

Caracterização do regime de crescimento de multicamadas de polieletrólitos via elipsometria e AFM

Tamiris de Almeida¹, Pítias Eduardo da Silva², Ladário da Silva^{1,3}, Letícia Vitorazi^{1,2}

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM), EEIMVR, Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, Brasil.

² Laboratório de Materiais Poliméricos, Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, Brasil.

³ Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais, ICEx, Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, Brasil.

Área: Polímeros

Resumo: Nos últimos anos o estudo dos polieletrólitos em multicamadas (PEMs) tem sido alvo de interesse para a fabricação de materiais com aplicação em diferentes campos como na modificação de superfícies e fabricação de sensores. Neste trabalho filmes de poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC) e alginato de sódio foram preparados através da técnica layer by layer e caracterizados por elipsometria e microscopia de força atômica (AFM). Por meio de ambas as técnicas, a espessura das camadas foi obtida para identificação do regime de crescimento dos filmes.

Palavras-Chave: Filmes poliméricos; Layer-by-layer; Elipsometria.

Introdução e objetivos do trabalho

Polieletrólitos podem formar complexos a partir da interação eletrostática entre macroíons catiônicos e aniônicos gerando os polieletrólitos complexos (PECs). Adicionalmente, polieletrólitos podem formar filmes finos através de deposições sequenciais de policátions e poliânions sobre uma superfície, geralmente empregando a técnica de associação comumente conhecida como *layer by layer* (LbL), formando assim os polieletrólitos em multicamadas (PEMs) (DAS; TSIANOU, 2017).

O regime de crescimento das multicamadas de polieletrólitos pode ser linear ou exponencial, sendo que o regime de crescimento pode influenciar nas características do material resultante. No crescimento linear são encontradas estruturas estratificadas onde as camadas são finamente acomodadas. Já no crescimento exponencial ocorre difusão dos polieletrólitos dentro e fora do filme formando filmes mais espessos (RYDZEK et al., 2015).

Desta forma, caracterizar as espessuras dos filmes de polieletrólitos em função do número de camadas depositadas é interessante para se avaliar as propriedades dos mesmos. Para se determinar tais espessuras, pode-se utilizar a técnica de elipsometria, que consiste em medir a mudança do estado de polarização da luz quando interage com uma amostra e a técnica AFM que faz uma análise de superfícies de contorno através de uma ponteira (NG; TAY; WANG, 2009; ROANE; PEPPER, 2015).

O presente estudo teve como objetivo caracterizar a espessura dos filmes do

polieletrólito PDADMAC e alginato de sódio via elipsometria e AFM para analisar o regime de crescimento de filmes em função do pH.

Materiais e Métodos

Foram preparadas soluções poliméricas aquosas na concentração 20 mM em pH 10 e 3.

Crescimento do filme layer by layer:

A deposição das camadas foi realizada aplicando-se a técnica LbL que está representada na Figura 1. O processo foi repetido até obter 5, 10, 15 e 20 camadas em cada pH.

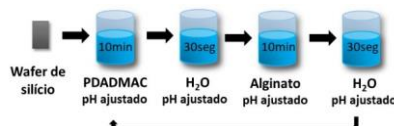


Figura 1. Esquema LbL de deposição dos filmes.

Elipsometria:

Para as medidas de elipsometria foi utilizado o elipsômetro da marca SEMILAB®, modelo SOPRA GES 5E, de polarizador rotativo com microspots, lâmpada de Xe, com faixa de espectro de 250-1000 nm. Utilizou-se ângulo de incidência de 70° e as medidas foram realizadas a 23°C. Leis de dispersão foram aplicadas aos parâmetros elipsométricos (ψ , Δ) em função do comprimento de onda (λ) para obtenção das propriedades ópticas e espessura dos filmes (SANTOS et al., 2017).

AFM:

As medidas realizadas utilizando um Microscópio de Força Atômica Nanosurf, modelo FlexAFM V2 com ponteira do tipo Tap190Al-G. Um corte foi feito nos filmes e as medições foram realizadas por digitalização dentro e fora do corte. O tamanho da área digitalizada foi de 30 x 30 μm . A varredura foi realizada em quatro diferentes regiões de corte e foram obtidos 15 pontos de cada região para calcular a média de espessura do filme.

Resultados e Discussão

Para as camadas de polieletrólitos crescidas foram obtidos os parâmetros elipsométricos (ψ , Δ). A partir de ajuste empregando leis de dispersão e o auxílio do parâmetro estatístico R^2 que se apresentou de 0,90 a 0,99, foram determinadas, para cada pH, as espessuras das camadas formadas demonstradas na Tabela 1.

Tabela 1. Espessura da camada dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio via elipsometria

Nº de camadas	Espessura (nm) pH 3	Espessura (nm) pH10
5 camadas	2,5	2,1
10 camadas	42,0	13,4
15 camadas	80,5	24,0
20 camadas	336,9	44,5

As medidas de AFM foram feitas com o intuito de comparar os resultados de espessura obtidos com aqueles obtidos via medidas elipsométricas. Através do escaneamento na região do corte foi possível obter uma imagem topográfica de onde foram extraídas as informações de espessura relatadas na Tabela 2.

Tabela 2. Espessura da camada dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio via AFM.

Nº de camadas	Espessura (nm) pH 3	Espessura (nm) pH10
5 camadas	4,10	2,70
10 camadas	53,2	14,1
15 camadas	82,5	25,1
20 camadas	244	44,6

Com os valores de espessura foi então plotado os gráficos de espessura x camadas (dados não apresentados), para os filmes feitos em pH 3 e 10 contendo as camadas 5, 10, 15 e 20. Foi observado que as camadas apresentaram um perfil de crescimento diferente de acordo com o pH. Em pH 10, em que há grande repulsão entre os segmentos de cadeia devido a presença do grupamento COO^- do alginato, com isso as camadas ficam mais finas e alongadas resultando

no crescimento linear. Esse tipo de crescimento está associado a formação de filme mais estruturado e com interações fortes. Já em pH 3 (pH ácido), em que ocorre menos repulsão entre os segmentos e as cadeias poliméricas estão mais enoveladas tornando o filme mais espesso. Esse regime de crescimento está relacionado a filmes menos estruturados, de interações fracas e presença de difusão (KIM; YOON; KIM, 2004; RYDZEK et al., 2015).

Considerações finais

Os valores para espessuras dos filmes obtidos por elipsometria apresentaram concordância com os obtidos por AFM. O regime de crescimento das camadas apresentou uma variação de acordo com o pH do meio. Em pH básico obteve-se um regime de crescimento linear e em pH ácido o crescimento das camadas foi exponencial.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior- Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Agradecemos à FINEP pela aquisição do Elipsômetro Espectrométrico SEMILAB GES 5S, ao Laboratório de Caracterização Microestrutural da UFF pelo uso do AFM, à Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PROPP) da Universidade Federal Fluminense (UFF) ~~e à CAPES pela bolsa de mestrado concedida a estudante Tamiris de Almeida.~~

DAS, B. P.; TSIANOU, M. From polyelectrolyte complexes to polyelectrolyte multilayers: Electrostatic assembly, nanostructure, dynamics, and functional properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 244, p. 71–89, jun. 2017.

KIM, S. J.; YOON, S. G.; KIM, S. I. Synthesis and characteristics of interpenetrating polymer network hydrogels composed of alginate and poly (diallyldimethylammonium chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, n. 6, p. 3705–3709, 15 mar. 2004.

NG, T. W.; TAY, A.; WANG, Y. Spot focus size effect in spectroscopic ellipsometry of thin films. *Optics Communications*, v. 282, n. 2, p. 172–176, jan. 2009.

ROANE, T. M.; PEPPER, I. L. Microscopic Techniques. In: *Environmental Microbiology*. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 177–193.

RYDZEK, G. et al. Electrochemical nanoarchitectonics and layer-by-layer assembly: From basics to future. *Nano Today*, v. 10, n. 2, p. 138–167, abr. 2015.

SANTOS, R. R. et al. **Caracterização elipsométrica de Ti-Nb e seus óxidos.** Anais do Congresso Anual da ABM. Anais... In: 72º CONGRESSO ANUAL DA ABM. Rio de Janeiro: Editora Blucher, out. 2017.

Formatado: Recuo: Primeira linha: 0,5 cm