

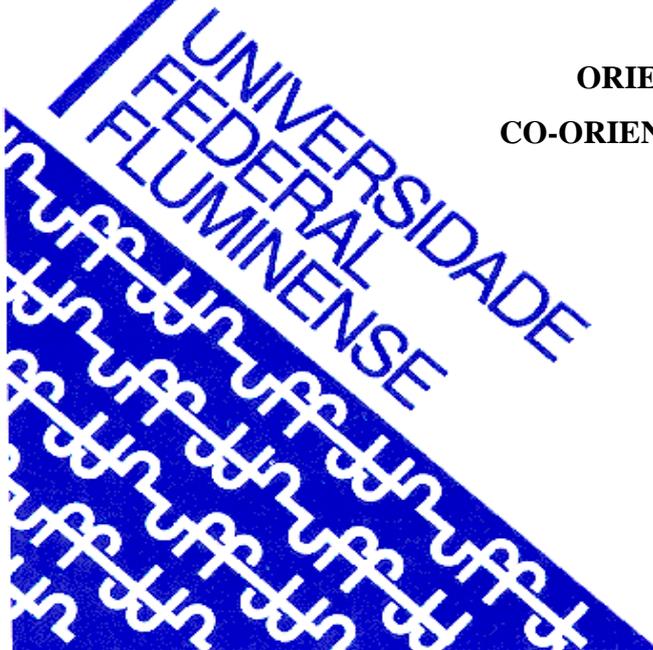
**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**JOYCE DE PAULA CIPRIANO**

**ESTUDOS DE MULTICAMADAS DE  
POLIELETRÓLITOS VIA  
ELIPSOMETRIA**

**ORIENTADOR: LADÁRIO DA SILVA, D. Sc.  
CO-ORIENTADORA: LETÍCIA VITORAZI, D. Sc.**



**Volta Redonda  
2019**

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINESE  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA  
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

**ESTUDO DE MULTICAMADAS DE POLIELETRÓLITOS VIA  
ELIPSOMETRIA**

JOYCE DE PAULA CIPRIANO

VOLTA REDONDA

2019

JOYCE DE PAULA CIPRIANO

**ESTUDO DE MULTICAMADAS DE POLIELETRÓLITOS VIA  
ELIPSOMETRIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

ORIENTADOR: LADÁRIO DA SILVA, D. Sc.

COORIENTADORA: LETÍCIA VITORAZI, D. Sc.

Volta Redonda

2019

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

C577e Cipriano, Joyce de Paula  
Estudo de multicamadas de polieletrólitos via elipsometria  
/ Joyce de Paula Cipriano ; Ladário Da Silva, orientador ;  
Leticia Vitorazi, coorientadora. Volta Redonda, 2019.  
86 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,  
Volta Redonda, 2019.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2019.m.31881249883>

1. Filmes finos. 2. Elipsometria. 3. Complexação  
eletrostática. 4. Polieletrólitos. 5. Produção  
intelectual. I. Da Silva, Ladário, orientador. II. Vitorazi,  
Leticia, coorientadora. III. Universidade Federal Fluminense.  
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta  
Redonda. IV. Título.

CDD -

Bibliotecária responsável: Andreia de Oliveira Paim - CRB7/5183

## ESTUDO DE MULTICAMADAS DE POLIELETRÓLITOS VIA ELIPSOMETRIA

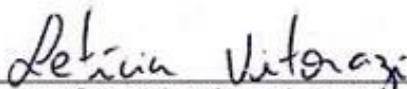
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 22 de fevereiro 2019.

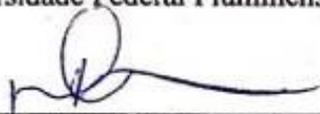
### COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Ladário da Silva, D. Sc. – Orientador  
Universidade Federal Fluminense - UFF



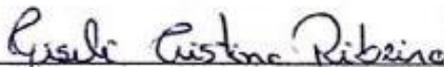
Prof. Leticia Vitorazi, D. Sc. – Coorientadora  
Universidade Federal Fluminense – UFF



Prof. Daniella Regina Mulinari, D. Sc.  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ



Prof. Carlos Vitor de Alencar Carvalho, D. Sc.  
Centro Universitário Estadual da Zona Oeste – UEZO



Prof. Giseli Cristina Ribeiro, D. Sc.  
Universidade Federal Fluminense – UFF/PD-FAPERJ

Volta Redonda

2019

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe, minha  
irmã e meus familiares, pelo amor e pelo  
apoio em todos os momentos da minha  
vida!

Amo vocês!

## AGRADECIMENTOS

Ao longo dessa jornada, muitos momentos se passaram, os quais foram essenciais para o meu crescimento pessoal e profissional. Durante eles, pude contar com pessoas muito queridas e especiais para mim.

Agradeço a Deus em primeiro lugar, pela oportunidade de viver, pela sabedoria e por me fortalecer durante minha caminhada!

A minha querida mãe e irmã, pelo amor incondicional, apoio e incentivo constantes, pois não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Ao meu querido orientador Ladário da Silva, que é muito dedicado ao seu trabalho, um exemplo de profissional que ama o que faz, e não mede esforços para nos apoiar sempre, motivando, incentivando e querendo nosso melhor. Obrigada professor pela sua atenção, respeito, apoio, paciência, dedicação e por acreditar em mim, sou muito grata por todos seus ensinamentos, e será sempre uma referência de profissional para minha vida.

A professora Letícia Vitorazi por todo suporte, fornecimento de materiais, pelas parcerias criadas, por seus ensinamentos e pela dedicação comigo.

A professora Daniella Regina Mulinari, pelo exemplo de profissional, íntegra, obrigada pelo apoio, pelos ensinamentos e pelas palavras sábias nos momentos certos, por acreditar no meu potencial, pelas colaborações oferecidas, e por me incentivar sempre.

As minhas queridas amigas Ramona Rodrigues Santos, Tamiris de Almeida, que estiveram ao meu lado em todo o período do mestrado, por todos conhecimentos compartilhados sobre a técnica de elipsometria, sobre a modelagem de dados e sobre química. Obrigada pelas palavras motivadoras, além da amizade que levarei para sempre. A minha prima Paula Cipriano da Silva que está comigo desde sempre e esteve junto no mestrado compartilhando momentos e apoios. A Patrícia de Fátima Rodrigues, que esteve comigo como representante dos alunos pelo companheirismo e pela dedicação junto a comissão do colegiado.

Ao professor Edwin E. G. Rojas e suas alunas que cederam o Laboratório de Engenharia e Tecnologia Agroindustrial (LETA) para o preparo das soluções, limpeza do substrato de silício, correção do pH, entre outras atividades.

Ao técnico Bonifácio sempre disponível para nos atender no Laboratório de Termociências e fluidos da Universidade Federal Fluminense (UFF).

A Vanessa Scagion do Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) – Embrapa Instrumentação, que nos recebeu com muito carinho e dedicação todo o período que estivemos em São Carlos - SP, por ser tão dedicada ao seu trabalho e por todo conhecimento que foi compartilhado.

Aos pesquisadores Dr. Luiz H. C. Mattoso e Dr. Daniel S. Correa, do Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA) da Embrapa Instrumentação que abriram as portas da Embrapa para nosso grupo de pesquisas da UFF, e pela colaboração no trabalho.

Aos Técnicos dos Laboratórios Didáticos de Física, do Instituto de Ciências Exatas (ICEx), Rogério Carvalho de Faria, Franklin Conceição de Barros, Luiz Fernando da Rocha Costa e Gerson Chaves de Almeida. Também agradeço à Bacharelada em Física Denimara Dias dos Santos pelo primeiro contato com o elipsômetro e por todo conhecimento que foi compartilhado. Agradeço a todos pelo suporte e colaboração para a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PROPPI) da Universidade Federal Fluminense (UFF), à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), à Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado do Rio de Janeiro Carlos Chagas Filho (FAPERJ) pelo comprometimento e suporte financeiro.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.

Aos funcionários da limpeza e segurança da UFF, pela cordialidade, gentileza e por promover um ambiente agradável.

Enfim, a todos que de maneira direta e indireta contribuíram para a realização deste trabalho, fica o meu muito obrigado!

## RESUMO

Estudos envolvendo complexos de polieletrólitos em multicamadas, formadas por meio da deposição alternada de poliânions e policátions, vêm avançando nas últimas décadas devido ao crescente emprego desses materiais em áreas tecnológicas. Multicamadas de polieletrólitos podem ser obtidas através da técnica *layer by layer* como filmes nanométricos cujas espessuras também dependem das características dos polieletrólitos empregados. Então, como essas camadas de polieletrólitos podem ser crescidas sobre diferentes substratos, o objetivo desse trabalho foi caracterizar o crescimento de multicamadas de polieletrólitos nas superfícies de substratos de silício, através da técnica de elipsometria. Empregando-se os polieletrólitos de carga oposta PDADMAC (poli (cloreto de dialildimetilamônio)) e PAA (poli (ácido acrílico)) em solução aquosa a diferentes valores de pH foram preparados filmes nanoestruturados através da técnica *layer by layer*. A espessura das camadas depositadas, os índices de refração ( $n$ ) e o coeficiente de extinção ( $k$ ) em função do comprimento de onda foram determinados através de elipsometria a partir de ajustes matemáticos baseados em leis de dispersão. Além da influência do pH, foi avaliado como o método de deposição dos polieletrólitos PAA e PDADMAC influenciou nas espessuras e propriedades ópticas das nanocamadas formadas. Dessa forma, os valores encontrados para o índice de refração foram entre 1,48 até 1,7, valores característicos desses polieletrólitos, e a curva de coeficiente de extinção, próximas à zero, indicaram que os materiais são pouco absorventes. As espessuras das camadas de polieletrólitos obtidas de imersões manuais foram superiores aquelas obtidas pelo método de imersão automático, sugerindo que fatores como tempo de imersão e os procedimentos de secagem dos substratos influenciaram no crescimento dos filmes. Adicionalmente, a espessura de cinco, dez, quinze e vinte camadas de polieletrólitos aumentaram conforme diminuiu o pH da solução aquosa, reforçando que as espessuras das camadas dependem das condições do meio, e tal fato pôde ser confirmado pela oscilação observadas no resultado elipsométrico  $\cos \Delta$ , obtido pela técnica utilizada.

**Palavras-chave:** Filmes finos; Complexação eletrostática, Poli (ácido acrílico); Poli (cloreto de dialildimetilamônio).

## ABSTRACT

*Studies involving multilayer polyelectrolyte complexes, formed by the alternating deposition of polyanions and polycations, have been advancing in the last decades due to the increasing use of these materials in technological areas. Multilayers of polyelectrolytes can be obtained through the layer by layer technique as nanometric films whose thicknesses also depend on the characteristics of the polyelectrolytes used. Then, as these layers of polyelectrolytes can be grown on different substrates, the objective of this work was to characterize the growth of multilayer of polyelectrolytes on the surfaces of silicon substrates by the technique of ellipsometry. Using the opposite charge polyelectrolytes PDADMAC (poly (diallyl dimethyl ammonium chloride)) and PAA (poly (acrylic acid)) nanostructured films were prepared employing layer by layer technique using aqueous solution of the polymers at different pH values. The thickness of the deposited layers, the refractive indexes ( $n$ ) and the extinction coefficient ( $k$ ) as a function of wavelength were determined by ellipsometry from mathematical adjustments based on dispersion laws. In addition to the influence of pH, it was evaluated how the deposition method of the polyelectrolytes PAA and PDADMAC influenced on the thicknesses and optical properties of the formed nano-layers. Thus, the values found for the refractive index were between 1.48 to 1.7, characteristic values for these polyelectrolytes, and the coefficient of extinction curve, close to zero, indicated that the materials are poorly absorbent. The thicknesses of the polyelectrolyte layers obtained from manual immersions were higher than those obtained by the automatic immersion method, suggesting that factors such as immersion time and the drying procedures of the substrates influence the growth of the films. Additionally, the thickness of the five, ten, fifteen and twenty layers of polyelectrolytes increased as the pH of the aqueous solution used decreased, reinforcing that the thickness of the layers depended on the conditions of the medium, and this fact was confirmed by the oscillation observed in the ellipsometric parameter,  $\cos \Delta$ , obtained by the technique used.*

**Keywords:** *Thin films; Electrostatic Complexation; Poly (acrylic acid); Poly (diallyldimethylammonium chloride).*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de aplicações dos polieletrólitos .....	13
Figura 2. Estrutura química do PAA, de seu monômero e de seu mero.....	19
Figura 3. Representação ilustrativa dos polieletrólitos e sua cadeia carregada.....	20
Figura 4. Esquema ilustrativo do processo de formação das multicamadas pelo método de imersão (dip coating).....	24
Figura 5. Esquema ilustrativo do processo de formação das multicamadas pelo método <i>spin coating</i> . .....	25
Figura 6. Esquema ilustrativo do processo de formação das multicamadas pelo método <i>Spray coating</i> . .....	26
Figura 7. Estrutura química do PDADMAC, poli (cloreto de dialildimetilamônio). .....	27
Figura 8. Estrutura química do PAA - poli (ácido acrílico). .....	28
Figura 9. Representação do equilíbrio, em meio aquoso, do polieletrólito PAA. ....	28
Figura 10. Representação esquemática do funcionamento do sensor conhecido como língua eletrônica. ....	32
Figura 11. Propagação de uma onda eletromagnética nas direções <i>E</i> e <i>B</i> . .....	34
Figura 12. Representação dos feixes incidentes, refletidos e transmitidos no plano de incidência. ....	36
Figura 13. Uma onda não polarizada.....	38
Figura 14. Representação de uma onda polarizada. ....	39
Figura 15. Tipos de polarização: (a) Linear, (b) Circular e (c) Elíptica. ....	39
Figura 16. Reflexão de ondas de luz polarizadas p e s. ....	40
Figura 17. Superfície homogênea com uma incidência oblíqua, com os feixes incidente (i), refletido (r) e refratado (t). Polarização p. ....	40
Figura 18. Superfície homogênea com uma incidência oblíqua, com os feixes incidente (i), refletido (r) e refratado (t). Polarização s. ....	42
Figura 19. Representação esquemática do funcionamento de um Elipsômetro. ....	44
Figura 20. Princípio de medição da elipsometria. ....	45
Figura 21. Fluxograma das etapas que foram desenvolvidas neste trabalho. ....	48
Figura 22. Representação ilustrativa dos dois métodos utilizados para limpeza do substrato. ....	49
Figura 23. Sequência para o preparo das soluções de polímeros. ....	50
Figura 24. Esquema ilustrativo do crescimento de uma camada para escolha do melhor método de limpeza.....	51

Figura 25. Processo de deposição <i>layer-by-layer</i> para preparação de bicamada. ....	51
Figura 26. Processo de imersão automatizado de um eletrodo e um substrato de silício. (a) Microeletrodos físico e substrato de silício antes da imersão; (b) processo de dip-coating.....	52
Figura 27. Elipsômetro Espectroscópico modelo GES 5S da SEMILAB. ....	53
Figura 28. Representação esquemática das camadas para modelagem computacional dos dados. ....	54
Figura 29. Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k): (a) 1 camada depositada e (b) 5 camadas de depositadas. ....	59
Figura 30. Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) de todas as camadas adsorvidas. ....	60
Figura 31. Comparação do parâmetro $\text{Cos } \Delta$ para: (a) 3 bicamadas e (b) 20 bicamadas .....	61
Figura 32. Influência do pH no crescimento das camadas de polieletrólitos. Mudar o gráfico – pH 3 e 6 exponencial e pH 10 linear .....	63
Figura 33. Curvas no pH 3 (a) $\text{cos } (\Delta)$ de 5 camadas (b) $\text{cos } (\Delta)$ de 20 camadas. ....	64
Figura 34. Curvas no pH 10 (a) $\text{cos } (\Delta)$ de 5 camadas (b) $\text{cos } (\Delta)$ de 20 camadas. ....	65
Figura 35. Resultados de elipsometria para 5 camadas crescidas no pH 3: (a) $\text{Cos } (\Delta)$ (b) $\text{Tan } (\Psi)$ (c) n e k. ....	74
Figura 36. Resultados de elipsometria para 10 camadas crescidas no pH 3: (a) $\text{Cos } (\Delta)$ (b) $\text{Tan } (\Psi)$ (c) n e k. ....	74
Figura 37. Resultados de elipsometria para 15 camadas crescidas no pH 3: (a) $\text{Cos } (\Delta)$ (b) $\text{Tan } (\Psi)$ (c) n e k. ....	75
Figura 38. Resultados de elipsometria para 20 camadas crescidas no pH 3: (a) $\text{Cos } (\Delta)$ (b) $\text{Tan } (\Psi)$ (c) n e k. ....	76
Figura 39. Resultados de elipsometria para 5 camadas crescidas no pH 6: (a) $\text{Cos } (\Delta)$ (b) $\text{Tan } (\Psi)$ (c) n e k. ....	76
Figura 40. Resultados de elipsometria para 10 camadas crescidas no pH 6: (a) $\text{Cos } (\Delta)$ (b) $\text{Tan } (\Psi)$ (c) n e k. ....	77
Figura 41. Resultados de elipsometria para 15 camadas crescidas no pH 6: (a) $\text{Cos } (\Delta)$ (b) $\text{Tan } (\Psi)$ (c) n e k. ....	78
Figura 42. Resultados de elipsometria para 5 camadas crescidas no pH 10: (a) $\text{Cos } (\Delta)$ (b) $\text{Tan } (\Psi)$ (c) n e k. ....	78
Figura 43. Resultados de elipsometria para 10 camadas crescidas no pH 10: (a) $\text{Cos } (\Delta)$ (b) $\text{Tan } (\Psi)$ (c) n e k. ....	79

Figura 44. Resultados de elipsometria para 15 camadas crescidas no pH 10: (a) Cos ( $\Delta$ ) (b) Tan ( $\Psi$ ) (c) n e k. .... 80

Figura 45. Resultados de elipsometria para 20 camadas crescidas no pH 10: (a) Cos ( $\Delta$ ) (b) Tan ( $\Psi$ ) (c) n e k. .... 80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados e informações sobre medidas referentes aos tipos de limpeza do substrato. .....	55
Tabela 2. Espessura do filme formado de acordo com o crescimento das camadas de polieletrólitos.....	58
Tabela 3. Comparação dos dados obtidos pelo elipsômetro para 3 bicamadas e 20 bicamadas .....	62
Tabela 4. Resultados obtidos comparando a influência do pH no crescimento das multicamadas de polieletrólitos .....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PE	Polieletrólito
PEC	Polieletrólito complexo
PEM	Multicamadas de polieletrólitos
<i>LbL</i>	<i>Layer by layer</i> , Camada por camada
PDADMAC	Poli (cloreto de dialildimetilamônio)
PAA	Poli (ácido acrílico)
MEI	Microeletrodo interdigitado
<i>m</i>	Metro
<i>nm</i>	Nanômetro
<i>f</i>	Frequência
<i>p</i>	Período
<i>v</i>	Velocidade da onda
<i>N</i>	Índice de refração complexo
<i>n</i>	Índice de refração
<i>k</i>	Coefficiente de extinção
<i>c</i>	Velocidade da luz no vácuo
<i>s</i>	Velocidade da luz no material
<i>t</i>	Tempo
<i>w</i>	Frequência angular
<i>z</i>	Posição de propagação da onda
<i>K</i>	Número de onda
$\lambda$	Comprimento de onda
<i>I</i>	Intensidade da luz
$I_0$	Intensidade da luz inicial
$\alpha$	Coefficiente de absorção
<i>d</i>	Espessura do filme
$\Psi$	Varição do ângulo de polarização
$\Delta$	Ângulo de fase entre as componentes de uma onda
$\rho$	Parâmetro elipsométrico.
$\vec{E}$	Vetor campo elétrico
$\vec{B}$	Vetor campo magnético

$\theta$	Ângulo
$\theta_i$	Ângulo de incidência
$\theta_r$	Ângulo de reflexão
$\theta_t$	Ângulo de refração (transmissão)
$n_i$	Índice de refração complexos ao meio de incidência
$n_t$	Índice de refração complexos ao meio de refração
$\delta_{rp}$	Fase do vetor campo elétrico relativa ao coeficiente complexo de Fresnel referente a reflexão da componente paralela $r_p$
$\delta_{rs}$	Fase do vetor campo elétrico relativa ao coeficiente complexo de Fresnel referente a reflexão da componente perpendicular $r_s$
$r_p$	Coeficiente complexo de reflexão de Fresnel de reflexão para a componente paralela
$r_s$	Coeficiente complexo de reflexão de Fresnel de reflexão para a componente perpendicular
$t_p$	Coeficiente complexo de refração de Fresnel de refração para a componente paralela
$t_s$	Coeficiente complexo de refração de Fresnel de refração para a componente perpendicular
$E_{i_p}$	Componente do campo elétrico de feixe incidente em direção paralela ao plano de incidência
$E_{i_s}$	Componente do campo elétrico de feixe incidente em direção perpendicular ao plano de incidência
$E_{r_p}$	Componente do campo elétrico de feixe refletido em direção paralela ao plano de incidência
$E_{r_s}$	Componente do campo elétrico de feixe refletido em direção perpendicular ao plano de incidência
$E_{t_p}$	Componente do campo elétrico de feixe refratado em direção paralela ao plano de incidência
$E_{t_s}$	Componente do campo elétrico de feixe refratado em direção perpendicular ao plano de incidência
SEA	<i>Spectroscopic Ellipsometer Analyzer</i>
SE	<i>Spectroscopic Ellipsometer</i>

## SUMÁRIO

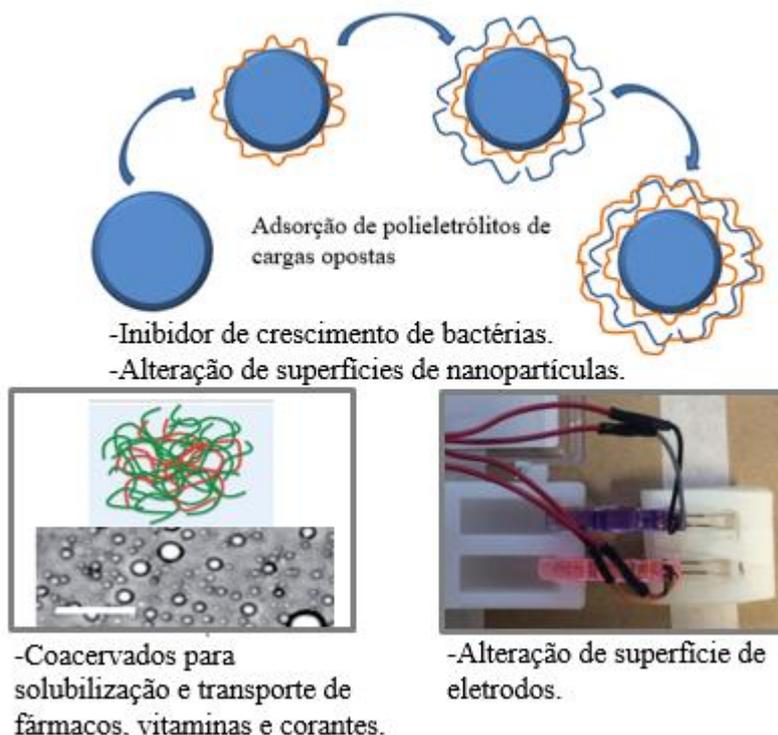
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	17
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	18
<b>3.1. Polímeros</b> .....	18
<b>3.2. Polieletrólitos</b> .....	19
3.2.1. Polieletrólitos complexos.....	21
3.2.2. Multicamadas de polieletrólitos e <i>layer by layer</i> .....	22
<b>3.3. Técnicas de crescimento de camadas</b> .....	23
<b>3.4. PDADMAC poli (cloreto de dialildimetilamônio)</b> .....	27
<b>3.5. PAA poli (ácido acrílico)</b> .....	27
<b>3.6. Interação entre PAA e PDADMAC</b> .....	29
<b>3.7. Possível aplicação das multicamadas de polieletrólitos como sensores</b> .....	30
<b>3.8. Princípios de óptica</b> .....	33
<b>3.9. Grandezas ópticas</b> .....	36
3.9.1. Índice de refração.....	36
3.9.2. Polarização.....	38
3.9.3. Coeficiente de Fresnel.....	39
<b>3.10. Elipsometria</b> .....	42
3.10.1. Funcionamento da técnica.....	43
3.10.2. Princípios da técnica.....	44
3.10.3. Modelagem Computacional.....	45
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	47
<b>4.1. Materiais</b> .....	47
4.1.1. Substrato.....	47
<b>4.2. Métodos</b> .....	47
4.2.1. Fluxograma dos métodos que foram desenvolvidos.....	47
4.1.1. Limpeza do substrato de Silício.....	48
4.1.2. Preparo das soluções de polímeros.....	49
4.1.3. Crescimento de camada única de polieletrólitos nos substratos de silício para avaliação do método de limpeza.....	50
4.1.4. Crescimento de camadas de polieletrólitos nos substratos de silício.....	51
4.1.5. Crescimento de 20 bicamadas (forma automatizada).....	52
4.1.6. Elipsometria.....	53

4.1.7. Modelagem Computacional.....	53
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>55</b>
<b>5.1. Caracterização por Elipsometria .....</b>	<b>55</b>
5.1.1. Caracterização de camada única de polieletrólitos nos substratos de silício para definição de método de limpeza .....	55
5.1.2. Deposição de cinco camadas de polieletrólitos manualmente.....	57
5.1.3. Resultados obtidos a partir de deposições feitas pelo braço do robô.....	60
5.1.4. Comparando a influência do pH no crescimento das camadas de polieletrólitos manualmente.....	62
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>66</b>
<b>7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>68</b>
<b>APÊNDICE A – DEMAIS RESULTADOS DE ELIPSOMETRIA.....</b>	<b>74</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo de polieletrólitos (PEs) e seus complexos nas últimas décadas vem se tornando um tema promissor no desenvolvimento de tecnologias avançadas (MEKA et al., 2017). Através da mistura de polieletrólitos são preparados materiais nanoestruturados com custo relativamente baixo, e, uma vez que PEs e seus complexos podem ser biodegradáveis e/ou biocompatíveis. Existe ainda a possibilidade de empregá-los nos campos farmacêuticos, cosméticos, biomédicos e na indústria alimentícia (MEDEIROS et al., 2015; MEKA et al., 2017). Esses materiais vêm sendo usados em sistemas de biotecnologia para encapsulamento e liberação controlada de fármacos e corantes, no desenvolvimento de biossensores, na fabricação de dispositivos para imobilização e separação de proteínas/enzimas e no preparo de membranas para diálise (Figura 1). Na medicina, são usados como inibidores do crescimento de bactérias e no desenvolvimento de vacinas (MEKA et al., 2017; MICHNA, 2017), sendo que, a gama de aplicações está conectada com a capacidade de adsorção dos mesmos em várias superfícies (ADAMCZYK et al., 2014; CZERWIENIEC et al., 2018; RICHERT et al., 2004).

Figura 1. Exemplos de aplicações dos polieletrólitos



Fonte: O autor; adaptado de VITORAZI et al., 2014.

Um polieletrólito (PE) pode ser entendido como um polímero, que quando em solução, por exemplo, em água, é capaz de se dissociar ou se ionizar gerando uma macromolécula aniônica, catiônica ou anfótero (DAKHARA; ANAJWALA, 2010; DOBRYNIN; RUBINSTEIN, 2005; HOAGLAND, 2003; LANKALAPALLI; KOLAPALLI, 2009; MEKA et al., 2017).

A associação entre polieletrólitos de carga oposta em solução resulta em complexos de polieletrólitos (PECs) (MEKA et al., 2017) e a deposição alternada de um poliânion e polication ou vice versa gera a subclasse de materiais conhecida como multicamadas de polieletrólitos (PEMs) em que filmes nanométricos podem ser obtidos (CZERWIENIEC et al., 2018; HOOGEVEEN et al., 1996; LAVALLE et al., 2002; MICHNA, 2017). A técnica de deposição alternada de polímeros é conhecida como camada por camada, que vem do termo inglês “*layer by layer*” (LbL), e pode ser aplicada no crescimento de filmes em diferentes tipos de substratos (DAS; TSIANOU, 2017). Através de LbL, de acordo com o número de deposição, pode-se aumentar linearmente ou exponencialmente a espessura de um filme e isso está associado as características dos polieletrólitos depositados (LAVALLE et al., 2002).

Polieletrólitos catiônicos podem ser interessantes para aplicações que necessitam modificação superficial de um material, exemplo, superfície que garanta a adesão de nano e micropartículas aniônicas. Nesse contexto, um representante típico é o poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC) que é um polieletrólito forte, cuja dissociação independe do valor de pH da solução que o contenha. O PDADMAC interage com polieletrólitos aniônicos, e por esse motivo, é comumente usado como uma “camada âncora” para a preparação de filmes em substratos sólidos, tais como os substratos de silício, quartzo e ouro (ADAMCZYK et al., 2014).

Outro polímero que pode ser considerado como polieletrólito é o poli (ácido acrílico) (PAA), um polímero sintético, aniônico, solúvel em água (dependendo do pH e massa molar). É um polieletrólito denominado fraco, uma vez que seu grau de ionização está diretamente relacionado com a ionização dos grupos carboxílicos e estes dependem dos valores de pH e força iônica do meio. O grau de dissociação do PAA influencia drasticamente no crescimento das multicamadas e na termodinâmica do processo de associação (ELZBIECIAK; KOLASINSKA; WARSZYNSKI, 2008; VITORAZI et al., 2014). Adicionalmente, pode-se citar que o PAA possui compatibilidade com biomateriais o que influencia na sua utilização em aplicações como lentes de contato, dentaduras artificiais, e, além disso, pode ser usado como

agentes espessante em tintas, adesivos, produtos farmacêuticos, cosméticos e na agricultura (ALONSO et al., 2013; LIMA, 2006).

Quando se trata do processo de associação de polieletrólitos para formação de multicamadas, parâmetros como: viscosidade, pH (RICHERT et al., 2004), força iônica da solução, solubilidade e coeficiente de difusão das espécies aniônicas e catiônicas devem ser considerados (LAVALLE et al., 2004). A adsorção dos polieletrólitos depende, por exemplo, das interações eletrostáticas de longo alcance e isso depende da energia de adsorção, da natureza do substrato e do polieletrólito (DAKHARA; ANAJWALA, 2010; MEKA et al., 2017; MICHNA, 2017).

Os filmes nanoestruturados da complexação eletrostática de polieletrólitos poderá ter aplicação direcionada de acordo com as características resultantes como a espessura, a rugosidade, a porosidade, a topografia da superfície e a composição das PEMs, que podem ser controladas durante o processo de produção do mesmo (DAS; TSIANOU, 2017; MEDEIROS et al., 2015).

A medida da espessura das PEMs é interessante para o entendimento do regime de crescimento, da adsorção dos polieletrólitos e das interações eletrostáticas durante o processo de formação de filmes. Para a medida da espessura das camadas adsorvidas destaca-se a técnica de elipsometria (ELZBIECIAK et al., 2009; POPA et al., 2007; XIE et al., 2013). Essa técnica tem como princípio básico a análise da mudança do estado de polarização da luz quando esta interage com o material. A mudança de polarização é quantificada pelos parâmetros elipsométricos que são a razão de amplitudes ( $\tan \psi$ ) e a diferença de fases ( $\Delta$ ) que dependem das propriedades ópticas e da espessura da camada adsorvida e seu substrato (FUJIWARA, 2003; GATTO, 2008). Essa técnica possui vantagens como alta precisão e reprodutibilidade e não requerer amostras padrão ou feixes de referência, no entanto, fornece espessuras das camadas a partir de modelagem matemática (MICHNA, 2017), uma vez que se trata de uma técnica indireta.

Esse trabalho foi dividido em capítulos. A fundamentação teórica sobre polímeros com foco no principal sistema a ser estudado (PDADMAC/PAA), as técnicas de crescimento de camadas, breve descrição do sistema como possíveis sensores, conceitos de propriedades ópticas e elipsometria é apresentada no capítulo 3. A metodologia utilizada, detalhando as informações específicas dos materiais, o preparo, a maneira de crescimento das multicamadas e as técnicas escolhidas para caracterização filme é apresentada no capítulo 4. Já os resultados são expostos no capítulo 5, com a definição do método de limpeza do substrato de silício,

medidas modeladas de elipsometria, obtenção das curvas  $\tan\Psi$  e  $\cos\Delta$ . No capítulo 6, finalmente, são apresentadas as conclusões da pesquisa seguidas pela bibliografia utilizada.

## 2. OBJETIVOS

Neste capítulo são descritos os objetivos geral e específicos desta dissertação.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar filmes finos da associação dos polieletrólitos PDADMAC/PAA por meio da técnica de elipsometria.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Obter os índices de refração e coeficiente de extinção dos filmes finos da associação dos polieletrólitos PDADMAC/PAA, através da técnica de elipsometria;
- ii) Medir as espessuras dos filmes finos da associação dos polieletrólitos PDADMAC/PAA, utilizando a técnica de elipsometria;
- iii) Comparar os filmes finos dos polieletrólitos PDADMAC/PAA formados por dois métodos diferentes: manual e automático;
- iv) Avaliar o efeito do pH na formação dos filmes finos dos polieletrólitos PDADMAC/PAA;

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Polímeros

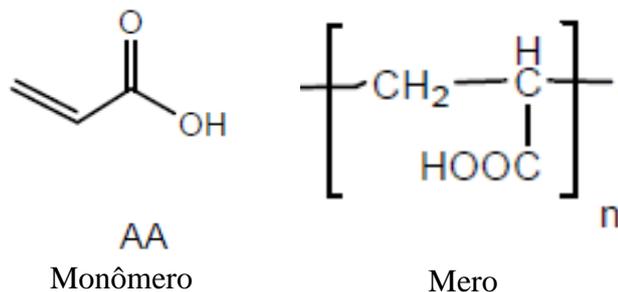
Os polímeros são macromoléculas que apresentam unidades de repetição, ou meros, podendo ser de origem orgânica ou inorgânica, natural ou sintética. Como exemplos de materiais poliméricos orgânicos que ocorrem de maneira natural, podem ser citados, madeira, fibras naturais (CIPRIANO et al., 2017), algodão, borracha, seda e couro (Figura 2). Adicionalmente podem ser citados, proteínas, celulose, enzimas e amidos que polímeros importantes em processos fisiológicos de animais e plantas (DANTAS et al., 2018; MULINARI et al., 2018; ODIAN, 2004).

Os polímeros sintéticos começaram a ser desenvolvidos e estudados de maneira significativa apenas após a Segunda Guerra Mundial. Desde o período de 1930-1950 muitos polímeros vêm sendo sintetizados ou rotas sintéticas estão sendo aprimoradas, com baixo custo e resultando em materiais com propriedades superiores aos polímeros naturais (Figura 3) (CALLISTER, 2007; CIPRIANO et al., 2017; EBEWELE, 2000; MULINARI et al., 2018).

Cadeias poliméricas podem conter hidrocarbonetos, bem como, heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e flúor. As ligações intramoleculares, fortes, presentes nas cadeias poliméricas são ligações do tipo covalentes a as ligações entre as cadeias poliméricas, mais fracas, podem ser forças de van der Waals ou ligações de hidrogênio, por exemplo. Algumas características dos materiais poliméricos são: baixo peso específico, flexibilidade, boa resistência à corrosão e baixa resistência ao calor (DANTAS et al., 2018; KOZŁOWSKI; MUZYCZEK, 2017; MANO; MENDES, 2013).

As massas molares das macromoléculas dos polímeros são da ordem de  $10.000 \text{ g.mol}^{-1}$  podendo chegar a dez milhões. Longas cadeias são compostas por unidades repetidas, ou meros (Figura 2), daí o nome de polímeros, que origina do grego, muitas partes, ou “muitos meros”, sendo que o termo polímero foi criado por Berzelius, em 1832.

Figura 2. Estrutura química do PAA, de seu monômero e de seu mero.



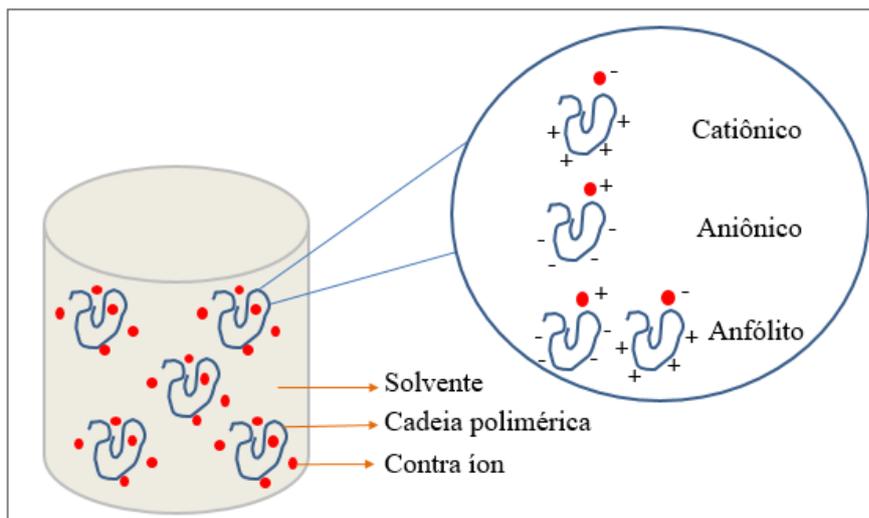
Fonte: Figura adaptada de (ELZBIECIAK; KOLASINSKA; WARSZYNSKI, 2008).

A massa molar é uma característica importante definida durante o processo de polimerização, ou seja, durante a reação de pequenas moléculas ou monômeros que reagem dando origem ao polímero (EBEWELE, 2000; MANO; MENDES, 2013; ODIAN, 2004). As cadeias podem crescer com diferentes comprimentos e com isso ocorre uma distribuição de massas molares. Por sua vez, a massa molar influencia a viscosidade, pressão osmótica e faixa de fusão. Polímeros com cadeias de baixa massa molar normalmente são líquidos, já polímeros de alta massa molar normalmente são sólidos (CALLISTER, 2007; ODIAN, 2004).

### 3.2. Polieletrólitos

Polieletrólito (PE) pode ser entendido como um polímero que quando colocado em qualquer solvente ionizante e polar, como água, é capaz de se dissociar ou ionizar em uma macromolécula iônica: catiônica, aniônica ou anfólita, (Figura 3) (DOBRYNIN; RUBINSTEIN, 2005; JOHN WILEY & SONS, INC., 2002; LANKALAPALLI; KOLAPALLI, 2009; MEKA et al., 2017). Também são conhecidos como poli-íons, pois sua carga é originada de n-grupos funcionais ionizados ou dissociados posicionados ao longo da cadeia. Assim esses grupos ionizados ou dissociados, e os contra-íons na solução proporcionam interações eletrostáticas que fornece a esse grupo de materiais propriedades peculiares (DOBRYNIN; RUBINSTEIN, 2005; HOAGLAND, 2003).

Figura 3. Representação ilustrativa dos diferentes tipos de polieletrólitos.



Fonte: O autor.

Os polieletrólitos possuem contra-íons, que são íons menores e de carga oposta a das unidades de repetição do polieletrólito, que são responsáveis por manter a neutralidade de carga. Caso ocorra desbalanço de carga, as propriedades e interações eletrostáticas deste tipo de material podem ser alteradas. Dentre essas propriedades pode-se citar: conformação de cadeia, coeficiente de difusão, viscosidade da solução, polarizabilidade e miscibilidade (DAKHARA; ANAJWALA, 2010). A força iônica, ou seja, a concentração de íons em uma solução influencia no comportamento dos polieletrólitos, de modo que, se essa força for fraca esses polieletrólitos tendem a se organizar de uma maneira estendida (pela repulsão eletrostática), entretanto se a força iônica da solução for forte o PE se torna mais compacto. Assim, cada polieletrólito tem suas características modificadas de acordo com a quantidade de eletrólito em solução (DAS; TSIANOU, 2017; MEKA et al., 2017).

Segundo Meka, V. S. et al. (2017), os polieletrólitos podem ser classificados de acordo com sua origem: sendo estes naturais ou sintéticos (DE VILLIERS et al., 2011), de acordo com sua carga: polication, poliânion ou polianfólito (possuem as duas cargas); sua densidade de carga: podem ser fracos, ou seja, depende de condições da solução como pH ou concentração, ou podem ser forte, quando seu grau de dissociação independe das condições de pH das soluções ; sua composição: podendo ser homopolímeros ou copolímeros; sua dissolução: polieletrólitos que não se dissolveriam caso não houvessem cargas sendo denominados hidrofóbicos, enquanto aqueles se dissolveriam mesmo na ausência de carga que seriam denominadas hidrofílicos. Essa última classificação é considerada apenas conceitual, pois, mesmo que possível, se a carga for removida normalmente, as interações não eletrostáticas são

modificadas, o que interfere na solubilidade dos mesmos (JOHN WILEY & SONS, INC., 2002).

### 3.2.1. Polieletrólitos complexos

Os polieletrólitos complexos são formados através da associação de polieletrólitos de carga oposta em solução formando estruturas tridimensionais e podem levar a formação de agregados, coacervados ou precipitados, dependendo da razão de carga entre as espécies que interagem (DAS; TSIANOU, 2017) (VITORAZI et al., 2014).

Os estudos de polieletrólitos complexos começaram quando Albrecht Kossel em 1896 relatou que a força motriz para a separação de fases no sistema de carboidratos e proteínas de carga oposta eram as interações eletrostáticas. Já entre os anos de 1930 e 1940 Bungenberg de Jong e colaboradores da Universidade de Leyden desenvolveram estudos de materiais poliméricos orgânicos que interagiam ionicamente (MEKA et al., 2017; MICHAELS, 1965).

Desde então, intensos estudos envolvendo interação entre polímeros naturais hidrofílicos (solúveis em água) em meio aquoso foram realizados. Desta forma, foi proposto que polímeros solúveis em água contendo grupos ionizáveis em sua estrutura conseguiram se associar com outros de carga oposta formando “coacervados complexos”, que são sistemas com separação de fase líquido-líquido, uma fase contendo gotículas de polímeros dispersas na fase aquosa. Em 1961, Michaels e colaboradores constataram para o sistema composto pelos polímeros sintéticos poli (cloreto de 4-vinilbenziltrimetilamônio) e poli (sulfonato de sódio) a formação de complexos estequiométricos de PEs (MEKA et al., 2017; MICHAELS, 1965).

De uma maneira geral, pode-se dizer que de acordo com as características dos polieletrólitos que interagem e suas razões de carga, o sistema formado pode apresentar características distintas, na forma de agregados, podem se separar em uma fase diluída e em uma fase concentrada de coacervados (separação de fase líquido-líquido com a formação de gel se centrifugado) e até mesmo podem resultar na formação de precipitado (separação de fase sólido-líquido) e todas essas estruturas podem ser dirigidas por interações eletrostáticas, ligação de hidrogênio e interações hidrofóbicas (DAKHARA; ANAJWALA, 2010; MEKA et al., 2017).

Características de polieletrólitos complexos podem ser influenciadas por características do polímero como composição química, massa molar, flexibilidade da cadeia polimérica, estrutura do grupo funcional, o grau de ionização, distribuição de carga sobre as cadeias poliméricas e equilíbrio de hidrofílico/hidrofóbico (MEKA et al., 2017), Adicionalmente, podem ser afetadas por fatores secundários como as concentrações dos

polieletrólitos antes da mistura, sua relação de mistura (razão de carga), ordem de mistura, pH da solução e temperatura. Dessa forma é possível estudar e caracterizar uma variedade de PECs permitindo então obter uma gama de propriedades (DAKHARA; ANAJWALA, 2010; MICHAELS, 1965; PHILIPP et al., 1989) .

### 3.2.2. Multicamadas de polieletrólitos e *layer by layer*

Dentro da classe de polieletrólitos complexos existe a subclasse conhecida como multicamadas de polieletrólitos (PEMs). Esta pode ser formada através da deposição sequencial e alternada de poliânions e policátions, técnica conhecida como camada por camada ou *layer by layer* (LbL) que pode ser aplicada sobre vários tipos de substratos incluindo os de diferentes geometrias (DAS; TSIANOU, 2017).

Através da técnica *layer by layer* é possível fazer modificações de superfícies sendo que modificação da superfície a nível molecular tornou-se uma alternativa para desenvolvimento de novos materiais (LADAM et al., 2012). Com a modificação da superfície é possível se alterar propriedades de um material (ALONSO et al., 2013; ELZBIECIAK; KOLASINSKA; WARSZYNSKI, 2008). A partir dessa modificação é possível alterar propriedades ópticas, magnéticas, elétricas, físico-químicas e biológicas. Nesse sentido, novas propriedades e aplicações podem ser alcançadas (DE VILLIERS et al., 2011).

Em 1966, Iler empregou substratos de vidro para realizar a montagem alternada de coloides de aniônicos e catiônicos (ILER, 1966). Entre os anos de 1985 e 1989 Nicolau e seus coautores depositaram filmes finos policristalinos de ZnS e CdS em diferentes tipos de substratos. Compostos iônicos insolúveis em água foram depositados por reação química heterogênea na interface sólido-solução. O substrato foi imerso de forma alternada em uma solução contendo um sal solúvel do cátion do composto e em uma solução contendo um sal solúvel do ânion (NICOLAU, 1985). Outros estudos mostraram a formação de revestimentos poliméricos alternados em um substrato através de passos de polimerização *in situ* (DE VILLIERS et al., 2011) .

Já a técnica camada por camada ou *layer by layer* foi criada em 1991 por Decher e sua equipe inspirados nos trabalhos de Iler e Nicolau. Polieletrólitos, ou seja, polímeros com grupos de superfície ionizáveis para formar poliions foram sucessivamente depositados em um substrato por meio de uma montagem eletrostática. (DE VILLIERS et al., 2011; DECHER; HONG, 1991; HAMMOND, 1999).

Empregando *layer by layer* é possível fazer a modificação de superfícies, sendo uma alternativa para a técnica Langmuir - Blodgett (LB), já que é simples, não requer equipamento

sofisticado e estequiometria precisa, nem depende de reações químicas complicadas para a deposição de sucessivas camadas (DE VILLIERS et al., 2011). Assim é possível o desenvolvimento de filmes poliméricos finos sob superfícies (DECHER; HONG, 1991; HAMMOND, 1999).

*Layer by layer* vem sendo aplicada em estudos envolvendo materiais para aplicações biomédicas, na compreensão da interação de nanopartículas e células (CORREA et al., 2016; HAMMOND, 2012) e em sistemas de liberação de fármacos (DEL MERCATO et al., 2010). Também pode ser aplicada na fabricação de filmes transparentes usados como barreira a gás (PRIOLO et al., 2015); No desenvolvimento de biossensores eletroquímicos, biossensores ópticos (BARSAN; BRETT, 2016). Além disso, filmes vem sendo crescidos sobre sensores para aplicação em análise sensorial, como exemplo, na detecção de ácido cítrico (MEDEIROS et al., 2015), na caracterização de vinhos (CICHOSZ; MASEK; ZABORSKI, 2018) e detecção de antibiótico em leite (SCAGION et al., 2016).

Sobre as camadas faz-se necessário compreender a cinética e os fenômenos envolvidos na formação das mesmas em função dos polieletrólitos, os fatores que governam a estrutura, a estabilidade e a composição do PEM. Dessa forma é importante conhecer a morfologia e os mecanismos de crescimento que derivam de cada processo de associação (DAS; TSIANOU, 2017; DUBAS; SCHLENOFF, 1999). Estudos visam entender esse comportamento por meio da análise a nível molecular por caracterização de tamanho, forma, topografia da superfície, composição das PEMs e resposta a estímulos externos (DAS; TSIANOU, 2017).

### **3.3. Técnicas de crescimento de camadas**

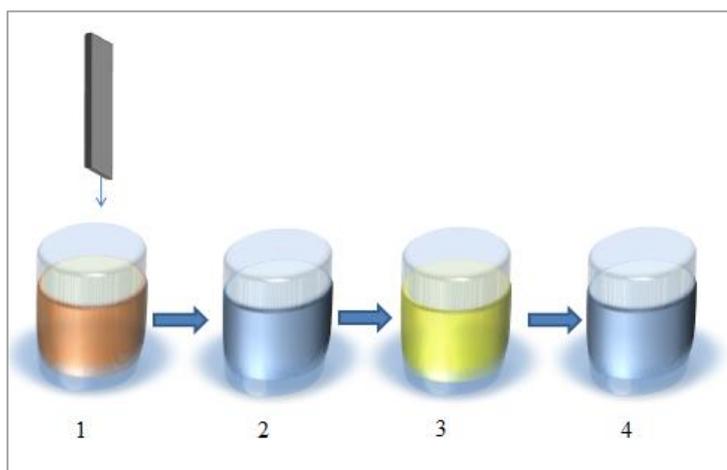
A fim de desenvolver filmes finos por meio de *layer by layer*, alguns métodos foram desenvolvidos para deposição das multicamadas. Para aplicação industrial é necessário desenvolver processos que sejam rápidos e com eficiência, além de permitir aplicação em grandes superfícies.

O método de imersão foi desenvolvido por Decher nos anos 90 que permitiu a obtenção de multicamadas nanoestruturadas (DECHER; HONG, 1991). Esse método consisti na imersão do substrato em uma solução de polieletrólito durante um tempo pré-estabelecido, e suficiente, para que ocorresse a adsorção das cadeias no substrato. Posteriormente o material era lavado a fim de que o material que não tivesse sido adsorvido fosse removido. Em seguida, o substrato era imerso na solução do polieletrólito de carga oposta, e novamente lavado, finalizando uma etapa. A repetição do procedimento permite crescer várias camadas sobre um substrato (DAS; TSIANOU, 2017; DE VILLIERS et al., 2011; DECHER; HONG, 1991; SELIN; ANKNER;

SUKHISHVILI, 2017). Entretanto, a eficiência do processo, bem como a característica das multicamadas depende de fatores como, concentração do polieletrólito, tempo de imersão, força iônica, tempo de lavagem e temperatura.

Esse processo pode ser observado na Figura 4. Na etapa 1 o substrato é imerso na solução do polieletrólito. Nas etapas 2 e 4 ocorre a lavagem por imersão em água e na etapa 3 o substrato é imerso na solução do polieletrólito de carga oposta.

Figura 4. Esquema ilustrativo do processo de formação das multicamadas pelo método de imersão (dip coating).



Fonte: Figura adaptada de (DAS; TSIANOU, 2017)

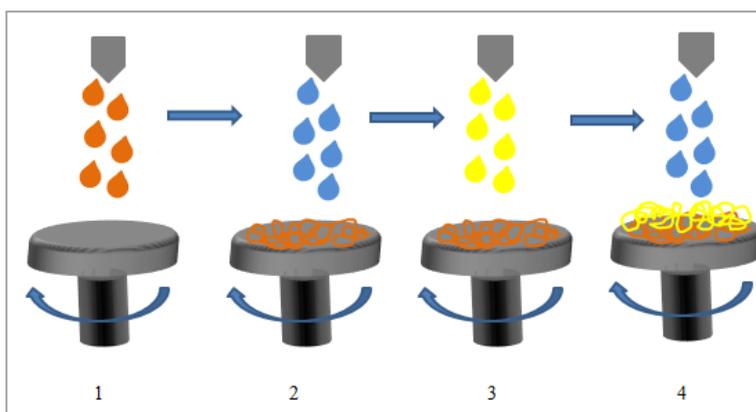
Por imersão não é necessário o emprego de equipamentos específicos, sendo um método facilmente desenvolvido, ele é muito utilizado para o crescimento de filmes (DECHER; HONG; SCHMITT, 1992; FARIA, 2016). Entretanto, condições do processo devem ser ajustadas, pois longos tempos de imersão a deposição não é controlada e o filme pode apresentar baixa uniformidade (MA et al., 2016; SUMANTH KUMAR; JAI KUMAR; MAHESH, 2018), e também pode haver a contaminação da solução de lavagem graças a dessorção do material da superfície (WITT, 2012).

Um segundo método que pode ser citado é o *spin coating* que envolve rotação. É um processo hidrodinâmico onde a deposição dos polieletrólitos acontece com um transporte de massa, melhorado pelo processo de convecção, promovendo a movimentação do substrato ou da solução. Usa-se um equipamento que permite a rotação do substrato e a solução do polieletrólito é gotejada no centro do mesmo e os polieletrólitos de cargas opostas são depositados alternadamente. Assim uma fina camada de líquido é formada através de força centrífuga e de cisalhamento, permitindo o espalhamento da solução no substrato (SAEKI; MATSUYAMA, 2017; WITT, 2012). Uma vantagem que pode ser destacada é a redução do

tempo de adsorção, levando então alguns segundos, e o processo consegue ser controlado (DAS; TSIANOU, 2017; MA et al., 2016; SUMANTH KUMAR; JAI KUMAR; MAHESH, 2018).

A espessura das camadas pode ser controlada através de *spin coating* pela velocidade de rotação, tempo de rotação, da taxa de evaporação do solvente, tipo de substrato e pelo tipo do polieletrólito depositado (GU; BULLWINKEL; CAMPBELL, 1996; HALL; UNDERHILL; TORKELSON, 1998; SUMANTH KUMAR; JAI KUMAR; MAHESH, 2018; WALSH; FRANCES, 2003). A Figura 5 apresenta as etapas necessárias para realização do método. Na etapa 1 é adicionado à solução do polieletrólito sobre o substrato sob rotação, nas etapas 2 e 4 ocorrem a lavagem pela adição de água e na etapa 3 ocorre a adição da solução do polieletrólito de carga oposta. Assim sucessivas camadas são crescidas.

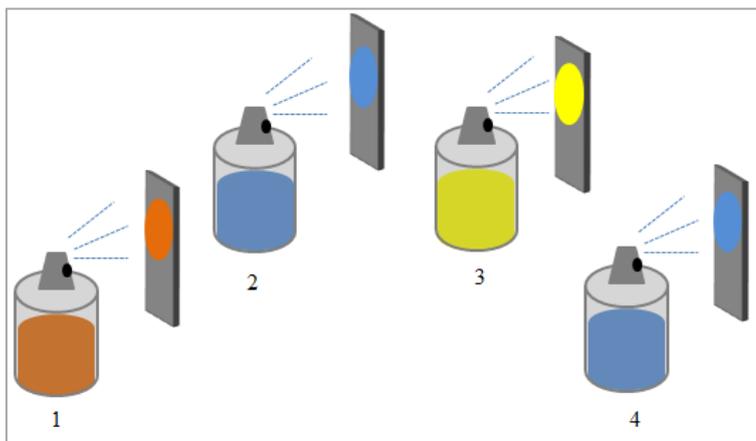
Figura 5. Esquema ilustrativo do processo de formação das multicamadas pelo método *spin coating*.



Fonte: Figura adaptada de (SAEKI; MATSUYAMA, 2017; SUMANTH KUMAR; JAI KUMAR; MAHESH, 2018)

Já no método de *spray coating* a deposição de multicamadas é realizada com a solução de polieletrólito sendo depositada perpendicularmente ao substrato, que é mantido fixo verticalmente. A distância exige controle da distância do substrato e do ângulo de deposição do spray, do tempo de deposição e da quantidade de spray depositado (IZQUIERDO et al., 2005). Para isso, são utilizadas garrafas pressurizadas, pistolas de pintura, ou mesmo sistemas controlados de spray com maior precisão de pressão e volume de solução a ser depositada. Tal método possui maior precisão e uniformidade das camadas depositadas (MA et al., 2016). A Figura 6 apresenta um esquema representativo do processo. Na etapa 1, a solução de polieletrólito é aspergida sobre o substrato disposto verticalmente, nas etapas 2 e 4 ocorre a lavagem pela aspersão de água e na etapa 3 ocorre a aspersão de solução do polieletrólito de carga oposta.

Figura 6. Esquema ilustrativo do processo de formação das multicamadas pelo método *Spray coating*.



**Fonte:** Figura adaptada de (WITT, 2012).

Em 2005, Izquierdo et al. (2005) relataram que o depósito de multicamadas de polieletrólitos pode ser simplificado e acelerado pelo método de *spray* quando comparado ao método de imersão. Através de testes com os dois tipos de deposição, comprovou-se que o método de *spray* produz filmes mais homogêneos, lisos e de melhor qualidade.

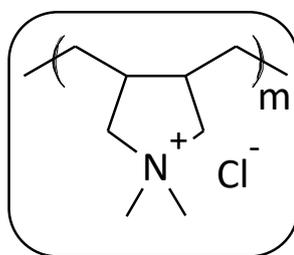
Em 2009, Félix et al. (2009) compararam as espessuras, via elipsometria, do mesmo sistema de polieletrólito com diferentes métodos de deposição. Constatou-se que filmes com o mesmo número de camadas preparadas a partir das mesmas soluções por “imersão” ou “*spray*” diferem em espessura, e, também foi observado que os filmes montados pelo método de *spray* possuíam uma espessura de cerca de 70% e 75% quando comparado ao método de deposição por “imersão”. Através de investigações por microscopia de força atômica (AFM), notou-se também que os tipos de filmes diferem em relação à rugosidade superficial.

Conforme apresentado pelos trabalhos acima, o método de *spray* e *spin* produzem filmes mais estratificados quando comparados ao método por imersão, e da mesma maneira todos constataram uma redução no tempo de deposição no método de *spray* e *spin* (FÉLIX et al., 2009; IZQUIERDO et al., 2005; SUMANTH KUMAR; JAI KUMAR; MAHESH, 2018). Isso decorre de que devido às forças centrípetas, e devido a drenagem do líquido pela gravidade durante o método de *spin coating* e *spray coating*, a maior parte da solução é expelida, deixando um filme fino. Com isso uma grande quantidade de solução é desperdiçada (SUMANTH KUMAR; JAI KUMAR; MAHESH, 2018). Adicionalmente, é importante ressaltar que o processo de preparo de filmes por imersão requer uso de sistemas mais simples.

### 3.4. PDADMAC poli (cloreto de dialildimetilamônio)

PDADMAC, poli (cloreto de dialildimetilamônio), é um polieletrólito sintético (MEKA et al., 2017), polication, muito utilizado como material a ser adsorvido em substratos que são carregados negativamente, e tem sido muito estudado devido a sua alta eletrocondutividade. A característica catiônica é proveniente do grupo amônio quaternário (MICHNA et al., 2014), sendo um polieletrólito forte pois seu grau de dissociação independe do valor de pH do meio (ALONSO et al., 2013). A estrutura química do PDADMAC pode ser observada na Figura 7, onde m representa o número de meros presente no polímero.

Figura 7. Estrutura química do PDADMAC, poli (cloreto de dialildimetilamônio).



Fonte: Figura adaptada de (ELZBIECIAK; KOLASINSKA; WARSZYNSKI, 2008).

PDADMAC interage com surfactantes, polieletrólitos e partículas de cargas opostas (MICHNA et al., 2014), e por esse motivo, ele é frequentemente usado como uma “camada de ancoragem” para a preparação de filmes de multicamadas em substratos sólidos, tais como: substrato de silício, quartzo e ouro (ADAMCZYK et al., 2014; MICHNA et al., 2014).

Em relação a adsorção de PDADMAC em superfícies foram estudados os efeitos do pH da solução, temperatura, concentração, tempo de adsorção, força iônica. Alguns desses fatores podem modificar as propriedades da solução de polieletrólito como viscosidade intrínseca, coeficiente de difusão, repulsão eletrostática, espessura da camada depositada em um substrato, taxa de adsorção, raio hidrodinâmico, potencial zeta, e dessorção. (ADAMCZYK et al., 2014; ELZBIECIAK; KOLASINSKA; WARSZYNSKI, 2008; MICHNA et al., 2014; POPA et al., 2007; SILVA et al., 2010; XIE et al., 2013).

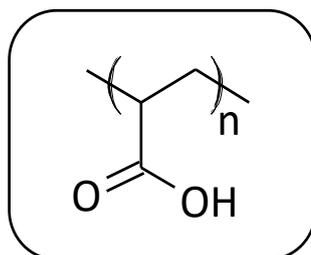
### 3.5. PAA poli (ácido acrílico)

O PAA, poli (ácido acrílico), polieletrólito sintético, é um poliânion (MEKA et al., 2017). Devido a sua capacidade hidrofílica se torna interessante em aplicações que envolvam

meios aquosos (ALONSO et al., 2013; ELZBIECIAK; KOLASINSKA; WARSZYNSKI, 2008).

Seu caráter aniônico é resultante de grupos carboxílicos terminais presentes em sua estrutura que permite trocas iônicas e complexação com íons de carga positiva (LIMA, 2006). A estrutura do PAA pode ser observada na Figura 8, onde n representa o número de meros presentes no polímero.

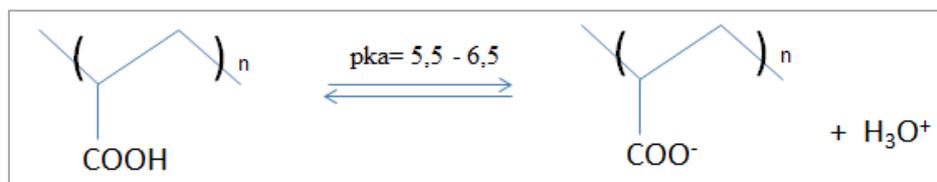
Figura 8. Estrutura química do PAA - poli (ácido acrílico).



Fonte: Figura adaptada de (ELZBIECIAK; KOLASINSKA; WARSZYNSKI, 2008).

O PAA é considerado um polieletrólito fraco pois seu grau de ionização é dependente do pH e da força iônica do meio. O PAA possui o pKa (cologaritmo da constante de ionização Ka, onde  $pK_a = -\log K_a$ ) entre 5,5 e 6,5 (FARIA, 2016). Segundo Faria (2016), quando o pH é igual ao pKa significa que a concentração da espécie protonada é igual a desprotonada, ou seja,  $[HA] = [A^-]$ . Para as condições de pH abaixo do valor de pKa  $\sim 5,5-6,5$  a maioria dos meros estão na forma ácida (-COOH) ou seja não estão ionizados e por isso a repulsão entre as cadeias é menor, logo sua conformação é mais enovelada. Para condições de pH acima de  $\sim 5,5-6,5$ , os meros encontram-se mais desprotonados, na forma de  $-COO^-$  então a conformação da cadeia polimérica é mais linear pois ocorre repulsão entre os grupos carregados (ALONSO et al., 2013; RODRIGUES, 2009; SILVA, 2010). Acima de pH 9 100% os meros encontram-se completamente desprotonados (VITORAZI et al., 2014). A Figura 9 representa o equilíbrio do PAA em meio aquoso.

Figura 9. Representação do equilíbrio, em meio aquoso, do polieletrólito PAA.



Fonte: Figura adaptada de (FARIA, 2016)

A força iônica do meio, pH e concentração de sais são parâmetros que podem ser estudados para alterar propriedades do polímero PAA como espessura de camada adsorvida, coeficiente de expansão e potencial zeta (CHIBOWSKI; MAZUR; PATKOWSKI, 2005)

### 3.6. Interação entre PAA e PDADMAC

Estudos têm demonstrado esforços em entender as características de filmes adsorvidos, como espessura, em função de parâmetros termodinâmicos da associação das espécies em solução ( ; BIEKER; SCHÖNHOF, 2010; DAS; TSIANOU, 2017).

Parâmetros termodinâmicos de associação de espécies de carga oposta em solução podem ser obtidos através da técnica calorimetria de titulação isotérmica (ITC). Durante a mistura entre componentes em uma titulação, a interação entre os mesmos pode liberar calor (exotérmica) ou adsorver calor (endotérmica) e pela técnica ITC são obtidos parâmetros termodinâmicos da associação: a constante de associação ( $K_a$ ), a estequiometria e a entalpia de associação  $\Delta H_a$ . A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ) do processo podem ser obtidas de acordo com as equações 1 e 2 (JELESAROV; BOSSHARD, 1999; PIERCE; RAMAN; NALL, 1999; VITORAZI et al., 2014).

$$\Delta G = \Delta H_a - T\Delta S \quad (1)$$

$$\Delta G = -RT\ln K_a \quad (2)$$

Assim, para que uma reação seja espontânea o  $\Delta G$  deve ser negativo. Essa condição pode ser satisfeita para sistemas entalpicamente favorecidos onde o  $\Delta H_a$  da associação é negativo ou mesmo para sistemas entropicamente favorecidos, onde o  $\Delta H_a$  da associação é ligeiramente positivo, mas esse valor é compensando pelo alto ganho entrópico.

Quando polieletrólitos catiônicos e aniônicos interagem em solução há liberação de contra-íons, ânion e um cátion, que ficarão livres para se difundirem no solvente. Ocorre perda da entropia do sistema para os poliíons e essa perda na entropia é causada pelas ligações formadas, no entanto, para os contra-íons e moléculas vizinhas a entropia pode ser maximizada (DAKHARA; ANAJWALA, 2010).

Alonso et al. (2013), estudou através da técnica de ITC a interação entre PAA (14mM) em PDADMAC (1,4mM), em solução salina, e verificou que em baixos valores de pH, a titulação ocorre de maneira exotérmica, durante a formação dos complexos de polieletrólitos. Entretanto em pH mais alto, 6, a titulação se mantém exotérmica, mas o calor liberado é menor. Já em pH 10, a reação se torna endotérmica e o calor medido da reação é de 0,58 kJ/ mol. Em

pH 13 quase nenhum calor de reação pode ser observado, indicando que os polímeros não estão interagindo, ou seja, sugeriu que em pH 10 a interação entre os polieletrólitos é muito pequena.

Entretanto, Vitorazi et al. (2014), estudou também através da técnica ITC o mesmo sistema de PDADMAC/PAA 2k (massa molar  $2.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Então a fim de comparar a titulação desse sistema observa-se a condição de titulação do PAA (10mM) em PDADMAC (1mM), em solução aquosa, pois é a mais próxima do trabalho de Alonso et. al. (2013).

A reação foi caracterizada por uma entalpia de associação  $\Delta H_a$  e igual a  $+ 3,5 \text{ kJ/mol}$ , valor muito maior do que foi encontrado por Alonso et. al. (2013). A entropia encontrada para essa condição de concentração foi de  $+ 98,3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ , superando a entalpia desfavorável da ligação, mostrando que a formação de PEC é dirigida entropicamente. A mesma análise foi feita com o PAA<sub>100K</sub> e os resultados foram semelhantes, indicando que há pouca ou nenhuma dependência como o peso molecular (na entalpia).

Dessa forma através desses valores, e considerando uma temperatura de 298 K, o  $\Delta G$  encontrado foi de  $- 25,5 \text{ kJ}$ , indicando uma reação espontânea e a formação de um complexo entre os polieletrólitos em análise. Esses estudos foram realizados em pH 10 e mostraram um sistema formado por contribuições entrópicas e não entálpicas.

Comparando os dois trabalhos, ambos encontraram a reação endotérmica no pH 10 para os sistemas de PDADMAC/PAA entretanto as condições experimentais eram um pouco diferente. O trabalho de Alonso et al. (2013) utilizou uma solução salina, onde foi obtido um valor de  $\Delta H$  de  $+0,58 \text{ kJ/mol}$ . Já o trabalho de Vitorazi et al. (2014) foi preparado em solução aquosa (correção de pH apenas com NaOH), encontrou uma entalpia de interação de  $+ 3$  a  $4 \text{ kJ/mol}$ , dessa forma, os valores de entalpia encontrados por Alonso são menores por um fator 6 a 8, provavelmente devido ao uso de um meio salino, e devido a uma blindagem eletrostática, causada provavelmente pelo excesso de NaCl no meio.

### **3.7. Possível aplicação das multicamadas de polieletrólitos como sensores**

Sensor é considerado como um dispositivo capaz de fornecer informações, fazendo a detecção e respondendo com eficiência a algumas entradas provenientes do ambiente físico, químico ou biológico no qual o material está inserido (ADHIKARI; MAJUMDAR, 2004; CICHOSZ; MASEK; ZABORSKI, 2018).

Assim, um sensor recebe essa entrada específica proveniente do ambiente. Quando o sensor é químico o sinal que é gerado pelo contato do analito com a camada ativa do sensor, por processos químicos ou físicos emite uma saída, o sinal é detectado por um transdutor e

consegue ser convertido e interpretado por outros dispositivos, capazes de mostrar a informação, por exemplo, em uma tela. Assim, se for referente a um sistema elétrico, o sinal pode ser transmitido eletronicamente por uma rede de dados ou ser lido por um processador (RODRIGUES, 2016).

No contexto atual, de exigência cada vez maior de confiabilidade, e de qualidade, esse tipo de material está em destaque, existindo a necessidade de desenvolvimento de equipamentos capazes de monitorar os fatores que podem ameaçar a vida humana, como a presença de vapores tóxicos e gases no trabalho, poluição da água causada por efluentes industriais, presença de substâncias prejudiciais em alimentos destinados ao consumo humano (SCAGION et al., 2016) ou mesmo pesticidas utilizados em campos de cultivo (CICHOSZ; MASEK; ZABORSKI, 2018).

Os dispositivos usados como sensores são feitos de materiais semicondutores clássicos, eletrólitos sólidos, isoladores, metais e materiais catalíticos (ADHIKARI; MAJUMDAR, 2004). Dessa forma, nas últimas décadas, houve um grande interesse em materiais poliméricos, pois estes são capazes de alterar de forma reversível ou irreversível as suas propriedades físicas e químicas, de acordo com as necessidades. Então como é possível alterar propriedades como pH, temperatura, presença de íons específicos, força iônica, radiação de luz, forças mecânicas, campos magnéticos, campos elétricos e moléculas bioativas (CICHOSZ; MASEK; ZABORSKI, 2018; HU; LIU, 2010), têm gerado um interesse na construção de dispositivos sensoriais.

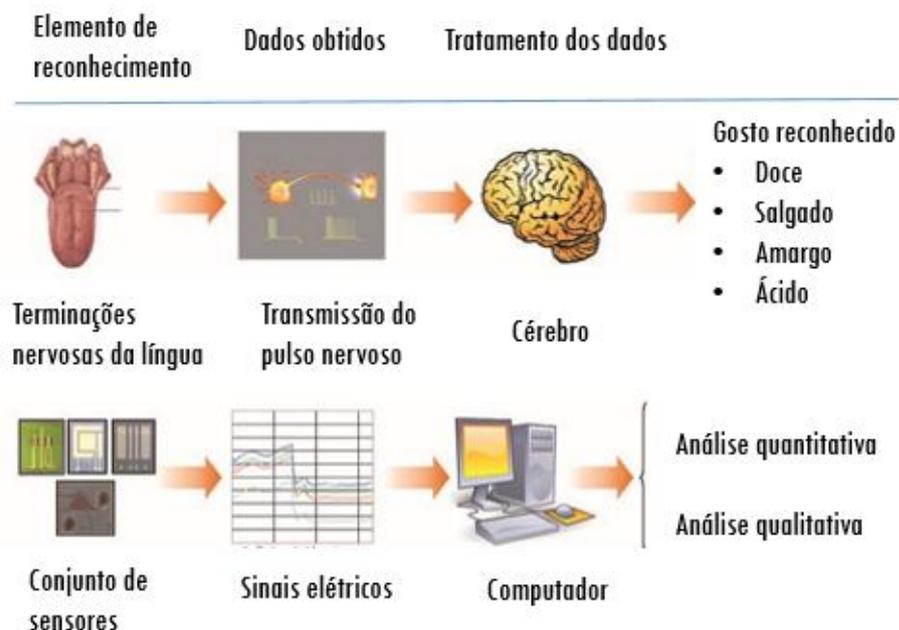
Estes materiais têm apresentado uma capacidade de reagir de maneira específica a um determinado estímulo. Podendo se adaptar a muitas aplicações ou mesmo serem modificados ou sintetizados de maneira apropriada. Mesmo a maioria dos polímeros sendo incapaz de conduzir eletricidade, suas propriedades isolantes são utilizadas na indústria eletrônica, por exemplo, podem ser usados para imobilização de agentes receptores específicos no dispositivo sensor. Entretanto, a classe de polímeros intrinsecamente condutores está sendo usada como revestimento ou como material de encapsulamento na superfície de eletrodos (ADHIKARI; MAJUMDAR, 2004).

Dessa forma, polímeros conhecidos como inteligentes podem ser encontrados na forma de soluções, revestindo nanopartículas, géis, multicamada de filmes, sólidos, auto-montados. (CICHOSZ; MASEK; ZABORSKI, 2018) e tem sido então os materiais mais comuns usados na construção de sensores (ADHIKARI; MAJUMDAR, 2004).

Os microeletrodos interdigitados (MEI's), podem ser considerados transdutores e utilizados como biossensores, pois possuem um grande número de pares de dígitos que podem contribuir para que o sinal de detecção seja aumentado. Pelo fato de serem pequenos a relação sinal-ruído melhora muito, pois quanto menor a distância entre os dígitos, maior a relação de sinal obtido. Além disso é possível obter uma relação de sinal obtido utilizando concentrações bem menores de analito.

Assim a superfície desses MEI's podem ser modificadas utilizando filmes poliméricos nanoestruturados, pois estes geram elementos sensoriais capazes de converter respostas de reações químicas/bioquímicas em sinais mensuráveis. A utilização desses filmes nanoestruturados sobre esses microelétrodos pode aumentar significativamente a sensibilidade. Para a produção desses filmes nanoestruturados uma das técnicas mais utilizadas é a automontagem por adsorção física (*Layer-by-Layer*), pois produzem filmes com elevada organização a nível molecular, além de combinar a elevada sensibilidade e controle morfológico (RODRIGUES, 2016). A Figura 10 apresenta uma representação esquemática de um sistema de sensores utilizados como língua eletrônica para detecção de substâncias presentes em analitos, baseado no princípio da língua humana.

Figura 10. Representação esquemática do funcionamento do sensor conhecido como língua eletrônica.



Fonte: Figura adaptada de (GUTIÉRREZ-CAPITÁN et al., 2014).

### 3.8. Princípios de óptica

Michael Faraday (1791-1867) estabeleceu em 1845, uma relação entre o eletromagnetismo e a luz, mostrando que a direção de polarização de um feixe poderia ser alterada quando em contato com um campo magnético. Foi estabelecido que o espaço ao redor de um corpo eletricamente carregado era ocupado por linhas de força, o que atualmente, é aceito como linhas de campo elétrico e são utilizadas para visualizar este campo (HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J., 2012).

Posteriormente, inspirado nos trabalhos Faraday, James Clerk Maxwell, no final do século XIX, confirmou a natureza eletromagnética da luz provando teoricamente que o campo eletromagnético conseguia se propagar como uma onda transversal em um meio até então chamado de *Luminiferous aether*. Termo que foi utilizado para explicar que a luz, sendo considerada onda, conseguia se propagar em um espaço vazio, o que até então era impossível para ondas (HECHT, 2017). Propôs-se então um sistema de equações, onde foi estabelecida a possibilidade de ondas eletromagnéticas se propagarem com uma velocidade, e que poderia ser calculada a partir de resultados de medições puramente elétricas (BORN, M.; WOLF, E., 2001). A partir disso, no estudo da física, ou da óptica em particular, a luz foi considerada uma onda eletromagnética (HECHT, 2017).

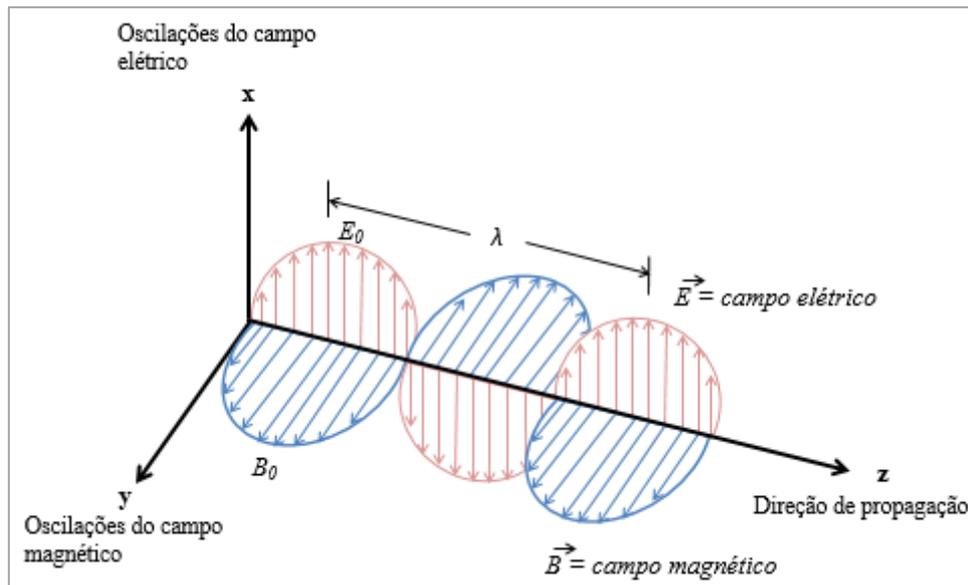
Através da eletrodinâmica clássica, a transferência de energia funciona por meio de ondas eletromagnéticas. Em contrapartida, a visão mais moderna da eletrodinâmica quântica explica as interações eletromagnéticas e o transporte de energia em termos de “partículas” elementares, que não possuem massa conhecidas, como fótons. Atualmente é aceito que a luz se propaga pelo espaço de maneira ondulatória e exibe um comportamento de partículas durante os processos de emissão e absorção (HECHT, 2017).

Conforme proposto pelas equações de Maxwell, o estado de excitação que é estabelecido no espaço pela presença de cargas elétricas é dito como um constituinte do campo eletromagnético (BORN, M.; WOLF, E., 2001). Dessa forma, a onda eletromagnética pode ser representada por uma direção de propagação, um raio, onde  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$ , são chamados: vetor campo elétrico e vetor do campo magnético, respectivamente.

A Figura 11 apresenta as componentes da onda eletromagnética, ou seja, os campos elétricos (paralelo ao eixo y) e magnético (paralelo ao eixo x). Eles estão em fase, são ambos perpendiculares à direção de propagação, variam na direção positiva do eixo z e dependem do tempo (GATTO, 2008). Duas frentes de onda são separadas por um comprimento de onda  $\lambda = 2\pi/K$  (HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J., 2012). Adicionalmente, pode-se

complementar que um campo magnético que varia senoidalmente e induz um campo elétrico perpendicular a ele, que também varia senoidalmente e induz o campo magnético, variam com o passar do tempo em uma mesma direção de propagação. Os campos então criam um ao outro com as induções e as variações senoidais desses campos que se propagam como uma onda denominada eletromagnética (HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J., 2012).

Figura 11. Propagação de uma onda eletromagnética nas direções  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$ .



Fonte: Figura adaptada de (HECHT, 2017).

Alguns conceitos básicos precisam ser entendidos para compreender o comportamento da luz. Dessa forma a amplitude ( $E_0$  e  $B_0$ ) da onda senoidal é entendida como a medida da intensidade do campo elétrico ou magnético no ponto máximo da onda. O comprimento de onda ( $\lambda$ ) é a distância entre os dois máximos ou mínimos consecutivos de uma onda, conforme apresentado previamente na Figura 7. O período ( $p$ ) da oscilação da radiação pode ser definido como o tempo em segundos que é necessário para a passagem de um comprimento de onda por um ponto fixo no espaço. A frequência ( $f$ ) é o número de oscilações que acontecem em um segundo, sendo essa o inverso do período ( $1/p$ ). A frequência da onda de luz, ou de qualquer radiação eletromagnética, é definida pela fonte que a emite e permanece constante não dependendo do meio que esta atravessa. Já a velocidade ( $v$ ) da onda que atravessa um meio depende do meio e da frequência (SKOOG, 2009).

Dessa forma, o comportamento de uma onda de luz que varia com um tempo e pode ser expresso a partir da onda unidimensional mais simples. Assim as componentes dos campos

elétricos( $\vec{E}$ ) e magnéticos( $\vec{B}$ ) podem ser descritas como funções senoidais na direção  $z$  por meio das equações 3 e 4 (HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J., 2012):

$$\vec{E} = E_0 \text{sen}(Kz - wt) \mathbf{i} \quad (3)$$

$$\vec{B} = B_0 \text{sen}(Kz - wt) \mathbf{j} \quad (4)$$

Onde:

$E_0$  = Amplitude do campo elétrico

$B_0$  = Amplitude do campo magnético

$K$  = número de onda

$w$  = frequência angular

$t$  = tempo

Segundo Fujiwara (2003), quando a luz incide em um meio ela pode ser refletida, refratada ou ser absorvida, então quando ela é refletida o termo referente à fase ( $Kz - wt$ ) deve ser modificado inserindo a fase inicial ( $\delta$ ) nas equações 5 e 6 (FUJIWARA, 2003).

$$\vec{E} = E_0 \text{sen}(Kz - wt + \delta) \mathbf{i} \quad (5)$$

$$\vec{B} = B_0 \text{sen}(Kz - wt + \delta) \mathbf{j} \quad (6)$$

A partir das Equações 3 e 4 é possível obter a relação  $E_0 = cB_0$ .

Entretanto, quando  $\delta = \pi/2$  é inserido nas equações 3 e 4 uma onda senoidal se torna uma onda cosseno desde  $\text{sen}(x + \pi/2) = \cos(x)$ . Além disso, as constantes ópticas são definidas usando números complexos. Assim, é essencial expressar a propagação de ondas unidimensionais usando números complexos.

Então, a onda eletromagnética pode ser tratada como a onda unidimensional e as equações 5 e 6 podem ser reescritas como:

$$E = E_0 \exp[i(wt - Kz + \delta)] \quad (7)$$

$$B = B_0 \exp[i(wt - Kz + \delta)] \quad (8)$$

Onde  $i$  é o número complexo tal que  $i = \sqrt{-1}$ . Quando a luz entra em um meio, ela se comporta de uma maneira bastante complicada devido à refração ou absorção de luz. O índice de refração complexo representa a propagação de luz no meio e pode ser expressa por dois

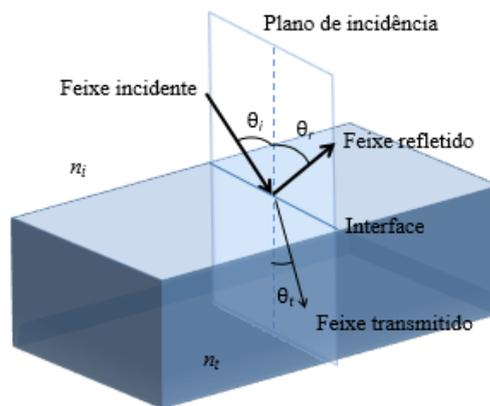
valores conhecidos como índice de refração ( $n$ ) e coeficiente de extinção ( $k$ ). Assim as demais grandezas óticas serão explicadas posteriormente.

### 3.9. Grandezas óticas

#### 3.9.1. Índice de refração

Quando a luz atravessa um meio, ocorre o fenômeno da refração, pois existe uma diferença na estrutura atômica entre os meios ou mesmo uma diferença de densidades óticas entre os meios, separados por uma interface. Deste modo, quando um feixe de luz interage com uma amostra, pode-se observar o que se chama de feixe incidente, feixe refletido e feixe transmitido (refratado) (Figura 12) (FUJIWARA, 2003; HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J., 2012). É comum chamar o feixe de raio, devido a sua representação gráfica.

Figura 12. Representação dos feixes incidentes, refletidos e transmitidos no plano de incidência.



Fonte: Figura adaptada de (HECHT, 2017).

É possível então obter o índice de refração  $n$ , quando esse fenômeno ocorre, a velocidade de propagação é alterada quando a luz passa de um meio para o outro, essa velocidade será inversamente proporcional ao índice de refração do meio. Através da velocidade da luz no vácuo denominada  $c$ , e da relação da velocidade de propagação da luz no meio ( $s$ ) é possível definir  $n$  de acordo com a Equação 9.

$$n = c/s \quad (9)$$

E dessa forma como se trata de uma onda eletromagnética sua velocidade de propagação é descrita pela Equação 10.

$$c = \frac{w}{k} \quad (10)$$

Quando não existe absorção de luz no meio, o número de propagação  $K$  pode ser descrito como  $K = \frac{wn}{c} = \frac{2\pi n}{\lambda}$ , e nesse caso  $\lambda$  é o comprimento da luz no vácuo (FUJIWARA, 2003).

Quando o meio é transparente, não reflexivo e não absorvente, a amplitude do campo elétrico ( $E_0$ ) incidente é igual à do transmitido, chamada de  $E_{t0}$ . Quando  $E_0 > E_{t0}$  significa que ocorreu reflexão e/ou absorção.

Quando o meio absorve a luz, este não pode mais ser caracterizado apenas por  $n$ , exige que seja considerado também o coeficiente de extinção ( $k$ ), parte imaginária, e assim é possível obter o índice de refração complexo pela Equação 11.

$$N \equiv n - ik \quad (11)$$

A onda eletromagnética é reescrita pela Equação 12.

$$E = E_{t0} \exp[i \left( wt - \frac{2\pi N}{\lambda} z + \delta \right)] \Rightarrow E = E_{t0} \exp\left(-\frac{2\pi k}{\lambda} z\right) \exp[i \left( wt - \frac{2\pi n}{\lambda} z + \delta \right)] \quad (12)$$

Considerando o caso mais geral, no qual a onda eletromagnética que viaja em um meio que absorve luz, é preciso usar  $N$  (Eq. 11) ao invés de  $n$ . Sendo  $k$  a parte imaginária de  $N$ , e a absorção da onda eletromagnética representada pelo fator da exponencial  $-2\pi kz/\lambda$ . O comprimento de onda da luz no meio absorvente é  $\lambda/n$ . Então a absorção da luz não tem efeito no comprimento de onda no meio. Entretanto quando o meio absorve luz ( $k > 0$ ) a amplitude da onda eletromagnética diminui na direção  $z$  com a envoltória  $\exp(-2\pi kx/\lambda)$ .

O coeficiente de extinção pode ser relacionado com o coeficiente de absorção que é apresentado na Lei de Beer. Dessa forma quando um meio absorve luz, sua intensidade diminui. Se a constante de proporcionalidade for negligenciada pode-se obter a intensidade da luz no meio, onde:

$$I = |E|^2 \quad (13)$$

$$I_0 = |E_{t0}|^2 \quad (14)$$

E com isso a lei de Beer pode ser obtida pela Equação 15.

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (15)$$

Onde  $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$  é o coeficiente de absorção e  $d$  é a distância percorrida pela luz no meio (caminho óptico).

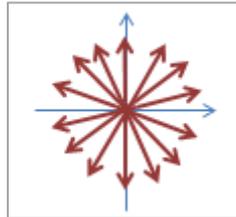
Se  $k = 0$  significa que o meio não absorve luz dessa forma  $\alpha = 0$ , e com isso a relação  $I/I_0$  indica uma distância da superfície igual à zero, conforme o meio absorve luz ( $k > 0$ ) a intensidade

da luz diminui com o aumento da distância da superfície, e isso ocorre em altos valores de  $\alpha$ . Se  $\alpha d = 1$ , significa que a relação  $I/I_0 = 1/e$  e essa relação define a distância de penetração ( $d_p$ ), e indicando que  $d_p$  é inversamente proporcional a  $\alpha$ , ou seja  $d_p = 1/\alpha$  (FUJIWARA, 2003).

### 3.9.2. Polarização

Quando a luz é emitida por uma fonte luminosa, por exemplo, pelo sol, ou por uma lâmpada, a onda eletromagnética oscila em várias direções. Ela pode ser interpretada como várias ondas sobrepostas de frequências e fases aleatórias. Esse tipo de radiação é chamado de luz incoerente. Polarizar então é delimitar a direção de propagação dessa luz que está sendo emitida. Assim, os tipos de polarização da luz são classificados de acordo com a figura desenhada pela extremidade do vetor campo elétrico, em um plano perpendicular a direção de propagação da luz. A Figura 13 mostra uma representação de uma onda não polarizada, que também pode ser entendida com uma superposição aleatória de ondas polarizadas (GATTO, 2008).

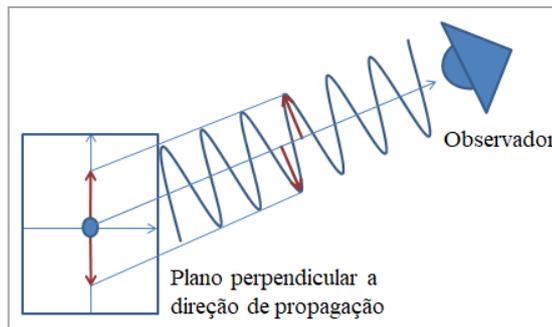
Figura 13. Uma onda não polarizada.



Fonte: Figura adaptada de (GATTO, 2008).

Para visualizar como a polarização funciona, imagina-se um observador de frente para a direção de propagação da onda, e positiva. Por exemplo, considera-se somente o comportamento do vetor campo elétrico. Então nota-se que a seta que representa o vetor irá oscilar com o passar do tempo, continuamente no mesmo eixo, assim a amplitude e o sentido do campo também irão variar, entretanto, a direção será sempre a mesma. O desenho que é formado pela ponta do vetor campo elétrico em um plano perpendicular à direção de propagação caracteriza a polarização de uma onda eletromagnética. A Figura 14 representa essa situação (GATTO, 2008).

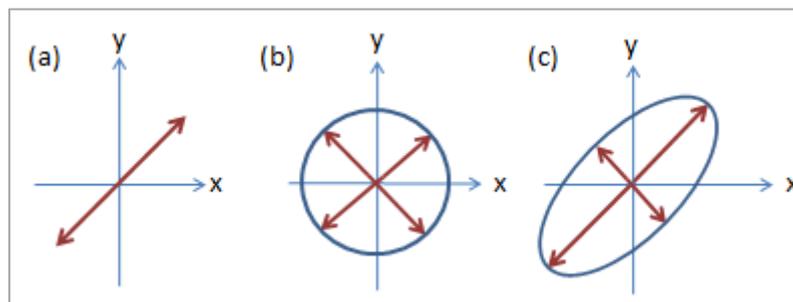
Figura 14. Representação de uma onda polarizada.



Fonte: O autor.

A polarização de ondas eletromagnéticas pode ser classificada como: linear, circular e elíptica. A Figura 15 representa essas classificações.

Figura 15. Tipos de polarização: (a) Linear, (b) Circular e (c) Elíptica.



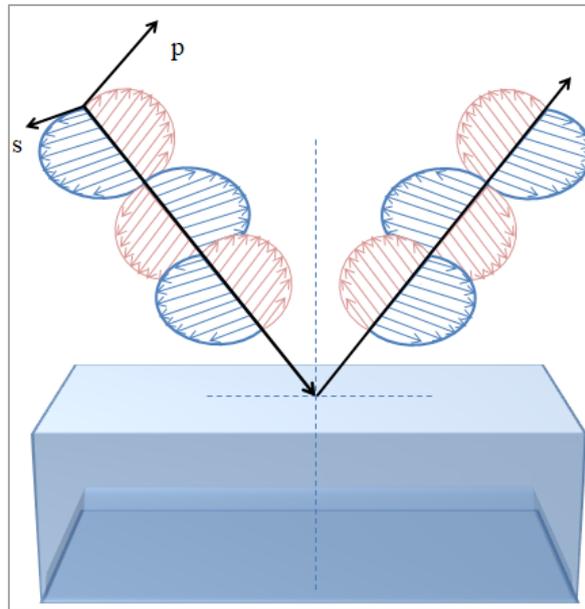
Fonte: Figura adaptada de (GATTO, 2008).

### 3.9.3. Coeficiente de Fresnel

Ao observar uma superfície plana, que é interface entre dois meios diferentes, sendo estes homogêneos, semi-infinitos com índice de refração constante, ou seja, o feixe de luz se propaga na mesma velocidade em todas as direções (GATTO, 2008).

Tem-se então uma luz incidindo de maneira oblíqua sob essa superfície, desta forma essa luz é refletida ou transmitida. Essa luz que consiste como ondas, dependendo da direção oscilatória de seu campo elétrico, é polarizada paralela (p) e perpendicular (s) ao plano de incidência. Na Figura 16 é possível observar que a polarização p, dos campos elétricos das ondas de luz incidentes e refletidas oscilam dentro do plano de incidência (FUJIWARA, 2003).

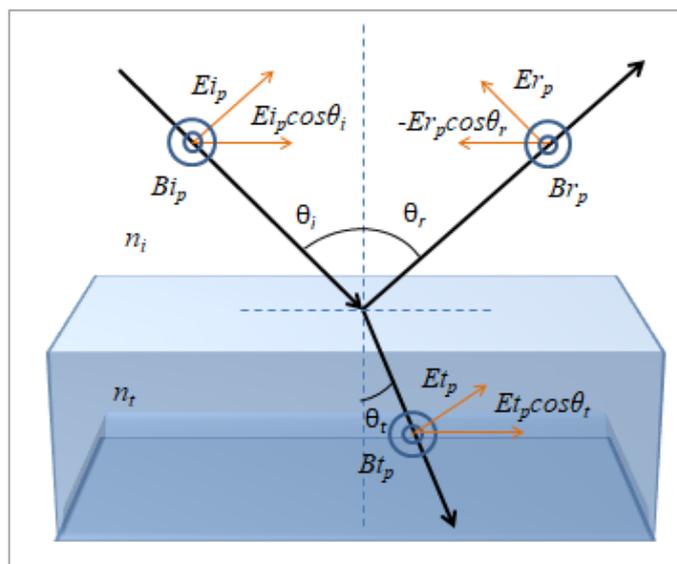
Figura 16. Reflexão de ondas de luz polarizadas p e s.



Fonte: Figura adaptada de (FUJIWARA, 2003)

É possível então decompor, de maneira arbitrária, e em duas componentes, o feixe de luz que incide, reflete e que refrata.

Figura 17. Superfície homogênea com uma incidência oblíqua, com os feixes incidente (i), refletido (r) e refratado (t). Polarização p.



Fonte: Figura adaptada de (FUJIWARA, 2003).

A partir da Figura 17 podemos discriminar as componentes dos feixes, onde a incidência, reflexão e transmissão da luz são representadas pelos vetores do campo elétrico E e pela indução

magnética  $B$ . As amplitudes complexas do vetor campo elétrico foram diferenciadas para as ondas incidente ( $E_i$ ), refletida ( $E_r$ ) e transmitida (refratada) ( $E_t$ ). Os índices subscritos correspondem as componentes paralela (p) e perpendicular (*senkrecht*) (s) de cada amplitude.  $n_1$  e  $n_2$  representam os índices complexos de refração de cada meio ( $n = n - ik$ ). Os ângulos formados entre cada feixe e a normal foram denominados  $\theta_i$  (incidente)  $\theta_r$  (refletido)  $\theta_t$  (transmitida) (FUJIWARA, 2003; GATTO, 2008).

FUJIWARA, (2003) apresenta através da Figura 13 as relações 16 e 17.

$$E_{ip} \cos \theta_i - E_{rp} \cos \theta_r = E_{tp} \cos \theta_t \quad (16)$$

$$B_{ip} + B_{rp} = B_{tp} \quad (17)$$

Como  $E = sB$  e  $s = c/n$  então  $En = cB$

Assim reescrevendo a Equação 16 obtemos a Equação 18.

$$n_i(E_{ip} + E_{rp}) = n_t E_{tp} \quad (18)$$

Fresnel em 1823, conseguiu relacionar as componentes do campo refletido e refratado com o campo elétrico incidente. Mais tarde Maxwell, conseguiu comprovar sua teoria, refazendo nas equações da eletrodinâmica, essa relação proposta por Fresnel.

A partir das equações de Maxwell e das relações constitutivas do meio as relações para a interface acima foram desenvolvidas (GATTO, 2008).

Primeiramente foram relacionados o campo refletido e incidente, a partir das Equações 16 e 18, isolando o  $E_{tp}$  e considerando  $\theta_i = \theta_r$  é possível obter o coeficiente de reflexão da luz polarizada paralelamente, de acordo com a Equação 19.

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} = r_p \quad (19)$$

Da mesma forma a partir das Equações 16 e 18, mas agora isolando o  $E_{rp}$  e considerando  $\theta_i = \theta_r$  é possível obter o coeficiente de transmissão da luz polarizada paralelamente, de acordo com a Equação 20.

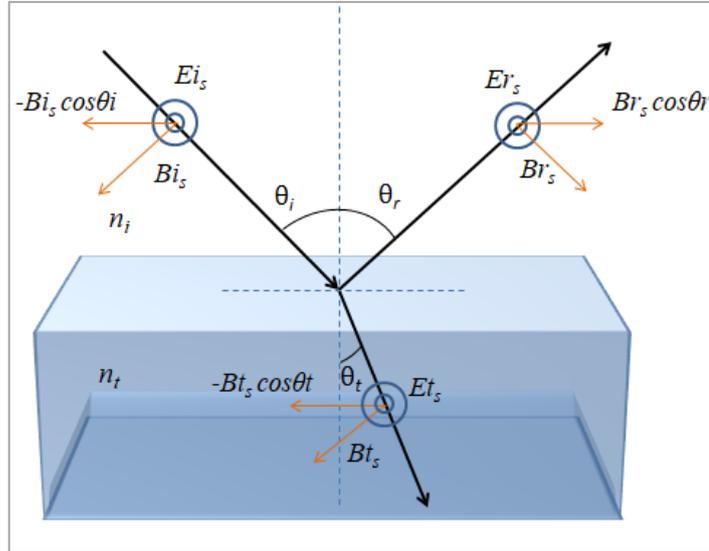
$$\frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2 n_i \cos \theta_i}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t} = t_p \quad (20)$$

A Figura 18 representa um feixe incidente sobre uma superfície homogênea e de acordo com essa figura pode-se inferir as equações 21 e 22.

$$E_{is} + E_{rs} = E_{ts} \quad (21)$$

$$-B_{i_s} \cos \theta_i + B_{r_s} \cos \theta_r = -B_{t_s} \cos \theta_t \quad (22)$$

Figura 18. Superfície homogênea com uma incidência oblíqua, com os feixes incidente (i), refletido (r) e refratado (t). Polarização s.



Fonte: Figura adaptada de (FUJIWARA, 2003).

E da mesma maneira como foram obtidos os coeficientes da luz polarizada paralelamente, são obtidos os coeficientes de reflexão e transmissão, respectivamente, da luz polarizada perpendicularmente, de acordo com as Equações 23 e 24.

$$\frac{E_{r_s}}{E_{i_s}} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} = r_s \quad (23)$$

$$\frac{E_{t_s}}{E_{i_s}} = \frac{2 n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} = t_s \quad (24)$$

Finalmente, encontram-se os coeficientes complexos de Fresnel,  $r_p$ ,  $t_p$ ,  $r_s$ ,  $t_s$  de reflexão e transmissão, da luz polarizada paralelamente (p) e perpendicularmente (s) para a interface (FUJIWARA, 2003).

### 3.10. Elipsometria

Através da técnica experimental de elipsometria é possível determinar as principais propriedades ópticas e a espessura de filmes finos, mas ela também utilizada para caracterizar composição, cristalinidade, rugosidade, concentração de dopagem e outras propriedades do material associadas a uma mudança na resposta óptica (FUJIWARA, 2003; TOMPKINS; HILFIKER, 2016). Além disso, também é muito utilizada no estudo de multicamadas de

polieletrólitos (ALONSO et al., 2013; ELZBIECIAK; KOLASINSKA; WARSZYNSKI, 2008; MICHNA, 2017).

Este nome “elipsometria” é utilizado, pois a técnica usa luz polarizada elipticamente como uma sonda para determinar as propriedades ópticas do material. A partir de 1990 como passaram a ser usados muitos comprimentos de onda da faixa espectral ultravioleta ao infravermelho essa técnica foi chamada de “elipsometria espectroscópica” (SE). A capacidade de analisar múltiplas camadas e determinar a dispersão óptica (variação com comprimento de onda) é a força primária da SE e através da dispersão óptica, outras propriedades do material podem ser obtidas (TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

Através da luz que incide e posteriormente reflete ou é transmitida de um material, a elipsometria mede a mudança na polarização (GATTO, 2008). O ângulo de incidência da luz pode ser escolhido de acordo com as constantes ópticas das amostras para que a medição seja maximizada e se obtenha uma sensibilidade maior (FUJIWARA, 2003). E a mudança de polarização é caracterizada como uma razão de amplitudes ( $\Psi$ ) e a diferenças de fase ( $\Delta$ ) entre ondas de luz conhecidas como ondas de luz polarizadas p e s. Então como cada material possui uma propriedade óptica específica, e uma espessura, a resposta medida será influenciada pelo material (FUJIWARA, 2003; TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

Algumas das vantagens da elipsometria espectroscópica são: sua alta precisão de medição e sensibilidade de espessura muito alta. Além disso, a medição de elipsometria é muito rápida e com isso, permite-se uma observação em tempo real, dessa forma a resposta de processamento pode ser controlada e refeita, pois é uma técnica não destrutiva. Entretanto a técnica de elipsometria é indireta, ou seja, a análise dos dados de elipsometria depende de um modelo óptico definido pelas constantes ópticas conhecidas e espessuras de camada de uma amostra, ou quando a estrutura da amostra não é conhecida é necessário desenvolver um modelo óptico (FUJIWARA, 2003).

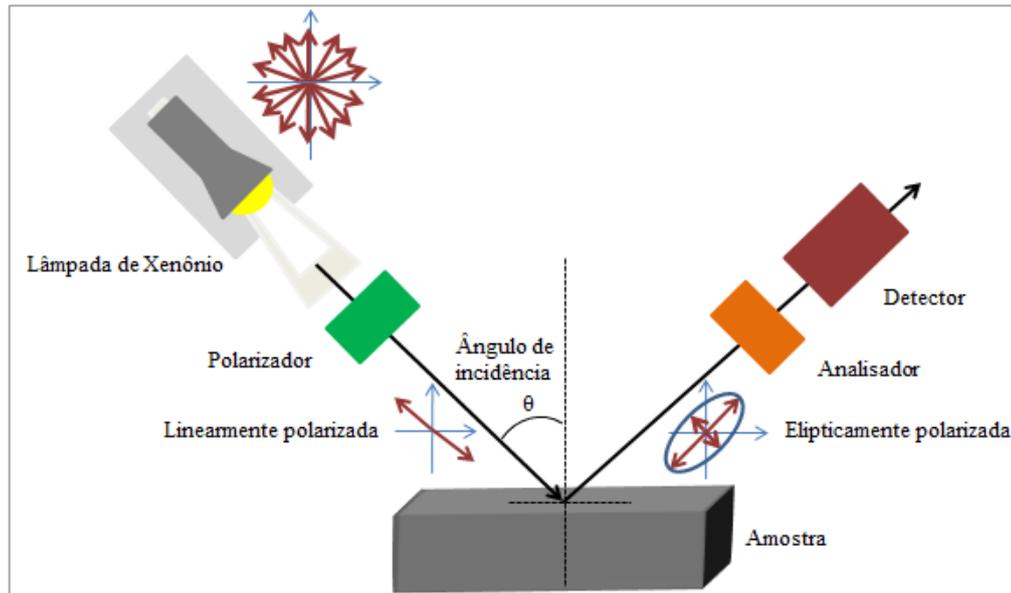
A elipsometria é então uma técnica óptica muito sensível e muito utilizada para determinar parâmetros ópticos de filmes de PE: índice de refração, coeficiente de adsorção e espessura de filmes de polieletrólitos, nanofilmes (ELZBIECIAK et al., 2009)

### 3.10.1. Funcionamento da técnica

A Figura 19 descreve o funcionamento de um elipsômetro (SE). Assim, uma fonte de luz (no caso a lâmpada de Xenônio) emite luz colimada e com comprimento de onda de 200 a 1000nm, que passa através de um polarizador linear. Este permite controlar o estado de polarização inicial que incidirá no sistema a ser estudado. Em seguida o feixe de luz interage

com o sistema em análise, e reflete a partir da amostra, alterando a polarização para um estado geralmente elíptico, mudando seu estado de polarização inicial. Então a luz passa através de um polarizador/analizador e chega ao fotodetector. O sinal detectado é modulado e considera-se que a interação da luz com o material é linear e mantém a frequência (GATTO, 2008; TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

Figura 19. Representação esquemática do funcionamento de um Elipsômetro.



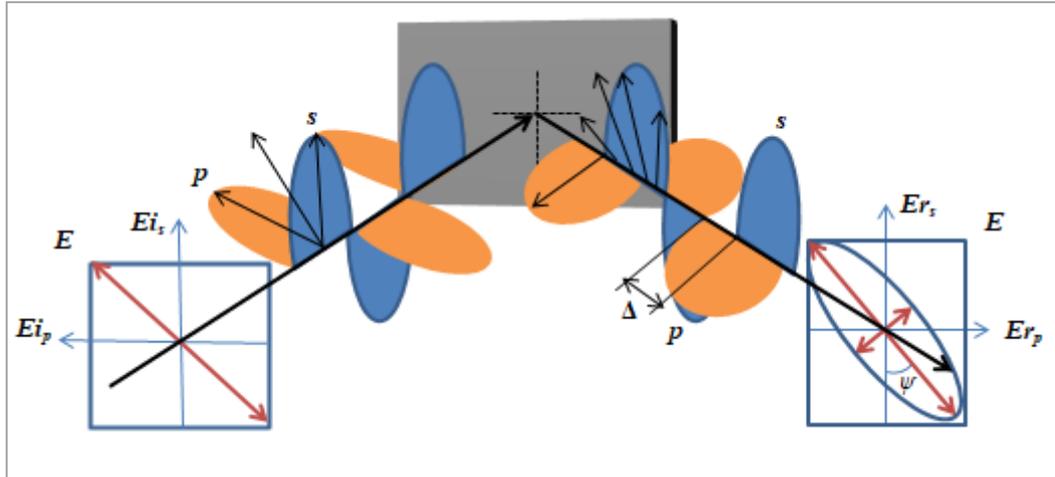
Fonte: Figura adaptada de (TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

### 3.10.2. Princípios da técnica

O princípio da medida de elipsometria consiste na medida a partir da mudança do estado de polarização da luz e os dados conseguem ser obtidos através dos parâmetros elipsométricos ( $\Psi$  e  $\Delta$ ) (FUJIWARA, 2003; GATTO, 2008; TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

$\Psi$  representa o ângulo determinado a partir da razão entre  $r_p$  e  $r_s$  que são originalmente definidos pelas razões entre os campos elétricos refletidos e campos elétricos incidentes nas polarizações p e s refletidas. Através da Figura 20 é possível entender a relação de  $\Psi$  e  $\Delta$ .

Figura 20. Princípio de medição da elipsometria.



Fonte: Figura adaptada de (FUJIWARA, 2003).

Assim entende-se a relação apresentada na Equação 25.

$$\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (25)$$

E  $\Delta$  representa a diferença de fase entre as polarizações p ( $\delta_{rp}$ ) e s ( $\delta_{rs}$ ) refletidas, de acordo com a Equação 26.

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (26)$$

Conforme explicado anteriormente, os coeficientes de reflexão da amplitude são diferentes para as polarizações p e s. Dessa forma, quando a luz é refletida, as polarizações p e s apresentam uma mudança na amplitude, e na fase. Então quando a estrutura da amostra é não absorvente, a relação da amplitude é caracterizada pelo índice de refração  $n$  ( $k=0$ ), entretanto quando a amostra absorve a luz, esta precisa ser representada também pelo coeficiente de extinção  $k$ . Esses valores de  $n$  e  $k$  podem ser determinados diretamente pelos parâmetros de elipsometria ( $\Psi$  e  $\Delta$ ), que são obtidos a partir da aplicação das equações de Fresnel. E dessa forma a equação fundamental da elipsometria (Equação 27) é escrita como (FUJIWARA, 2003):

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = r_p/r_s = (E_{rp}/E_{ip})/(E_{rs}/E_{is}) \quad (27)$$

### 3.10.3. Modelagem Computacional

Como se trata de uma técnica indireta, os dados obtidos precisam ser modelados. E para essa modelagem computacional é necessário conhecer as características do substrato e da camada em análise, bem como, leis de dispersão para ajuste das curvas.

Os tipos de modelos se diferenciam, e são usados para caracterização de materiais de forma satisfatória, que corresponda de maneira adequada ao que está sendo medido. Há vários modelos utilizados na elipsometria, sendo estes conhecidos como leis de dispersão (CSERMELY et al., 2012). Desta forma alguns deles foram apresentados abaixo:

- Cauchy: é utilizado para caracterização de isoladores e semicondutores ou materiais transparentes nas regiões ultravioleta e visível do espectro (materiais dielétricos). Consegue relacionar a dependência do comprimento de onda do índice de refração e do coeficiente de absorção através de suas equações
- Lorentz: é baseado na equação de oscilação harmônica de um dipolo em meio viscoso, podendo ser eficaz para caracterização de semicondutores e isoladores quando a dispersão é principalmente devida à polarização de ressonância.
- Gauss: um novo modelo de função dielétrica empregado para materiais ou vidros amorfos;
- Tauc-Lorentz: pode ser aplicado para funções dielétricas de semicondutores amorfos, bem como a óxidos condutores transparentes.
- EMA (*Effective Medium Approximation*): É utilizado em uma camada óptica, onde a estrutura de filme fino é um composto, que possui propriedades ópticas dessa camada ocasionada pela mistura dos dados ópticos de componentes individuais. Seu objetivo é calcular a constante dielétrica de materiais macroscopicamente homogêneos e microscopicamente heterogêneos ou compostos.

Também é necessário considerar o indicador estatístico,  $R^2$ , durante os ajustes em função de  $\lambda$ , (GARCIA et al., 2015; SANTOS; ALVES, 2017). Além disso existem os parâmetros estatísticos como o valor do erro médio quadrático ou *root mean squared error* (RMSE), do qual avalia a precisão do modelo ao ser comparado com dados adicionais (URBAN; BARTON, 2014).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Os polieletrólitos empregados nesse estudo foram: como aniônico o poli (ácido acrílico) (PAA<sub>100k</sub>,  $M_w = 100.000 \text{ g mol}^{-1}$ , 35% em H<sub>2</sub>O, massa molar do mero de 72,05  $\text{g mol}^{-1}$ ) e como catiônico o poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC,  $M_w < 100.000 \text{ g mol}^{-1}$ , 35% em H<sub>2</sub>O, massa molar do mero de 161,67  $\text{g mol}^{-1}$ ), ambos adquiridos da Sigma-Aldrich e utilizados como recebidos. Soluções aquosas dos mesmos foram preparadas em água ultrapura (equipamento Geheka, 0,05  $\mu\text{S/cm}$  de condutividade). Soluções contendo HCl e NaOH (Vetec) 0,1-2M foram preparadas e empregadas no ajuste de pH das soluções de ambos os polieletrólitos. Para garantir uma ionização completa dos grupos ácido no polímero PAA, o pH das soluções foram, primeiramente, corrigidas para valores de pH 10 de acordo com VITORAZI et al., 2014, uma vez que o poli (ácido acrílico) é um ácido fraco e seu grau de ionização é controlado pelo pH. O pH das soluções de PDADMAC também foi corrigido para 10, mesmo esse polímero sendo um polieletrólito forte. Posteriormente, a fim de comparar o comportamento do crescimento das camadas em relação ao pH, foram preparadas soluções no pH 3 e 6 empregando soluções de HCl e NaOH (Vetec) 0,1-2M. O diferencial dos estudos propostos por Elzbieciak; Kolasinska; Warszynski, (2008) e Alonso et al., (2013), Castilla-Casadiego et. Al., (2018) foi o uso de solução aquosa ao invés de sal para controle de força iônica que pode afetar a interação eletrostática. As concentrações molares das soluções poliméricas foram preparadas a 20 mM de meros.

#### 4.1.1. Substrato

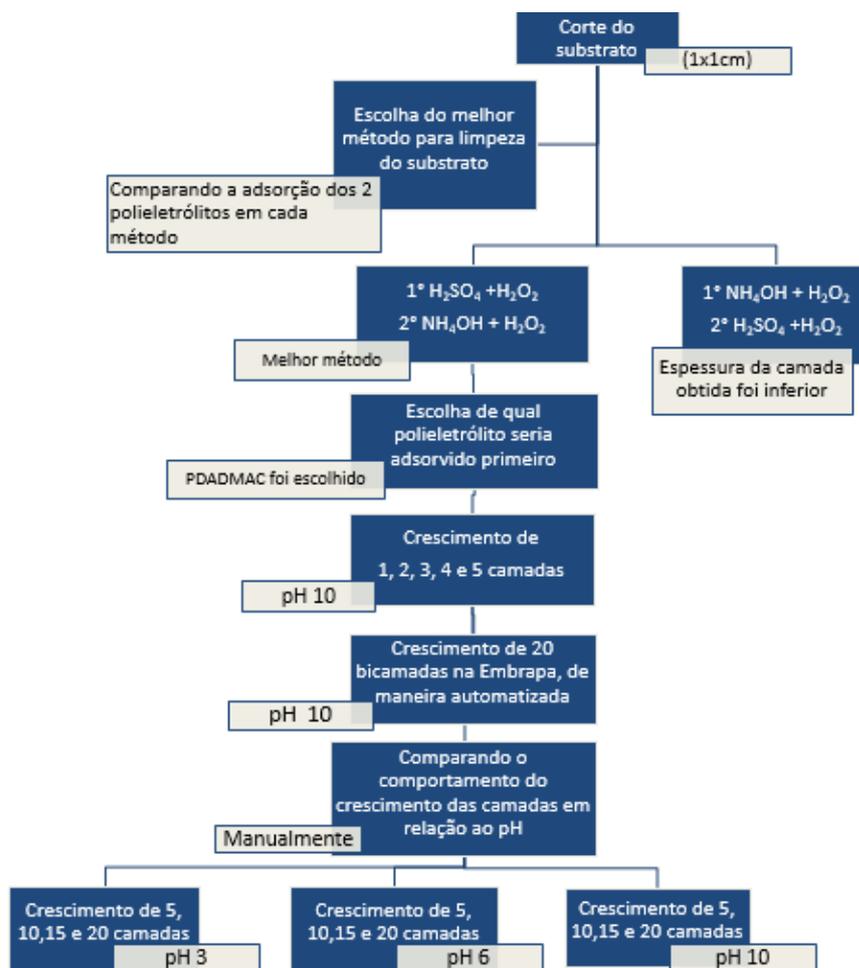
O substrato de silício (Si) da marca Gritek Polished foi fornecido gentilmente por uma empresa da região sul fluminense. Esse material é dopado com boro, possui orientação <100>, e resistividade de 1,0-10,0. Esse substrato foi limpo conforme a descrição na seção 4.2.1 posteriormente ao corte no tamanho de 1x1 cm.

### 4.2. Métodos

#### 4.2.1. Fluxograma dos métodos que foram desenvolvidos

Os métodos propostos neste trabalho podem ser visualizados através do fluxograma apresentado na Figura 21 é possível verificar as etapas desenvolvidas neste trabalho.

Figura 21. Fluxograma das etapas que foram desenvolvidas neste trabalho.



Fonte: O autor.

#### 4.1.1. Limpeza do substrato de Silício

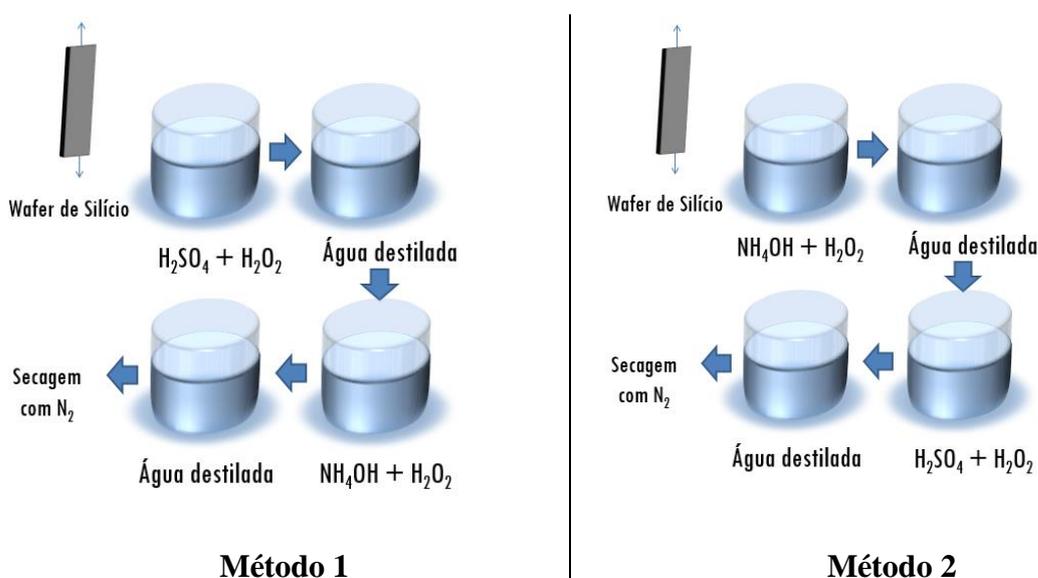
Substratos de silício foram lavados por imersão em solução ácida ou básica de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ , 130vol.). Tais procedimentos, representados na Figura 22, foram realizados no Laboratório de Engenharia e Tecnologia Agroindustrial (LETA) da Universidade Federal Fluminense, UFF, de Volta Redonda, e seguem:

Método 1: O substrato foi mergulhado na solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , P.A.) e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ , 130vol.) (ARYS; LASCHEWSKY; JONAS, 2001; DUBAS; SCHLENOFF, 1999; SUI; SALLOUM; SCHLENOFF, 2003) por 5 minutos, em seguida foi lavado com 100 mL de  $H_2O$  ultrapura e o excesso de água foi removido. Através deste processo é possível remover compostos orgânicos presentes na superfície do substrato por meio de reação oxidativa de decomposição do material orgânico em  $CO_2 + H_2O$ . Posteriormente, o substrato foi mergulhado na solução de hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ , P.A.) e peróxido de hidrogênio

(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 130vol.) por mais 5 min, em seguida lavado com 100 mL de H<sub>2</sub>O e da mesma maneira foi removido o excesso de água. Esta segunda etapa além de remover compostos orgânicos pelo mesmo processo oxidativo é capaz de eliminar alguns metais que possam estar presentes na superfície do substrato (KERN, 2018).

Método 2: No segundo método de limpeza o substrato foi mergulhado primeiramente na solução de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH, P.A.) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 130vol.) por 5 min, em seguida foi lavado com 100 mL de H<sub>2</sub>O e o excesso de água foi removido. Posteriormente, o substrato foi mergulhado na solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, P.A.) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 130vol.) por 5 min, em seguida foi lavado com 100 mL de H<sub>2</sub>O e da mesma maneira foi removido o excesso de água. Este segundo método de limpeza foi realizado para verificar se a carga da superfície do substrato seria alterada pelo processo de limpeza.

Figura 22. Representação ilustrativa dos dois métodos utilizados para limpeza do substrato



Fonte: O autor.

#### 4.1.2. Preparo das soluções de polímeros

Para o preparo das soluções de polieletrólitos foram seguidos os passos abaixo antes da imersão dos substratos e formação das multicamadas (Figura 23).

##### 1º passo: Correção do pH da água:

O pH de água ultrapura foi corrigido para os valores 3, 6 e 10 separadamente pela adição de gotas de uma solução de NaOH 0,25M. Os valores de pH foram medidos em um pHmetro, da marca Tecnoyon, modelo mPA-210.

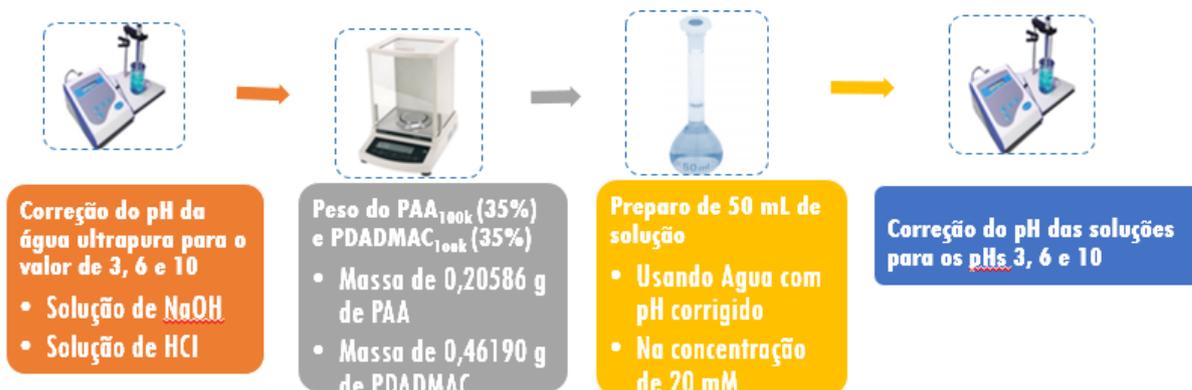
### 2º passo: Solução de PAA<sub>100k</sub>:

Cerca de 0,20 g do polímero PAA<sub>100K</sub> (35% em água) foi pesada em uma balança de precisão, da marca Shimadzu, modelo AY220, e diluída para um volume total 50mL com água a diferentes valores de pH 3, 6 e 10 para preparar soluções na concentração de 20 mM em mols de meros ou carga de polímero. Após o preparo, cada solução teve o pH ajustado para 3, 6 e 10 pela adição de poucas gotas de solução NaOH ou HCl nas concentrações entre 0,1-2M.

### 3º passo: Solução PDADMAC<sub>100k</sub>:

Cerca de 0,46 g do polímero PDADMAC<sub>100k</sub> (35% em água) foi pesada em uma balança de precisão, e diluída para 50mL em água a diferentes valores de pHs 3, 6 e 10, totalizando concentrações de meros ou carga na concentração de 20mM. Após a preparação de cada solução o pH foi novamente ajustado para 3, 6 e 10 com solução NaOH ou HCl nas concentrações entre 0,1-2M.

Figura 23. Sequência para o preparo das soluções de polímeros.



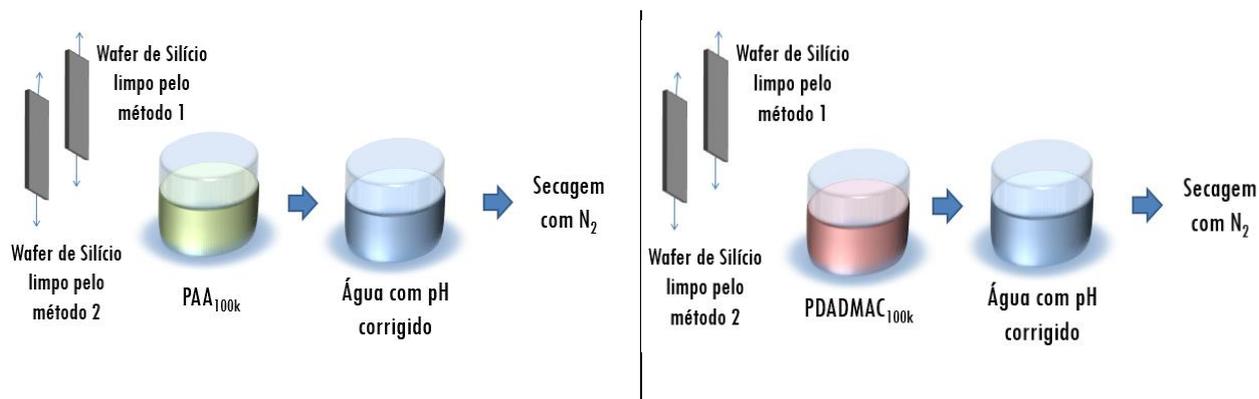
Fonte: O autor.

#### 4.1.3. Crescimento de camada única de polieletrólitos nos substratos de silício para avaliação do método de limpeza

Para os quatro substratos previamente limpos foram preparadas amostras variando o tipo de limpeza e o tipo de polieletrólito, todos em pH 10, depositado por imersão durante 10 min cada um, conforme descrito, e ilustrado na Figura 24:

- Imersão em solução de PDADMAC<sub>100K</sub> (limpeza do substrato pelo Método 1)
- Imersão em solução de PAA<sub>100k</sub> (limpeza do substrato pelo Método 1)
- Imersão em solução de PDADMAC<sub>100K</sub> (limpeza do substrato pelo Método 2)
- Imersão em solução de PAA<sub>100K</sub> (limpeza do substrato pelo Método 2)

Figura 24. Esquema ilustrativo do crescimento de uma camada para escolha do melhor método de limpeza.

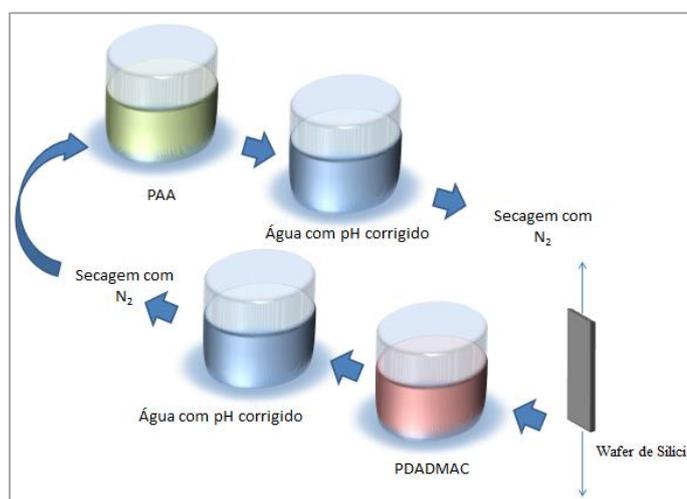


Fonte: O autor.

#### 4.1.4. Crescimento de camadas de polieletrólitos nos substratos de silício

O procedimento de crescimento de camadas que foi realizado manualmente pode ser acompanhado pela Figura 25. Este procedimento foi feito para o crescimento de até cinco camadas empregando soluções de polieletrólitos e água ultrapura, todas em pH 10, e para o crescimento de cinco, dez, quinze e vinte camadas crescidas as soluções de polieletrólitos e de água ultrapura foram preparadas nos pH 3, 6 e 10.

Figura 25. Processo de deposição *layer-by-layer* para preparação de bicamada.



Fonte: O autor.

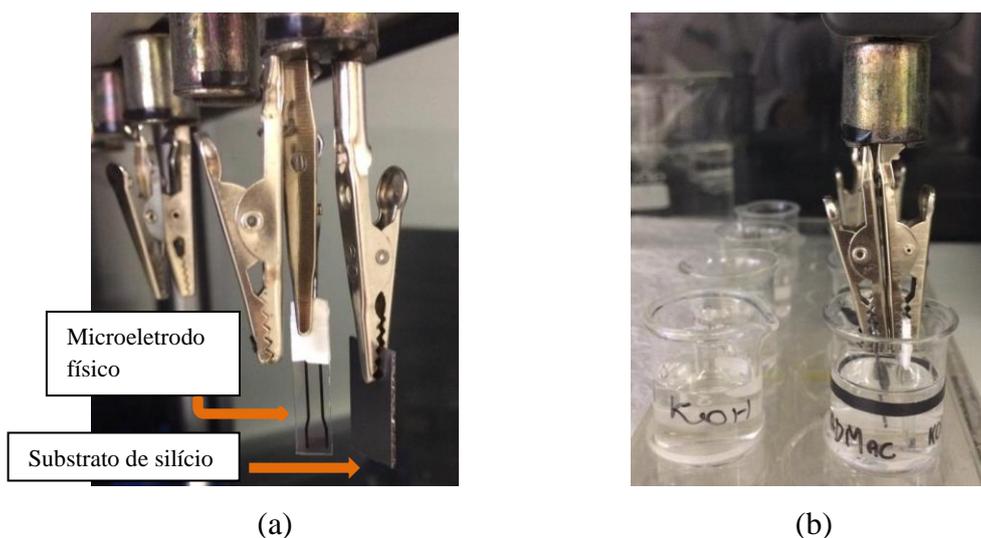
Primeiro o substrato de silício limpo pelo método 1 foi imerso na solução de polication (PDADMAC<sub>100k</sub>) durante dez minutos. Posteriormente, o substrato foi lavado em água com pH corrigido (mesmo pH das soluções de polieletrólitos, 3, 6 ou 10) por imersão durante 30 s para remoção de material não adsorvido sobre o substrato e em seguida a amostra foi seca sob fluxo

de nitrogênio. O mesmo procedimento foi repetido na imersão de poliânion (PAA<sub>100K</sub>) e repetido até atingir o número de camadas (5, 10, 15 e 20).

#### 4.1.5. Crescimento de 20 bicamadas (forma automatizada)

A quantidade de 20 bicamadas ou 40 camadas dos polieletrólitos PAA<sub>100k</sub> e PDADMAC<sub>100k</sub> em pH 10 (solução corrigida adição de KOH) foi depositada em equipamento automatizado de imersão a fim de se obter filmes finos com maior precisão e controle dos tempos de imersão. Os tempos de imersão foram 3 min para lavagem (imersão em água pH 10 - correção com KOH), 60 s (imersão por duas vezes) na solução de polieletrólito e 15 min de secagem ao ar livre (sem exposição a fluxo de N<sub>2</sub>). As deposições foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócios (LNNA) da Embrapa Instrumentação localizada em São Carlos – SP. O dispositivo robótico empregado é automatizado e controlado por software para a preparação das multicamadas, sendo capaz de realizar a montagem de camada por camada (*Layer by layer*) pelo método dip-coating (por imersão). Foram crescidas camadas sobre os microeletrodos interdigitados com ouro, para medidas como língua eletrônica cujo resultados estão sob avaliação e que não serão apresentados e sobre substrato de silício para medidas de elipsometria. A Figura 26 apresenta um eletrodo físico (interdigitados) e um substrato de silício.

Figura 26. Processo de imersão automatizado de um eletrodo e um substrato de silício. (a) Microeletrodos físico e substrato de silício antes da imersão; (b) processo de dip-coating.

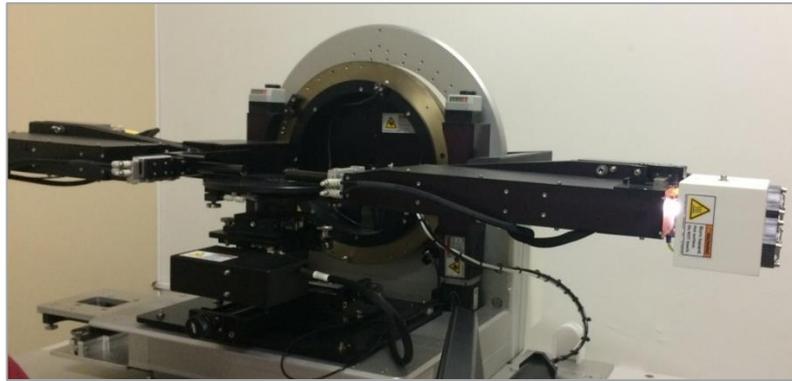


Fonte: O autor

#### 4.1.6. Elipsometria

As medidas de elipsometria foram realizadas em elipsômetro (marca SEMILAB®, modelo SOPRA GES 5E) com polarizador rotativo com *microspots* de lente convergente, lâmpada Xe (xenônio), com faixa de espectro de 200-1000 nm, que pode ser visualizado na Figura 27. Esse equipamento fica locado no Laboratório de Microscopia Óptica, no Instituto de Ciências Exatas (ICEX) da UFF em Volta Redonda.

Figura 27. Elipsômetro espectroscópico modelo GES 5S da SEMILAB.



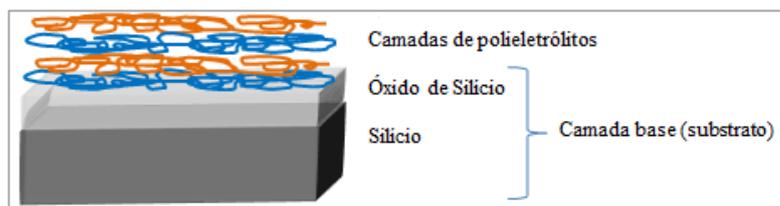
Fonte: O autor.

As leituras foram realizadas à 23°C e utilizando um ângulo de incidência de 70°, sendo caracterizados os parâmetros elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$  (DUBAS; SCHLENOFF, 1999; MERTZ et al., 2012; SILVA et al., 2010; SUI; SALLOUM; SCHLENOFF, 2003).

#### 4.1.7. Modelagem Computacional

Para ajuste dos dados elipsométricos foi utilizado um modelo composto por três camadas partindo de medidas feitas no substrato de silício. As camadas foram consideradas como silício (1ª camada - substrato), óxido de silício (2ª camada - substrato) e os filmes de polieletrólitos, sendo a terceira camada, alterada conforme o incremento do número de deposições. O modelo proposto pode ser observado na Figura 28 (MERTZ et al., 2012; SELIN; ANKNER; SUKHISHVILI, 2017).

Figura 28. Representação esquemática das camadas para modelagem computacional dos dados.



Fonte: O autor.

Para as medidas de até 5 camadas, no pH 10 crescidas manualmente, as modelagens foram feitas da seguinte maneira: as duas primeiras camadas foram medidas a partir de um substrato limpo com o método de limpeza escolhido e foi utilizado como camada de base (POPA et al., 2007). Então as camadas foram depositadas e medidas acima da camada base. As camadas de polímeros foram tratadas como um material principalmente Cauchy, por ser transparente e supostamente não absorvente ( $k=0$ ) (ALONSO et al., 2013; SELIN; ANKNER; SUKHISHVILI, 2017; SILVA et al., 2010). Como as camadas são consideradas muito finas a espessura  $d$  é dependente do índice de refração em função do comprimento de onda  $n$  (FUJIWARA, 2003; SELIN; ANKNER; SUKHISHVILI, 2017). As cinco camadas adsorvidas no pH 10, foram ajustadas através das leis de dispersão de Cauchy, Lorentz, Gauss, Tauc-Lorentz.

Já as 5, 10, 15 e 20 camadas adsorvidas nos diferentes pHs (3, 6 e 10) e as camadas preparadas através de imersão automatizada foram ajustadas através das leis de dispersão de Cauchy e Tauc-Lorentz. Tais camadas foram modeladas conforme proposto por MERTZ et al., (2012) e por BIEKER; SCHÖNHOF (2010), usando o modelo das 3 camadas previamente apresentado. Para a modelagem da primeira camada de silício foi empregado o arquivo denominado *nk file* disponível na base de dados do software do elipsômetro, a segunda camada do óxido de silício, também com arquivos *nk file* obtidos na base de dados do programa, e fixo em 6 nm, conforme encontrado em medidas experimentais e a terceira camada, composta de multicamadas de polieletrólitos depositadas foi ajustada em alguns casos considerando a rugosidade superficial. No artigo de referência foi considerada uma camada de rugosidade acima do filme PEM homogênea e isotrópica, o que não permitiu uma redução no erro nos ajustes desse trabalho que exigiram considerar a camada de rugosidade (EMA) para conseguir um melhor valor para  $R^2$  (indicador estatístico), e pelo fato de ser evidente a olho nu a não homogeneidade do filme, principalmente para valores de pH 3, e em maior quantidade de camadas depositadas.

## 5. RESULTADOS

Neste capítulo serão mostrados os resultados obtidos que foram modelados e analisados.

### 5.1. Caracterização por Elipsometria

#### 5.1.1. Caracterização de camada única de polieletrólitos nos substratos de silício para definição de método de limpeza

Com o objetivo de estudar o efeito dos métodos de limpeza na superfície do substrato de silício, que inicialmente foi considerada positiva devido a dopagem com boro, foram feitos os dois tipos de limpeza como mostrados nos métodos 1 e 2 (ARYS; LASCHEWSKY; JONAS, 2001; DUBAS; SCHLENOFF, 1999; KERN, 2018; SUI; SALLOUM; SCHLENOFF, 2003) com posterior crescimento de camada única de polieletrólito catiônico ou aniônico.

As amostras foram caracterizadas por elipsometria obtendo-se assim os parâmetros elipsométricos  $\Psi$  e  $\Delta$  (FUJIWARA, 2003; TOMPKINS; HILFIKER, 2016) Analisou-se a espessura de cada camada de polieletrólito depositado nos dois tipos de substrato (com limpeza pelo método 1 ou 2) e o substrato contendo o filme com maior espessura foi base para a definição do apropriado método de limpeza a ser aplicado nos demais experimentos.

Os dados obtidos podem ser observados na Tabela 1, que mostra o tratamento no substrato, número de amostras medidas, ângulo da medida, número de pontos medidos para cada amostra, espessura determinada após ajuste e o valor  $R^2$  do processo de ajuste.

Tabela 1. Resultados e informações sobre medidas referentes aos tipos de limpeza do substrato.

Tratamento no substrato	Amostras	Ângulo	Posição	Espessura (nm)	FIT	Média	Desvio
1°	PDADMAC (1 camada)	70°	Ponto 1	0,941	0,999	0,6347	0,2914
			Ponto 2	0,602	0,998		
			Ponto 3	0,361	0,998		
	PAA (1 camada)	70°	Ponto 1	0,216	0,999	0,4057	0,1780
			Ponto 2	0,569	0,998		
			Ponto 3	0,432	0,999		
2°	PDADMAC (1 camada)	70°	Ponto 1	0,063	0,998	0,0507	0,0448
			Ponto 2	0,088	0,998		
			Ponto 3	0,001	0,998		
	PAA (1 camada)	70°	Ponto 1	0,00035	0,999	0,0002	0,0002
			Ponto 2	0,0001	0,998		
			Ponto 3	0,000018	0,999		

Fonte: O autor.

Como pode ser observado na Tabela 1 o polieletrólito PDADMAC<sub>100k</sub> depositado como primeira camada após tratamento de limpeza pelo método 1 apresentou camada com maior espessura e esse resultado sugeriu a ordem de deposição e a escolha do processo de limpeza do substrato. Trabalhos anteriores utilizaram a solução conhecida como “piranha” (KERN, 2018), que se assemelha ao método 1 de limpeza e da mesma forma adsorveram o PDADMAC primeiro, visto que se trata de um polieletrólito catiônico e o substrato possui uma carga superficial negativa (ADAMCZYK et al., 2014; CASTILLA-CASADIEGO et al., 2018; ELZBIECIAK; KOLASINSKA; WARSZYNSKI, 2008; POPA et al., 2007).

Os valores de  $R^2$  estão bem próximos de um, permitindo confiança nos resultados (FUJIWARA, 2003; TOMPKINS; HILFIKER, 2016).

De acordo com o estudo de Elzbieciak; Kolasinska; Warszynski, (2008), o PDADMAC se comporta de maneira muito mais hidrofóbica quando comparado ao PAA, pois a carga positiva do PDADMAC é proveniente da amina quaternária rodeada por grupos mais hidrofóbicos. Dessa maneira se torna muito menos favorável a estruturação da água nas cadeias de PDADMAC do que nas cadeias de PAA. Os grupos carboxílicos presentes no PAA favorecem essa estruturação e determinam a hidrofiliabilidade do PAA (ALONSO et al., 2013; ELZBIECIAK; KOLASINSKA; WARSZYNSKI, 2008). O método de camada por camada é fundamentado pela sobrecompensação de carga, ou seja, quando os polieletrólitos são expostos a superfícies com cargas opostas. Nesse caso, pode-se sugerir que a superfície do substrato de silício possui carga inerentemente negativa, pela presença de óxido de silício presente em sua superfície (ELZBIECIAK; KOLASINSKA; WARSZYNSKI, 2008; JOHN WILEY & SONS, INC., 2002), e quando colocado em contato com a água, adsorverá polieletrólito catiônico, no caso o PDADMAC, para se tornar carregada positivamente. E conforme visto a carga positiva, pode ser compensada pela adsorção de um polieletrólito aniônico, no caso PAA. O que facilita o entendimento do processo de exposições sequenciais alternadas da superfície em soluções de polieletrólito aniônico e catiônico, e justifica a escolha de qual polieletrólito ser adsorvido primeiramente (JOHN WILEY & SONS, INC., 2002).

Em relação ao processo de ajuste das curvas, através da comparação entre os dados experimentais e os modelos computacionais, observou-se uma concordância no ajuste entre as curvas referentes ao índice de refração ( $n$ ) e o coeficiente de extinção ( $k$ ) conforme o comprimento de onda variou. Além dos resultados coerentes com a literatura, na Tabela 1 é possível observar que os ajustes entre os dados medidos e os modelados estão em concordância,

uma vez que os valores de  $R^2$  foram próximos a 1, no comprimento de onda utilizada para análise da espessura das camadas.

Entretanto, para essa modelagem foi utilizado apenas o modelo de Cauchy e até então não se tinha conhecimento de que quando as camadas são muito finas o índice de refração deve ser fixado para garantir uma coerência nas medidas de acordo com o material que está sendo avaliado.

Quando não se possui informações referentes ao  $n$  e  $k$  do material em estudo para diversos comprimentos de onda é necessário usar leis de dispersão. Estas são equações matemáticas que consideram as propriedades dielétricas do material e que representam a fase que se deseja analisar, e com isso permite o ajuste da curva. Então os dados experimentais medidos podem ser comparados pelo elipsômetro com os dados simulados. Dessa forma usa-se um indicador estatístico,  $R^2$ , para garantir a concordância do ajuste em função de  $\lambda$  (GARCIA et al., 2015; SANTOS; ALVES, 2017).

#### 5.1.2. Deposição de cinco camadas de polieletrólitos manualmente

A partir da escolha do primeiro tratamento de limpeza foi feita a deposição entre PDADMAC (+) e PAA (-), e as multicamadas foram formadas na superfície. Através dos dados da literatura, por comparação, foi possível verificar a obtenção de valores coerentes do índice de refração e da espessura das camadas adsorvidas (ADAMCZYK et al., 2014; KATRITZKY; SILD; KARELSON, 1998; MICHNA, 2017; POPA et al., 2007).

Como a solução de polieletrólito foi mantida estagnada, é possível entender que o transporte de polieletrólito é puramente baseado em difusão e que as interações eletrostáticas entre o substrato e a solução de polieletrólito determinam as propriedades das camadas. Assim entende-se que as circunstâncias hidrodinâmicas foram respeitadas sem que qualquer cisalhamento fosse aplicado (DE GROOTH et al., 2015).

Quando as espessuras das camadas são muito finas, aproximadamente  $\leq 1$ nm, ou quando o contraste óptico não é suficiente,  $d$  e  $n$  não conseguem ser obtidos de forma independente e faz-se necessário usar o índice de refração fixo a partir de dados da literatura ou mesmo do fabricante, e então se determina a espessura do filme. Assim o índice de refração foi fixado e usou-se como parâmetro  $\lambda = 632,8$ nm e o ângulo de incidência de  $70^\circ$  (FUJIMOTO et al., 2002; FUJIWARA, 2003; SELIN; ANKNER; SUKHISHVILI, 2017). A Tabela 2 mostra os valores obtidos para espessura da camada conforme os polieletrólitos foram adicionados para valores de  $n$  fixos durante os ajustes.

Tabela 2. Espessura do filme formado de acordo com o crescimento das camadas de polieletrólitos.

Número de camadas	Espessura (nm)	R <sup>2</sup>	n	n médio
1 camada (+)	0,2	0,978	1,56	
2 camadas (+,-)	0,3	0,986	1,53	
3 camadas (+,-,+)	1,4	0,998	1,68	1,55 ± 0,08
4 camadas (+,-,+,-)	1,6	0,991	1,51	
5 camadas (+,-,+,-,+)	1,9	0,949	1,48	

Fonte: O autor.

Popa et al., (2007) avaliou a espessura da camada de PDADMAC adsorvidas em substrato de silício por elipsometria e também considerou o índice de refração de 1,56. Da mesma forma o substrato foi primeiramente caracterizado por elipsometria e posteriormente o PDADMAC foi adsorvido neste substrato através de uma solução aquosa, sob a qual foi inserido, e que possuía força iônica e pH em condições de repouso. Assim encontrou-se valores de espessura semelhantes aos encontrados neste trabalho. As espessuras encontradas foram de 0,19nm, 0,23nm e 0,32nm, de acordo com o aumento da força iônica.

Katritzky; Sild; Karelson, (1998) analisaram os índices de refração de 95 polímeros essencialmente amorfos, onde o índice de refração do polímero PAA encontrado foi de 1,527 e dessa forma pode ser comparado aos valores encontrados nesse trabalho quando a segunda camada foi formada (KATRITZKY; SILD; KARELSON, 1998b).

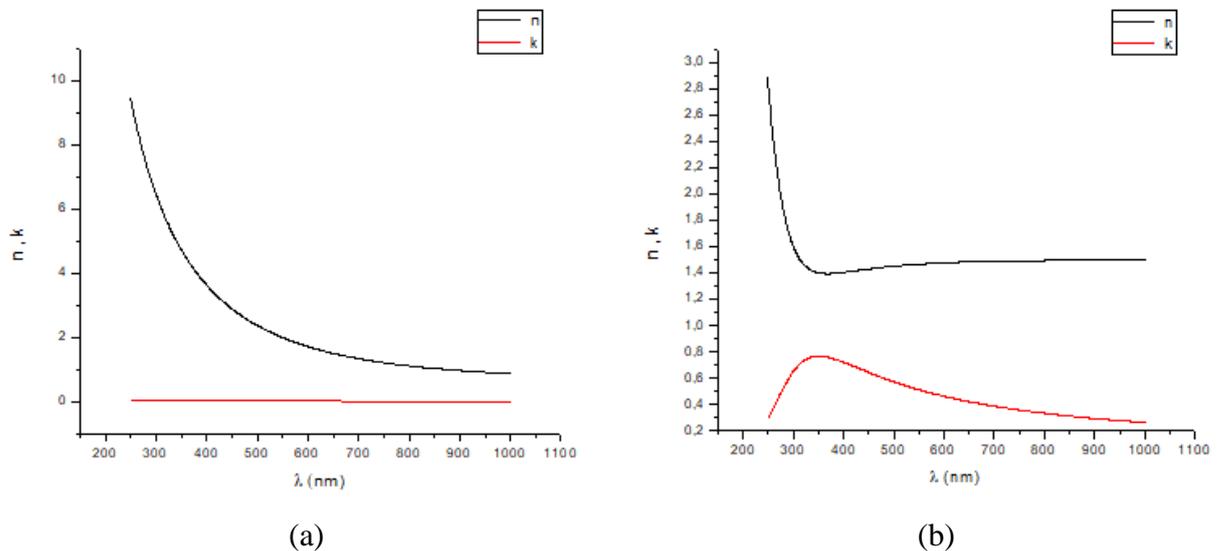
Elzbieciak; Kolasinska; Warszynski, (2008) observaram que os filmes mais espessos são formados nas condições em que a carga de polieletrólito fraco é baixa, isto é, solução com pH básico para PAH/PSS e ácido para PDADMAC/PAA. Da mesma forma quando as cadeias estão fortemente carregadas, as mesmas assumem conformações alongadas semelhantes a bastonetes devido à repulsão entre segmentos carregados. Assumindo uma adsorção plana de moléculas de PE, o que leva à formação de multicamadas mais finas.

Alonso et al., (2013) também estudaram o crescimento de filmes de PDADMAC/PAA. Assim observaram a mesma característica descrita por Elzbieciak; Kolasinska; Warszynski, (2008) quando se trata desse sistema. Conforme descrito acima, como o PAA é um polieletrólito fraco, ou seja, com a variação de pH ácido para básico da solução, a carga do PAA é aumentada, pois existem mais  $-COO^-$  na solução. Em contrapartida, em pH baixo, o sistema de multicamadas de polieletrólitos apresentou um crescimento supralinear, e sua espessura tem um aumento de mais de 200 nm. Entretanto, no pH 10 e 13 onde o PAA está totalmente carregado, o sistema apresenta uma espessura muito inferior de aproximadamente 20-40 nm. Então,

sugeriu-se que quanto mais carga o PAA suportar, mais água é absorvida por ele e menos favorecida é a interação com o PDADMAC.

Conforme descrito,  $k$  é coeficiente de extinção, ou seja, a parte imaginária do índice de refração, capaz de fornecer informações características do material e dessa forma, assim como relatado por Alonso et al., (2013), Selin; Ankner; Sukhishvili, (2017) e Silva et al. (2010), o coeficiente de extinção do filme foi inicialmente considerado,  $k = 0$ , como ilustrado na Figura 29 (a), pois se trata de um filme transparente e dessa forma considera-se que não existe absorção da luz. Entretanto, é possível observar que quando são crescidas cinco camadas de polieletrólitos o valor de  $k$  começa a aumentar, como ilustrado na Figura 29 (b), ou seja, o efeito da interferência se torna mais fraco em filmes mais espessos devido ao aumento da absorção de luz, e quando filmes finos absorvem a luz  $k > 0$ . Quando a espessura de um filme absorvente é  $d > 5 \text{ dp}$  ( $\text{dp}$  representa a profundidade onde a intensidade  $I$  cai a  $I/e$ ) os valores são determinados pela reflexão da luz apenas na interface ar / filme, uma vez que a luz que se propaga dentro do filme é absorvida quase completamente (FUJIWARA, 2003).

Figura 29. Índice de refração ( $n$ ) e coeficiente de extinção ( $k$ ): (a) 1 camada depositada e (b) 5 camadas de depositadas.

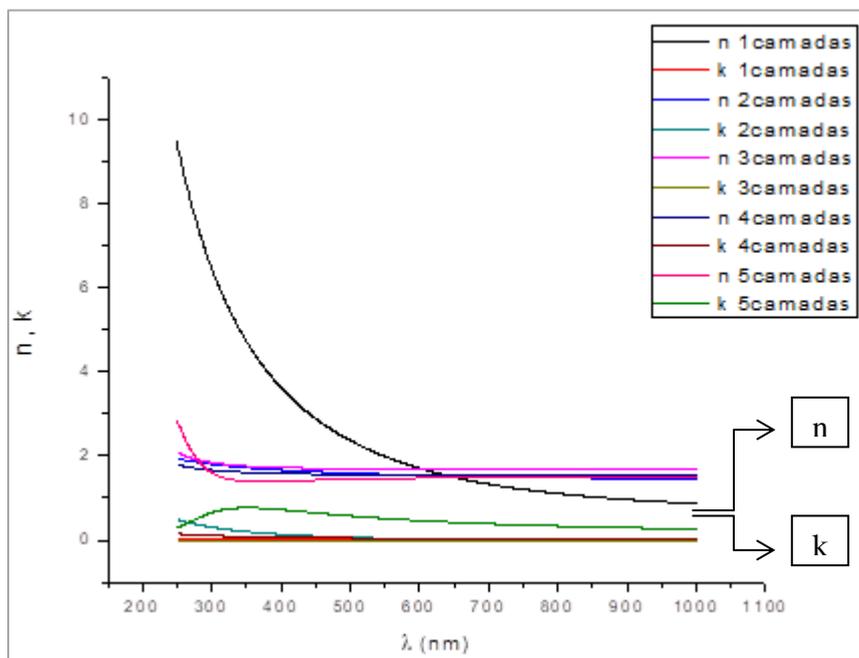


Fonte: O autor.

Além disso, a Figura 30 mostra que as diferenças entre os valores de  $n$  e  $k$  de todas as camadas adsorvidas são muito pequenas em diferentes comprimentos de onda, exceto na primeira camada adsorvida que é um material típico Cauchy sem absorção de luz.

As curvas  $\tan(\Psi)$  e  $\cos(\Delta)$  foram plotadas em função do comprimento de onda para cada camada depositada manualmente. Após análise e comparando os dados experimentais e os modelos computacionais, nota-se a concordância no ajuste das mesmas.

Figura 30. Índice de refração ( $n$ ) e coeficiente de extinção ( $k$ ) de todas as camadas adsorvidas.



Fonte: O autor.

### 5.1.3. Resultados obtidos a partir de deposições feitas pelo braço do robô

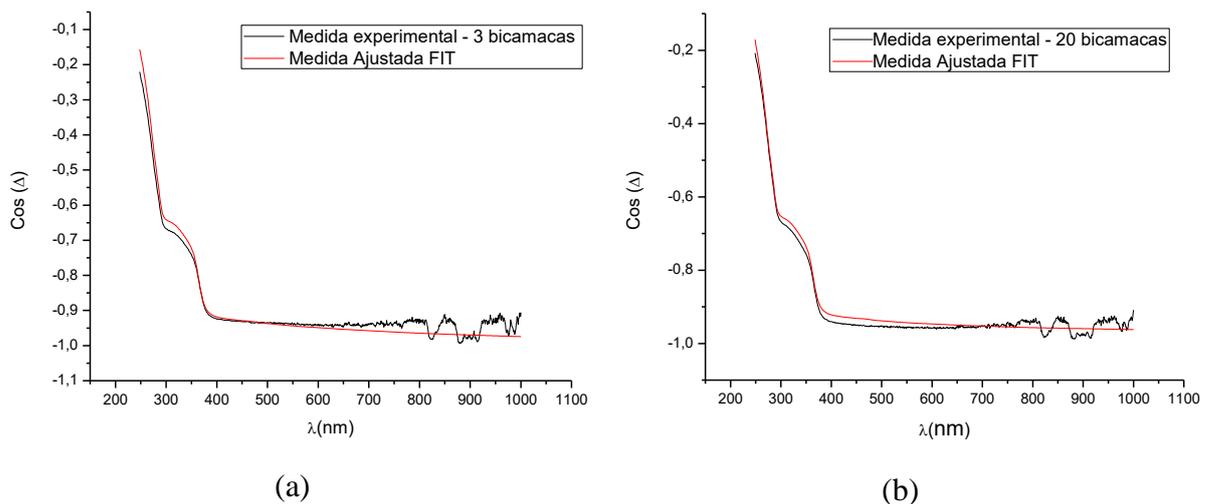
Entretanto conforme será apresentado na Figura 31, é notório que não houve um aumento significativo da espessura das multicamadas, tal fato pode ser associado como foi proposto pelos autores Popa et al., (2007), Katritzky; Sild; Karelson, (1998), Elzbieciak; Kolasinska; Warszynski, (2008) e Alonso et al., (2013), devido ao meio básico da solução.

Segundo Lavallo et al., (2004) a secagem favorece a formação de multicamadas densas, e no caso desta etapa, não foi realizada uma secagem com o auxílio de  $N_2$ . Além disso a difusão de um polieletrólito no filme pode se tornar possível quando a estrutura das multicamadas é porosa na escala manométrica. Outro fator a ser considerado nessa análise é o tempo de imersão nas soluções de polieletrólitos, onde as camadas crescidas manualmente tiveram um tempo de imersão de 10 min e as crescidas de maneira automatizada tiveram um tempo de imersão de apenas 3 min, e conforme visto anteriormente isso é um fator que influencia na formação dos filmes.

Sendo assim devido à ausência de secagem com o auxílio de  $N_2$ , valor de pH em 10, e o tempo de deposição das camadas, entende-se que formaram-se filmes heterogêneos e muito mais finos, justificando a menor espessura de camada adsorvida. Por esse motivo foi feita uma análise da influência do pH no crescimento das camadas de polieletrólitos e formação de filmes finos. Os resultados serão apresentados no item 5.1.4.

Segundo Fujiwara, (2003) a precisão das medidas de espessura de um filme fino formado em um substrato pode ser deduzida do efeito de interferência óptica do filme fino. Considerando que a diferença de fase induzida por essa interferência óptica corresponde à diferença de fase  $\Delta$  observada na elipsometria, é possível entender que a alteração do parâmetro  $\cos \Delta$ , corresponde a uma alteração na espessura. Dessa forma, fica evidente nos resultados, que não houve uma boa aderência dos polieletrólitos no substrato, que não proporcionou um aumento na espessura. Tais resultados podem ser observados na Figura 31 e na Tabela 3. Esse comportamento é observado no crescimento de óxidos metálicos, onde um maior número de oscilações no  $\cos(\Delta)$ , indica um crescimento de nanoestrutura, comprovando o crescimento do óxido (NUNES, 2017). Os valores encontrados para o índice de refração são próximos ao do PDADMAC conforme indicado pela literatura (POPA et al., 2007) indicando pouca adsorção do PAA no substrato e consequentemente evitando a formação do filme espesso.

Figura 31. Comparação do parâmetro  $\cos \Delta$  para: (a) 3 bicamadas e (b) 20 bicamadas



Fonte: O autor.

Tabela 3. Comparação dos dados obtidos pelo elipsômetro para 3 bicamadas e 20 bicamadas

<b>n° de camadas</b>	<b>n (632,8nm)</b>	<b>Espessura (nm)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
3 bicamadas	1,559	0	0.9842
20 bicamadas	1,584	0	0.9932

Fonte: O autor.

#### 5.1.4. Comparando a influência do pH no crescimento das camadas de polieletrólitos manualmente.

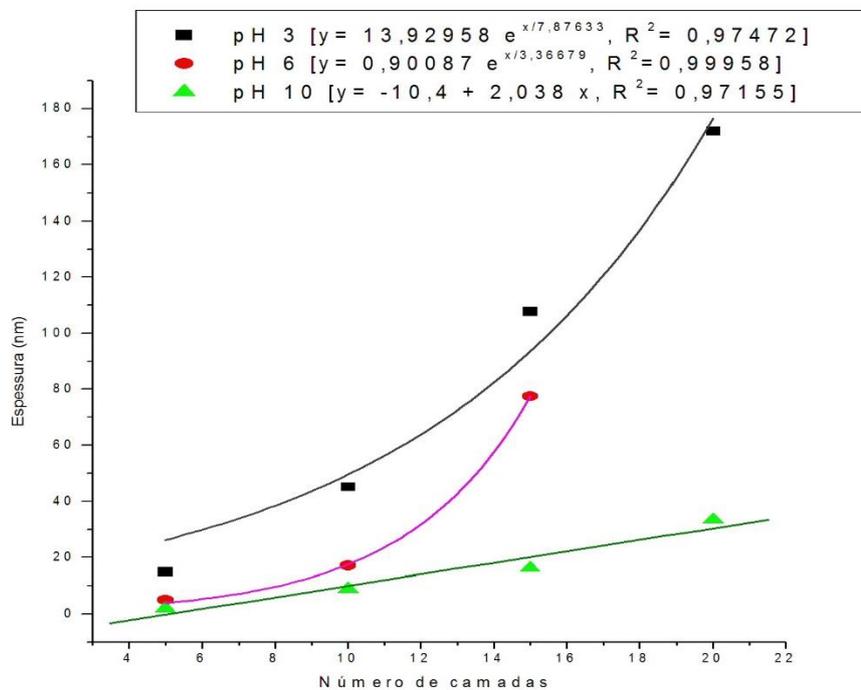
Conforme visto e abordado pelos autores citados anteriormente, o pH influencia diretamente na espessura das camadas depositadas. Entretanto até agora os estudos em análise utilizaram soluções salinas, com alta força iônica, onde as forças eletrostáticas se tornam blindadas, diminuindo as forças de repulsão ao longo da cadeia dos polímeros, tornando a conformação das cadeias mais anovelada, proporcionando assim um aumento da espessura das camadas (LAVALLE et al., 2004; MERTZ et al., 2012; VAN TASSEL, 2012).

Entretanto quando a força iônica é baixa, que é o caso do sistema estudado de água-água, a blindagem das forças eletrostáticas não acontece ocasionando a repulsão dos seguimentos do polímero, e obtendo cadeias mais alongadas e camadas mais finas dos polieletrólitos. Dessa forma, foi desenvolvido um estudo desse crescimento das camadas de polieletrólitos em função do pH, mas em solução aquosa, comprovando a reação espontânea e a formação de um complexo entre os polieletrólitos em análise conforme explicado no item 3.6 deste trabalho, mesmo com a ausência de força iônica.

Segundo Castilla-Casadiago et al., (2018) acima de pH 6 foi observado uma maior espessura de filme para o sistema polieletrólitos (PEI/PSS). Este efeito de aumento na espessura em função do aumento do pH é devido ao pH básico, que causa a diminuição da densidade de carga do PEI que tem um intervalo de pKa de 7,11 a 8,6. Os valores de pKa do PAA estão na faixa de 5,5 – 6,5 e a densidade de carga é menor abaixo do pKa. Então os dados de crescimento superior para pH 3 do PAA estão de acordo com a interpretação obtida para o sistema PEI/PSS obtida por (CASTILLA-CASADIEGO et al., 2018).

Na Figura 32 e na Tabela 4 é possível notar a influência do pH da solução aquosa, garantindo a complexação dos polieletrólitos e promovendo o crescimento das camadas, sugerindo um crescimento exponencial para os pHs 3 e 6 e linear para o pH 10.

Figura 32. Influência do pH no crescimento das camadas de polieletrólitos. Mudar o gráfico –pH 3 e 6 exponencial e pH 10 linear



Fonte: O autor.

Tabela 4. Resultados obtidos comparando a influência do pH no crescimento das multicamadas de polieletrólitos

Espessura das camadas (nm)			
Número de camadas	pH3	pH6	pH10
5 camadas	15	5	1,9
10 camadas	45,2	17,1	8,8
15 camadas	107,7	77,6	16,2
20 camadas	171,9		33,4

Índice de refração (632,8nm)			
Número de camadas	pH3	pH6	pH10
5 camadas	1,53	1,53	1,48
10 camadas	1,58	1,58	1,5
15 camadas	1,64	1,57	1,57
20 camadas	1,55		1,55

Fonte: O autor.

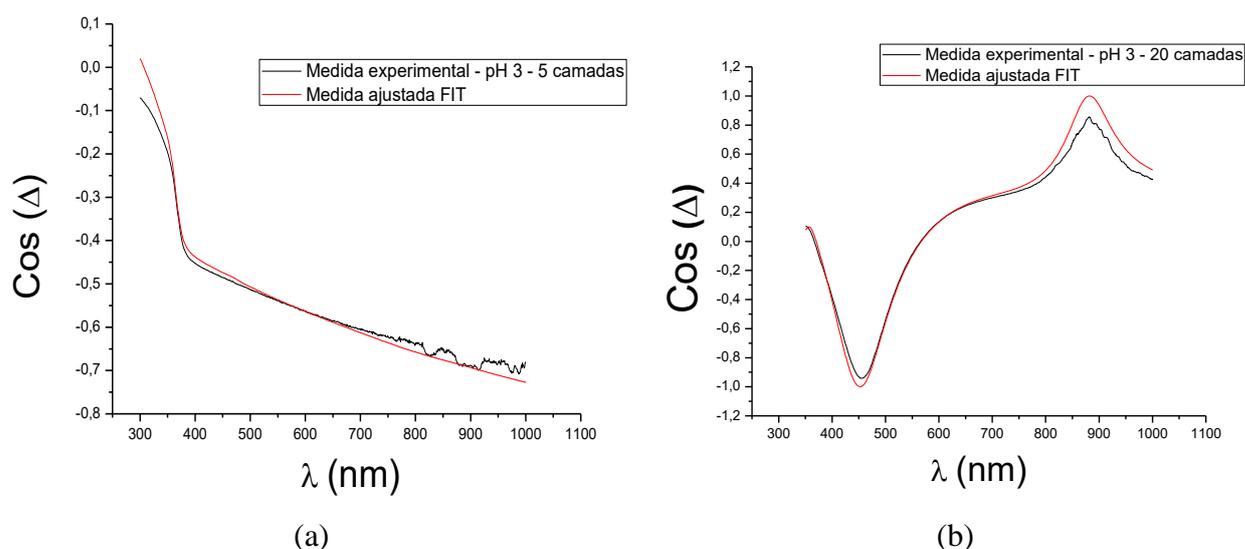
Elzbieciak et al. (2009) citam que o crescimento das multicamadas não linear ocorre a partir dos polieletrólitos fracos PAA e PAH quando estes não estão totalmente carregados, ou seja, empregando pH = 3 para a solução de PAA e pH = 11 para a solução de PAH, esses dados corroboram com a interpretação linear para o pH 10.

Dessa forma o acúmulo desses filmes em crescimento exponencial é acompanhado pela difusão de cadeias no filme durante cada etapa de adsorção, onde a quantidade adsorvida, é proporcional à espessura total da camada, produzindo crescimento exponencial (BIEKER; SCHÖNHOF, 2010; WITT, 2012).

Além disso, materiais que apresentam átomos de hidrogênio em sua estrutura e/ou certa quantidade de grupo com eletronegatividade suficiente, permitem que interações do tipo *ligação de hidrogênio* funcionem como força motriz para o processo de formação das multicamadas. E no caso deste estudo o PDADMAC possui nitrogênio e o PAA oxigênio sugerindo este tipo de ligação secundária. Devido à essa característica desse tipo de interação, os filmes LbL obtidos são capazes de responderem a estímulos do meio como temperatura e pH. Com isso, é possível obter as multicamadas tanto em meio aquoso quanto em orgânico (WITT, 2012).

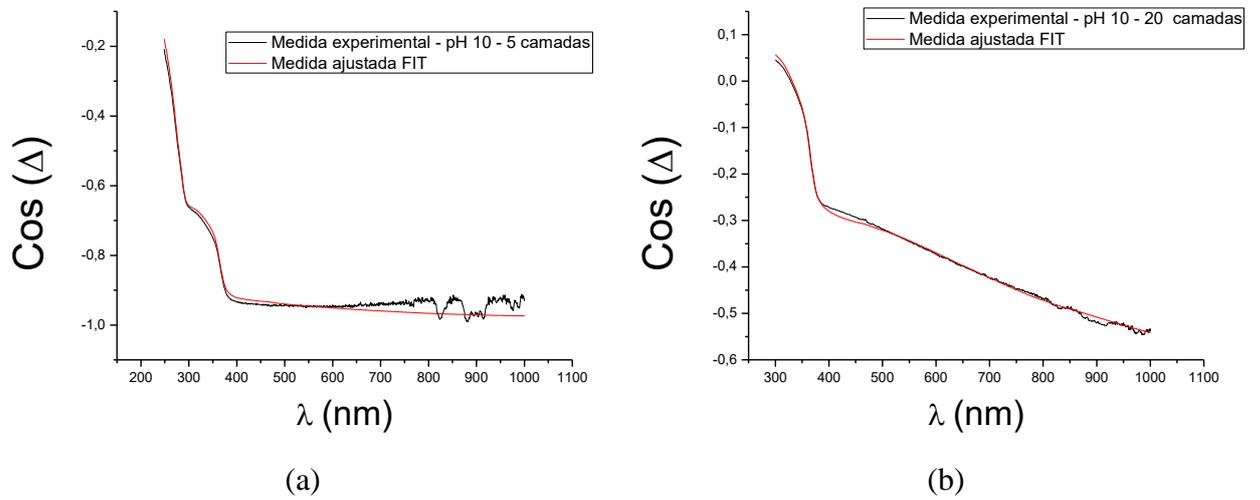
Conforme sugerido anteriormente, as Figuras 33 e 34 mostram a diferença na oscilação do parâmetro elipsométrico  $\cos(\Delta)$  quando se compara o pH 3 e o pH 10 em relação às 5 e 20 camadas crescidas manualmente. Indicando que houve um crescimento das multicamadas e que este foi mais expressivo em pH 3.

Figura 33. Curvas no pH 3 (a)  $\cos(\Delta)$  de 5 camadas (b)  $\cos(\Delta)$  de 20 camadas.



Fonte: O autor.

Figura 34. Curvas no pH 10 (a)  $\cos(\Delta)$  de 5 camadas (b)  $\cos(\Delta)$  de 20 camadas.



Fonte: O autor.

As curvas  $\cos(\Delta)$ ,  $\tan(\Psi)$ ,  $n$  e  $k$  em função da alteração do pH e conforme ocorreu o crescimento das camadas, foram plotadas e após análise e comparando os dados experimentais e os modelos computacionais os resultados apresentados indicam que houve uma boa concordância entre as curvas através do parâmetro  $R^2$  ou MSE (indicadores estatísticos), entre 0,96 e 0,99 (MERTZ et al., 2012; SANTOS; ALVES, 2017). Tais resultados encontram-se nas Figuras 35-45, no APÊNDICE A.

## 6. CONCLUSÕES

Este trabalho propôs estudar, via elipsometria, propriedades ópticas e a espessura dos filmes formados pela técnica LbL, através do método de imersão, do sistema de polieletrólitos PDADMAC/PAA ambos 100K. Como demonstrado foi possível caracterizar o sistema PDADMAC/PAA<sub>100K</sub> usando as técnicas de preparo e caracterização escolhidas, e foi possível comparar os resultados obtidos aos da literatura. Através da parceria com a Embrapa o preparo das multicamadas foi otimizado e medido. Assim diante dos resultados é possível concluir que:

- A técnica elipsometria forneceu informações sobre as propriedades ópticas e espessura das multicamadas de polieletrólitos formadas sob uma superfície;
- O crescimento da espessura das cinco camadas de polieletrólitos aumentou quando crescidos manualmente;
- O crescimento da espessura das vinte bicamadas em pH 10 de polieletrólitos, crescidos de maneira automatizada não obteve um crescimento satisfatório e foi comprovado pela observação do  $\cos \Delta$  (parâmetro elipsométrico);
- As espessuras das cinco, dez, quinze e vinte camadas de polieletrólitos aumentam conforme diminui o pH da solução;
- O coeficiente de extinção das camadas de polieletrólitos foi muito baixo, próximo de zero, o que indica que os filmes formados pouco absorventes;
- A modelagem dos dados empregada atingiu indicador estatístico,  $R^2$ , de maneira satisfatórias, com valores próximos a 1, sendo possível entender que houve uma satisfatória concordância entre as curvas experimentais e teóricas de acordo com os modelos de dispersão aplicados.

Uma vez que os estudos de multicamadas de polieletrólitos vêm avançando nas últimas décadas e tem diversas aplicabilidades, em destaque como sensores, faz-se importante o aprofundamento do tema apresentado nesta pesquisa, logo pode-se sugerir como assuntos para trabalhos futuros:

- a) Realizar uma análise de AFM - Microscópio de força atômica - conforme sugerida por outros artigos a fim de averiguar as interferências geradas pela rugosidade e comparar os resultados de espessura com os dados de elipsometria obtidos até então;
- b) A realização de medidas de UV-vis para confirmar o comportamento que existe alguma interferência durante o crescimento dos filmes;

- c) A realização de medidas de língua eletrônica em diferentes condições de pH e avaliar o potencial deste sistema como sensores deste tipo;
- d) Estudar o a composição química gerada pela interação a fim de confirmar as hipóteses que favoreçam o entendimento do regime de crescimento das multicamadas;
- e) Desenvolver medidas elipsométricas *in situ*, avaliando o crescimento do filme conforme o potencial empregado.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMCZYK, Z. et al. Influence of ionic strength on poly(diallyldimethylammonium chloride) macromolecule conformations in electrolyte solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 435, p. 182–190, dez. 2014.

ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 7, p. 699–766, jul. 2004.

ALONSO, T. et al. Study of the multilayer assembly and complex formation of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) and poly(acrylic acid) (PAA) as a function of pH. **Soft Matter**, v. 9, n. 6, p. 1920–1928, 2013.

ARYS, X.; LASCHEWSKY, A.; JONAS, A. M. Ordered Polyelectrolyte “Multilayers”. 1. Mechanisms of Growth and Structure Formation: A Comparison with Classical Fuzzy “Multilayers”. **Macromolecules**, v. 34, n. 10, p. 3318–3330, maio 2001.

BARSAN, M. M.; BRETT, C. M. A. Recent advances in layer-by-layer strategies for biosensors incorporating metal nanoparticles. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 79, p. 286–296, maio 2016.

BIEKER, P.; SCHÖNHOF, M. Linear and Exponential Growth Regimes of Multilayers of Weak Polyelectrolytes in Dependence on pH. **Macromolecules**, v. 43, n. 11, p. 5052–5059, 8 jun. 2010.

BORN, M.; WOLF, E. **Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**. 7. ed. Cambridge University Press: [s.n.].

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7th ed ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.

CASTILLA-CASADIEGO, D. A. et al. Simultaneous characterization of physical, chemical, and thermal properties of polymeric multilayers using infrared spectroscopic ellipsometry. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 553, p. 155–168, set. 2018.

CHIBOWSKI, S.; MAZUR, E. O.; PATKOWSKI, J. Influence of the ionic strength on the adsorption properties of the system dispersed aluminium oxide–polyacrylic acid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 2–3, p. 262–271, out. 2005.

CICHOSZ, S.; MASEK, A.; ZABORSKI, M. Polymer-based sensors: A review. **Polymer Testing**, v. 67, p. 342–348, maio 2018.

CIPRIANO, J. P. et al. The Use of Palm Fibers Reinforced in Polymer Matrices for Various Applications. In: **Natural Fibers: Properties, Mechanical Behavior, Functionalization and Applications**. Materials Science and Technologies. Poland: Ryszard Michal Kozlowski and Malgorzata Muzyczek, 2017. p. 325–348.

CORREA, S. et al. Engineering nanolayered particles for modular drug delivery. **Journal of Controlled Release**, v. 240, p. 364–386, out. 2016.

- CSERMELY, Z. et al. **SEA User's Reference Manual**. Hungary: Renata Toth, 2012.
- CZERWIENIEC, B. et al. AFM study of adhesion and interactions between polyelectrolyte bilayers assembly. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 555, p. 465–472, out. 2018.
- DAKHARA, S.; ANAJWALA, C. Polyelectrolyte complex: A pharmaceutical review. **Systematic Reviews in Pharmacy**, v. 1, n. 2, p. 121, 2010.
- DANTAS, I. R. et al. Influence of Coupling Agent on the Properties of Polypropylene Composites Reinforced with Palm Fibers. In: FANGUEIRO, R.; RANA, S. (Eds.). . **Advances in Natural Fibre Composites**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 51–59.
- 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.
- DE GROOTH, J. et al. The role of ionic strength and odd–even effects on the properties of polyelectrolyte multilayer nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 311–319, fev. 2015.
- DE VILLIERS, M. M. et al. Introduction to nanocoatings produced by layer-by-layer (LbL) self-assembly. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, n. 9, p. 701–715, ago. 2011.
- DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. **Thin Solid Films**, v. 210–211, p. 831–835, abr. 1992.
- DECHER, G.; HONG, J.-D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces. **Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia**, v. 46, n. 1, p. 321–327, jun. 1991.
- DEL MERCATO, L. L. et al. LbL multilayer capsules: recent progress and future outlook for their use in life sciences. **Nanoscale**, v. 2, n. 4, p. 458, 2010.
- DOBRYNIN, A.; RUBINSTEIN, M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 11, p. 1049–1118, nov. 2005.
- DUBAS, S. T.; SCHLENOFF, J. B. Factors Controlling the Growth of Polyelectrolyte Multilayers. **Macromolecules**, v. 32, n. 24, p. 8153–8160, nov. 1999.
- EBEWELE, R. O. **Polymer science and technology**. Boca Raton: CRC Press, 2000.
- ELZBIECIAK, M. et al. Nonlinear growth of multilayer films formed from weak polyelectrolytes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 343, n. 1–3, p. 89–95, jul. 2009.
- ELZBIECIAK, M.; KOLASINSKA, M.; WARSZYNSKI, P. Characteristics of polyelectrolyte multilayers: The effect of polyion charge on thickness and wetting properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 321, n. 1–3, p. 258–261, maio 2008.

FARIA, A. C. **Preparação e Caracterização de Filmes Finos Automontados de Polieletrólitos/TiO<sub>2</sub>/CdSe Para Aplicação na Geração de Hidrogênio a Partir da Fotocatálise da Água.** Caxias do Sul: [s.n.].

FÉLIX, O. et al. Are sprayed LbL-films stratified? A first assessment of the nanostructure of spray-assembled multilayers by neutron reflectometry. **Comptes Rendus Chimie**, v. 12, n. 1–2, p. 225–234, jan. 2009.

FUJIMOTO, J. et al. Formação de multicamadas de polissacarídeos e proteína. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 757–761, set. 2002.

FUJIWARA, H. **Spectroscopic Ellipsometry - Principles and Applications.** England: John Wiley & Sons Ltd, 2003.

GARCIA, M. T. D. et al. Caracterização de óleo em folha-de-flandres por elipsometria. **Anais do Congresso Anual da ABM**, v. 70, n. 1, p. 8, 2015.

GATTO, F. **Projeto e construção de um elipsômetro automatizado.** Rio Claro - SP: Universidade Estadual Paulista, 2008.

GU, J.; BULLWINKEL, M. D.; CAMPBELL, G. A. Measurement and modeling of solvent removal for spin coating. **Polymer Engineering & Science**, v. 36, n. 7, p. 1019–1026, abr. 1996.

GUTIÉRREZ-CAPITÁN, M. et al. Hybrid Electronic Tongues Applied to the Quality Control of Wines. **Journal of Sensors**, v. 2014, p. 1–10, 2014.

HALL, D. B.; UNDERHILL, P.; TORKELESON, J. M. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. **Polymer Engineering & Science**, v. 38, n. 12, p. 2039–2045, dez. 1998.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física. Volume 4: Óptica e Física Moderna.** 9ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2012.

HAMMOND, P. T. Recent explorations in electrostatic multilayer thin film assembly. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 4, n. 6, p. 430–442, dez. 1999.

HAMMOND, P. T. Building biomedical materials layer-by-layer. **Materials Today**, v. 15, n. 5, p. 196–206, maio 2012.

HECHT, E. **Optics.** 5 ed ed. Boston: Pearson Education, Inc, 2017.

HOAGLAND, D. Polyelectrolytes. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, 2003.

HOOGEVEEN, N. G. et al. Formation and stability of multilayers of polyelectrolytes. **Langmuir**, v. 12, n. 15, p. 3675–3681, 1996.

HU, J.; LIU, S. Responsive Polymers for Detection and Sensing Applications: Current Status and Future Developments. **Macromolecules**, v. 43, n. 20, p. 8315–8330, 26 out. 2010.

ILER, R. K. Multilayers of colloidal particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 21, n. 6, p. 569–594, jun. 1966.

IZQUIERDO, A. et al. Dipping versus Spraying: Exploring the Deposition Conditions for Speeding Up Layer-by-Layer Assembly. **Langmuir**, v. 21, n. 16, p. 7558–7567, ago. 2005.

JELESAROV, I.; BOSSHARD, H. R. Isothermal titration calorimetry and differential scanning calorimetry as complementary tools to investigate the energetics of biomolecular recognition. **Journal of Molecular Recognition**, v. 12, n. 1, p. 3–18, jan. 1999.

JOHN WILEY & SONS, INC. (ED.). **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

KATRITZKY, A. R.; SILD, S.; KARELSON, M. Correlation and Prediction of the Refractive Indices of Polymers by QSPR. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v. 38, n. 6, p. 1171–1176, nov. 1998.

KERN, W. Overview and Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology \*. In: **Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 3–85.

KOZŁOWSKI, R.; MUZYCZEK, M. (EDS.). **Natural fibers: properties, mechanical behavior, functionalization and applications**. New York: Nova Science Publisher's, 2017.

LADAM, G. et al. Anomalous permeation of the [P5W30O110]15– polyoxoanion in polyelectrolyte multilayer films. **RSC Advances**, v. 2, n. 9, p. 3700, 2012.

LANKALAPALLI, S.; KOLAPALLI, V. R. M. Polyelectrolyte complexes: A review of their applicability in drug delivery technology. **Indian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 71, n. 5, p. 481, 2009.

LAVALLE, P. et al. Comparison of the Structure of Polyelectrolyte Multilayer Films Exhibiting a Linear and an Exponential Growth Regime: An in Situ Atomic Force Microscopy Study. **Macromolecules**, v. 35, n. 11, p. 4458–4465, maio 2002.

LAVALLE, P. et al. Modeling the Buildup of Polyelectrolyte Multilayer Films Having Exponential Growth <sup>x</sup>. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 2, p. 635–648, jan. 2004.

LIMA, M. DO S. P. Preparo e caracterização de membranas de quitosana modificadas com poli(ácido acrílico). p. 90, 2006.

MA, W. et al. Spray- and spin-assisted layer-by-layer assembly of copper nanoparticles on thin-film composite reverse osmosis membrane for biofouling mitigation. **Water Research**, v. 99, p. 188–199, ago. 2016.

MANO, E.; MENDES, L. **A Natureza e os Polímeros**. 1. ed. [s.l.] Blucher, 2013.

MEDEIROS, E. S. DE et al. Desenvolvimento de filmes poliméricos ultrafinos e reticulados para aplicações em sensores. **Polímeros**, v. 25, n. spe, p. 40–47, dez. 2015.

MEKA, V. S. et al. A comprehensive review on polyelectrolyte complexes. **Drug Discovery Today**, v. 22, n. 11, p. 1697–1706, nov. 2017.

MERTZ, G. et al. Deposition of polyelectrolyte multilayer films made from poly(diallyldimethyl ammonium chloride) and poly(4-styrene sulfonate): Influence of the NaCl

concentration for films obtained by alternated spraying and alternated dipping. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 415, p. 77–85, dez. 2012.

MICHAELS, A. S. POLYELECTROLYTE COMPLEXES. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 57, n. 10, p. 32–40, out. 1965.

MICHNA, A. et al. Formation of PDADMAC monolayers evaluated in situ by QCM and streaming potential measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 428, p. 170–177, ago. 2014.

MICHNA, A. Macroion adsorption—electrokinetic and optical methods. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 250, p. 95–131, dez. 2017.

MULINARI, D. R. et al. Influence of Surgarcane Bagasse Fibers with Modified Surface on Polypropylene Composites. **Journal of Natural Fibers**, v. 15, n. 2, p. 174–182, 4 mar. 2018.

NICOLAU, Y. F. Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process. **Applications of Surface Science**, v. 22–23, p. 1061–1074, maio 1985.

NUNES, N. F. **Caracterização de filmes de óxido de nióbio por elipsometria**. Volta Redonda: Universidade Federal Fluminense, 2017.

ODIAN, G. G. **Principles of polymerization**. 4th ed ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2004.

PHILIPP, B. et al. Polyelectrolyte complexes — recent developments and open problems. **Progress in Polymer Science**, v. 14, n. 1, p. 91–172, jan. 1989.

PIERCE, M. M.; RAMAN, C. S.; NALL, B. T. Isothermal Titration Calorimetry of Protein–Protein Interactions. **Methods**, v. 19, n. 2, p. 213–221, out. 1999.

POPA, I. et al. Thin adsorbed films of a strong cationic polyelectrolyte on silica substrates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, n. 1, p. 28–35, maio 2007.

PRIOLO, M. A. et al. Recent Advances in Gas Barrier Thin Films via Layer-by-Layer Assembly of Polymers and Platelets. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 36, n. 10, p. 866–879, maio 2015.

RICHERT, L. et al. Elasticity of Native and Cross-Linked Polyelectrolyte Multilayer Films. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1908–1916, set. 2004.

RODRIGUES, J. C. Síntese e caracterização de Macromoléculas do tipo poli(Ácido carboxílico)–Poli(Eter-poliol) com propriedades termoplásticas e termorrígidas e avaliação de propriedades mecânicas de materiais cerâmicos à base de caulim. p. 172, 2009.

RODRIGUES, S. **Desenvolvimento de plataformas nanométricas híbridas baseadas em polímero/enzima visando aplicação em biosensores**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2016.

SAEKI, D.; MATSUYAMA, H. Ultrathin and ordered stacking of silica nanoparticles via spin-assisted layer-by-layer assembly under dehydrated conditions for the fabrication of ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 523, p. 60–67, fev. 2017.

SANTOS, R. R.; ALVES, R. S. Caracterização elipsométrica de Ti-Nb e seus óxidos. **Anais do Congresso Anual da ABM**, v. 72, n. 1, p. 8, 2017.

SCAGION, V. P. et al. An electronic tongue based on conducting electrospun nanofibers for detecting tetracycline in milk samples. **RSC Advances**, v. 6, n. 105, p. 103740–103746, 2016.

SELIN, V.; ANKNER, J. F.; SUKHISHVILI, S. A. Nonlinear Layer-by-Layer Films: Effects of Chain Diffusivity on Film Structure and Swelling. **Macromolecules**, v. 50, n. 16, p. 6192–6201, 22 ago. 2017.

SILVA, H. Estudo da adsorção de polieletrólitos e do ordenamento molecular de filmes poliméricos automontados através da óptica não-linear. p. 154, 2010.

SILVA, R. A. et al. Protein Adsorption onto Polyelectrolyte Layers: Effects of Protein Hydrophobicity and Charge Anisotropy. **Langmuir**, v. 26, n. 17, p. 14032–14038, 7 set. 2010.

SKOOG, D. A. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Cengage Learnin, 2009.

SUI, Z.; SALLOUM, D.; SCHLENOFF, J. B. Effect of Molecular Weight on the Construction of Polyelectrolyte Multilayers: Stripping versus Sticking. **Langmuir**, v. 19, n. 6, p. 2491–2495, mar. 2003.

SUMANTH KUMAR, D.; JAI KUMAR, B.; MAHESH, H. M. Polyelectrolyte layer-by-layer spin assembly of aqueous CdTe quantum dot multilayered thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 735, p. 2558–2566, fev. 2018.

TOMPKINS, H. G.; HILFIKER, J. N. **Spectroscopic ellipsometry: practical application to thin film characterization**. [s.l: s.n.].

URBAN, F. K.; BARTON, D. Numerical ellipsometry: High accuracy modeling of thin absorbing films in the  $n-k$  plane. **Thin Solid Films**, v. 562, p. 49–55, jul. 2014.

VAN TASSEL, P. R. Polyelectrolyte adsorption and layer-by-layer assembly: Electrochemical control. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 17, n. 2, p. 106–113, abr. 2012.

VITORAZI, L. et al. Evidence of a two-step process and pathway dependency in the thermodynamics of poly(diallyldimethylammonium chloride)/poly(sodium acrylate) complexation. **Soft Matter**, v. 10, n. 47, p. 9496–9505, 2014.

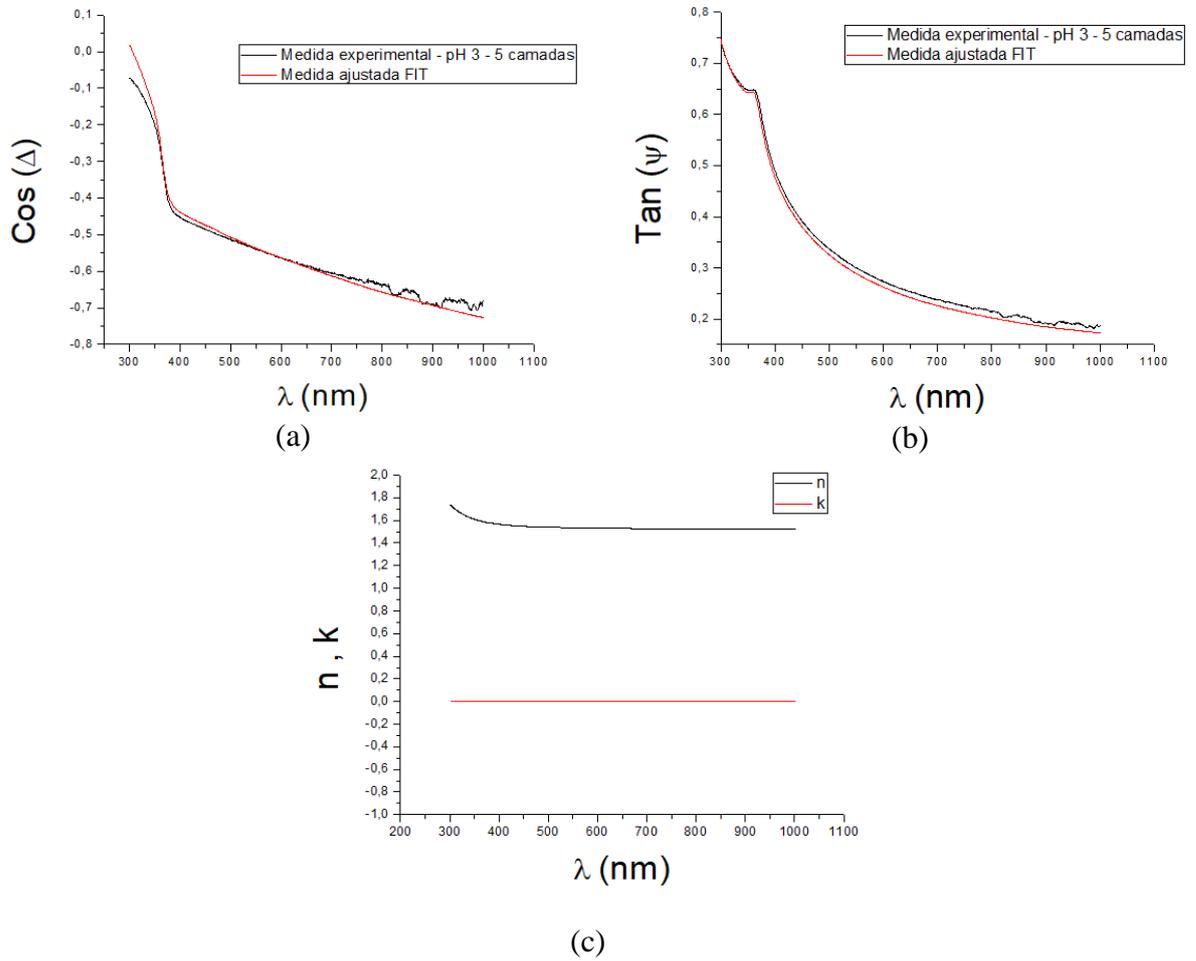
WALSH, C. B.; FRANCES, E. I. Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions. **Thin Solid Films**, v. 429, n. 1–2, p. 71–76, abr. 2003.

WITT, M. A. **Obtenção e caracterização de filmes finos de multicamadas de polieletrólitos naturais depositados por Layer-by-Layer**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

XIE, F. et al. Polyelectrolyte Adsorption on Solid Surfaces: Theoretical Predictions and Experimental Measurements. **Langmuir**, v. 29, n. 40, p. 12421–12431, 8 out. 2013.

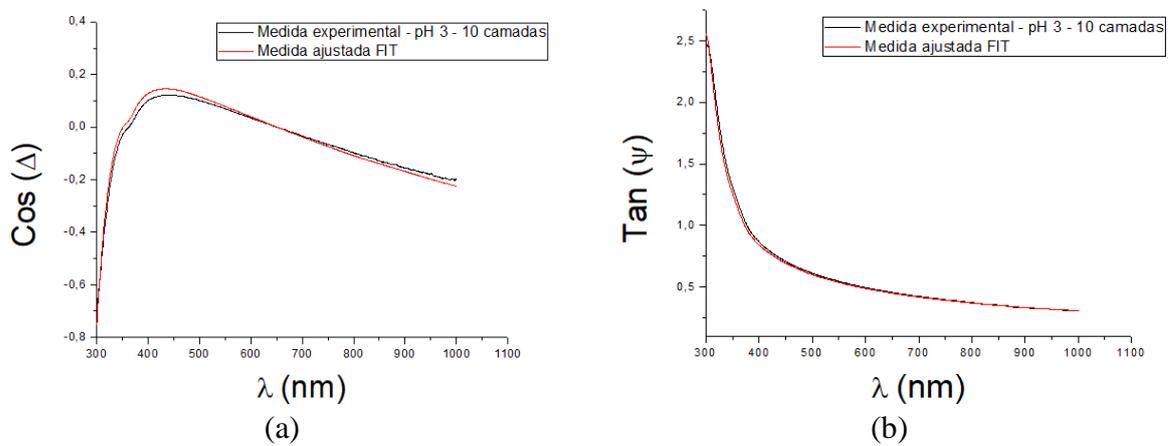
## APÊNDICE A – DEMAIS RESULTADOS DE ELIPSOMETRIA

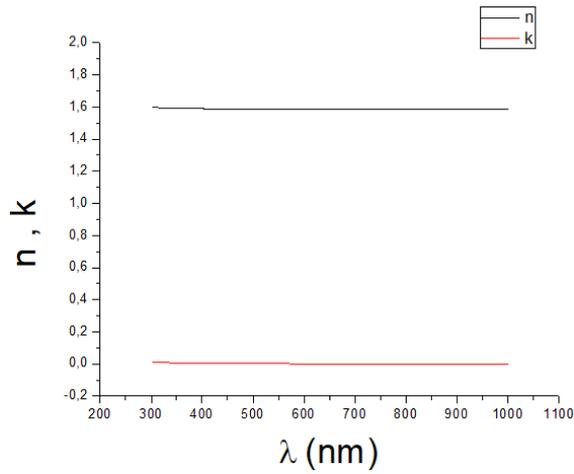
Figura 35. Resultados de elipsometria para 5 camadas crescidas no pH 3: (a) Cos ( $\Delta$ ) (b) Tan ( $\Psi$ ) (c) n e k.



Fonte: O autor.

Figura 36. Resultados de elipsometria para 10 camadas crescidas no pH 3: (a) Cos ( $\Delta$ ) (b) Tan ( $\Psi$ ) (c) n e k.

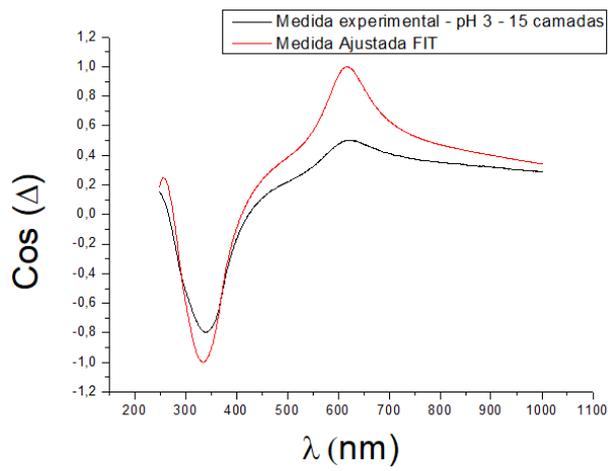




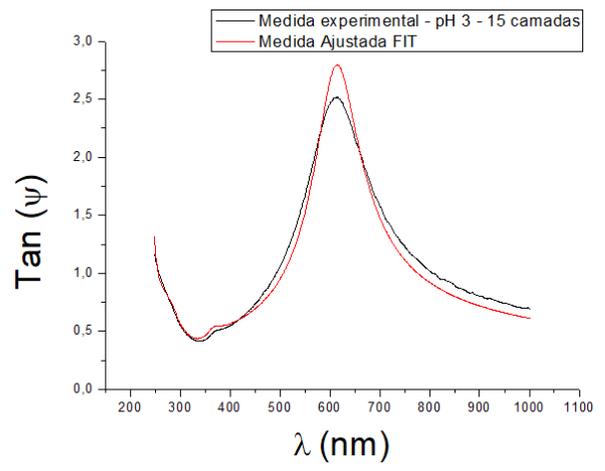
(c)

Fonte: O autor.

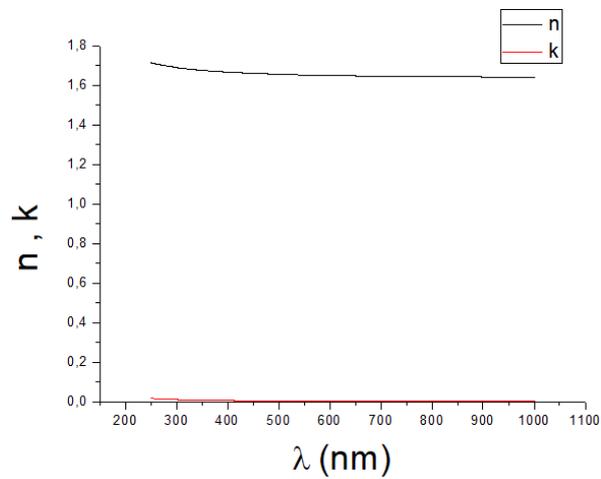
Figura 37. Resultados de elipsometria para 15 camadas crescidas no pH 3: (a)  $\text{Cos}(\Delta)$  (b)  $\text{Tan}(\Psi)$  (c)  $n$  e  $k$ .



(a)



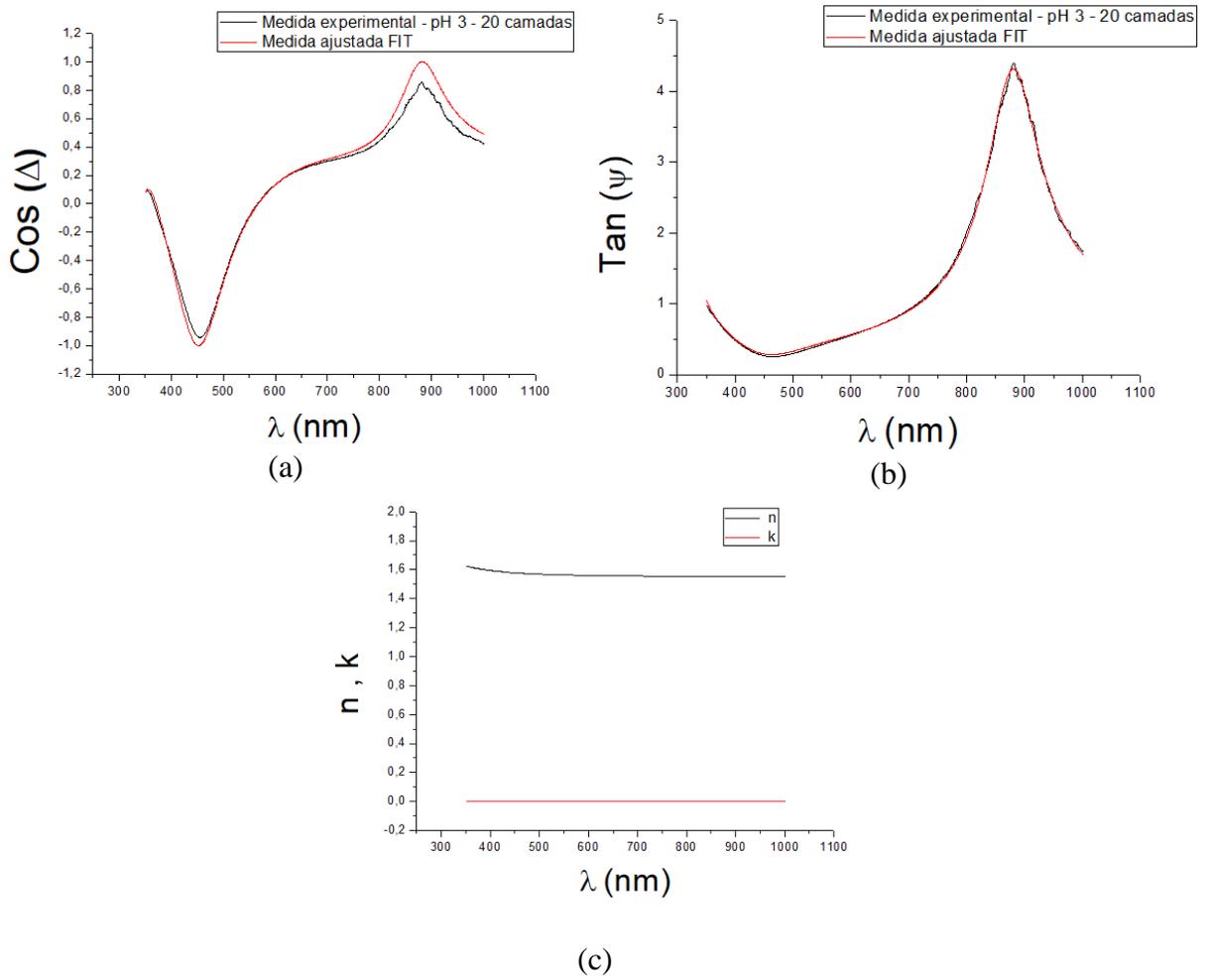
(b)



(c)

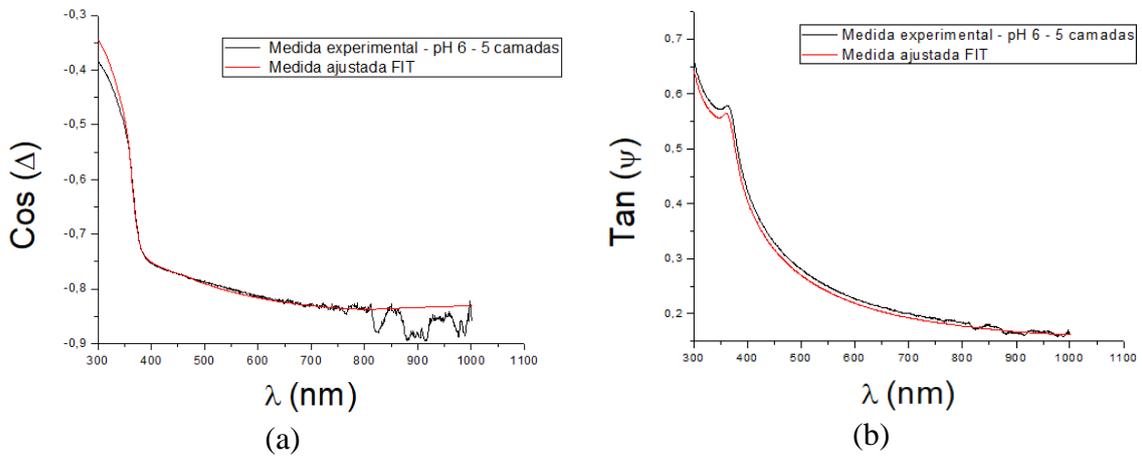
Fonte: O autor.

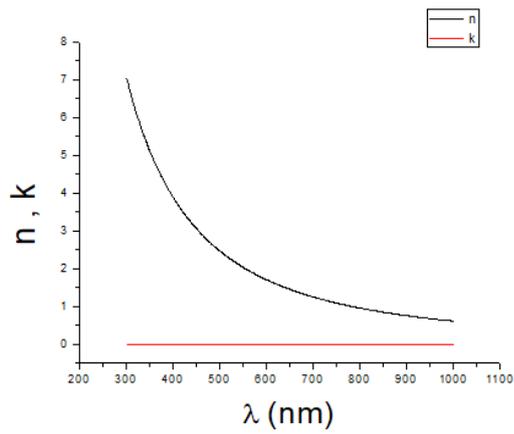
Figura 38. Resultados de elipsometria para 20 camadas crescidas no pH 3: (a)  $\text{Cos}(\Delta)$  (b)  $\text{Tan}(\Psi)$  (c)  $n$  e  $k$ .



Fonte: O autor.

Figura 39. Resultados de elipsometria para 5 camadas crescidas no pH 6: (a)  $\text{Cos}(\Delta)$  (b)  $\text{Tan}(\Psi)$  (c)  $n$  e  $k$ .

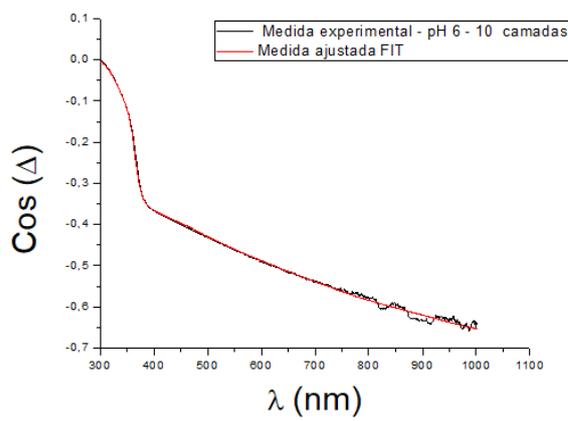




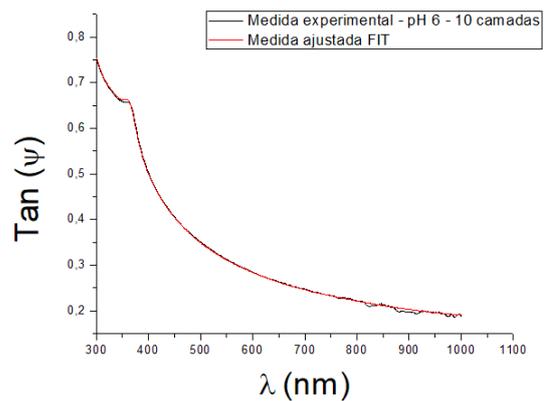
(c)

Fonte: O autor.

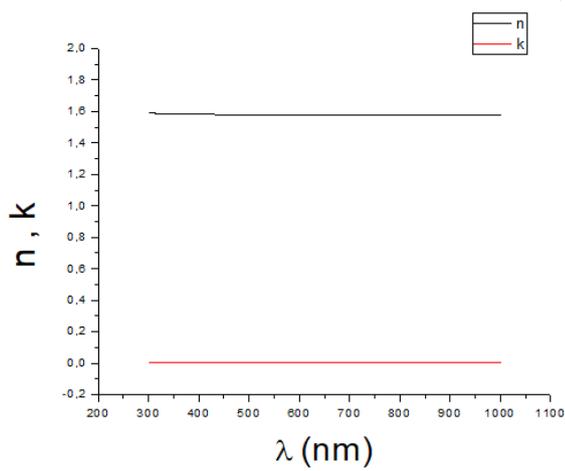
Figura 40. Resultados de elipsometria para 10 camadas crescidas no pH 6: (a)  $\text{Cos}(\Delta)$  (b)  $\text{Tan}(\Psi)$  (c)  $n$  e  $k$ .



(a)



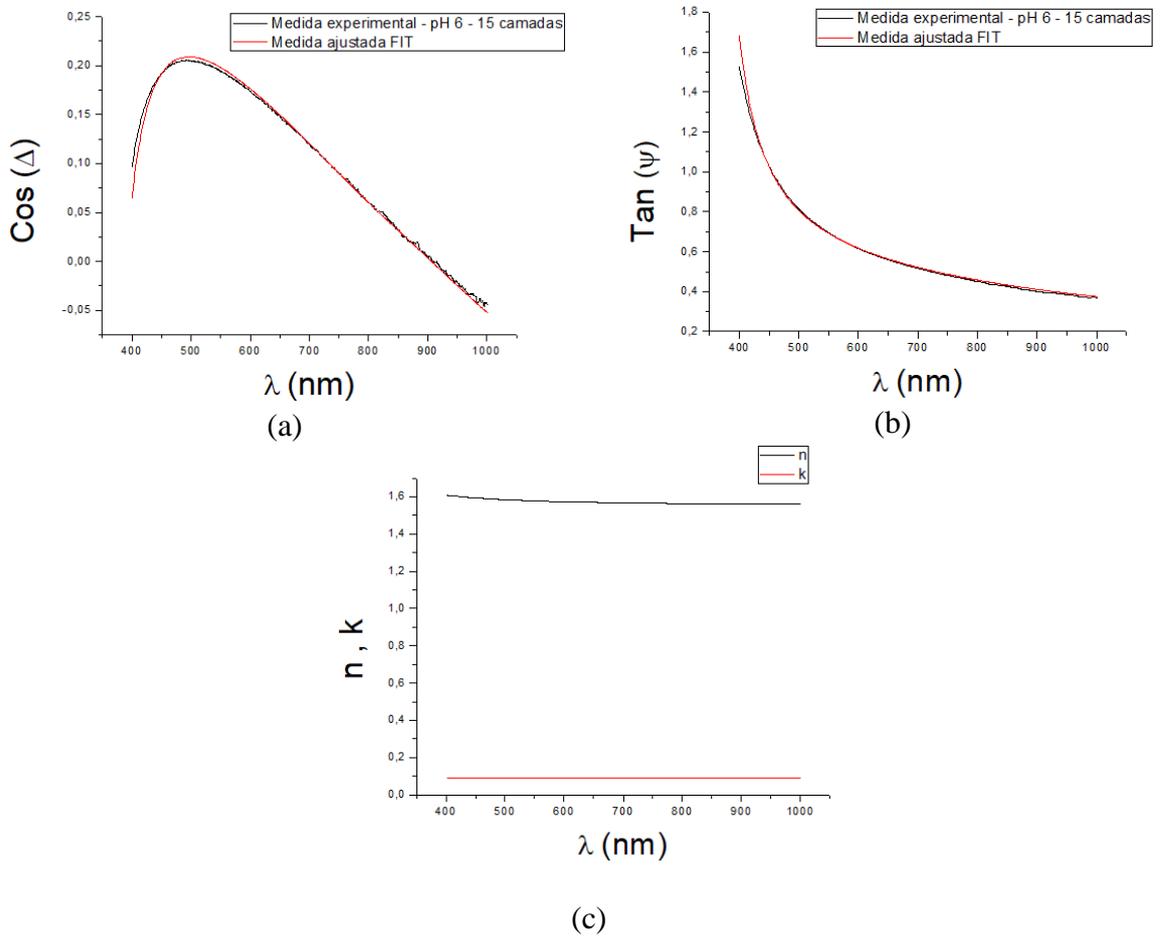
(b)



(c)

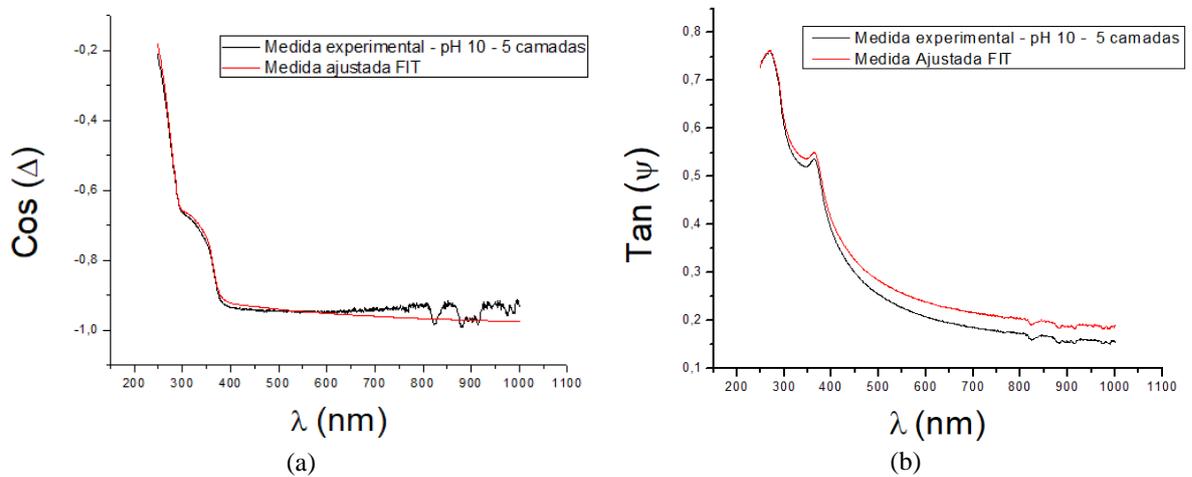
Fonte: O autor.

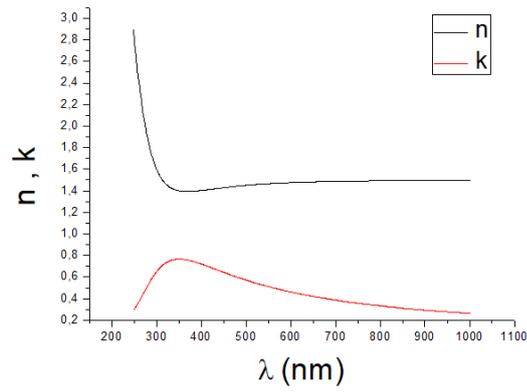
Figura 41. Resultados de elipsometria para 15 camadas crescidas no pH 6: (a) Cos ( $\Delta$ ) (b) Tan ( $\Psi$ ) (c) n e k.



Fonte: O autor.

Figura 42. Resultados de elipsometria para 5 camadas crescidas no pH 10: (a) Cos ( $\Delta$ ) (b) Tan ( $\Psi$ ) (c) n e k.

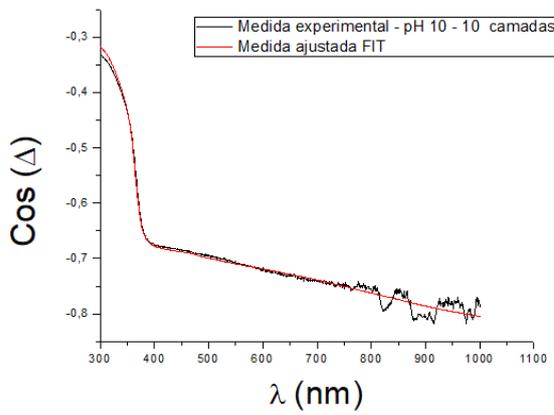




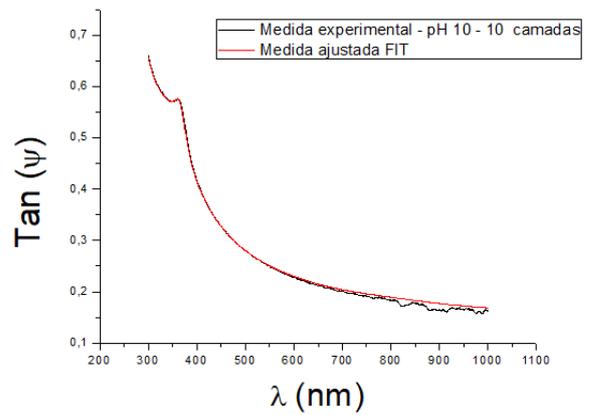
(c)

Fonte: O autor.

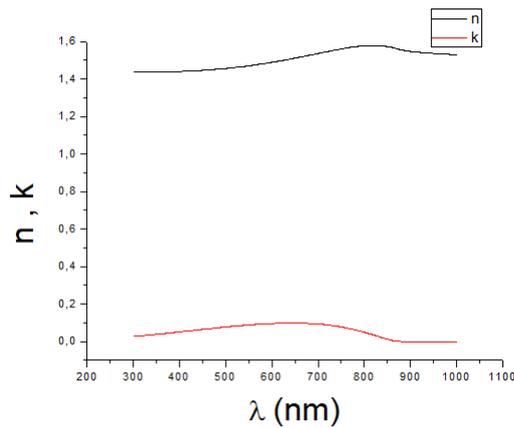
Figura 43. Resultados de elipsometria para 10 camadas crescidas no pH 10: (a) Cos ( $\Delta$ ) (b) Tan ( $\Psi$ ) (c) n e k.



(a)



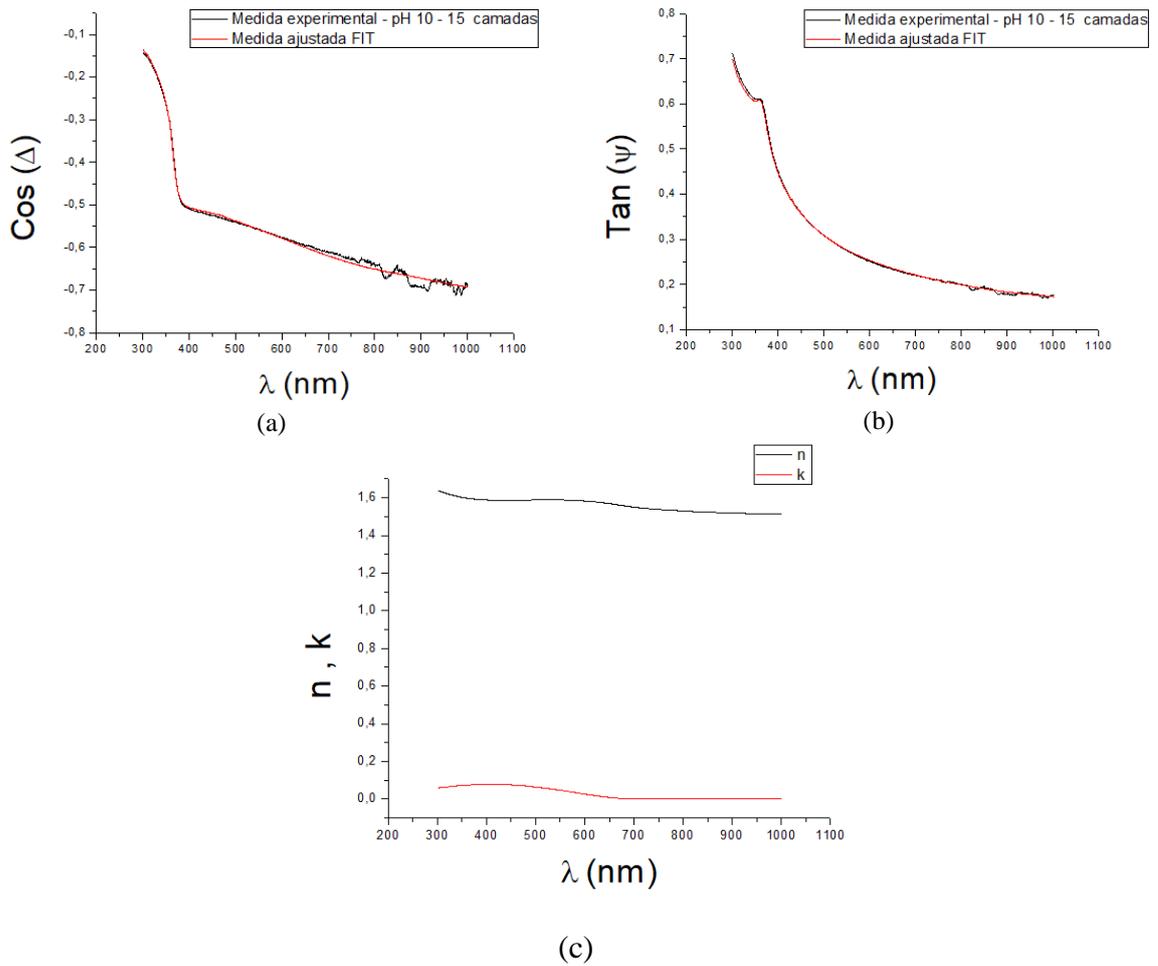
(b)



(c)

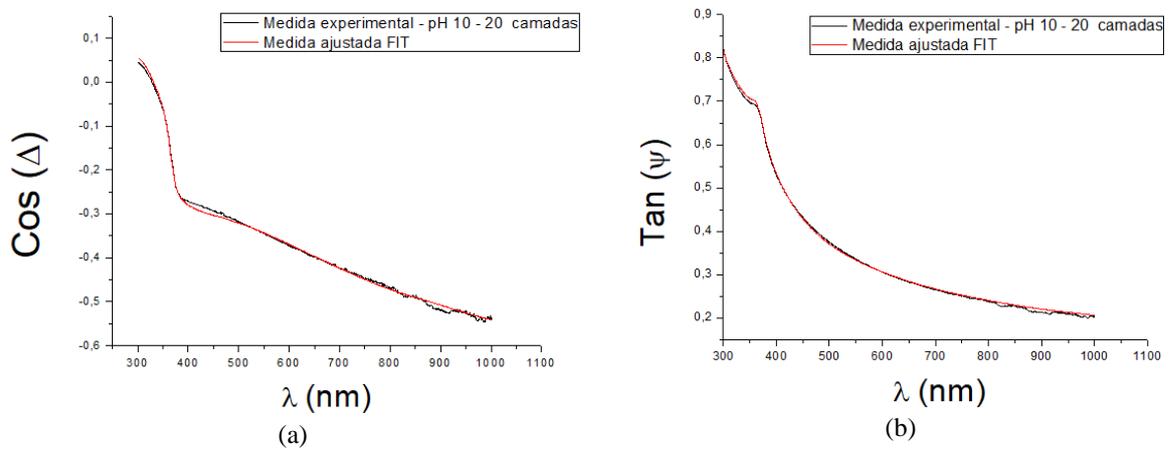
Fonte: O autor.

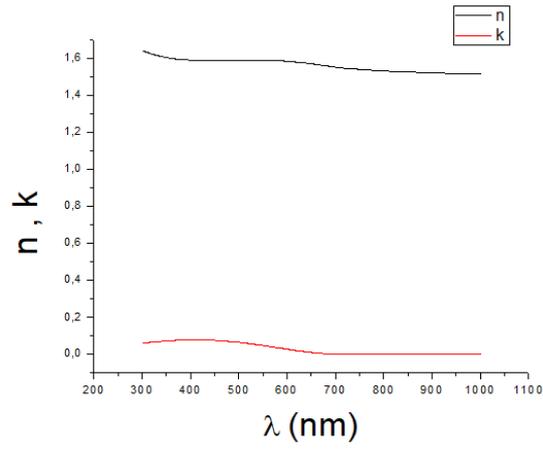
Figura 44. Resultados de elipsometria para 15 camadas crescidas no pH 10: (a) Cos ( $\Delta$ ) (b) Tan ( $\Psi$ ) (c) n e k.



Fonte: O autor.

Figura 45. Resultados de elipsometria para 20 camadas crescidas no pH 10: (a) Cos ( $\Delta$ ) (b) Tan ( $\Psi$ ) (c) n e k.





(c)

Fonte: O autor.