura de interface em função do pH da solução polimérica dos filmes de PAH/FF.....	90

Figura 5.28 Exponente de rugosidade em função do pH da solução polimérica dos filmes de FF/PVS. ....	90
Figura 5.29 Comprimento de correlação em função do pH da solução polimérica dos filmes de PAH/FF.....	91
Figura 5.30 Comprimento de correlação em função do pH da solução polimérica dos filmes FF/PVS. ....	92
Figura 5.31 Imagens de AFM dos filmes de FF/PAH em função do número de bicamadas. Imagens com área de $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ . (a) 5 bicamadas ( $h \sim 104\text{nm}$ ), (b) 10 bicamadas ( $h \sim 95\text{nm}$ ), (c) 15 bicamadas ( $h \sim 154\text{nm}$ ), (d) 20 bicamadas ( $h \sim 157\text{nm}$ ) e (e) 25 bicamadas ( $h \sim 179\text{nm}$ ). ....	93
Figura 5.32 Imagens de AFM dos filmes de FF/PVS em função do número de bicamadas. Imagens com área de $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ . (a) 2 bicamadas ( $h \sim 118\text{nm}$ ), (b) 3 bicamadas ( $h \sim 105\text{nm}$ ), (c) 5 bicamadas ( $h \sim 127\text{nm}$ ), (d) 8 bicamadas ( $h \sim 149\text{nm}$ ), (e) 10 bicamadas ( $h \sim 153\text{nm}$ ) e (e) 15 bicamadas ( $h \sim 148\text{nm}$ ). ....	94
Figura 5.33 Largura de interface em função de $L$ para um filme de PAH/FF, amostra com 5 bicamadas. ....	95
Figura 5.34 Largura de interface em função de $L$ para um filme de FF/PVS, amostra com 5 bicamadas.....	95
Figura 5.35 Rugosidade de saturação em função do número de bicamadas dos filmes de PAH/FF. ....	96
Figura 5.36 Rugosidade de saturação em função do número de bicamadas dos filmes de FF/PVS.....	97

Figura 5.37 Expoente de rugosidade em função do número de bicamadas dos filmes de PAH/FF. ....	98
Figura 5.38 Expoente de rugosidade em função do número de bicamadas dos filmes de FF/PVS. ....	98
Figura 5.39 Comprimento de correlação em função do número de bicamadas dos filmes de PAH/FF. ....	99
Figura 5.40 Comprimento de correlação em função do número de bicamadas dos filmes de FF/PVS. ....	100



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Espessura em função da concentração de NaCl.

Tabela adaptada de [10] ..... 38

Tabela 4.1 Identificação dos FFs utilizados. .... 61

Tabela 4.2 Parâmetros utilizados para o estudo da variação do tempo de imersão. .... 62

Tabela 4.3 Parâmetros para estudo da variação do n° de

bicamadas. \*Tempo determinado na seção 5.1.1. \*\*pH

determinado na seção 5.1.2. .... 63



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LBL – *Layer-by-Layer*

LB – Langmuir - Blodgett

FF – Ferrofluido

PAH – Poli(alilamina hidroclorada)

PVS – Poli(vinil sulfonato, sais de sódio)

AFM – Microscopia de Força Atômica

VSM – Magnetometria de Amostra Vibrante

UV-vis – Espectroscopia Ultravioleta na região do visível





## LISTA DE SÍMBOLOS

$\varepsilon$  – força contra eletromotriz

$\mathbf{B}$  – Vetor campo magnético

$\mathbf{H}$  – Vetor indução magnética

$\frac{d}{dt}$  – Derivada temporal

$\Delta m$  – variação de massa

$\Delta f$  – variação de frequência

$\Delta d$  – variação de espessura

$\nabla$  – derivada parcial em relação à posição

$\eta$  – ruído estocástico

$M$  – magnetização

$\chi_m$  – susceptibilidade magnética

$\tau$  – tempo característico

$k_B$  – constante de Boltzmann

$T$  – temperatura



## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>V</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>VII</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XI</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>XXI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>XXIII</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>XXV</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>XXVII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>29</b>
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>33</b>
2.1 POLÍMEROS.....	33
2.2 POLIELETRÓLITOS.....	34
2.2.1 <i>Poli(alilamina hidroclorada) - PAH</i> .....	35
2.2.2 <i>Ácido poli(vinil sulfônico – sais de sódio) – PVS</i> .....	37
2.3 MATERIAIS MAGNÉTICOS .....	39
2.3.1 <i>Ferrofluidos</i> .....	43
2.4 LEIS DE ESCALA .....	44
<b>3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>53</b>
3.1 TÉCNICA LAYER BY LAYER (LBL).....	53
3.2 HIDROFILIZAÇÃO.....	54
3.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	55
3.4 ESPECTROSCOPIA UV – VIS .....	58

3.5	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE – VSM.....	59
<b>4</b>	<b>PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>61</b>
4.1	VARIAÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO.....	62
4.2	VARIAÇÃO DO PH .....	62
4.3	VARIAÇÃO DO NÚMERO DE BICAMADAS .....	63
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>65</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	65
5.1.1	<i>Variação do tempo de imersão.....</i>	<i>65</i>
5.1.2	<i>Variação do pH da solução polimérica.....</i>	<i>67</i>
5.1.3	<i>Variação do número de bicamadas .....</i>	<i>69</i>
5.2	MAGNETOMETRIA POR AMOSTRA VIBRANTE – VSM .....	71
5.3	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – AFM .....	74
5.3.1	<i>Variação do tempo de imersão.....</i>	<i>74</i>
5.3.2	<i>Variação do pH da solução polimérica.....</i>	<i>85</i>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>101</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>103</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O estudo de superfícies, com o intuito de compreender suas propriedades físicas e químicas buscando modificar, melhorar ou apenas intensificar certas propriedades específicas de um sistema físico de interesse, tem atraído a atenção das pesquisas básicas e tecnológicas nas últimas décadas, bem como a possibilidade de funcionalização de superfícies dando caráter hidrofóbico e ou hidrofílico, através de recobrimento polimérico ou ainda pela incorporação de moléculas específicas como proteínas. As técnicas de automontagem camada a camada (*layer-by-layer*, LBL) [1] e de Langmuir-Blodgett (LB) [2] têm sido amplamente utilizadas com essa finalidade.

A técnica LBL tem especial interesse devido a sua simplicidade e versatilidade, pois não necessita de aparato experimental sofisticado e nem de grandes modificações dos substratos utilizados, podendo ser aplicada nos mais variados tipos e formatos de substratos [3]. Essa é uma das grandes vantagens da técnica LBL sobre a técnica LB. Uma vasta gama de materiais têm sido utilizados, tais como: azopolímeros [4], partículas semicondutoras [5], materiais eletroluminescentes [6] entre muitos outros. Essa técnica consiste da imersão alternada de um substrato em soluções de interesse, formando-se uma camada molecular de alguns poucos nanômetros a centenas de nanômetros de espessura. Aspectos morfológicos tal como espessura, podem ser variados alterando valores do pH das soluções [7,8], concentração e número de camadas depositadas [8]. Estudos com diferentes tipos de materiais utilizados mostram haver uma dependência linear da espessura com o número de bicamadas depositadas, confirmadas por medidas de absorção óptica na região do ultravioleta visível [4], elipsometria [8], refletividade de raios X [9], microbalança de quartzo (QCM – *Quartz Cristal Microbalance*) [10], perfilometria [8] e microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) [11,12].

Uma classe de materiais que vem se destacando de grande interesse científico e tecnológico, são as macromoléculas denominadas polímeros, apresentando elevada massa molecular distribuída por uma extensa cadeia polimérica. Dentre eles, destacam-se os polímeros que apresentam grupos ionizáveis na cadeia principal, denominados polieletrólitos, que são dissociáveis adquirindo carga elétrica. Características como densidade de carga na cadeia e conformação do polieletrólito são facilmente alteradas por simples ajustes em parâmetros

tais como pH e/ou força iônica. Devido a sua capacidade de ionizar, esses polímeros são extremamente atrativos para utilização junto à técnica LBL.

Outra classe de material que vem se destacando são os ferrofluidos, que são suspensões coloidais de partículas magnéticas dispersas em um fluido transportador. Suas características hidromagnéticas conferem-lhes grande aplicação, sendo possível manuseá-los sem a necessidade de contato mecânico, somente por meio de campos magnéticos externos. Desenvolvidos na década de 60 pela NASA, tinham como objetivo controlar, mais especificamente otimizar, o controle de fluxo de líquidos no espaço [13]. São empregados como selantes em máquinas que possuem partes móveis, em autofalantes com o objetivo de centralizar a bobina e retirar calor de seu núcleo, e ainda, empregados em “tratamentos” clínicos como guias de drogas, *drug delivery* [14].

Devido a suas características estruturais para evitar agregação, tais como repulsão eletrostática e/ou interações estéricas, o que lhes confere carga elétrica, são classificados em catiônicos e/ou aniônicos. Por serem portadores de carga elétrica, são excelentes candidatas no uso da técnica LBL [1], em que a força guia na adsorção das partículas sobre um substrato carregado eletrostaticamente é a força eletrostática.

Com a invenção do AFM, surge uma nova era na pesquisa em materiais, possibilitando um acompanhamento em nível molecular da evolução morfológica das superfícies. Com essa técnica é possível monitorar aspectos tais como rugosidade, espessura, realizar medidas magnéticas (MFM – *Magnetic Force Microscopy*), elétricas (EFM – *Electric Force Microscopy*), podendo as amostras serem condutoras, semicondutores e isolantes, além de permitir realizar medidas em meios líquidos. Sendo, dessa forma, uma ferramenta essencial nas pesquisas em filmes finos e interfaces.

Teorias de Leis de Escala têm sido utilizadas com sucesso no estudo de crescimento de filmes finos [15]. Imagens de AFM aliadas as teorias de invariância por escala, possibilitam obter expoentes críticos tais como expoente de crescimento, de rugosidade e dinâmico, os quais permitem relacionar o crescimento experimental de filmes finos com modelos teóricos de crescimento presentes na literatura. Dessa forma, pode-se melhor entender o sistema em estudo, possibilitando um maior controle dos processos físico-químicos envolvidos durante a formação dos filmes.

Recentemente foi demonstrado, no nosso grupo de pesquisa (LSA), a possibilidade de produção de filmes nanoestruturados de FF pela técnica LBL [16], os quais apresentam baixa rugosidade e propriedades superparamagnéticas. Entretanto, o entendimento dos processos de crescimento dos filmes exigia um estudo mais aprofundado. Dentro desse cenário, e com base nos resultados previamente obtidos, este projeto tem como principal objetivo o estudo sistemático da produção de filmes LBL com uso de amostras de FF e polímeros com propriedades diferentes.

A completa caracterização das amostras buscando um amplo entendimento da influência dos parâmetros associados à produção desses filmes, tais como, tempo de imersão, pH e número de camadas, com aplicação de leis de escalas para buscar relacionar padrões de crescimento aos parâmetros estudados, são os objetivos específicos da presente dissertação.

Esta dissertação está organizada da seguinte maneira: O capítulo 2 destina-se a apresentação dos fundamentos teóricos. O capítulo 3 apresenta as técnicas experimentais. O capítulo 4 é dedicado a preparação das amostras, onde estão listados os parâmetros de produção em cada estudo realizado. No capítulo 5 apresentamos os resultados e discussões. Por fim, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e perspectivas.



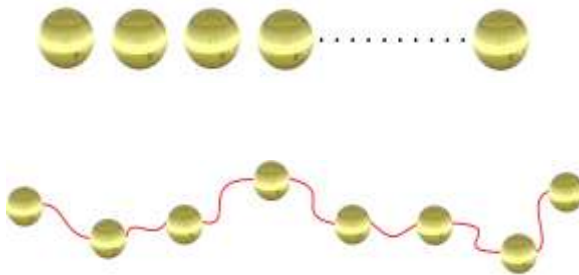


## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O processo de crescimento de filmes finos depende de fatores como, por exemplo, substrato utilizado, ambiente em que se faz ocorrer as reações e material empregado, por exemplo. O trabalho desenvolvido aqui teve interesse na incorporação de partículas de ferro sobre uma matriz polimérica adsorvidas em um substrato sólido. Este capítulo destina-se a apresentar os fundamentos teóricos que direcionam esta dissertação, com uma breve apresentação sobre polímeros e materiais magnéticos, passando por leis de escala.

### 2.1 POLÍMEROS

Polímeros (poli = muitos e meros = partes) são macromoléculas em que uma estrutura mínima, denominada monômero, se repete  $n$  vezes, através de um processo de polimerização, formando uma cadeia de monômeros. Podem ser encontrados na natureza, como por exemplo: proteínas e celulose; ou podem ser produzidos sinteticamente: poliestireno, polietileno e o nylon, por exemplo. A **Figura 2.1** ilustra o processo de polimerização, em que um grupo de monômeros é “unido” formando uma cadeia polimérica.



**Figura 2.1** Acima monômeros dispostos livremente. Abaixo polímero criado após processo de polimerização dos monômeros.

Os polímeros são classificados de acordo com o seu comportamento em processos térmicos, mecanismo de polimerização e de acordo com a sua estrutura. A referência [17] fornece mais detalhes com relação à classificação e outras propriedades mais gerais dos polímeros, que fogem do escopo desta dissertação. É possível incorporar junto a cadeia principal grupos ionizáveis, que quando em solução liberam contraíons no meio ficando com a cadeia carregada. Esses polímeros são classificados como polieletrólitos, e de acordo com a carga adquirida, positiva ou negativa, são denominados policátions (carregados positivamente) e/ou poliânions (carregados negativamente).

## 2.2 POLIELETRÓLITOS

Polímeros possuindo grupos ionizáveis são denominados polieletrólitos. Quando em meios polares, tal como água, esses grupos podem se dissociar, deixando a cadeia carregada e liberando contraíons na solução [18]. Um polieletrólito está completamente ionizado, 100%, quando todos os grupos ionizáveis da cadeia estão dissociados. Sendo assim, podemos ter um policátion, em que grupos de carga positiva ficam ligados à cadeia principal; e poliânions, em que grupos de carga negativa ficam ligados à cadeia principal.

Os polieletrólitos podem ser classificados em polieletrólitos fracos ou fortes. Os polieletrólitos fracos são aqueles em que a densidade de carga da cadeia polimérica é fortemente sensível a variações de pH, que afetam o grau de ionização desses poliácidos. A estrutura de filmes finos tais como espessura e rugosidade podem ser alteradas através de alterações nos valores de pH das soluções.

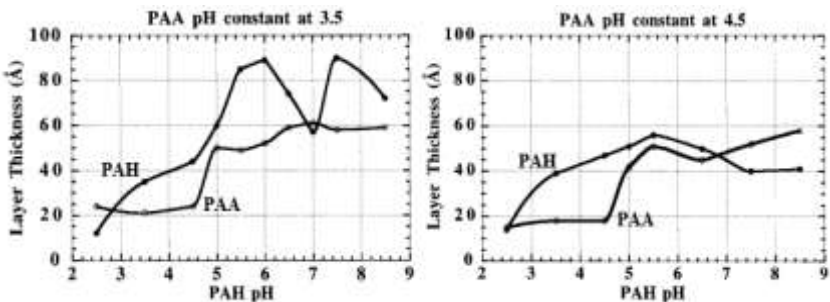
Por outro lado, os polieletrólitos fortes, são polieletrólitos cuja densidade de cargas da cadeia polimérica é pouco (ou nada) afetada por variações do pH da solução [3,19]. No entanto, é possível modificar aspectos morfológicos dos filmes produzidos com eles mediante alteração nos valores de força iônica (pela adição de sais) e concentração.

### 2.2.1 Poli(alilamina hidroclorada) - PAH

A PAH é um polímero cuja densidade de cargas da cadeia polimérica é fortemente dependente dos valores do pH da solução, sendo portanto, classificada como um polieletrólito fraco. Ao se ionizar, liberando contraíons na solução, adquire carga elétrica positiva, sendo dessa forma um policátion.

Estudos realizados com a PAH juntamente com outro polieletrólito, a PAA, [7,33], mostraram que em pH baixo, a PAH tende a ficar mais estirada, devido à diminuição da densidade de cargas na cadeia principal. Resultando, dessa forma, filmes mais finos. Em pH elevado, ocorre o contrário, a cadeia da PAH tende a enovelar-se, resultando filmes mais espessos. Para valores intermediários o comportamento depende da faixa de pH em que foi fixado a PAA, mas, aparentemente em pHs em torno de 5-6 a espessura é máxima, conforme pode ser visto na **Figura 2.2**.

Nesse estudo, o autor faz uma varredura com os valores dos pHs das duas soluções, montando uma matriz da espessura em função do pH.

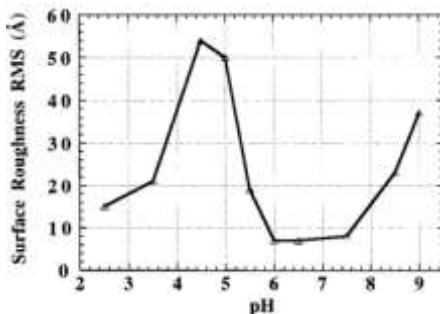


**Figura 2.2** Variação da espessura de amostras de PAH - PAA mantendo-se o pH do PAA constante. Gráficos extraídos de [7]

A região dessa matriz em que o pH da PAH foi variado e o pH da PAA foi mantido fixo, é a região que nos interessou. Mantivemos o valor do pH do ferrofluido constante e variamos os valores do pH da solução da PAH. O pH da solução de ferrofluido foi mantido constante no valor em que ele encontra-se estável. Variações no pH do FF

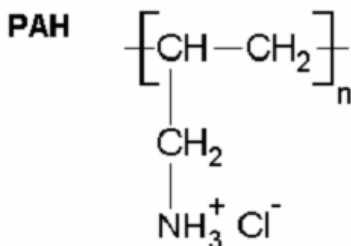
acarretam instabilidades na solução levando a formação de aglomerados e consequentemente, a precipitação das partículas.

Os valores de rugosidade apresentados pelos mesmos autores [7,30], foram tomados a valores de pH iguais para os dois polieletrólitos. Novamente, o comportamento apresentado foi totalmente variável, mostrando uma forte dependência da rugosidade com o pH., como apresentado na **Figura 2.3**.



**Figura 2.3** Valores de rugosidade em função do pH das soluções. Os valores dos pHs, tanto da PAH quando da PAA, são iguais [7].

A **Figura 2.4** apresenta a estrutura do monômero da PAH. Junto a cadeia principal encontra-se o grupo ionizável  $\text{NH}_3\text{Cl}$ . Em solução, esse grupo tende a se dissociar, liberando ânions  $\text{Cl}^-$  no meio, deixando o polímero com uma carga superficial positiva. Dessa forma, a PAH é um polycation.



**Figura 2.4** Estrutura da PAH com o grupo ionizável  $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$

### 2.2.2 Ácido poli(vinil sulfônico – sais de sódio) – PVS

O PVS, diferentemente da PAH, é um polieletrólito que não sofre influência do pH da solução. Portanto, mudanças em seu pH não interferem na densidade de cargas da cadeia polimérica. Formas de mudar a conformação do PVS, alterando aspectos morfológicos dos filmes tal como espessura, podem ser realizadas mediante alteração da força iônica da solução por meio da adição de sal (NaCl por exemplo).

Estudos com poli(estireno sulfonado, sal de sódio) – PSS [9], mostraram uma forte dependência da espessura de filmes preparados com esse polímero com relação a concentrações salinas, utilizando NaCl. A baixas concentrações de NaCl a espessura era menor em relação a concentrações mais elevadas, mostrando que o aumento da força iônica provoca um aumento da adsorção de material, essa medida de espessura foi realizada utilizando uma microbalança de cristal de quartzo (Quartz Crystal Microbalance – QCM) [10]. Após cada camada adsorvida uma variação na frequência de oscilação do cristal era medida. Essa variação da frequência é proporcional a variação da massa,

$$\Delta f \propto \Delta m \quad (2-1)$$

onde  $\Delta f$  representa uma variação na frequência de vibração e  $\Delta m$  uma variação na massa adsorvida. A variação na espessura pode ser determinada através da relação [10]

$$\Delta d \propto \Delta f \quad (2-2)$$

onde  $\Delta d$  representa a variação na espessura do filme e  $\Delta f$  a variação na frequência determinada pela **eq.2.1**

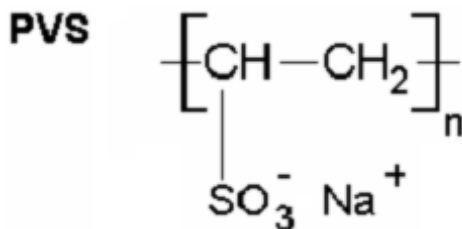
A **Tabela 2.1** apresenta os valores de espessura em função da concentração de NaCl, calculada via **eq.2.1** e **eq.2.2**, com valores correspondentes a uma amostra de PSS 100% ionizada, tabela adaptada de [10].

**Tabela 2.1 Espessura em função da concentração de NaCl. Tabela adaptada de [10]**

Concentração (M)	Espessura (nm)
0,5	25
1	47
2	83

Adicionar sais nas soluções implica em adicionar íons a elas. A incorporação desses íons não implica em participação no processo de sobrecompensação de cargas [20], processo essencial ao crescimento dos filmes LBL.

Abaixo é apresentado a estrutura do PVS com seu grupo ionizável  $\text{SO}_3\text{Na}$ . Em solução, esse grupo se dissocia liberando o cátion  $\text{Na}^+$  no meio, deixando a cadeia carregada negativamente, dessa forma, temos que o PVS é um poliânion.

**Figura 2.5 Estrutura da PVS com o grupo ionizável –  $\text{SO}_3\text{Na}^+$**

## 2.3 MATERIAIS MAGNÉTICOS

A matéria tem como seus principais constituintes os átomos, esses constituídos por prótons, elétrons e nêutrons. Os elétrons, distribuídos em torno do átomo, com movimento rígido pelas leis da mecânica quântica, são responsáveis por características interessantes, principalmente no que diz respeito a propriedades magnéticas.

As características magnéticas dos materiais são devidas basicamente ao acoplamento do momento angular orbital, movimento dos elétrons em torno do núcleo, e de seus “SPINS”. A essas duas quantidades, está associada um momento magnético. A soma dos momentos magnéticos devido ao movimento do elétron em torno do núcleo e do momento magnético devido ao “spin” resulta o momento magnético total.

Os átomos possuem muitos elétrons, cada um com o seu momento magnético orbital e momento magnético de “spin”. Portanto, o momento magnético total do átomo, é a soma dos momentos magnéticos de cada elétron. Dessa forma, surgem duas situações distintas.

1. Os momento magnéticos de todos os átomos estão orientados de tal forma que se cancelam, e o átomo como um todo não apresenta momento magnético. Essa condição leva ao diamagnetismo;
2. Um cancelamento parcial dos momentos magnéticos deixa o átomo com um momento magnético diferente de zero. Substâncias compostas por átomos desse tipo são paramagnéticas, ferromagnéticas, etc.

Os momentos magnéticos tendem a se alinhar na presença de um campo magnético externo. Para uma certa classe de materiais, a magnetização é proporcional a intensidade do campo magnético aplicado, o que nos leva a seguinte relação:

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (2-3)$$

onde:

$\vec{M}$  é a magnetização do material;  
 $\vec{H}$  é a intensidade magnética e

$\chi_m$  é a susceptibilidade magnética do material.

Para valores de  $\chi_m > 0$ , o material será paramagnético, magnetização paralela ao campo aplicado; se  $\chi_m < 0$ , o material será diamagnético, magnetização antiparalela ao campo aplicado, tal comportamento pode ser visto como uma manifestação microscópica da Lei de Faraday. Portanto, em um material paramagnético, a indução magnética é reforçada pelo material, enquanto em um material diamagnético ela é enfraquecida.

A capacidade em magnetizar um determinado material encontra resistência em fatores tal como temperatura, anisotropias das partículas e ainda o tamanho dessas partículas.

Em 1895, Curie mostrou que  $\chi_m$  dos materiais diamagnéticos era independente da temperatura, mas, para materiais paramagnéticos em todas as temperaturas, o chamado paramagnetismo ideal, era inversamente proporcional à temperatura absoluta. Dessa forma:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (2-4)$$

Esta relação faz parte de uma lei mais geral, a Lei de Curie-Weiss, que vale para materiais que apresentam um fase paramagnética, mas não são ideais, dada por:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad (2-5)$$

onde  $\theta$  é uma constante com dimensão de temperatura, característica de cada material. Acima de uma temperatura crítica (temperatura de Curie,  $T_c$ ) o material perde completamente a sua magnetização, paramagnéticos; abaixo de  $T_c$  o material pode apresentar uma magnetização mesmo na ausência de campos magnéticos externos, ferromagnéticos.

A anisotropia das partículas implica na existência de direções em que o material se magnetiza mais facilmente, são as chamadas direções de fácil magnetização. Portanto, para magnetizar um material é interessante aplicar o campo na direção de fácil magnetização.

Para explicar o porque de podermos encontrar materiais magnetizados abaixo da temperatura crítica, em 1907, Pierre de Weiss postulou a existência de domínios magnéticos, em que regiões no



interior do material possuem átomos alinhados numa direção de fácil magnetização. Dessa forma, um microcristal pode ser constituído de vários domínios alinhados, distribuídos aleatoriamente no material conferindo um momento magnético total igual a zero.

Outro fator importante no processo de magnetização é determinado pelo tamanho (volume) das partículas que constituem um determinado material. Existindo portanto, um volume crítico, em que essas partículas comportar-se-ão como domínios simples, em que se supõe que cada partícula seja um mono domínio. Considerando o caso mais simples, a direção dos momentos magnéticos é determinada por uma anisotropia uniaxial e por um campo magnético externo.

Cada partícula tem um tempo característico para que seu momento magnético seja revertido, tempo de relaxação. Esse tempo é determinado essencialmente por uma frequência de tentativas de saltos com frequência da ordem de  $10^{10}$  Hz, por um fator exponencial dependente da energia E, necessária para reverter o sentido do momento magnético e da temperatura T. O tempo característico  $\tau$  para a reversão de um estado de equilíbrio a outro é dado portanto por [21]:

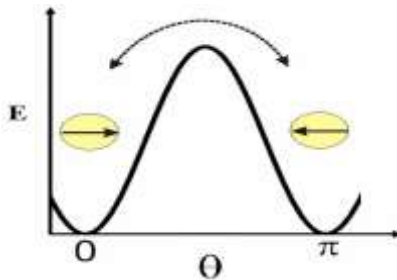
$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{k_B T}} \quad (2-6)$$

Sendo a energia E diretamente proporcional ao volume da partícula e ao ângulo entre o campo magnético externo aplicado e o eixo de fácil magnetização, dessa forma temos [21]:

$$E = k_a V \sin^2 \theta \quad (2-7)$$

onde  $k_a$  é a densidade de anisotropia.

A **eq.2.7** nos fornece duas posições equivalentes energeticamente. A mudança de um estado de equilíbrio a outro, é realizada pela transposição de uma barreira de potencial de energia E, como apresentado na **Figura 2.6**.



**Figura 2.6** Mínimos de energia separados por uma barreira de altura  $k_B V$ .

Da **eq.2.6** podemos perceber que se  $k_B T \gg E$ , o tempo de relaxação tende a ser muito menor que o tempo necessário para que uma medida seja realizada. Nesse caso, partícula é dita estar em um estado superparamagnético; se  $k_B T \ll E$ , a partícula permanece bloqueada no mesmo estado mínimo, e portanto diz-se que a partícula encontra-se bloqueada. Isso quer dizer que ao efetuarmos uma medida, o tempo necessário para que a partícula mude de um estado de equilíbrio a outro é muito maior que o tempo necessário para a realização de uma medida.

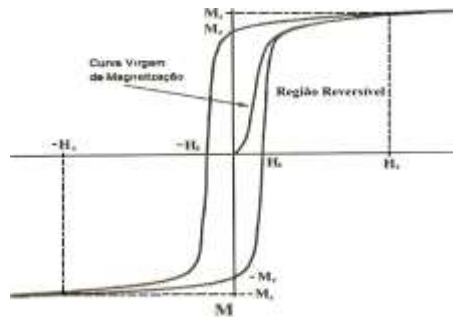
A denominação superparamagnetismo está intimamente relacionada com o volume das partículas e o aparato experimental utilizado para realizar as medidas de magnetização.

Uma descrição mais detalhada sobre os conceitos apresentados acima pode ser encontrada em [21,22,23].

Numa curva de magnetização, os materiais magnéticos apresentam um comportamento característico. Essa curva é conhecida como histerese. Uma curva típica de histerese é apresentada na **Figura 2.7**. Dessa curva obtemos informações do comportamento magnético da amostra. Aplicando um campo externo crescente (ou decrescente) a uma amostra desmagnetizada, seus domínios magnéticos tendem a se alinhar a esse campo até um valor máximo de saturação.

Alguns parâmetros que caracterizam uma amostra magnética são obtidos analisando a curva de histerese magnética. À medida que o campo aumenta, partindo de  $B = 0$  e  $M = 0$  (Curva Virgem de Magnetização), os domínios começam a se alinhar ao campo aplicado até atingirem um valor de saturação, ( $H_s$ ), neste valor obtêm-se a magnetização de saturação ( $M_s$ ). Atingida a saturação, ao ser removido o campo externo, a amostra não retorna mais ao seu valor inicial, mas sim a um valor de remanência, chamado magnetização remanente, ( $M_r$ ). Ao se inverter o sentido do campo externo aplicado, a magnetização da

amostra vai diminuindo até atingir o valor zero. O valor do campo externo aplicado nesse ponto em que a magnetização da amostra é zero, é chamado de campo coercivo, ( $H_c$ ). A intensidade do campo externo é aumentada (agora em sentido oposto) até que a amostra atinja a saturação novamente, mas agora a um valor negativo de saturação ( $-M_s$ ). Atingido esse valor, com a redução da intensidade do campo, atinge-se o valor de magnetização remanente negativa ( $-M_r$ ). Aumentando o valor do campo, mas agora no sentido positivo, atinge-se o campo coercivo positivo, completa-se assim, o ciclo de histerese, ou laço de histerese [24].



**Figura 2.7** Curva de Histerese. Curva de magnetização de uma amostra ferromagnética. Imagem extraída e adaptada de [17]

### 2.3.1 Ferrofluidos

Ferrofluidos são suspensões coloidais de partículas magnéticas dispersas em um fluido transportador [25,26] da ordem de alguns nanômetros de diâmetro, apresentando, portanto, propriedades magnéticas com capacidade de fluir. Essas propriedades unidas em um único material o torna muito atrativo, pois podemos controlá-lo sem contato mecânico por meio de interações magnéticas. Podemos ter dois tipos de ferrofluidos: os surfactados e os iônicos.

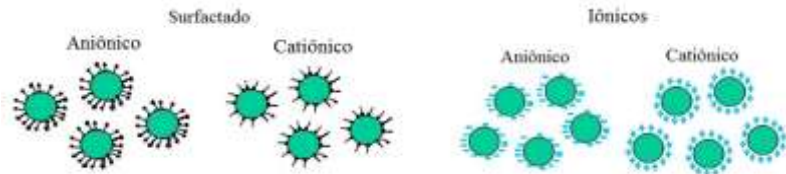
#### Ferrofluidos Surfactados

As partículas magnéticas são recobertas por um surfactante, em que repulsões estéricas evitam a agregação das partículas. De acordo

com o tipo de surfactante utilizado eles podem ser classificados em catiônicos ou aniônicos.

### Ferrofluidos Iônicos

Um tratamento superficial faz com que as partículas fiquem carregadas eletrostaticamente, o que novamente impede a agregação das partículas. Assim os ferrofluidos são ditos catiônicos (“revestidos” com carga positiva) ou aniônicos (“revestidos” com carga negativa), conforme **Figura 2.8**.

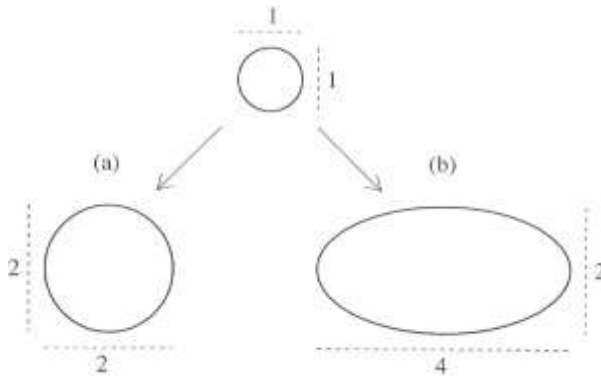


**Figura 2.8** Representação de ferrofluidos surfactados e iônicos

## 2.4 LEIS DE ESCALA

A natureza apresenta certas propriedades que parecem não depender da distância da qual a olhamos, nos parecendo iguais independente da escala utilizada para visualizá-las. Diz-se, neste caso, que tais imagens são invariantes por escala. Objetos geométricos que apresentam esse tipo de invariância são classificados como fractais. Uma definição simples de um fractal é a invariância da sua geometria quando observada em escalas diferentes. Objetos geométricos euclidianos podem apresentar dimensão linear ( $D = 1$ ), superficial ( $D = 2$ ) e/ou volumétrica ( $D = 3$ ). A dimensão de um sistema está relacionada ao modo como um objeto ocupa o espaço. Objetos fractais são caracterizados por apresentarem uma dimensão fracionária [27,28,29].

Podemos classificar os fractais em auto-similar ou auto-afim. Uma imagem auto-similar é uma imagem cujas dimensões são afetadas de forma semelhantes em todas as direções pelo mesmo fator, podemos dizer que sofrem uma transformação isotrópica. Já as figuras auto-afins sofrem transformações diferentes em direções diferentes. A figura abaixo ilustra esse raciocínio.



**Figura 2.9** Em (a) temos uma figura auto-similar em que as dimensões são afetadas da mesma forma, temos um círculo. Em (b) temos uma figura auto-afim, em que uma modificação na horizontal se dá de forma diferente na vertical, temos uma elipse.

O processo de crescimento de filmes finos não ocorre de forma igual em todas as dimensões (no plano e perpendicular ao plano). Dessa forma, esse tipo de crescimento segue o tipo de transformação auto-afim. Uma forma de transcrever essa ideia do ponto de vista matemático seria a seguinte:

$$\vec{X}' = b\vec{X} \quad (2-8)$$

Em que  $\vec{X}$  é o vetor que representa as coordenadas no plano,  $\vec{X}'$  representa sua respectiva transformação de coordenadas e  $b$  é o coeficiente da transformação.

Para uma transformação auto-afim, a transformação no plano será a mesma da descrita acima, mas terá uma relação de transformação diferente na direção de crescimento do filme, perpendicular ao plano. Sendo assim, a relação matemática que a traduz é a seguinte:

$$\begin{aligned} \vec{X}' &= b\vec{X} \\ \vec{h}' &= b^a\vec{h} \end{aligned} \quad (2-9)$$

Novamente  $\bar{X}$  representa as coordenadas no plano com sua respectiva transformação e  $\bar{h}$  representa a coordenada perpendicular ao plano, referente a altura,  $\bar{h}'$  representa sua transformação e  $\alpha$  é o expoente de escala.

Alguns sistemas físicos apresentam essa mesma propriedade em relação as suas propriedades físicas. Independente da escala utilizada, certas grandezas físicas permanecem inalteradas, sendo, portanto, invariantes por escala.

Seguindo o exposto acima, vemos que o crescimento de filmes finos é um processo auto-afim. O crescimento na horizontal, o plano, é diferente do crescimento vertical da amostra. Enquanto o crescimento no plano se dá por toda a extensão das amostras podendo atingir vários centímetros, o crescimento vertical é muitas ordens de grandeza inferior, da ordem de alguns poucos nanômetros até alguns micrômetros.

Por apresentarem esse tipo de comportamento, a teoria de invariância por escala se mostra uma ferramenta muito útil na tentativa de relacionar o tipo de crescimento envolvido, do ponto de vista experimental, a modelos teóricos de crescimento de superfícies encontradas na literatura [24].

O processo de crescimento de uma superfície implica na adição de material a um substrato. A quantidade de material que chega a superfície vai se acomodando e crescendo em todas as direções, no plano e perpendicular a ele. O aumento na direção perpendicular ao plano da amostras é um processo dependente do tempo, concentração das soluções, afinidade superficial, entre outros fatores.

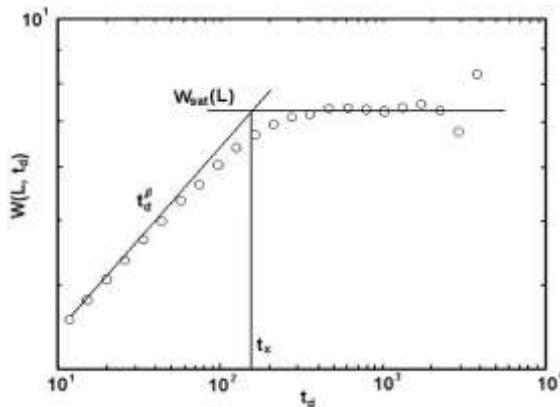
Uma grandeza que caracteriza o crescimento da superfície é sua rugosidade. A rugosidade está relacionada com variações das alturas do material depositado em relação à altura média dessas alturas. A função que relaciona cada altura de um ponto da amostra em relação a altura média é chamada largura de interface,  $W(L,t)$ , e é dado pela seguinte expressão:

$$W_L(t_d) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L_s} [h(i, t_d) - \bar{h}_L(t_d)]^2}{L}} \quad (2-10)$$

Onde  $t_d$  é o tempo de adsorção do material, ou tempo de deposição,  $h(i, t_d)$  é altura na posição  $i$ , no tempo  $t_d$ ,  $\bar{h}_L(t_d)$  é a altura média e  $L$  o tamanho da janela de sistema. Para um tempo de deposição constante tem-se que:

$$\bar{h}_L(t_d) \approx t_d \quad (2-11)$$

Dessa forma é possível graficar a largura de interface em função do tempo de deposição, **Figura 2.10**. Através dela é possível perceber a existência de dois regimes: um regime em que  $W(L, t_d)$  depende do tempo, região de inclinação, e outro regime em que a largura de interface permanece constante, regime de saturação. Se traçarmos uma reta pelos dois regimes encontramos o tempo de saturação. Esse tempo é caracterizado por determinar o momento em que a  $W(L, t_d)$  se torna independente do tempo de deposição.



**Figura 2.10** Largura de interface em função do tempo de deposição. Figura extraída de [22].

Através de uma análise da **Figura 2.10**, é possível perceber que a primeira região, caracterizada pela dependência temporal de  $W(L, t_d)$  com o tempo, fornece a seguinte relação, para  $t_d \ll t_x$ :

$$W(L, t_d) \approx t_d^\beta \quad (2-12)$$

onde  $\beta$  é o expoente de crescimento, relacionado à dinâmica de crescimento, caracterizando a evolução temporal do sistema.

Para a segunda região, caracterizada pela independência temporal de  $W(L, t_d)$ , a largura de interface permanece constante, onde temos a rugosidade de saturação,  $W_{sat}$ . A largura de interface, nesse caso, escala com o tamanho do sistema  $L$  da forma, para  $t_d \gg t_x$ :

$$W_{sat} \approx L^\alpha \quad (2-13)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de rugosidade, relacionado com a morfologia da amostra.

Podemos analisar as seguintes regiões da **Figura 2.10**, fazendo uma aproximação do ponto de saturação pelo lado esquerdo, caracterizado por uma dependência temporal de  $W(L, t_d)$ , e outra pela direita caracterizado pela saturação de  $W(L, t_d)$ .

Aproximando-se do ponto de saturação ( $t_x, W(t_x)$ ) pela esquerda, temos:

$$W(t_x) = t_x^\beta \quad (2-14)$$

E aproximando pela direita, encontramos:

$$W(t_x) = L^\alpha \quad (2-15)$$

Combinado as equações, temos que:

$$\begin{aligned} t_x^\beta &= L^\alpha \\ t_x &= L^{\alpha/\beta} \end{aligned} \quad (2-16)$$

Em um estudo em tamanhos variáveis do sistema, o tempo de saturação escalará com o tamanho do sistema por um fator  $z$ , essa é uma característica dos sistemas que apresentam uma lei de escala, portanto:



$$t_x \approx L^z \quad (2-17)$$

$z$  é conhecido com expoente dinâmico sendo definido por:

$$z = \frac{\alpha}{\beta} \quad (2-18)$$

Os três expoentes  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $z$  apresentados acima são conhecidos como expoentes críticos.

A dimensão fractal está relacionada com a dimensão euclidiana e o expoente de rugosidade, no caso de filmes finos  $D_E = 3$ , através da seguinte relação:

$$D_f = 3 - \alpha \quad (2-19)$$

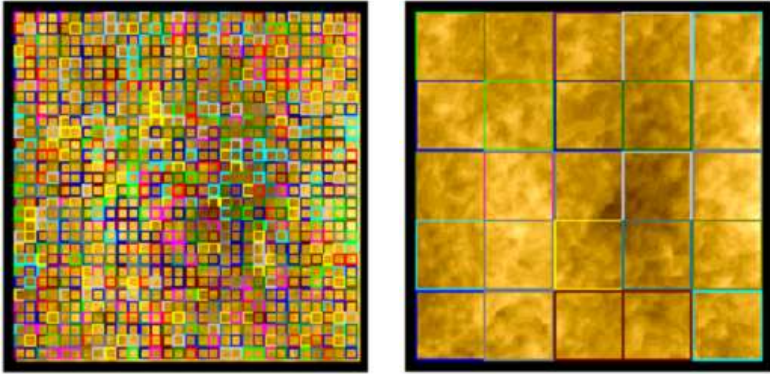
Detalhes de como se obtém a eq. (2.14) pode ser encontrado em [27,26]. Com os valores de  $\alpha$  em mãos podemos analisar o quão “áspera” ou “lisa” é uma superfície e ainda relacionar o tipo de crescimento a modelos de crescimento teóricos existentes.

Para superfícies menos rugosas temos  $\alpha \sim 1$ , enquanto para superfícies mais rugosas temos valores menores para  $\alpha$  ( $\alpha < 0,5$ ).

Mas como saber se o sistema obedece a uma lei de escala?

No nosso caso experimental em que temos amostras crescidas em tempos diferentes, esta análise é feita da seguinte forma:

Após realizarmos as deposições, as amostras são levadas ao AFM onde fazemos a análise da morfologia para cada tempo de crescimento do filme. Nesta análise, feita para cada amostra, faz-se a aquisição de um conjunto de imagens com tamanhos laterais diferentes em cada região. Cada imagem é adquirida com uma resolução de 512 pixels x 512 pixels. Em cada amostra com um determinado tamanho lateral, se faz uma amostragem com diferentes janelas de observação  $L$ , como ilustrado na **Figura 2.11** abaixo. A figura de esquerda corresponde a um tamanho de janela de observação de 10 pixels x 10 pixels, enquanto a figura de direita corresponde a uma janela de observação de 60 pixels x 60 pixels.



**Figura 2.11** Esquema para o cálculo da largura de interface. Figura retirada da referência [28]

Para o cálculo da rugosidade através da eq.(2.5) com cada valor de  $L$  variando, escrevemos a equação da largura da interface da forma:

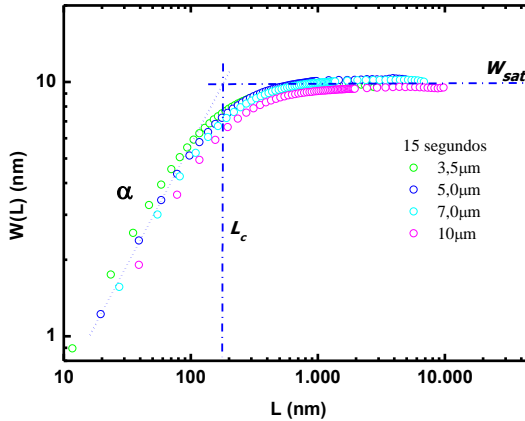
$$W_L(t_d) = \sqrt{\frac{\sum_{i,j=1}^{L_x, L_y} [h(i, j, t_d) - \bar{h}_L(t_d)]^2}{L^2}} \quad (2-20)$$

onde em um gráfico logarítmico  $W_L$  escala com  $L$  por:

$$W_L \approx L^\alpha \quad (2-21)$$

Com os valores obtidos para  $W_L$  para cada tamanho  $L$ , traçamos um gráfico de  $W_L(t_d)$  em função de  $L$ , apresentado na **Figura 2.12**. As várias curvas representam tamanhos de áreas diferentes para uma determinada região da amostra.

Através da **Figura 2.12**, podemos perceber claramente a existência das duas regiões. A região à esquerda, que escala com a largura de interface por um fator  $\alpha$  ( $W(L, t_d) \sim L^\alpha$ ) em que a lei de escala é satisfeita, e a região à direita temos que  $W(L, t_d)$  permanece constante, onde ocorre sua saturação. Essa região é chamada de rugosidade de saturação ( $W_{sat}$ ). No limite entre as duas regiões, define-se o comprimento de correlação,  $L_c$ .



**Figura 2.12** Largura de interface em função de  $L$  para uma amostra preparada com tempo de imersão de 15 segundos.

Conhecer os expoentes de escala significa entender como a superfície evolui e de que forma esse crescimento depende do tamanho do sistema observado. Encontrar os expoentes que caracterizam a dinâmica de crescimento dos filmes, nos permite relacionar esse crescimento a modelos existentes na literatura a fim de descrevê-los teoricamente [15]. Com esse objetivo, imagens de AFM com tamanhos laterais variando desde 35  $\mu\text{m}$  até 2  $\mu\text{m}$ , foram realizadas em todas as amostras produzidas.



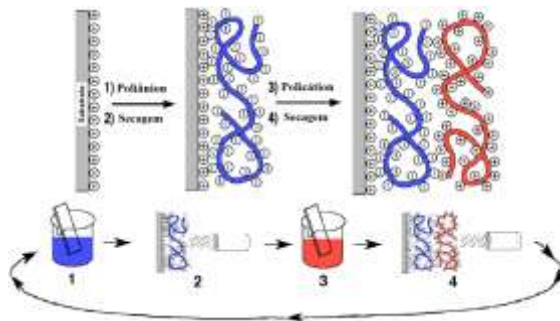
### 3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Dentre as várias técnicas existentes utilizadas para incorporação de partículas e crescimento de filmes finos, a técnica LBL está entre as mais simples e economicamente viáveis existentes. Esta dissertação teve como foco estudar o comportamento de filmes magnéticos através da incorporação de partículas de ferro, oriundas de uma solução de FF e uma matriz polimérica inerte, através da técnica LBL.

Nesta seção são apresentadas as técnicas experimentais e equipamentos utilizados na preparação e caracterização das amostras.

#### 3.1 TÉCNICA *LAYER BY LAYER* (LBL)

A técnica LBL consiste da imersão alternada de um substrato em soluções contendo materiais com cargas distintas. Após a imersão nas soluções as lâminas são secas com um fluxo de nitrogênio para remover o excesso de material. Ao fim da imersão consecutiva em cada uma das soluções tem-se uma bicamada. A figura 3.1 ilustra este processo.



**Figura 3.1** Representação esquemática do processo LBL.

Essa é uma técnica de produção de filmes finos muito simples, em que nenhum controle de ambiente, ou preparação mais complexa dos substratos é necessário, sendo o processo de hidrofilição o único tratamento aplicado a eles. Além dessas vantagens, a técnica LBL permite controle muito fino da espessura e morfologia dos filmes, sendo possível sua aplicação em qualquer formato de substrato [3]. Nesse processo, a adsorção pode ser de caráter eletrostático, via ligações de

hidrogênio ou interações secundárias como forças de van der Waals, ou ainda ligações específicas [1].

Nessa dissertação fizemos uso de polieletrólitos e ferrofluidos na produção de filmes automontados sobre substratos de vidro carregados eletrostaticamente via processo de hidrofilição. Portanto, supõe-se que o processo de adsorção seja predominantemente eletrostático [30]. A produção das amostras foi realizada sobre lâminas de vidro submetidas a um processo de hidrofilição, descrito na seção 3.2, o qual deixava as superfícies hidrofílicas e carregadas negativamente.

O processo utilizado para controlar a imersão e retirada das lâminas das soluções, processo semi-manual, foi realizado por um aparato elaborado por um estudante de iniciação científica (IC) em nosso laboratório, o qual permite controlar a velocidade e sentido de deslocamento. A secagem em nitrogênio foi realizada manualmente e o tempo de imersão era controlado por meio de um cronômetro.

### 3.2 HIDROFILIZAÇÃO

O processo de hidrofilição consiste na funcionalização de um substrato deixando sua superfície carregada negativamente. Esse processo consiste de 2 etapas: limpeza seguida da hidrofilição.

#### **Processo de limpeza**

O processo de limpeza consiste no seguinte procedimento.

- Lâminas cortadas são inicialmente lavadas com detergente para retirada de poeira, gordura e outras impurezas;
- Posteriormente, as lâminas são colocadas em um Becker contendo acetona, e lavadas em ultrassom por 30 minutos;
- Na etapa seguinte, as lâminas são exaustivamente lavadas com água destilada e colocadas em um Becker contendo álcool etílico. Novamente são lavadas em ultrassom por mais 30 minutos;
- Decorridos os 30 minutos, as lâminas são novamente lavadas com água destilada. Em seguida são colocadas em um Becker contendo água destilada e lavadas em ultrassom por mais 30 minutos;

- Após essa etapa, as lâminas são lavadas novamente com água destilada e levadas ao forno ( $T \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para secagem por mais 30 minutos.

Após esse processo temos lâminas limpas para serem hidrofilizadas.

### **Processo de Hidrofilização**

A hidrofilização consiste em mergulhar as lâminas limpas em uma solução de hidróxido de potássio (KOH), álcool e água destilada e lavadas em ultra som por 10 minutos. Decorrido esse tempo, as lâminas são lavadas exaustivamente em água deionizada.

A solução é preparada nas seguintes proporções:

- 3mg de KOH;
- 95% de álcool;
- 5% de água destilada

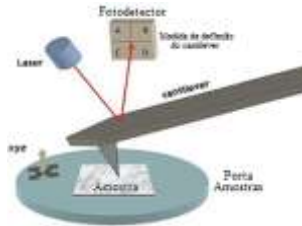
### **3.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA**

A microscopia de varredura por sonda sensora, criada no início da década de 80, inicia-se com a invenção do microscópio de tunelamento (Scannin Tuneling Microscopy – STM) por Binnig et. al.[11]. Com isso tem início uma nova era na microscopia, possibilitando imagens em nível atômico. Os efeitos quânticos de tunelamento de elétrons, conhecidos há muitos anos, pela primeira vez são utilizados para produzir imagens de superfícies condutoras.

Em 1985 Binnig et. al.[12] deram mais um passo ao acoplar o STM a um perfilômetro. Nesse novo equipamento a ponta do perfilômetro varre a amostra sendo atraída/repelida pelos átomos da superfície. Criaram dessa forma o microscópio de força Atômica (Atomic Force Microscopy – AFM). O AFM apresenta como grande vantagem a possibilidade de realizar medidas em superfícies condutoras, semicondutoras e não condutoras podendo, desta forma, ser aplicado em estudos de sistemas biológicos, e realizar medidas em meios líquidos [31].

Um AFM consiste basicamente de uma alavanca (*cantilever*), uma ponta (*tip*), um fotodetector, *laser* e um “*scanner*” que dá a movimentação nas três direções espaciais, XYZ, onde a amostra é colocada. O feixe do *laser* é ajustado para incidir na extremidade livre superior do cantilever e refletido para o fotodetector. A ponta varre a

amostra próxima a superfície, conforme **Figura 3.2**, as forças de interação amostra–ponta fazem com que o *cantilever* seja “curvado” de acordo com o tipo de força experimentada, atração ou repulsão. Dessa forma, o fotodetector registra essas variações e esse sinal é enviado para um computador.



**Figura 3.2** Ilustração de um AFM. A ponta varre a amostra, enquanto um laser incide sobre o cantilever sendo refletido em direção ao fotodetector.

Um gráfico típico de força em função da distância de separação descrevendo a interação entre ponta e amostra é apresentado na **Figura 3.3**. As forças envolvidas no funcionamento do AFM são do tipo *Van der Waals* [32].



**Figura 3.3** Gráfico de força interatômica vs. distância entre a sonda e a amostra. Figura extraída de [28].

Na figura, inicialmente temos a ponta se aproximando da amostra. Nessa situação a força de longo alcance domina (regime de não contato) e forças atrativas atuam, fazendo com que o *cantilever* seja atraído para próximo da amostra. Com a diminuição da distância, a ponta começa ser defletida (regime de contato), onde forças repulsivas passam a atuar.



Essas variações são recebidas pelo fotodetector e enviadas ao computador, que estão ligados a um circuito de *lock-in*. Este, por sua vez, envia um sinal ao *scanner* onde está alocada a amostra, responsável por afastar ou aproximá-la da ponta. O *scanner* do AFM consiste de um sistema móvel em que uma cerâmica piezoelétrica movimenta a amostra sobre ele afastando e/ou aproximando-a da ponta, essa base é responsável também por movimentar a amostra nas direções XYZ sob a ponta do AFM. Arranjos de piezoelétricos apropriados possibilitam então, a movimentação da amostra em “3D” de acordo com os sinais de tensão enviados pelo circuito de *lock-in*.

Em outros equipamentos (como o utilizado nessa dissertação) o movimento em XYZ é controlado por bobinas eletromagnéticas. Além disso, o movimento é realizado pela ponta, com a base fixa.

### **Modos de Operação**

De acordo com o tipo de força predominante, atrativa ou repulsiva, o AFM pode ser operado de dois modos distintos: contato (força repulsiva), não-contato (força atrativa) ou *tapping* [32]. Um bom conhecimento da amostra a ser medida, e o tipo de aplicação irá determinar o modo de operação adequado a ser utilizado.

#### **Contato**

Nesse modo de operação, medem-se as deflexões sofridas pelo *cantilever*. Essa medida é utilizada por um circuito de *lock-in* responsável por manter a força entre a ponta e a amostra constante. Esse é um modo de operação em que as interações entre ponta e amostra são muito intensas, a ponta “toca” a amostra. Por esse motivo, é mais indicado para superfícies “duras” e lisas.

#### **Não Contato**

No modo de não contato o *cantilever* é colocado a vibrar perto de sua frequência de ressonância ou a posição vertical da amostra é modulada. Não mais as deflexões do *cantilever* são medidas, mas sim variações na frequência de vibração do *cantilever* ou variações da altura do *cantilever* em relação a amostra.

### ***Tapping***

Podemos ter ainda o modo intermediário, chamado modo intermitente. Nesse modo de operação o *cantilever* vibra próximo a sua frequência de ressonância e toca na amostra (*tap*). Quanto o *cantilever* se aproxima da amostra ocorre uma diminuição na amplitude de vibração, essa diminuição é utilizada pelo circuito de *lock-in* para realimentar o circuito. Esse é indicado principalmente para medidas em materiais macios tais como materiais biológicos e polímeros.

O AFM utilizado, nessa dissertação, para analisar a morfologia e espessura das amostras foi um modelo NanoSurf EasyScan 2. Esse equipamento pertence ao nosso grupo de pesquisa.

### 3.4 ESPECTROSCOPIA UV – VIS

A espectroscopia UV-Vis é uma técnica que nos permite analisar as faixas de absorção e/ou transmissão do espectro eletromagnético desde a região do ultravioleta a região do visível. Utilizamos um modelo Ocean Optics USB4000 pertencente ao nosso laboratório, a **Figura 3.4** ilustra o modelo utilizado.



**Figura 3.4** Esquema representativo de um espectrofotômetro.

A técnica de espectroscopia UV-Vis consiste da incidência de luz branca na amostra. O feixe de luz atravessa a amostra e através de uma fibra óptica é guiado até a entrada do espectrofotômetro (1). Após sofrer várias reflexões, o feixe difratado (3) chega até os fotodetectores (5), que medem a intensidade de luz em cada um dos comprimentos de onda. Dessa forma, o comprimento de onda absorvido pela amostra não

chegará ao fotodetector, indicando qual a faixa do espectro eletromagnético é absorvido por ela.

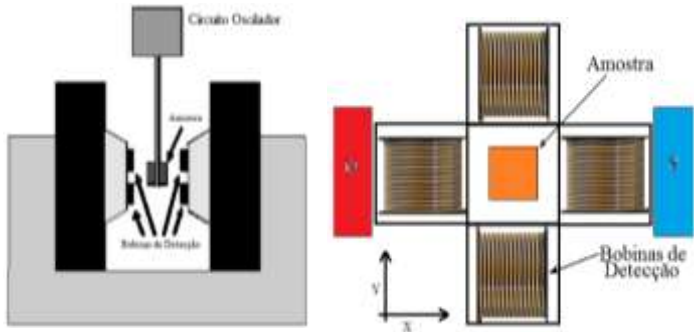
Conhecida a região do espectro que um determinado material absorve, chamada banda de absorção, podemos analisar a evolução dessa banda que está relacionada a quantidade de material presente, quanto maior a absorção maior a quantidade de material depositada. Essa técnica foi utilizada para o monitoramento do crescimento dos filmes.

### 3.5 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE – VSM

Um importante equipamento utilizado no estudo de propriedades magnéticas dos materiais é o VSM. A amostra é posta a vibrar no interior de um campo magnético uniforme. A magnetização da amostra vibrante produz uma variação de fluxo magnético que é detectado por bobinas colocadas em seu entorno. Pela Lei de Indução de Faraday, a variação do fluxo magnético gera uma força contra eletromotriz, induzindo uma corrente nas bobinas, cujo sinal é dado pela Lei de Lenz. Esse sinal é lido e transformado em valores de campo magnético que são então apresentados ao usuário.

$$\varepsilon = -\frac{d}{dt} \int_s \vec{B} \cdot \hat{n} da \quad (3-1)$$

onde  $\varepsilon$  é a força contraeletromotriz,  $B$  é o módulo do campo magnético medido pelas bobinas de detecção e  $da$  é o elemento de área.



**Figura 3.5** A esquerda temos o esquema básico de um VSM. A direita apresentamos o porta amostra com as bobinas de leitura dispostas em torno dela. Essa disposição permite leitura nas direções paralela e perpendicular ao campo aplicado.

Através desse equipamento é possível obter a curva de magnetização das amostras e obter informações da magnetização de saturação, magnetização remanente e campo coercivo.

## 4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Como apresentado na introdução, o objetivo deste trabalho foi investigar detalhadamente os processos de fabricação de filmes LBL com diferentes FFs, então adquirimos da empresa Ferrotec (USA) Corporation duas amostras de FF surfactados, sendo um aniônico e outro catiônico. Ambos com partículas da ordem de 10 nm de diâmetro. Eles apresentam um valor de pH no qual são estáveis, valor fornecido pelo fabricante. Variações nesses valores acarretam instabilidade causando aglomerações e provocando a sua precipitação. Na tabela 4.1 identificamos os dois FFs, indicando sua propriedade aniônica ou catiônica e seu pH de trabalho. Para preparação dos filmes eles foram diluídos em água Milli-Q, onde as concentrações estão indicadas nas seções seguintes.

**Tabela 4.1 Identificação dos FFs utilizados.**

	Carga	pH de Trabalho
<b>EGM – 507</b>	Aniônico	8 – 9
<b>EMG – 607</b>	Catiônico	9 – 10

Os polieletrólitos utilizados nesse trabalho foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich. O polieletrólito catiônico PAH foi escolhido para atuar como mediador com o FF aniônico (EGM - 507) enquanto que o polieletrólito aniônico PVS foi escolhido para fazer par com o FF catiônico (EGM - 607). Os dois polieletrólitos também foram dissolvidos em água deionizada nas concentrações indicadas **Tabela 4.2**.

Na preparação de ambos os filmes, foram utilizadas lâminas de vidro hidrofílicas (negativamente carregadas). Então, os filmes com FF aniônico, foram iniciados com a primeira camada sobre o vidro com a PAH, estes filmes foram identificados como PAH/FF. Já os filmes com FF catiônico, iniciaram com o FF sobre o vidro e foram identificados como FF/PVS. Nas seções abaixo serão apresentados os parâmetros utilizados em cada estudo realizado: variação do tempo de imersão; variação do pH da solução polimérica e variação do número de bicamadas.

#### 4.1 VARIAÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO

Um substrato carregado mergulhado em um meio líquido contendo um polieletrólito, ou em ferrofluido aniônico/catiônico, atrairá partículas do meio adsorvendo-as sobre si. Decorrido algum tempo, esse processo cessa, caracterizando o *tempo de saturação*,  $t_{sat}$ . A partir desse tempo, as partículas da solução não são mais adsorvidas. Essa primeira etapa destina-se a determinar o  $t_{sat}$ . Produzimos amostras com 5 bicamadas para que houvesse uma quantidade de material suficiente adsorvido no filme, possibilitando a sua detecção por medidas de absorção UV-Vis. As concentrações utilizadas estão listadas na **Tabela 4.2**.

**Tabela 4.2 Parâmetros utilizados para o estudo da variação do tempo de imersão.**

	<b>Concentração</b>	<b>pH</b>
<b>PAH</b>	1mg/ml	3,00
<b>EMG - 507</b>	10ml/ml	9,00
<b>PVS</b>	1 $\mu$ l/ml	3,00
<b>EMG - 607</b>	10ml/ml	9,50

#### 4.2 VARIAÇÃO DO PH

Outro fator relevante na produção de filmes automontados é o pH das soluções. Polieletrólitos fracos, como o PAH, são muito sensíveis a variações de pH [7,8,33]. Então estudamos a influência do pH das soluções da PAH sobre a formação dos filmes, assim como a influência do pH sobre os filmes produzidos com PVS, que é um polieletrólito forte, e portanto não sofre influência do pH, o que não deveria interferir no processo de crescimento dos filmes.

Os pHs das soluções de FFs foram mantidos em seu valor de trabalho, e as concentrações utilizadas são as mesmas daquelas utilizadas para determinar o tempo de saturação. O pH dos polieletrólitos foram variados de 3.0 a 8.0.

#### 4.3 VARIAÇÃO DO NÚMERO DE BICAMADAS

Uma das maneiras de aumentarmos a espessura dos filmes é aumentando o número de bicamadas sobre o substrato. Grande parte dos filmes LBL utilizando polieletrólitos possui um comportamento linear de sua espessura com o número de bicamadas [7,8]. Aqui investigamos a influência do número de bicamadas no padrão de crescimento dos filmes.

Novamente o pH dos FFs foi mantido em seus valores de trabalho. Utilizamos o  $t_{\text{sat}}$  para crescer as amostras e escolhemos como pH do polieletrólito aquele que apresentou a maior adsorção de FF. Os parâmetros estão listados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3 Parâmetros para estudo da variação do n° de bicamadas.**  
\*Tempo determinado na seção 5.1.1. \*\*pH determinado na seção 5.1.2.

	<b>Concentração</b>	<b><math>t_{\text{máx}}^*</math> (min)</b>	<b>pH<sup>**</sup></b>
<b>PAH</b>	1mg/ml	3	8
<b>EMG – 507</b>	10 $\mu$ l/ml	3	8
<b>PVS</b>	0,2 $\mu$ l/ml	4	8
<b>EMG – 607</b>	1 $\mu$ l/ml	4	8

Neste estudo, a concentração da solução das amostras preparadas com EMG-607 e PVS foram alteradas em relação aos estudos anteriores devido a alta adsorção de material, o que não permitia realizar medidas de absorção para um número grande de bicamadas.





## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentamos os resultados e discussões obtidos para todas as amostras estudadas. Esse capítulo está dividido em seções por técnica de caracterização.

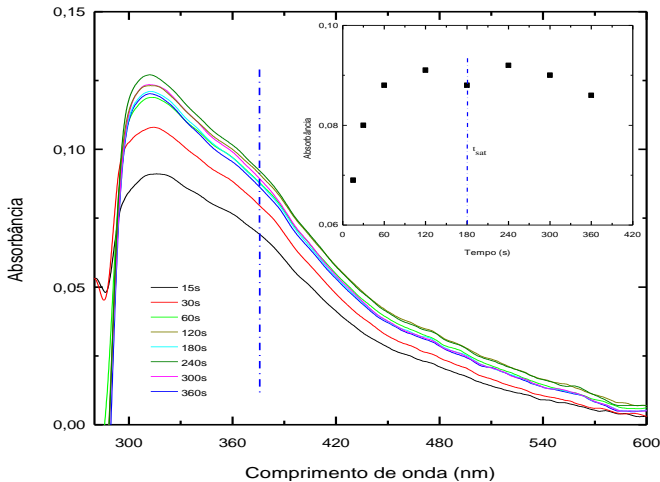
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Medidas de absorção na região do UV-Vis foram realizadas a fim de monitorar o crescimento dos filmes, o que nos possibilita avaliar que com o aumento da absorbância há um aumento na quantidade de FF adsorvida. Vale ressaltar que as curvas de absorção das soluções de FF são idênticas as obtidas para os filmes LBL, portanto podemos afirmar que o espectro apresentado refere-se aos FFs. A absorção observada para as soluções, tanto do PAH como do PVS, era praticamente desprezível. A evolução das curvas de absorção foi tomada acompanhada no comprimento de onda de 375 nm, o qual foi escolhido por coincidir com um ombro na absorção que é característico destes materiais [16].

#### 5.1.1 Variação do tempo de imersão

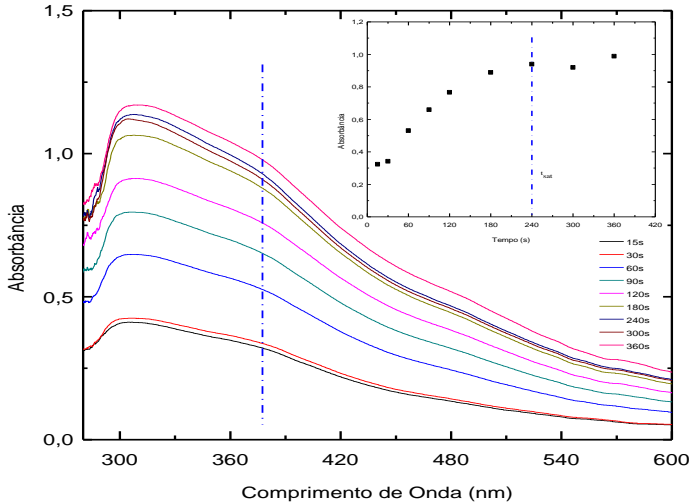
Variando-se o tempo de imersão nas soluções, podemos determinar qual seria o tempo de trabalho, tempo no qual ocorre a máxima adsorção. Acima desse tempo espera-se que não haja mais material sendo adsorvido no substrato. Em todos os casos o tempo de imersão em ambas as soluções de um mesmo sistema foi o mesmo. O tempo de imersão foi variado de 15 a 360 segundos, acima deste valor já se notava uma saturação no processo de adsorção.

A **Figura 5.1** mostra as curvas obtidas no monitoramento do crescimento dos filmes de PAH/FF, onde inserido no gráfico apresentamos a evolução do ombro localizado em 375 nm em função do tempo de imersão, facilitando a visualização da saturação. Para este filme o tempo de saturação foi escolhido como sendo 180 segundos. Notamos que a partir dos 120s ocorrem flutuações na absorbância, o que indica a saturação, entretanto, optamos por escolher o tempo de 180s, pois a partir desse ponto a saturação torna-se mais evidente.



**Figura 5.1** Absorção dos filmes de PAH/FF em função do tempo de imersão. A figura inserida representa valores de absorbância em 375nm como função do tempo.

A **Figura 5.2** mostra as curvas obtidas no monitoramento do crescimento dos filmes de FF/PVS. O tempo de saturação escolhido foi de 240 segundos, pois acima deste valor parece iniciar a flutuação nos valores de absorbância. Observa-se que o tempo de saturação é maior para o sistema FF/PVS do que para o sistema PAH/FF. Essa diferença pode estar relacionada a própria característica do sistema, pois os polímeros são diferentes, ou ainda sofrer a influência das concentrações e pHs das soluções.

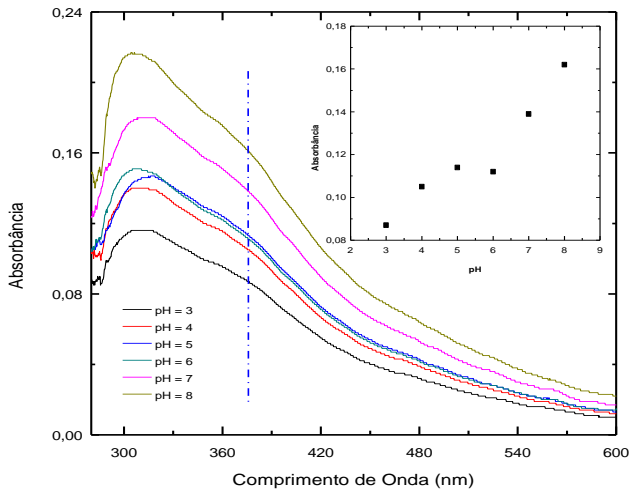


**Figura 5.2** Absorção dos filmes de FF/PVS em função do tempo de imersão. A figura inserida representa valores de absorbância em 375nm como função do tempo.

### 5.1.2 Variação do pH da solução polimérica

O pH das soluções poliméricas é um fator importante no crescimento dos filmes. A morfologia e espessura são características fortemente afetadas por ele, principalmente em polieletrólitos fracos. Nessa seção, apresentamos o comportamento óptico das amostras com relação a esse parâmetro.

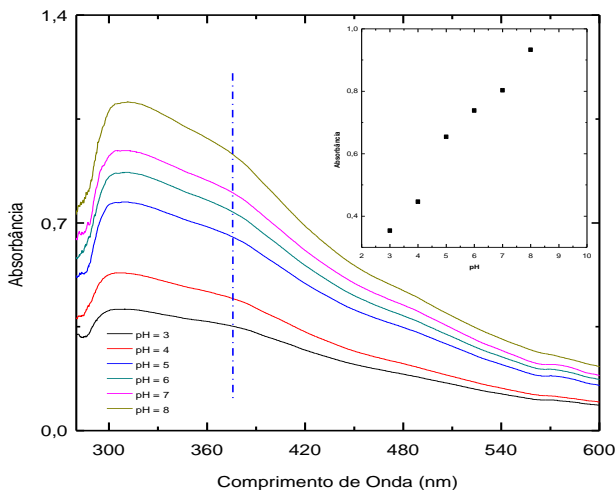
A **Figura 5.3** abaixo mostra o espectro de absorção para os diferentes valores de pH utilizados. Amostras com 5 bicamadas foram preparadas com tempo de imersão de 3min e pH do FF fixo em torno de 8.



**Figura 5.3** Absorbância de filmes de PAH/FF em função do pH da solução polimérica. Inserido no gráfico, apresentamos a absorbância em 375nm.

Um comportamento crescente da absorbância é observado com valores crescentes do pH. Esse aumento indica uma crescente adsorção de FF sobre a matriz polimérica. Em princípio isso não era esperado para o PAH que é um polieletrólito fraco, em que o aumento do pH implica na diminuição do grau de ionização, resultando numa força de atração eletrostática menor. Portanto, podemos concluir daqui que a interação eletrostática não é o efeito que domina a adsorção das moléculas de FF, onde outras interações como ligações de hidrogênio e interações físicas entre as cadeias do PAH e o surfactante que recobre as partículas de ferro contribuem fortemente para a absorção desta amostra. Este efeito também foi observado em [16], onde foram produzidos filmes de PAH com um FF iônico positivamente carregado.

A **Figura 5.4** apresenta o espectro de absorção para os diferentes pHs utilizados nas amostras de FF/PVS. Amostras com 5 bicamadas com tempo de imersão de 4min, pH da solução de FF fixo em torno de 9.



**Figura 5.4** Absorbância de filmes de PVS – FF em função do pH da solução polimérica. A figura no interior mostra um comportamento linear com o aumento do pH.

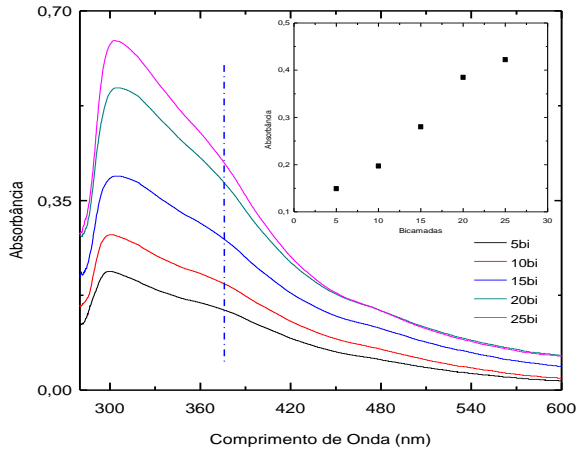
O gráfico inserido na **Figura 5.4** também mostra um aumento de adsorção com o aumento do pH da solução polimérica. Enfatizamos que o PVS é um polieletrólito forte, portanto, a densidade de cargas na cadeia principal não é afetada por variações no pH. Entretanto, a absorvância nos indica um aumento na adsorção de partículas de ferro. Como no caso anterior, isso indica que o processo de adsorção de FF é dominado por outros efeitos que não as interações eletrostáticas.

### 5.1.3 Variação do número de bicamadas

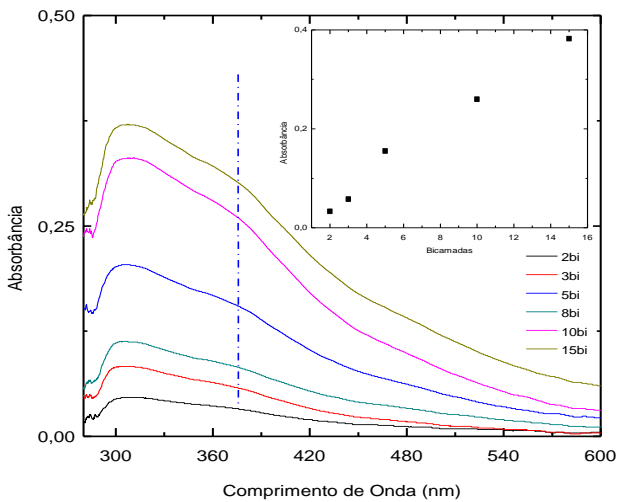
A técnica LBL nos permite produzir filmes muito finos, da ordem de alguns nanômetros a centenas de nanômetros. Uma forma muito simples de aumentar a espessura dos filmes, e conseqüentemente a quantidade de material adsorvido, é aumentando o número de bicamadas crescidas sobre o substrato. Neste estudo, utilizamos o pH do polieletrólito de maior adsorção de FF obtido, que foi de 8,0 em ambos os sistemas. O tempo de imersão foi o tempo de saturação.

A **Figura 5.5** mostra o espectro de absorção em função do número de bicamadas para o sistema PAH/FF, onde através do gráfico inserido podemos notar um aumento linear da absorvância com o

número de bicamadas. Esse comportamento indica que a quantidade de FF adsorvido a cada nova bicamada depositada é a mesma. Para o sistema FF/PVS observa-se o mesmo comportamento, ver **Figura 5.6**.



**Figura 5.5** Absorvância dos filmes de PAH/FF em função do número de bicamadas. Inserido no gráfico é apresentada a absorvância em 375nm.

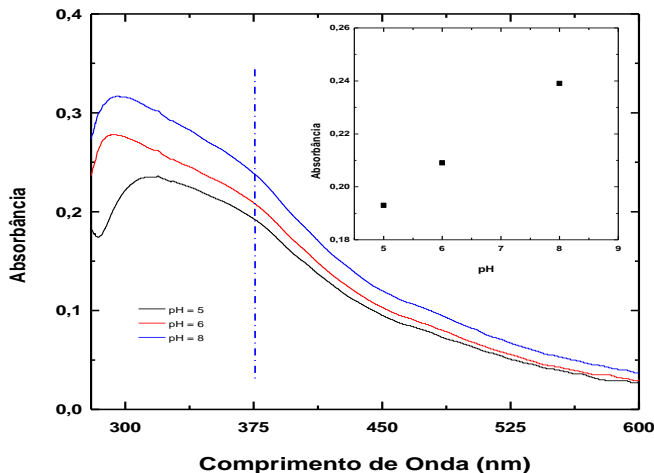


**Figura 5.6** Absorvância dos filmes de PVS/FF em função do número de bicamadas. Inserido no gráfico é apresentada a absorvância em 375nm.

## 5.2 MAGNETOMETRIA POR AMOSTRA VIBRANTE – VSM

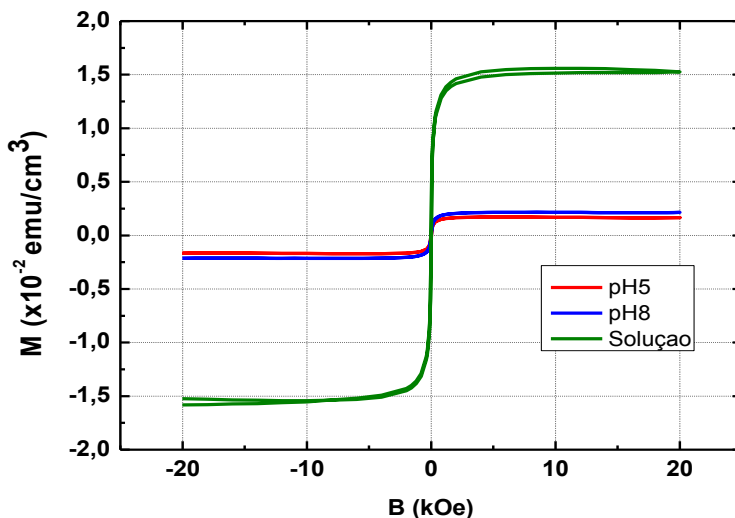
As medidas de VSM foram realizadas apenas nas amostras de FF EMG-507 sobre PAH. Nesse caso, monitoramos o comportamento magnético dessas amostras apenas no estudo referente a variação do pH da solução polimérica. Em nosso trabalho anterior [16] verificamos que o aumento do número de bicamadas acarretava um aumento da resposta magnética na mesma proporção, o que era esperado, pois havia uma quantidade maior de partículas magnéticas.

As amostras utilizadas nessa seção foram confeccionadas sobre lamínulas de vidro (mais finas para reduzir a contribuição diamagnética do vidro) com 10 bicamadas, utilizando-se o tempo de saturação de 3 min. Produzimos filmes com pH da PAH variando em 5, 6 e 8. Novamente acompanhamos o crescimento do filme por espectroscopia UV-Vis, apresentando o mesmo comportamento visto anteriormente. Esse fato enfatiza a reprodutibilidade dos filmes LBL utilizando FFs, comprovando a eficiência da técnica. O espectro de absorção dos filmes é mostrado na **Figura 5.7**



**Figura 5.7** Anbsorbância de filmes de PAH/FF em lamínula pela variação do pH. Inserido no gráfico é apresentada a absorbância em 375nm.

A **Figura 5.8** mostra o resultado das medidas de VSM, para o pH 5 e 8 e para o FF em solução, utilizado para comparação. As amostras apresentaram uma pequena magnetização remanente ( $\approx 1.5 \text{ emu/cm}^3$ ) o que é um fato interessante, pois os FFs não apresentam essa característica, sendo classificados como superparamagnéticos. Esse resultado é semelhante ao encontrado na Ref. [34], apresentando uma curva de magnetização típica para materiais nanocristalinos que se tornam superparamagnéticos quando o tamanho das partículas atinge alguns poucos nanômetros.



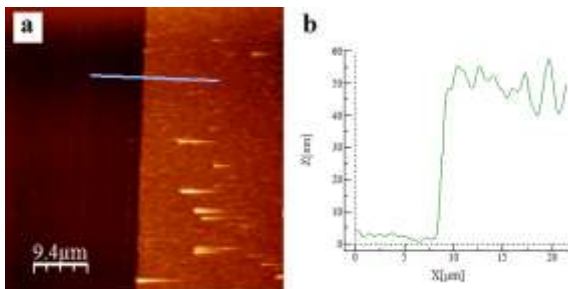
**Figura 5.8** Medidas de VSM. Gráfico a esquerda mostra a curva de histerese para três filmes em pHs 5, 6 e 8.

Podemos observar ainda, que a magnetização de saturação aumenta com o aumento dos valores do pH da solução polimérica, indicando a presença de mais partículas de FF adsorvidas. Esse resultado vem reforçar os dados do aumento da absorção com o aumento do pH. A curva obtida para a solução de FF mostra o mesmo comportamento, sendo que a magnetização de saturação é muito maior devido a quantidade maior de partículas.

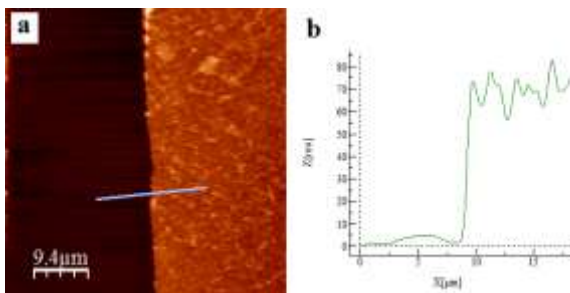
A **Figura 5.9-(a)** apresenta uma micrografia de AFM para a amostra de pH 3 com seu respectivo perfil, **Figura 5.9-(b)**, onde podemos observar uma espessura em torno de 70nm. A **Figura 5.10-(a)**



apresenta uma micrografia de AFM para a amostra de pH 8 com seu respectivo perfil, **Figura 5.10-(b)**, apresentando uma espessura de aproximadamente 50nm.



**Figura 5.9** Em (a) micrografia de AFM mostrando o degrau feito por meio de um risco. (b) perfil do degrau. Amostra de PAH/FF em pH 8.



**Figura 5.10** Em (a) micrografia de AFM mostrando o degrau feito por meio de um risco. (b) perfil do degrau. Amostra de PAH/FF em pH 3.

Lembramos que a adsorção de partículas de ferro aumenta com o aumento do pH, seção 5.1.2, mas observamos uma diminuição na espessura dos filmes de 70nm em pH 3 para 50nm em pH 8. Poderíamos esperar um aumento na espessura devido ao aumento na adsorção de partículas, mas a conformação das cadeias poliméricas, e interpenetração das partículas de ferro na matriz, podem explicar o não aumento da espessura. Isso parece contradizer os resultados apresentados na seção 2.2.1, entretanto, naquele caso o outro composto também era um polímero (PAA), o qual também pode ser influenciado pela variação de pH da PAH. Portanto, para o sistema aqui investigado,

observamos que o aumento do pH das soluções contribui para aumentar a adsorção de partículas de FF, mas isso não reflete no aumento da espessura dos filmes.

### 5.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA – AFM

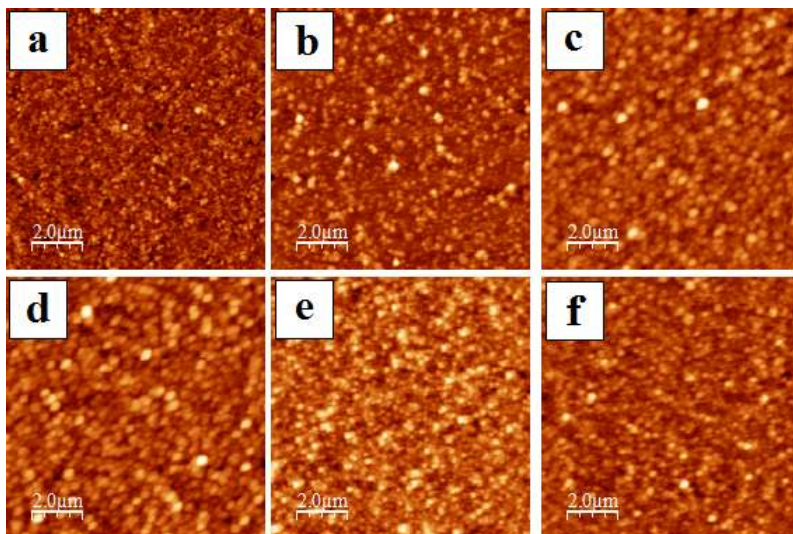
Nesta seção apresentamos a caracterização por microscopia de força atômica, onde estudos de morfologia e espessura dos filmes foram realizados. Parâmetros, tais como tempo de imersão e pH das soluções poliméricas, foram estudados aplicando-se a teoria de invariância por escala. Para esse estudo, efetuamos medidas de AFM em escala logarítmica em todas as amostras com os seguintes valores: 35 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 7 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ , 3,5 $\mu\text{m}$ , 2 $\mu\text{m}$  e 1,5 $\mu\text{m}$ . Todas as imagens apresentadas nas figuras a seguir e nas subseções seguintes serão de mesma área (correspondendo a direção espacial XY). A altura da imagem h (correspondente a direção espacial z), será apresentada separadamente a sua respectiva imagem.

#### 5.3.1 Variação do tempo de imersão

As amostras preparadas foram submetidas a análise por AFM para estudarmos a evolução da rugosidade em função do tempo de imersão. Nesta seção apresentamos os resultados referentes a aplicação de Leis de Escala. Esse estudo foi realizado em todas as amostras produzidas.

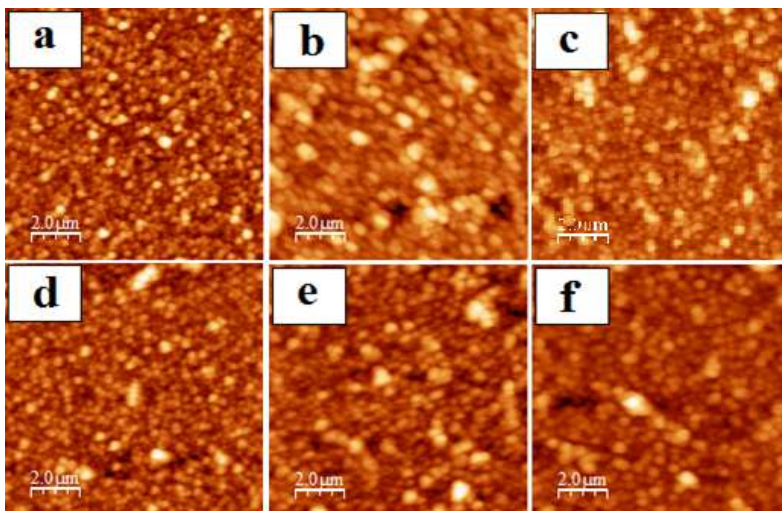
As imagens obtidas por AFM foram tratadas através de um software de tratamento de imagens para correção da inclinação decorrente do processo de medida e eventuais artefatos de medidas, sendo posteriormente processadas por um programa desenvolvido em nosso laboratório, em linguagem de programação C++ pelo aluno de iniciação científica Yuri da Silva Villas Boas sob a orientação da professora Dr.<sup>a</sup> Marta Elisa Rosso Dotto. Após o processamento, os mesmos foram graficadas pelo Origin.

A **Figura 5.11** apresenta as imagens obtidas por AFM dos filmes de PAH/FF para os diferentes tempos de imersão. Podemos observar uma mudança na morfologia superficial para os diferentes tempos. Para os tempos iniciais, **Figura 5.11 (a)**, observa-se estruturas menores e com uma distribuição uniforme das estruturas. Para tempos posteriores, **Figura 5.11 (c)**, verifica-se um aumento nas estruturas.



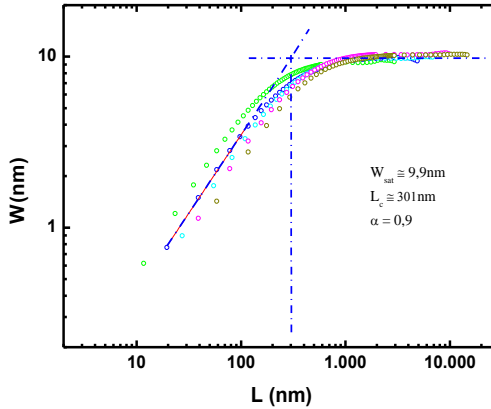
**Figura 5.11** Imagens de AFM dos filmes de PAH/FF em função do tempo de imersão. Imagens com área de  $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ . (a) 15s ( $h \sim 94\text{nm}$ ), (b) 60s ( $h \sim 104\text{nm}$ ), (c) 120s ( $h \sim 89\text{nm}$ ), (d) 180s ( $h \sim 89\text{nm}$ ), (e) 300s ( $h \sim 71\text{nm}$ ) e (f) 360s ( $h \sim 95\text{nm}$ ).

A **Figura 5.12** apresenta as imagens obtidas por AFM dos filmes de FF/PVS para os diferentes tempos de imersão. Podemos observar uma mudança na morfologia superficial para os diferentes tempos. Para os tempos iniciais, **Figura 5.12-(a)** observa-se estruturas menores e com uma distribuição uniforme. Para os tempos seguintes observamos mudanças significativas nas estruturas, com a presença de aglomerados maiores dispersos sobre a superfície **Figura 5.12-(c)-(f)**.



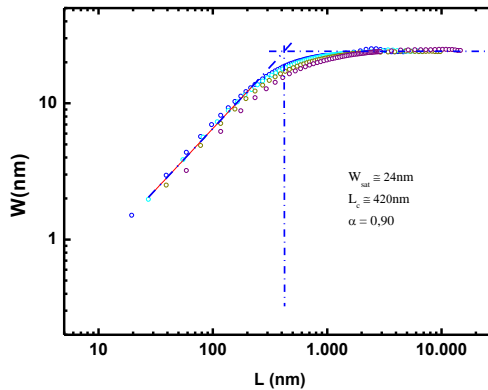
**Figura 5.12** Imagens de AFM dos filmes de FF/PVS em função do tempo imersão. Imagens com área de  $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ . (a) 15s ( $h \sim 125\text{nm}$ ), (b) 60s ( $h \sim 213\text{nm}$ ), (c) 120s ( $h \sim 236\text{nm}$ ), (d) 180s ( $h \sim 202\text{nm}$ ), (e) 2400s ( $h \sim 234$ ) e (f) 360s ( $h \sim 310\text{nm}$ ).

A **Figura 5.13** apresenta um gráfico da largura de interface ( $W$ ) em função de  $L$  para a amostra de PAH/FF no tempo de imersão de 180s. Através desse gráfico podemos obter a rugosidade de saturação da amostra,  $W_{\text{sat}} \sim 10\text{nm}$ , o expoente de rugosidade,  $\alpha \sim 0,90$  e o comprimento de correlação,  $L_c \sim 300\text{nm}$ .



**Figura 5.13** Largura de interface em função de  $L$  para um filme de PAH/FF. Tempo de imersão de 180s.

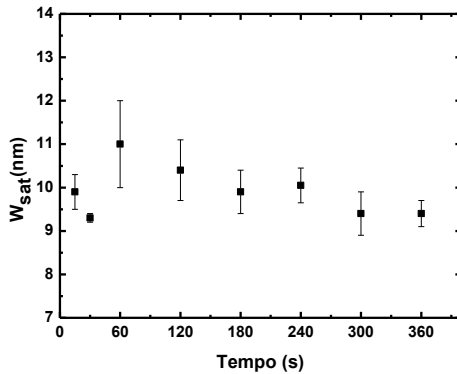
A **Figura 5.14** mostra um gráfico de  $W$  em função de  $L$  para a amostra de FF/PVS no tempo de imersão de 180s.



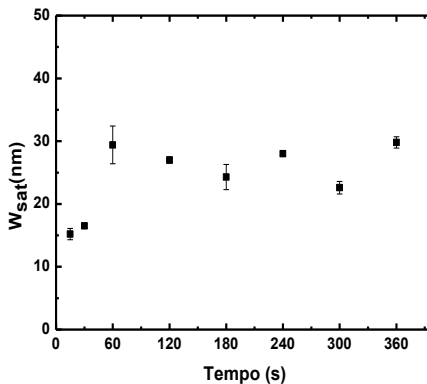
**Figura 5.14** Largura de interface em função de  $L$  para um filme de FF/PVS. Tempo de imersão de 180s.

Pelas **Figuras 5.13 e 5.14** podemos observar claramente os dois regimes descritos no capítulo 2, escalonamento e saturação. Comparando as duas figuras observamos que  $W_{sat}$  e  $L_c$  são maiores para o sistema FF/PVS, enquanto que o expoente de rugosidade permanece constante.

A rugosidade de saturação em função do tempo de imersão, calculada através da expressão da largura de interface, **eq. (2.14)**, é apresentada na **Figura 5.15** para as amostras de PAH/FF e **Figura 5.16** para as amostras de FF/PVS.



**Figura 5.15** Rugosidade de saturação em função do tempo de imersão para os filmes de PAH/FF.



**Figura 5.16** Rugosidade de saturação em função do tempo de imersão para os filmes de FF/PVS.

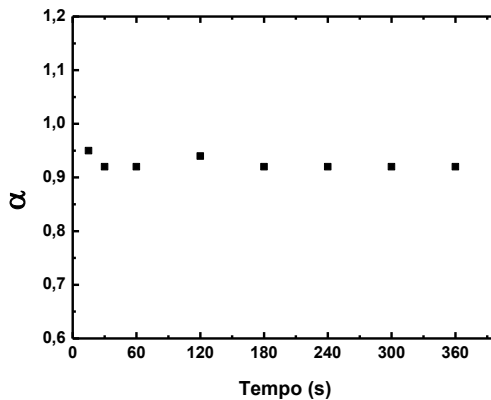
Podemos observar um regime inicial, nos primeiros tempos de imersão (15 s e 30s), um valor de  $W_{sat} < 10$  nm, **Figura 5.15** e  $W_{sat} < 15$ nm, **Figura 5.16**. Para os tempos iniciais, alguns autores na literatura alegam que o crescimento dos filmes é fortemente influenciado pela presença do substrato e, conseqüentemente na dinâmica de formação dos filmes. Aumentando o tempo de imersão (60s), ocorre um pequeno aumento na rugosidade de saturação,  $W_{sat} \sim 11$  nm, apresentando uma tendência a diminuir para tempos maiores de deposição até o 360s, conforme **Figura 5.15**. Embora tenhamos determinado que em  $t_{sat}$  (subseção 5.1.1, **Figura 5.1**) não há mais adsorção de partículas de ferro sobre o substrato, os valores da rugosidade tendem a diminuir após esse valor. Esse comportamento está relacionado ao fato de que as cadeias poliméricas tendem a alterar a sua conformação na presença da solução. O  $t_{sat}$  indica um regime estacionário, em que partículas adsorvem e desorvem do substrato, mantendo a quantidade de material sobre o substrato constante, porém as camadas adsorvidas melhoram sua distribuição e conformação no substrato, resultando numa diminuição da rugosidade. Esse resultado pode nos sugerir que quanto maior o tempo de imersão do substrato nas soluções, menos rugosas será a superfície das amostras produzidas.

A **figura 5.16** apresenta a rugosidade de saturação em função do tempo de imersão para os filmes de FF/PVS. Podemos observar que os valores da rugosidade apresentados pelo sistema FF/PVS, **Figura 5.16**, são maiores que os valores apresentados pelo sistema PAH/FF, **Figura 5.15**. Lembramos que o sistema PAH/FF apresenta FF na última camada molecular, e o sistema FF/PVS apresenta o PVS na última camada molecular. Foi demonstrado na Ref. [16] que a rugosidade para os sistemas PAH/FF independe do material que ocupa a última camada. O fato dos filmes FF/PVS terem apresentado uma morfologia mais irregular, esta morfologia pode estar relacionada a alta concentração do PVS na solução utilizada para o crescimento dos filmes.

Pela **Figura 5.16** podemos observar que o sistema FF/PVS apresenta um comportamento inicial (tempos iniciais até 60s) semelhante ao sistema PAH/FF (**Figura 5.15**), porém com um valor superior,  $W_{sat} \sim 15$ nm para 15s e 30s, e  $W_{sat} \sim 30$ nm para 60s. Esses valores são superiores ao sistema PAH/FF corroborando com as imagens topográficas obtidas por AFM (**Figuras 5.11 e 5.12**). Para os tempos maiores de imersão podemos observar que a rugosidade de saturação flutua em torno de 30nm, sendo esses valores maiores do que para o sistema PAH/FF.

Os valores de rugosidade de saturação encontrados para os filmes de FF/PVS, até esse momento, são maiores comparados com os valores de filmes PAH/FF, o mesmo podemos falar dos valores de  $L_c$ , em que o sistema FF/PVS apresenta um faixa de valores muito maiores que o apresentado pelo sistema PAH/FF. Essa diferença acentuada nos valores pode estar relacionada a concentração do PVS utilizada. Para o estudo com o número de bicamadas variável, tivemos que diminuir valores da concentração utilizada inicialmente devido a alta adsorção de FF. Mais detalhes são apresentados na seção 5.3.2.

A **Figura 5.17** apresenta os valores do expoente de rugosidade  $\alpha$  em função do tempo de imersão para amostras de PAH/FF. Podemos observar claramente um valor constante para  $\alpha$  em torno de 0,95. Lembramos que valores de  $\alpha$  próximos a 1 indicam uma superfície menos rugosa, e sua dimensão fractal  $D_f \approx 2,05$ .



**Figura 5.17** Expoente de rugosidade em função do tempo de imersão para os filmes de PAH/FF.

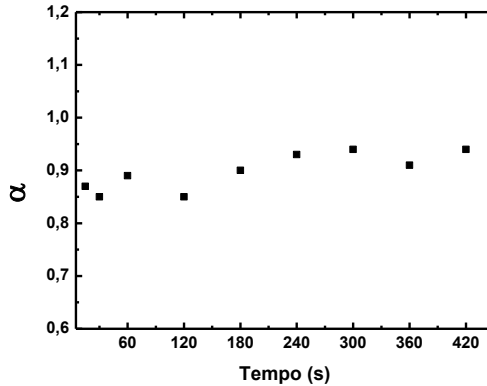
A **Figura 5.18** apresenta os valores de  $\alpha$  em função dos tempos de imersão para o sistema FF/PVS. Assim como o observado para o sistema PAH/FF, temos um valor de  $\alpha \sim 0,90$ , o que nos dá  $D_f \approx 2,10$  que novamente corresponde a uma superfície menos rugosa. Diferentemente do observado para o sistema PAH/FF, em que  $\alpha$  permanece constante, já o sistema FF/PVS apresenta uma tendência a aumentar o valor de  $\alpha$  em função do tempo de imersão.

Para  $\alpha \sim 1$  o sistema pode ser relacionado com o modelo de crescimento de Wolf-Villain [35], que leva em consideração a



possibilidade de difusão lateral entre as partículas que chegam a superfície e nela se difundem.

Esse modelo trata não apenas partículas chegando a superfície, mas também permite que elas difundam sobre ela, buscando uma melhor “acomodação” em função da energia superficial. As referências [27–26] apresentam em detalhes outros modelos teóricos de crescimento.



**Figura 5.18** Expoente de rugosidade em função do tempo de imersão para os filmes FF/PVS.

O processo de crescimento dos filmes LBL, para os sistemas estudados aqui, podem ser descritos pelo modelo teórico de Wolf-Villain [27-29,35]. Esse modelo considera a difusão superficial das partículas que chegam a superfície, onde partículas são depositados e nela se difundem. A equação que descreve o modelo é do tipo estocástico, que incorpora a difusão superficial e a deposição, tendo a forma:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h + \eta \quad (5-1)$$

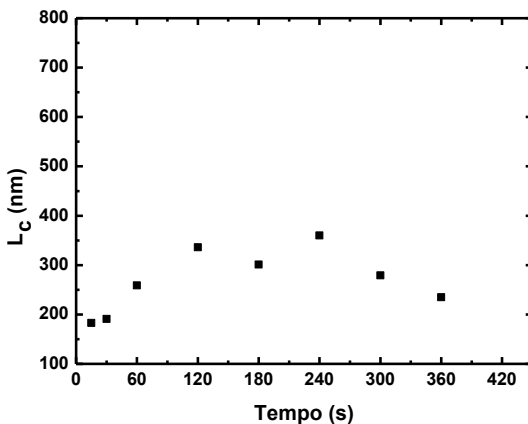
onde o termo  $\frac{\partial h}{\partial t}$  representa a taxa temporal de variação da altura do filme,  $K\nabla^4 h$  representa o termo de relaxação superficial e  $\eta$  representa o termo de ruído estocástico. Para o modelo de Wolf-Villain, o expoente de rugosidade é igual a 1.

Para este modelo, a difusão superficial das partículas depositadas que chegam à superfície geram uma corrente macroscópica, que é um vetor paralelo à superfície, das partículas que se difundem. Como a desorção é desconsiderada, as partículas difundidas não deixam mais a superfície, assim, mudanças locais na altura da superfície são resultados de uma corrente não nula ao longo da superfície. O processo de difusão depende do número de ligações locais que devem ser quebradas pela partícula após se acomodar na superfície, mas não depende da altura local da interface. O número de ligações de uma partícula aumenta com a curvatura local da superfície no ponto considerado. Portanto, se ao chegar a superfície, a partícula encontrar um “poço”, ela possuirá um número maior de vizinhos dificultando a sua difusão em direção a um sítio vizinho. Por outro lado, se a partícula encontrar um topo (o qual podemos relacionar ao um ponto de equilíbrio instável), menos vizinhos ela terá, dessa forma, maior será a facilidade em se difundir sobre a superfície.

Em analogia com o exposto acima, podemos relacionar o “poço” encontrado pela partícula com uma região de cargas de sinal oposto. Dessa forma, ela terá dificuldades em se difundir, uma vez que estará fortemente “ligada”. Por outro lado, se ao chegar a superfície, ela se deparar com uma região onde predomina cargas de mesmo sinal, ela tenderá a se difundir.

Esse raciocínio pode ser utilizado para explicar o comportamento da rugosidade dos filmes acima. Para tempos muito curtos, a rugosidade é caracterizada por um valor alto, sendo suavizada para tempos maiores devido ao processo de difusão. Esse comportamento pode ser visto na **Figura 5.15** para o sistema PAH/FF. Para o sistema FF/PVS, **Figura 5.16**, o comportamento é semelhante, onde um valor da rugosidade é maior nos tempos iniciais, mas que tende a ser suavizada com os tempos de imersão maiores.

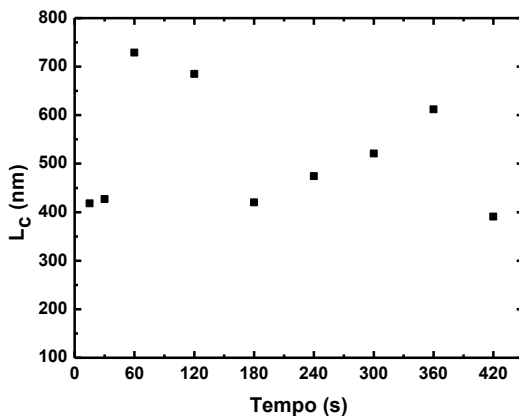
A **Figura 5.19** apresenta o comprimento de correlação em função do tempo de imersão. Podemos perceber uma tendência de aumento de  $L_c$  para os tempos de 15s até 120s, seguido de estabilização, e uma tendência de queda pra os tempos de 180s até 360s. Esse fato pode ser observado através das micrografias de AFM, **Figura 5.11**, que de 15s até 180 há um sutil aumento nas estruturas, e após esse valor, de 180 até 360s, ocorre uma diminuição no tamanho das estruturas. Através do comprimento de correlação determinamos qual o valor mínimo de  $L$  para o qual a superfície a ser analisada está completamente correlacionada.



**Figura 5.19** Comprimento de correlação em função do tempo de imersão para os filmes de PAH/FF.

A **Figura 5.20** apresenta o comprimento de correlação em função do tempo de imersão. Através das micrografias de AFM do sistema FF/PVS, **Figuras 5.12(a)-(b)**, podemos perceber um aumento nas estruturas entre os tempos de 15s até 60s e para os valores de  $L_c$  apresentados na **Figura 5.20**, para os mesmos tempos. Em 180s temos uma diminuição nos valores de  $L_c$ , sendo possível observar esse mesmo comportamento através das micrografias de AFM, **Figura 5.12**. Para os tempos seguintes de 180s até 360s, notamos através da **Figura 5.20**, um aumento linear no valor de  $L_c$  até o tempo de 360s.

Comparando os valores mínimos e máximos de  $L_c$  para os sistemas PAH/FF e FF/PVS, notamos uma diferença acentuada entre dois sistemas. O sistema PAH/FF apresenta valores que variam desde 175nm até 375nm enquanto o sistema formado por FF/PVS apresenta valores que variam desde 400nm até 750nm, o que corrobora com a mudança da morfologia entre os sistemas.

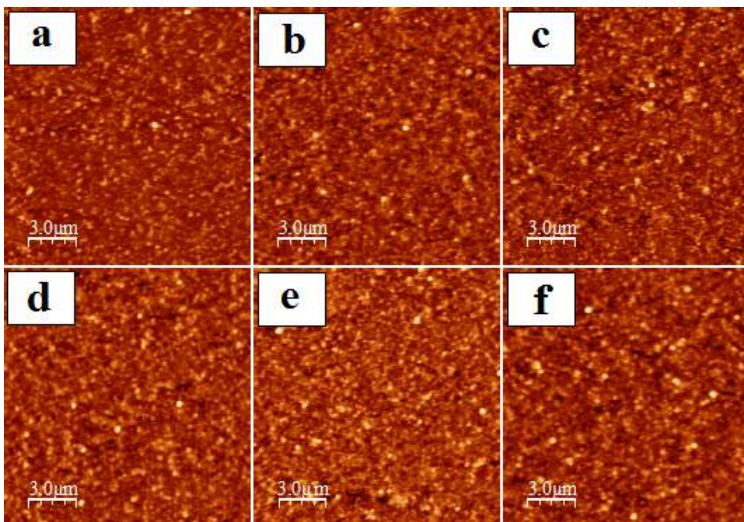


**Figura 5.20** Comprimento de correlação em função do tempo de imersão dos filmes de FF/PVS.

### 5.3.2 Variação do pH da solução polimérica

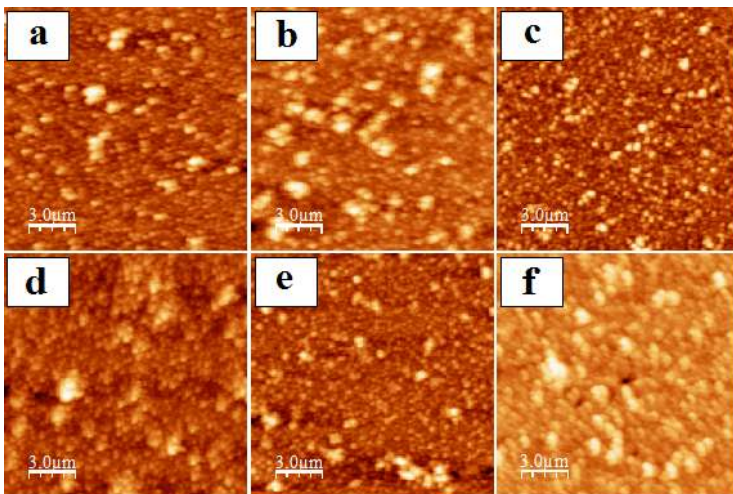
Nessa seção apresentamos os estudos da morfologia e espessura das amostras preparadas variando-se o pH da solução polimérica. Todas as amostras desta seção contém 5 bicamadas.

As micrografias apresentadas na **Figura 5.21** mostram as imagens morfológicas dos filmes produzidos em diferentes valores de pH para o sistema PAH/FF. Uma distribuição uniforme e homogênea das estruturas pode ser observado, estando relacionado ao fato de termos utilizado o tempo ideal para o crescimento dos filmes,  $t_{sat}$ , em toda a faixa de pH estudado.



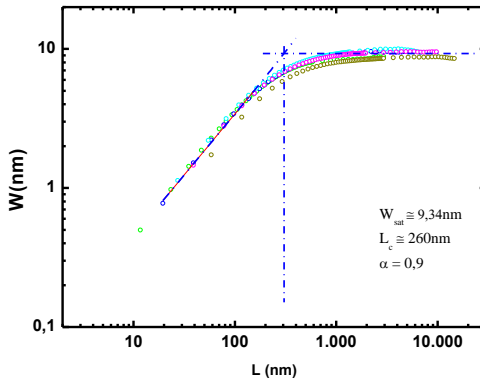
**Figura 5.21** Imagens de AFM dos filmes de PAH/FF em função do pH. Imagens com área de  $(15 \times 15) \mu\text{m}^2$ . (a) pH 3 (h ~ 114nm), (b) pH 4 (h ~ 97nm), (c) pH 5 (h ~ 90nm), (d) pH 6 (h ~ 107nm), (e) pH 7 (h ~ 104nm) e (f) pH 8 (h ~ 115nm).

A **Figura 5.22** apresenta as micrografias obtidas por AFM para os filmes FF/PVS. Nestas micrografias podemos observar estruturas maiores dispersas sobre essa superfície. Comparando as imagens da **Figura 5.21** referentes aos filmes de PAH/FF, a morfologia para os filmes FF/PVS é diferente. Observamos que para o PAH/FF temos uma morfologia mais uniforme, enquanto que para o filme de FF/PVS temos aglomerados maiores dispersos sobre a superfície.



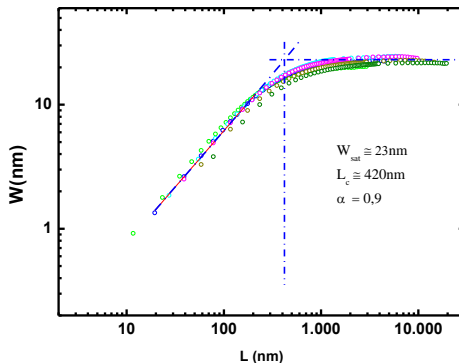
**Figura 5.22** Imagens de AFM dos filmes de FF/PVS em função do pH. Imagens com área de  $(15 \times 15) \mu\text{m}^2$ . (a) pH 3 (h ~ 212nm), (b) pH 4 (h ~ 252nm), (c) pH 5 (h ~ 184nm), (d) pH 6 (h ~ 280nm), (e) pH 7 (h ~ 291nm) e (f) pH 8 (h ~ 365nm).

A **Figura 5.23** apresenta o gráfico da largura de interface em função do pH para os filmes de PAH/FF em pH 5. A partir do gráfico podemos obter os valores de  $W_{sat} \sim 10\text{nm}$ ,  $L_c \sim 300\text{nm}$  e  $\alpha \sim 0,90$ .



**Figura 5.23** Largura de interface em função de L para um filme de PAH/FF, para pH 5.

A **Figura 5.24** apresenta o gráfico da largura de interface em função do pH para os filmes de FF/PVS em pH 5. Para este sistema os valores obtidos para  $W_{sat} \sim 23\text{nm}$ ,  $L_c \sim 420\text{nm}$  e  $\alpha \sim 0,90$



**Figura 5.24** Largura de interface em função de L para um filme de FF/PVS, para pH 5.

Comparando as duas figuras 5.23 e 5.24 podemos observar, que, novamente, os filmes FF/PVS apresentaram valores maiores para  $W_{sat}$  e  $L_c$  em relação aos filmes de PAH/FF com exceção do  $\alpha$  que apresentou aproximadamente o mesmo valor.

A Figura 5.25 apresenta  $W_{sat}$  em função do pH para os filmes de PAH/FF. Podemos observar que o  $W_{sat}$  tem um tendência a diminuir inicialmente p/ pHs iniciais, apresentando um pequeno aumento para pHs maiores e permanecendo aproximadamente constante para estes dentro do erro experimental.

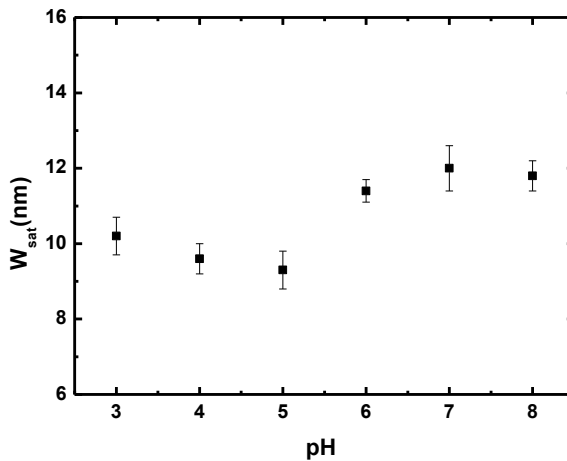
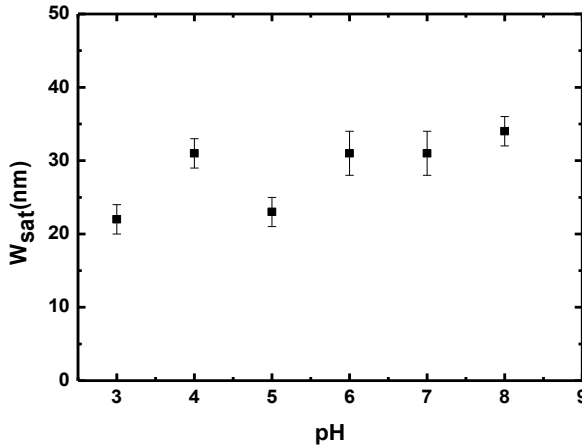


Figura 5.25 Largura de interface em função do pH da solução polimérica dos filmes de PAH/FF.



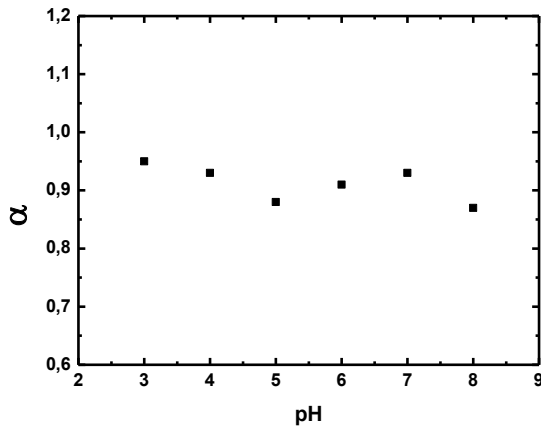
A rugosidade dos filmes FF/PVS em função do pH é apresentada na **Figura 5.26**.



**Figura 5.26** Largura de interface em função do pH da solução polimérica dos filmes de FF/PVS.

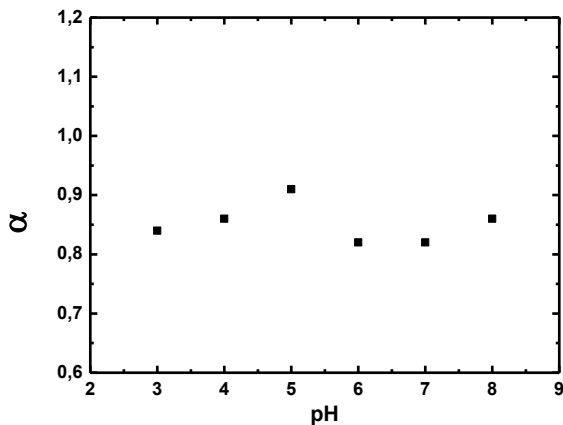
Podemos observar um aumento dos valores da rugosidade de saturação em função do pH. Exceto para pH 4 onde nós temos um valor superior aos pHs 3 e 5. Esse valor superior para o valor da rugosidade de saturação para o pH 4 é visualizado na sua micrografia correspondente, **Figura 5.22-(d)**, em que mesma apresenta maior quantidade de estruturas de tamanhos maiores sobre a superfície. Os valores da rugosidade de saturação dos filmes FF/PVS são superiores em relação aos filmes de PAH/FF.

A **Figura 5.27** apresenta os valores de  $\alpha$  para os filmes de PAH/FF, com  $\alpha \sim 0,95$  com uma tendência a diminuir com o aumento dos valores de pH.



**Figura 5.27** Largura de interface em função do pH da solução polimérica dos filmes de PAH/FF.

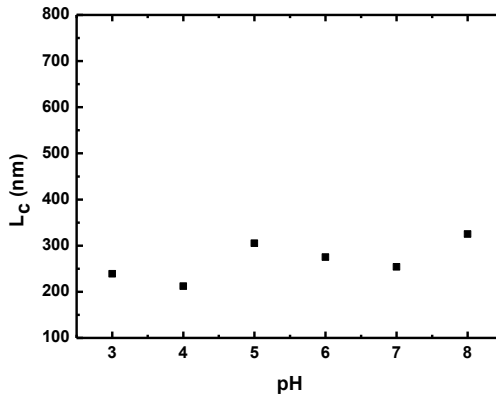
A **Figura 5.28** apresenta o expoente de rugosidade dos filmes de FF/PVS, onde temos os valores de  $\alpha \sim 0,85$ .



**Figura 5.28** Expoente de rugosidade em função do pH da solução polimérica dos filmes de FF/PVS.

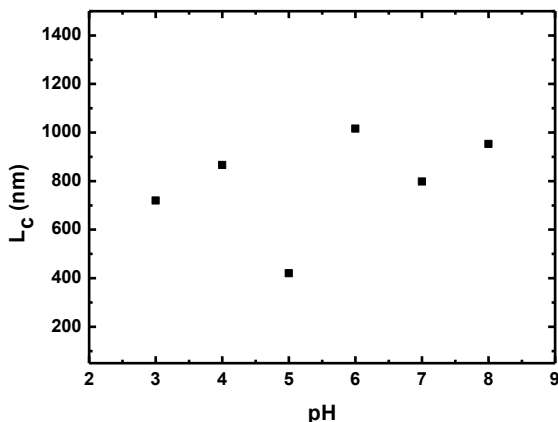
Os valores de  $L_c$  apresentados na **Figura 5.29**, mostram um tendência de aumento de aproximadamente 250nm para pH 3 até 350nm para pH 8. Essa pequena diferença nos valores, e aumento apresentado, pode ser observado através das micrografias de AFM apresentadas na **Figura 5.21**, onde podemos perceber claramente um aumento gradativo no tamanho das estruturas.

Os valores de  $L_c$  em função do pH, apresentam uma pequena redução se comparados aos valores de  $L_c$  em função do tempo de imersão. Outro fato interessante é  $L_c$  em função do pH que apresenta um tendência de aumento com o aumento do pH, enquanto  $L_c$  em função do tempo apresenta um aumento inicial indo de 15 até 120s e um diminuição de 180s até 360s.



**Figura 5.29** Comprimento de correlação em função do pH da solução polimérica dos filmes de PAH/FF.

A **Figura 5.30** apresenta o comprimento de correlação em função do pH para os filmes de FF/PVS. Os valores de  $L_c$  apresentam um comportamento praticamente constante, com exceção do valor apresentado para pH 5, como pode ser visto através da **Figura 5.30** e observado pela micrografia de AFM, **Figura 5.22-(c)**, em que há uma clara diminuição no tamanho das estruturas para esse valor de pH.



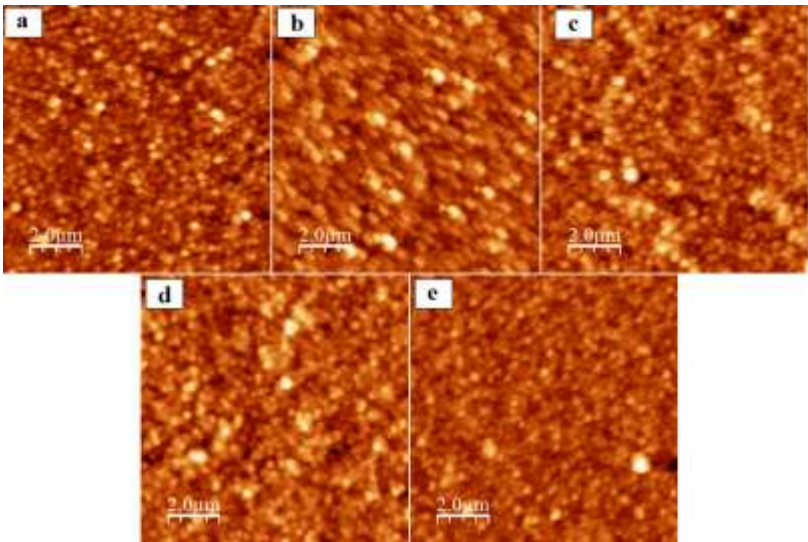
**Figura 5.30** Comprimento de correlação em função do pH da solução polimérica dos filmes FF/PVS.

Notamos um aumento no valor máximo atingido por  $L_c$  em função do pH (1000nm) em relação ao valor de  $L_c$  em função do tempo (750nm). Comparando os valores mínimos e máximos de  $L_c$  em função do pH para os sistemas PAH/FF e FF/PVS, notamos uma diferença significativa entre seus valores. O sistema PAH/FF apresenta valores que variam desde 200nm até 300nm enquanto o sistema FF/PVS apresenta valores que variam desde 400nm até 1000nm. Se desconsiderarmos o valor de  $L_c$  para o pH 5, a variação nos valores diminui indo de 700nm até 1000nm.

### 5.3.3 Variação do número de bicamadas

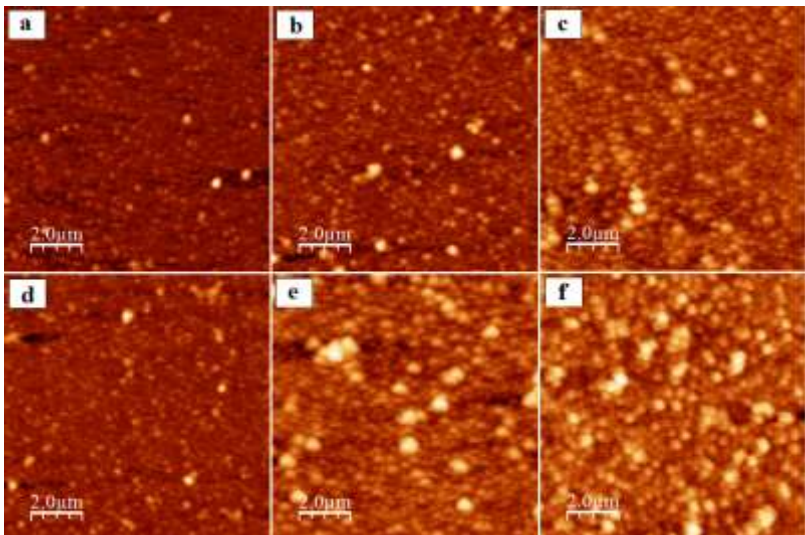
A rugosidade é outro fator modificado pelo número de bicamadas dos filmes, tendendo a aumentar à medida que mais bicamadas são acrescentadas. Observa-se ainda, que a rugosidade é independente do material deixado na camada mais externa, mostrando valores de rugosidade idênticos tanto para PAH/FF quanto para FF/PAH [16].

A **Figura 5.31** apresenta as imagens obtidas por AFM dos filmes de PAH/FF em função das bicamadas. Não são observadas mudanças morfológicas acentuadas quando varia-se o número de bicamadas para os filmes de PAH/FF.



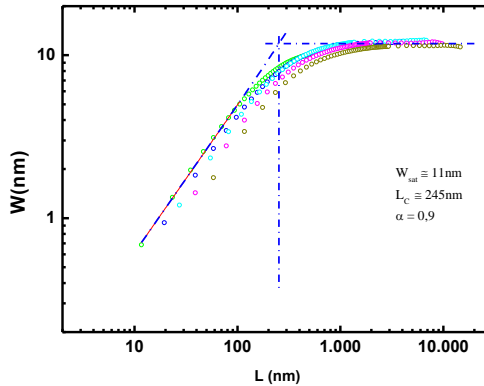
**Figura 5.31** Imagens de AFM dos filmes de FF/PAH em função do número de bicamadas. Imagens com área de  $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ . (a) 5 bicamadas ( $h \sim 104\text{nm}$ ), (b) 10 bicamadas ( $h \sim 95\text{nm}$ ), (c) 15 bicamadas ( $h \sim 154\text{nm}$ ), (d) 20 bicamadas ( $h \sim 157\text{nm}$ ) e (e) 25 bicamadas ( $h \sim 179\text{nm}$ ).

A **Figura 5.36** apresenta as imagens obtidas por AFM dos filmes de FF/PVS para diferentes números de bicamadas. Observamos um aumento no tamanho das estruturas conforme se aumenta o número de bicamadas. Observa-se claramente a diferença morfológica entre os filmes de 2 bicamadas até o filmes de 15 bicamadas.



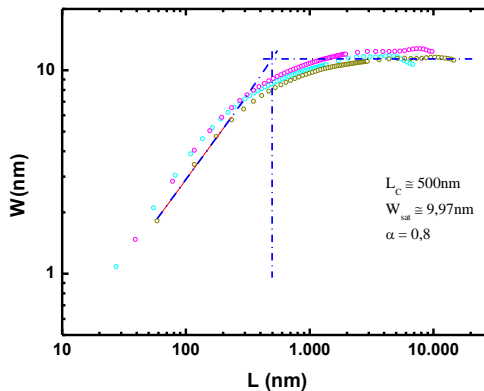
**Figura 5.32** Imagens de AFM dos filmes de FF/PVS em função do número de bicamadas. Imagens com área de  $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$ . (a) 2 bicamadas ( $h \sim 118\text{nm}$ ), (b) 3 bicamadas ( $h \sim 105\text{nm}$ ), (c) 5 bicamadas ( $h \sim 127\text{nm}$ ), (d) 8 bicamadas ( $h \sim 149\text{nm}$ ), (e) 10 bicamadas ( $h \sim 153\text{nm}$ ) e (f) 15 bicamadas ( $h \sim 148\text{nm}$ ).

A **Figura 5.33** apresenta o gráfico da largura de interface para os filmes PAH/FF em função de  $L$  para uma amostra de 5 bicamadas. As curvas apresentam os dois regimes inclinação e saturação onde podemos obter os valores  $W_{sat} \sim 11\text{nm}$ ,  $L_c \sim 250\text{nm}$  e  $\alpha \sim 0,9$ .



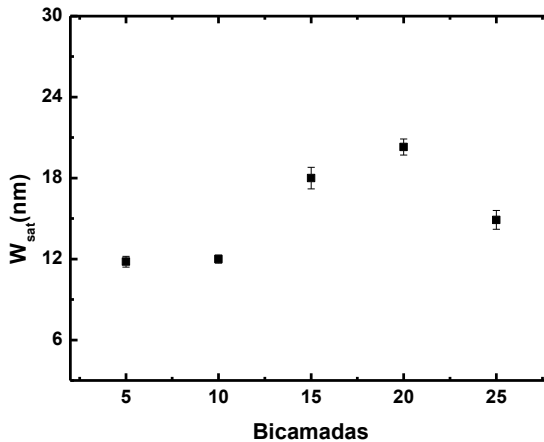
**Figura 5.33** Largura de interface em função de  $L$  para um filme de PAH/FF, amostra com 5 bicamadas.

A **Figura 5.34** apresenta o gráfico da largura de interface para os filmes FF/PVS em função de  $L$  para uma amostra de 5 bicamadas. Através do gráfico é possível obter os valores de  $W_{sat} \sim 11,5\text{nm}$ ,  $L_c \sim 500\text{nm}$  e  $\alpha \sim 0,83$ .



**Figura 5.34** Largura de interface em função de  $L$  para um filme de FF/PVS, amostra com 5 bicamadas.

A **Figura 5.32** apresenta os valores da rugosidade de saturação em função de  $L$  para uma amostra de 5 bicamadas para os filmes de PAH/FF. A rugosidade dos filmes apresentou valores constantes entre 5 bicamadas e 10 bicamadas, em torno de 12nm, aumentando até 21nm para a amostra de 20 bicamadas, diminuindo para 15nm para a amostra com 25 bicamadas, **Figura 5.32**, de acordo com o observado nas imagens das micrografias, **Figura 5.31**.



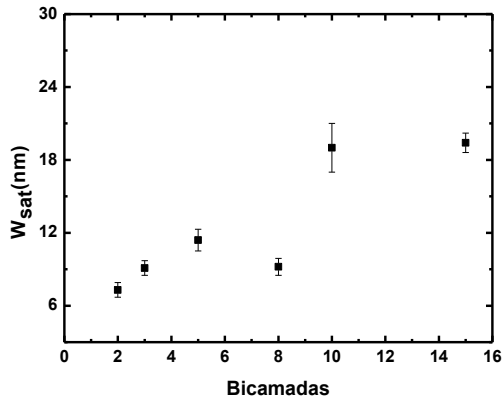
**Figura 5.35** Rugosidade de saturação em função do número de bicamadas dos filmes de PAH/FF.

Apresentamos na **Figura 5.36** os valores da rugosidade de saturação em função do número de bicamadas para os filmes de FF/PVS. Podemos observar um aumento da rugosidade de saturação em função das bicamadas, exceto para a amostra com 8 bicamadas, onde esse menor valor para essa amostra pode ser observado através da sua correspondente micrografia, **Figura 5.32-(d)**.

Como discutido anteriormente, a diminuição nos valores da concentração para este estudo, acarretou em uma morfologia mais homogênea e uniforme para os filmes de FF/PVS em relação aos correspondentes filmes em função do tempo e do pH, **Figura 5.12** e **5.22**, respectivamente, fato esse que pode ser verificado pelos valores de  $W_{sat}$ , **Figura 5.36**. Os filmes preparados em concentrações mais elevadas, seções **5.3.1** e **5.3.2**, apresentavam  $W_{sat} \sim 30\text{nm}$  para 5

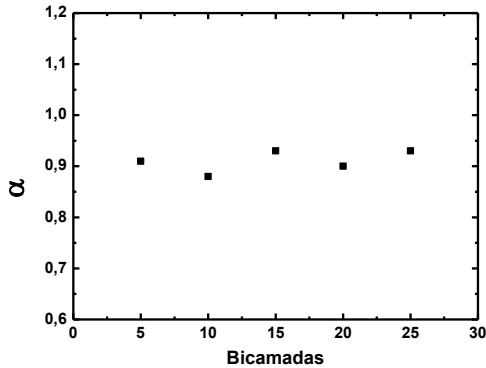


bicamadas. Para esta seção, onde diminuimos a concentração, obtivemos  $W_{sat} \sim 12\text{nm}$  para a amostra de 5 bicamadas, uma redução de 60% no valor da rugosidade. Com isso podemos perceber a importância da concentração da solução polimérica na morfologia do sistema FF/PVS.



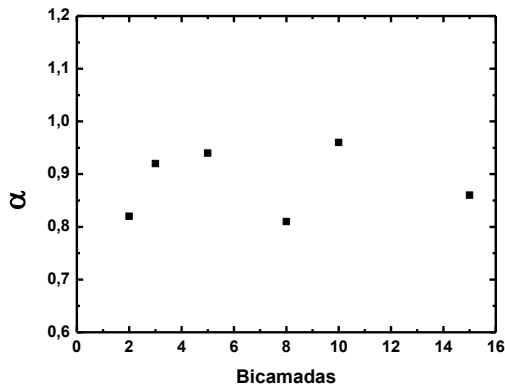
**Figura 5.36** Rugosidade de saturação em função do número de bicamadas dos filmes de FF/PVS.

A **Figura 5.37** apresenta os valores do expoente de rugosidade em função do número de bicamadas para as amostras de PAH/FF. Podemos verificar que o valor de  $\alpha$  permanece constante ( $\alpha \sim 0,9$ ) para as bicamadas estudadas.



**Figura 5.37** Expoente de rugosidade em função do número de bicamadas dos filmes de PAH/FF.

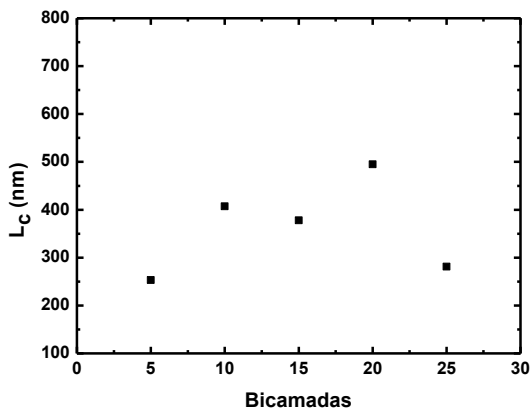
A **Figura 5.38** apresenta os valores do expoente de rugosidade em função do número de bicamadas para o sistema FF/PVS. Para esse sistema verificamos a existência de oscilações dos valores de  $\alpha$ , indicando uma dependência com o número de bicamadas crescidas.



**Figura 5.38** Expoente de rugosidade em função do número de bicamadas dos filmes de FF/PVS.

A **Figura 5.39** apresenta o comprimento de correlação em função do número de bicamadas para os filmes de PAH/FF. Como

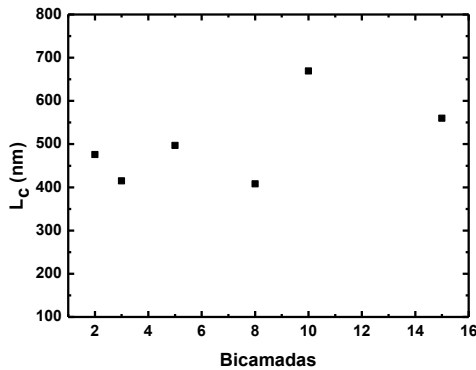
discutido acima, através das micrografias de AFM (**Figura 5.31**), as estruturas tendem a aumentar com o aumento do número de bicamadas. Podemos fazer a mesma constatação pelos valores de  $L_c$  através da **Figura 5.39**, onde podemos perceber um aumento indo desde 5 bicamadas até 20 bicamadas com uma diminuição para o filme com 25 bicamadas, de acordo com as micrografias, **Figura 5.31**.



**Figura 5.39** Comprimento de correlação em função do número de bicamadas dos filmes de PAH/FF.

Aqui podemos notar ainda, um aumento no valor máximo de  $L_c$  em função do número de bicamadas ( $L_c \sim 500\text{nm}$ ), se comparados aos valores de  $L_c$  em função de imersão ( $L_c \sim 375\text{nm}$ ) e  $L_c$  em função do pH ( $L_c \sim 300\text{nm}$ ).

A **Figura 5.40** apresenta o comprimento de correlação em função do número de bicamadas para os filmes de FF/PVS. Podemos observar certa constância nos valores  $L_c$  até 8 bicamadas, com  $L_c \sim 450\text{nm}$ , com um aumento acentuado para  $700\text{nm}$  para 10 bicamadas, seguida de uma diminuição até  $650\text{nm}$  para 15 bicamadas. Embora apresente um comportamento variável ponto a ponto, é possível perceber uma tendência de aumento de  $L_c$  com o número de bicamadas. Esse aumento pode ser verificado através das micrografias de AFM, **Figura 5.32**, na qual notamos claramente um aumento nas estruturas, **Figura 5.32-(a)** até **Figura 5.32-(f)**.



**Figura 5.40** Comprimento de correlação em função do número de bicamadas dos filmes de FF/PVS.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A produção de amostras com FFs com as diferentes matrizes poliméricas foram realizadas e reproduzidas em diversas etapas, como variação de tempo, pH e número de bicamadas. Isso mostra a reprodutibilidade da técnica aplicada a esse sistema. O desconhecimento da melhor concentração de PVS a se utilizar, nos obrigou a mudar a concentração do polímero devido à alta quantidade de FF adsorvido, ocasionando saturação no sinal de absorvância. Com isso, conseguimos realizar uma análise adicional, inicialmente não proposta para esse trabalho, com relação à variação da concentração da solução polimérica. A nova concentração reduzida nos mostrou uma diminuição de uma ordem de grandeza no espectro de absorção. Com isso, fica clara a dependência da quantidade de material adsorvido com a concentração dos polímeros utilizada, onde foi possível ainda, comparar a morfologia, onde podemos perceber a existência de aglomerados, resultando em uma superfície menos homogênea. Com a redução da concentração, essa quantidade de aglomerados observada foi reduzida, e a morfologia dos filmes se apresentou mais homogênea.

A dependência linear da absorvância com o número de bicamadas, bem conhecida da literatura, foi verificada nas amostras preparadas com os dois tipos de FF e com os dois tipos de polímeros.

As amostras apresentaram tempos de saturação diferentes: com PAH em torno de 3min e com PVS em torno de 4min. Os FFs utilizados são essencialmente os mesmos, tendo praticamente os mesmos parâmetros, com diferença de um ser polication (PAH) e o outro um poliânion (PVS). Isso sugere que o tipo de polímero utilizado é o diferencial no comportamento do crescimento dos filmes. Como já reportado na literatura a dependência de fatores estruturais e morfológicos dos filmes deve-se aos tipos de polieletrólitos utilizados em cada estudo.

Esse trabalho de mestrado nos possibilitou estudar filmes finos preparados com FFs de forma sistemática em função de vários parâmetros de produção que caracterizam as amostras. Embora a produção de filmes finos preparados com FFs já houvesse sido realizada anteriormente, essa é a primeira vez que um estudo sistemático é feito. A partir desse momento, sabemos quais os melhores parâmetros a serem utilizados para confeccionar filmes LBL e obter as melhores amostras para serem empregadas em outros estudos, como por exemplo, a

remoção do filme LBL, facilitando medidas de VSM com temperaturas variáveis, emprego no recobrimento de outras superfícies, ou ainda variar outros parâmetros tais como concentração das soluções tanto poliméricas quanto do FF.

A utilização de leis de escala para análise das imagens de AFM foi fundamental para um análise estatística das imagens e obtenção de parâmetros importante sobre a forma de crescimento destes filmes. A partir desta dissertação, esta técnica foi incorporada ao grupo de pesquisa e poderá ser aplicada no estudo de outros filmes finos.

De um modo geral, a partir deste trabalho obtivemos um panorama mais claro da produção e parâmetros relevantes para a obtenção de filmes nanoestruturados de FFs.

Como perspectivas para trabalhos futuros, devemos aprofundar o estudo com os polieletrólitos fortes, em especial o PVS, variando-se parâmetros tais como força iônica da solução através da adição de sais, por meio de cloreto de sódio (NaCl), por exemplo, e concentrações. É necessário estudar o comportamento do tempo de adsorção com relação às concentrações dos materiais e valores de pH. Esse estudo poderá nos dar certeza quanto ao suposto acima, sobre a diferença nos tempos de adsorção.

Ainda como perspectivas, a realização de medidas de espessura dos filmes através de outras técnicas tais como QCM, elipsometria e refletividade de raios X devem ser levadas em conta para um controle mais preciso da espessura. Além disso, através de difração de raios X será possível determinar se as camadas de FF e polímeros são bem definidas.

## 7 REFERÊNCIAS

---

- [1] Decher, G., *Science*, **277**, 1232, (1997).
- [2] Armand, F., Cabezón, B., Martínez-Díaz M. V., Ruau-del-Teixie, A., Torres, T., *J. Mater. Chem.*, **7**(9), 1741, (1997).
- [3] Nunes, G. E., *Estudo de Filmes Nanoestruturados de Azocorantes para Alinhamento de Cristais Líquidos*. 2010. 87p. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- [4] Ferreira, Q., Gomes, P. J., Maneira, M. J. P., Ribeiro, P. A., Raposo, M., *Sens. Actuat. B*, **126**, 311 (2007).
- [5] Kotov, N. A., Dékánin, I., Fendler, J. H., *J. Phys. Chem*, **99**, 13065, 1995.
- [6] Gao, M., Richter, B., Kirsten, S., Möhwald, H., *J. Phys. Chem.*, **102**, 4096, 1998.
- [7] Shiratori, S. S., Rubner, M. F., *Macromolecules*, **33**, 4213, (2000).
- [8] Yoo, D., Shiratori, S. S., Rubner, M. F., *Macromolecules*, **31**, 4309 (1998)
- [9] Steitz, R., Jaeger, W., Klitzing, R. v., *Langmuir*, **17**, 4471, 2001.
- [10] Schoeler, B., Kumaraswamy, G., Caruso, F., *Macromolecules*, **35**, 889, 2002
- [11] Bennig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel, E., *Phys. Rev. Lett.* 1982, **49**, 57.
- [12] Bennig, G., Quate, C., Gerber, Ch., *Phys. Rev. Lett.* 1986, **56**, 930
- [13] Alves, C. R., *Efeitos de Tamanhos Finitos e Interface em Nanopartículas e Nanocolóides Magnéticos*. 2008. 191p. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
- [14] Souza, K. C. de., Mohallem, N. D. S., *Quim. Nova*, XY, 00, 1, 2011.
- [15] de Souza, N. C., Zucolotto, V., Silva, J. R., Santos, F. R., dos Santos, D. S. Jr., Balogh, D. T., Oliveira, O. N. Jr., Giacometti, J. A. *J. Coll. Inter. Sci.*, **285**, 544 (2005)
- [16] Pereira, A., Alves, S., Casanova, M., Zucolotto, V., Bechtold, I. H., *J. Nanopart. Res.* **12**, 8, 2779 (2010)
- [17] Fried, J. R., *Polymer Science and technology*. Prentice Hall PTR, New Jersey, 1995.
- [18] Dobrynin, A. V., Rubinstein, M., *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 1049 (2005)

- [19] Choi, J., Rubner, M. F., *Macromolecules*, **38**, 116 (2005)
- [20] Schlenoff, J. B., Dubas, S. T., *Macromolecules*, **34**, 592 (2001)
- [21] Knobel, M. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, Vol. 22, 3 (2000)
- [22] Cullity, B. D., *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- [23] Nussenzveig, H. M., *Física Básica – Eletromagnetismo*. Vol. 3. Ed. Blücher, 1997.
- [24] Dotto, M. E. R., *Análise não Linear do Ruído Barkhausen de Fitas Magnéticas Amorfas sob Tensão Mecânica Variada*. 1998. 84p. Dissertação (Mestrado em Física). Curso de Mestrado em Física, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1998.
- [25] Holm, C., Weis, J. J., *Curr. Opin. Colloid. Inter. Sci.*, **10**, 133 (2005)
- [26] Oliveira, R. M. de, *Ferrofluidos em Células de Hele-Shaw de Espaçamento Variável. O Papel do Campo Magnético e dos Estresses Viscosos*. 2007. 105p. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.
- [27] Barabási, A. –L., Stanley, H. E., *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [28] Dotto, M. E. R., *Universalidade e Leis de Escalas em Amostras de Silício Atacadas Quimicamente*. 2003. 188p. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Física. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- [29] Cruz, T. G. de Souza, *Leis de Escala e Dimensão Fractal em Filmes Finos: Microscopia de Força Atômica e Técnicas Eletroquímicas*. 2002. 136p. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Física. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002
- [30] Choi, J. *Fundamental Studies of pH- Sensitivity in Polyelectrolytes Multilayers*. 137p. Thesis (Doctor of Philosophy in Polymer Science). Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology (2004).
- [31] dos Santos, D. F. A., *Microscopia de Força Atômica in-Situ de Superfícies de Membranas Poliméricas de Nafion com Nanopartículas de Sílica Incorporadas*. 2008. 80p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.



- [32] Magnov, S. N., Whangbo, M. –H., Surface Analysis with STM and AFM – Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis. VHC, Verlagsgessellschaft, 1996
- [33] Barros, D. S. Estudo Espectroscópico e Morfológico de Filmes Automontados de Azocompostos. 2006. 116f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2006.
- [34] Mamedov, A. A., Kotov, N. A., Langmuir, 16, 5530 (2000)
- [35] Wolf, D. E., Villain, J., Europhys. Lett. 13 (5), 389 (1990)