

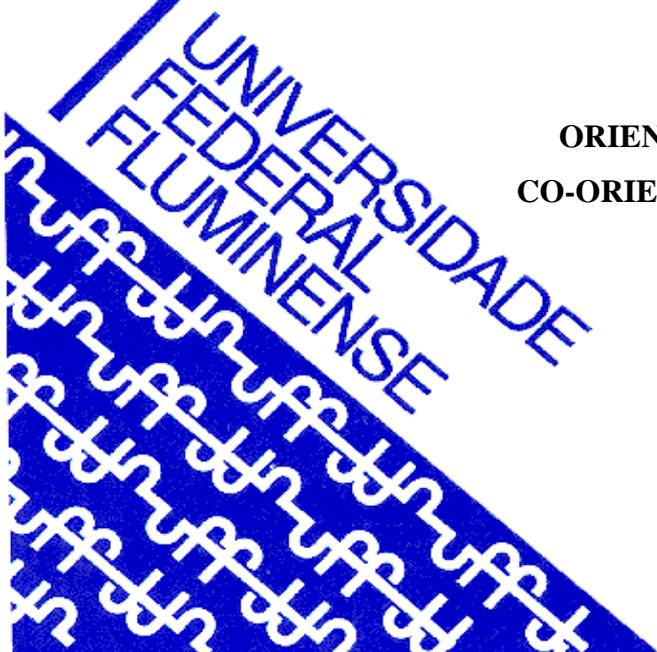
UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TAMIRIS DE ALMEIDA

**ESTUDO DO CRESCIMENTO DE CAMADAS DOS
POLIELETRÓLITOS PDADMAC E ALGINATO
DE SÓDIO**

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



Volta Redonda
2019

TAMIRIS DE ALMEIDA

**ESTUDO DO CRESCIMENTO DE CAMADAS DOS
POLIELETRÓLITOS PDADMAC E ALGINATO DE SÓDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

ORIENTADORA: LETÍCIA VITORAZI, D. Sc.

CO-ORIENTADOR: LADÁRIO DA SILVA, D. Sc.

Volta Redonda

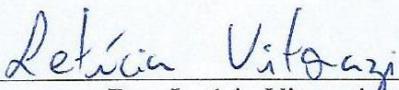
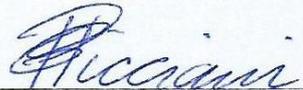
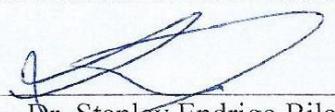
2019

TAMIRIS DE ALMEIDA

ESTUDO DO CRESCIMENTO DE CAMADAS DOS POLIELETRÓLITOS PDADMAC E ALGINATO DE SÓDIO

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 28 de agosto 2019.

COMISSÃO EXAMINADORA
 Dra. Leticia Vitorazi / Orientadora Universidade Federal Fluminense – UFF
 Dr. Ladário da Silva – Coorientador Universidade Federal Fluminense - UFF
 Dr. Paulo Henrique de Souza Picciani Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – UFRJ
 Dr. Stanley Endrigo Bilatto Rodrigues Laboratório de Agroenergia da Embrapa Instrumentação – EMBRAPA
 Dr. Prof. Elivelton Alves Ferreira Universidade Federal Fluminense – UFF

Volta Redonda

2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por sempre me guiar e fornecer forças para seguir em frente, permitindo que minhas realizações fossem alcançadas.

Dedico esta conquista aos meus pais, Valdir e Rosemere e à minha irmã, Tamara, por todo amor e dedicação. Agradeço por me apoiarem sempre que precisei e estarem ao meu lado em todos os momentos, sem vocês jamais teria conquistado esse sonho.

A toda minha família, que é sem dúvidas meu alicerce.

Aos meus orientadores Letícia Vitorazi e Ladário da Silva, pela amizade, dedicação nessa caminhada, e por todos os ensinamentos que me foram passados.

Aos meus queridos amigos, em especial Joyce Cipriano que me acompanhou e compartilhou conhecimento em todas as etapas dessa pesquisa. Sem eles, essa, e tantas outras etapas da minha vida não seriam tão felizes.

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.

A todos que de alguma forma estiveram presentes me dando apoio para realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Nos últimos anos o estudo dos polieletrólitos (PEs) tem sido alvo de grande interesse para o desenvolvimento de materiais aplicados em diferentes campos, incluindo modificação de superfícies, fabricação de sensores. Polieletrólitos de carga oposta podem formar complexos em solução, assim como, filmes ou polieletrólitos em multicamadas (PEMs) quando depositados sequencialmente, policação e poliânion, sobre superfícies empregando por exemplo a técnica de associação layer-by-layer (LbL). As características dos filmes na forma de PEMs podem ser influenciadas por fatores como a natureza e parâmetros termodinâmicos da associação entre os polieletrólitos, força iônica e pH do meio. Este trabalho concentrou-se no estudo de filmes provenientes da associação dos polieletrólitos poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC) e alginato de sódio crescidos na superfície de substrato de silício. A técnica elipsometria foi aplicada na obtenção da espessura do filme e das constantes ópticas índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k). Microscopia de força atômica (AFM) foi aplicada como técnica comparativa à elipsometria na determinação da espessura dos filmes. Observou-se influência do pH da solução polimérica nas espessuras das camadas formadas e no regime de crescimento das mesmas, onde as maiores espessuras foram atingidas para as soluções de polieletrólitos em pH ácido. A quinta camada depositada apresentou 4,10; 2,98 e 2,70 nm quando foram usadas soluções poliméricas de pH 3; 6 e 10, respectivamente. Para a vigésima camada, os valores de espessura foram 244; 122 e 44,6 nm, respectivamente. O regime crescimento dos filmes apresentou grande influência do pH passando de crescimento linear em pH básico para um crescimento exponencial em pH ácido.

Palavras-chave: Filmes poliméricos; *Layer-by-layer*; Elipsometria; Modificação de superfície.

ABSTRACT

In recent years the study of polyelectrolytes (PEs) has been of great interest for the development of materials applied in different fields, including surface modification and sensor manufacturing. Oppositely charged polyelectrolytes can form complexes in solution, as well as films or polyelectrolytes in multilayers (PEMs) when deposited sequentially, polycation and polyanion, onto surfaces employing, for example, the layer-by-layer association (LbL) technique. The characteristics of films in the form of PEMs may be influenced by factors such as the nature and thermodynamic parameters of the association between polyelectrolytes, ionic strength and medium pH. This work focused on the study of films from the poly (diallyl dimethylammonium chloride) (PDADMAC) and sodium alginate polyelectrolytes grown on the surface of the silicon substrate. The ellipsometry technique was applied to obtain the film thickness and optical constants as the refractive index (n) and extinction coefficient (k). Atomic force microscopy (AFM) was applied as a comparative technique to ellipsometry in the determination of film thickness. The influence of the pH of the polymeric solution on the thickness of the formed layers and their growth regime was observed, where the thicknesses have been increased when was used the polymers at acidic solutions. The fifth deposited layer had 4.10; 2.98 and 2.70 nm when pH of polymer solutions used were 3; 6 and 10, respectively. For the twentieth layer, the thickness values were 244; 122 and 44.6 nm, respectively. The growth regime of the films showed a great influence of pH from linear growth at basic pH to exponential growth at acid pH.

Keywords: *Polymeric films; Layer-by-layer; Ellipsometry; Surface modification*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de cadeias poliméricas.	20
Figura 2. Conformação em escada (I) e ovo mexido (II) de polieletrólitos complexos.	23
Figura 3. Ilustração dos métodos de deposição <i>dip coating</i> (I), <i>spray coating</i> (II) e <i>spin coating</i> (III).	26
Figura 4. Estrutura química do monômero do poli (cloreto de dialildimetilamônio).	27
Figura 5. Estrutura química do monômero do alginato de sódio.	28
Figura 6. Representação do modelo de geometrias paralelas em um reômetro.	31
Figura 7. Curva da viscosidade reduzida e inerente em função da concentração para obtenção da viscosidade intrínseca.	32
Figura 8. Onda viajando por um eixo x.	33
Figura 9. Onda eletromagnética e as componentes E e B	34
Figura 10. Representação dos vetores campo elétrico de uma luz não-polarizada.	37
Figura 11. Variação da fase inicial δ da onda de luz.	38
Figura 12. Estado de polarização (a) linear, (b) circular e (c) elíptica.	39
Figura 13. Reflexão e refração de um feixe incidente e suas componentes p e s	39
Figura 14. Representação esquemática de um elipsômetro.	41
Figura 15. Comportamento do feixe incidente e refletido e suas componentes p e s	42
Figura 16. Representação esquemática de um AFM.	43
Figura 17. Esquema <i>dip coating</i> de deposição das multicamadas.	47
Figura 18. Elipsômetro Espectroscópico modelo GES 5S da SEMILAB.	48
Figura 19. Sistema estrutura das camadas para modelagem dos dados.	48
Figura 20. Microscópio de Força Atômica Nanosurf.	49
Figura 21. Curvas de η reduzida em função da concentração de alginato.	51
Figura 22. Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k): (a) 1 camada e (b) 5 camadas de depositadas.	53
Figura 23. Curvas de (a) $\tan(\Psi)$ (b) $\cos(\Delta)$ para uma camada depositada.	53
Figura 24. Filmes de PDADMAC e alginato de sódio depositados em substrato de silício em diferentes pHs.	54
Figura 25. Índice de refração (a) e coeficiente de extinção (b) para as camadas crescidas em pH 3.	56
Figura 26. Índice de refração (a) e coeficiente de extinção (b) para as camadas crescidas em pH 6.	56
Figura 27. Índice de refração (a) e coeficiente de extinção (b) para as camadas crescidas em pH 10.	56
Figura 28. Curvas de $\cos(\Delta)$ para (a) 5 camadas e (b) 20 camadas depositadas em pH 3.	57
Figura 29. Curvas de $\cos(\Delta)$ para (a) 5 camadas e (b) 20 camadas depositadas em pH 6.	57
Figura 30. Curvas de $\cos(\Delta)$ para (a) 5 camadas e (b) 20 camadas depositadas em pH 10.	57
Figura 31. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 3 – 5 camadas.	58
Figura 32. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 3 – 10 camadas.	58

Figura 33. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 3 – 15 camadas.	58
Figura 34. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 3 – 20 camadas.	59
Figura 35. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 6 – 5 camadas.	59
Figura 36. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 6 – 10 camadas.	59
Figura 37. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 6 – 15 camadas.	59
Figura 38. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 6 – 20 camadas.	60
Figura 39. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 10 – 5 camadas.	60
Figura 40. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 10 – 10 camadas.	60
Figura 41. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 10 – 15 camadas.	60
Figura 42. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 10 – 20 camadas.	61
Figura 43. Regime de crescimento dos filmes de PDADMAC e alginato para (a) pH 3, (b) pH 6 e (c) pH 10.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação de viscosidades	31
Tabela 2. Concentração das soluções de alginato de sódio em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	45
Tabela 3. Valor das diferentes viscosidades das soluções de alginato de sódio em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	50
Tabela 4. Espessura das camadas dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio.....	52
Tabela 5. Espessura das camadas dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio em diferentes pHs via elipsometria.	55
Tabela 6. Espessura das camadas dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio em diferentes pHs via AFM.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PE	Polieletrólito
PEC	Polieletrólito complexo
PEM	Multicamadas de polieletrólitos
<i>LbL</i>	<i>Layer-by-layer</i>
PDADMAC	Poli (cloreto de dialildimetilamônio)
ALG	Alginato de sódio
AFM	Microscopia de força atômica
τ	Tensão de cisalhamento
γ	Taxa de cisalhamento
η	Viscosidade
η_0	Viscosidade do solvente
η_r	Viscosidade relativa
η_{sp}	Viscosidade específica
η_{red}	Viscosidade reduzida
η_{iner}	Viscosidade inerente
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
M_v	Massa molar viscosimétrica
B	Constante de Mark-Houwink
a	Constante de Mark-Houwink
<i>nm</i>	Nanômetro
<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
ω	Frequência angular
<i>x</i>	Posição de propagação da onda
K	Número de onda
λ	Comprimento de onda

I	Intensidade da luz
I_0	Intensidade da luz inicial
α	Coefficiente de absorção
d	Espessura do filme
Ψ	Varição do ângulo de polarização
Δ	Ângulo de fase entre as componentes de uma onda
ρ	Parâmetro elipsométrico.
\vec{E}	Vetor campo elétrico
\vec{B}	Vetor campo magnético
θ	Ângulo
ϕ_1	Ângulo de incidência ou reflexão
ϕ_2	Ângulo de refração (transmissão)
n_1	Índice de refração complexos ao meio de incidência
n_2	Índice de refração complexos ao meio de refração
δ_p	Fase do vetor campo elétrico relativa ao coeficiente complexo de Fresnel referente a reflexão da componente paralela r_p
δ_s	Fase do vetor campo elétrico relativa ao coeficiente complexo de Fresnel referente a reflexão da componente perpendicular r_s
r_p	Coefficiente complexo de reflexão de Fresnel de reflexão para a componente paralela
r_s	Coefficiente complexo de reflexão de Fresnel de reflexão para a componente perpendicular
t_p	Coefficiente complexo de reflexão de Fresnel de refração para a componente paralela
t_s	Coefficiente complexo de reflexão de Fresnel de refração para a componente perpendicular
E_p	Componente do campo elétrico de feixe incidente em direção paralela ao plano de incidência
E_s	Componente do campo elétrico de feixe incidente em direção perpendicular ao plano de incidência
R_p	Componente do campo elétrico de feixe refletido em direção paralela ao plano de incidência

- R_s Componente do campo elétrico de feixe refletido em direção perpendicular ao plano de incidência
- T_p Componente do campo elétrico de feixe refratado em direção paralela ao plano de incidência
- T_s Componente do campo elétrico de feixe refratado em direção perpendicular ao plano de incidência

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1 Polímeros	19
3.2 Polieletrólitos.....	21
3.2.1 Polieletrólitos complexos	22
3.2.2 Polieletrólitos de multicamadas.....	23
3.3 Técnicas de crescimento de camadas <i>layer-by-layer</i> (LbL).....	24
3.4 PDADMAC - poli (cloreto de dialildimetilamônio)	26
3.5 Alginato de sódio.....	27
3.6 Possível aplicação em sensores	28
3.7 Reologia e massa molar viscosimétrica.....	30
3.8 Princípios ópticos	32
3.8.1 Propagação da luz.....	33
3.8.2 Índice de refração	35
3.8.3 Polarização da luz.....	37
3.8.4 Coeficiente de Fresnel	39
3.9 Elipsometria.....	40
3.10 Microscopia de Força Atômica (AFM)	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1 Materiais	45
4.2 Métodos	45
4.2.1 Determinação da massa molar viscosimétrica do alginato de sódio	45
4.2.2 Limpeza do substrato de Silício.....	46
4.2.3 Preparo das soluções de polímeros	46
4.2.4 Crescimento das multicamadas de polieletrólitos	47
4.2.5 Elipsometria.....	47
4.2.6 Microscopia de Força Atômica.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1 Determinação da massa molar viscosimétrica.....	50

5.2 Caracterização por Elipsometria.....	52
5.2.1 Caracterização dos filmes com até cinco camadas em pH10	52
5.2.2 Caracterização dos filmes de 5, 10, 15 e 20 camadas.....	54
5.3 Caracterização por Microscopia de Força Atômica	58
5.4 Relação pH e regime de crescimento	63
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
ANEXOS	71

1. INTRODUÇÃO

Polieletrólitos (PEs) vêm sendo, nos últimos tempos, objeto de interesse para diversos campos, aplicados na modificação de superfícies, como surfactantes, no desenvolvimento de sensores e sistemas controlados de liberação de medicamento (DAS; TSIANOU, 2017; MEKA et al., 2017). Um polieletrólito pode ser conceituado como uma macromolécula com unidades repetitivas, que quando em um solvente se ioniza ou dissocia do seu contra íon, gerando uma macromolécula carregada positiva ou negativamente. A dupla característica dessas espécies de serem macromoleculares e apresentarem cadeias catiônicas e/ou aniônicas tornam as mesmas atrativas para novas pesquisas (MEKA et al., 2017).

A interação eletrostática entre polieletrólitos de cargas opostas leva a formação dos polieletrólitos complexos (PECs) (LANKALAPALLI; KOLAPALLI, 2009). A formação desses complexos é designada pelas forças de Coulomb e envolvem a formação de ligações fracas, mudança de conformações dos polímeros e possíveis formação de agregados (DE ROBERTIS et al., 2015). Eles podem ser usados em diferentes funções como membrana para cobertura de filmes e fibras, suporte para catalisadores e como revestimento para liberação controlada de medicamentos. Além disso a formação desses complexos empregando biopolímeros, na forma biopolímero-fármaco-biopolímero, evita o uso de agentes químicos ligantes tóxicos, reduzindo assim a possibilidade de efeitos indesejáveis (LANKALAPALLI; KOLAPALLI, 2009).

Além de formar complexos, os polieletrólitos podem ser dispostos em camadas formando filmes finos sobre uma superfície através da deposição sequencial de um polication e um poliânion. Essa técnica de associação é comumente conhecida como *layer-by-layer* (LbL), onde a adesão dos polieletrólitos é feita pela interação eletrostática dos polieletrólitos nas camadas. Essa adesão pode ocorrer também através de interações como forças de van der Waals, ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo e não apenas através de interação eletrostática (DAS; TSIANOU, 2017).

As forças de van der Waals ocorrem entre moléculas apolares que conduz a uma polarização momentânea da molécula, em razão da movimentação dos elétrons, criando assim um dipolo induzido. Já a ligação de hidrogênio é uma interação intermolecular onde o átomo de hidrogênio de uma molécula ou macromolécula se liga a outros átomos pequenos, fortemente eletronegativos, como N, O e F. Por fim, a interação dipolo-dipolo ocorre entre moléculas ou

macromoléculas polares em que uma extremidade apresenta uma densidade eletrônica positiva e a outra negativa, criando assim um dipolo elétrico permanente (ATKINS; JONES, 2006).

A formação dos polieletrólitos de multicamadas (PEMs) gera um estrutura com novas características físico-químicas e variada aplicabilidade podendo ser utilizados para aumentar a biocompatibilidade de superfícies, para melhorar propriedades sensoriais, como membrana de encapsulamento, além de ter a habilidade de incorporar nanopartículas a sua estrutura, que podem variar sua funcionalidade (ALONSO et al., 2013; DAS; TSIANOU, 2017; ELŻBIECIAK-WODKA; WARSZYŃSKI, 2013). Os PEMs têm sido também cogitados como materiais para células combustíveis e fotovoltaicas devido a sua facilidade de produção (ELŻBIECIAK-WODKA et al., 2015).

Os PEMs são considerados polieletrólitos complexos em um estado de não-equilíbrio. Durante o processo de construção das multicamadas, podem ser criadas interações entre os PEMs e PECs que podem alterar a estrutura e as propriedades do seu material final (DAS; TSIANOU, 2017). Outros fatores que podem influenciar a estrutura e propriedades dos PEMs são a natureza do polieletrólito, sua concentração, interações hidrofóbicas, densidade de carga, o tipo de contra-íon, temperatura, pH, termodinâmica da associação, força iônica e presença de ligações de hidrogênio (DAS; TSIANOU, 2017; KILAN; WARSZYŃSKI, 2014). Assim o entendimento da estrutura, morfologia interna e mecanismo de crescimento da associação desses polieletrólitos deve ser priorizado para melhoria de suas aplicabilidades (DAS; TSIANOU, 2017).

Atualmente sabe-se que a associação LbL dos polieletrólitos é dinâmica podendo haver difusão das camadas em um sistema ainda não muito bem definido, diferentemente do que se acreditava anteriormente, que os filmes se apresentavam somente em estruturas lamelares com camadas moleculares individuais (HABERSKA; RUZGAS, 2009). A forma como os polieletrólitos se comporta durante a associação das camadas podem ser definidas por dois tipos de crescimentos: linear e exponencial (ELŻBIECIAK-WODKA et al., 2015). No crescimento linear dos filmes são encontradas estruturas estratificadas onde as camadas são finamente acomodadas o que permite a introdução de espécies ativas em locais específicos. Já no crescimento exponencial é explicado pela difusão dos polieletrólitos dentro e fora do filme no decorrer da deposição de cada bicamada e os filmes obtidos são mais espessos (RYDZEK et al., 2015).

O processo de construção das multicamadas de polieletrólitos pode sofrer influência de fatores supracitados. Com isso, para um melhor entendimento de como esses parâmetros

controlam a estrutura dos polieletrólitos e suas propriedades físico-químicas, o estudo do crescimento das camadas e a espessura dos filmes formados é relevante (ELŻBIECIAK-WODKA et al., 2015). Desta forma, para se caracterizar as espessuras dos filmes de polieletrólitos pode-se utilizar a técnica de elipsometria, que consiste em medir a mudança do estado de polarização da luz quando interage com uma amostra. A partir dessa mudança de estado obtêm-se as constantes elipsométricas $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$ que são amplitude e diferença de fase das ondas eletromagnéticas, respectivamente. É uma técnica não destrutiva, no entanto, indireta e os dados obtidos precisam ser modelados para elucidação dos parâmetros ópticos como índice de refração (n), coeficiente de extinção (k) e espessura do filme fino (d) (NG; TAY; WANG, 2009).

Assim, o presente trabalho tem como foco o estudo da influência do pH no crescimento de camadas de filmes sobre substrato de silício via associação dos polieletrólitos poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC) e alginato de sódio através da técnica elipsometria.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Preparar filmes em multicamadas dos polieletrólitos PDADMAC e alginato de sódio e caracterizar via elipsometria e AFM.

2.2 Objetivos Específicos

Analisar o regime de crescimentos das multicamadas e observar a influência do pH no crescimento dos filmes.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Polímeros

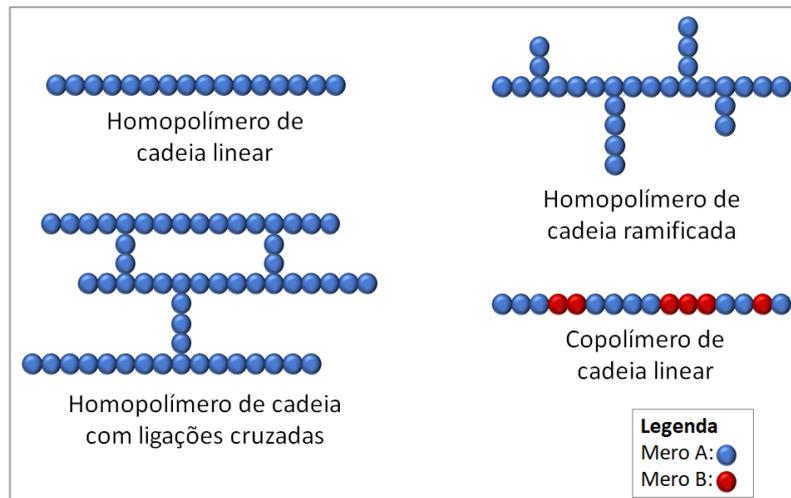
Polímeros podem ser conceituados como macromoléculas com unidades repetitivas chamadas meros (CANEVAROLO JR, 2010) apresentando átomos ligados entre si por ligações interatômicas covalentes formando longas cadeias. Os polímeros são sintetizados a partir da polimerização de moléculas, denominadas monômeros, para o crescimento da cadeia, na qual o tipo de reação possui grande influência na composição do polímero (MANO, 2001). As moléculas de polímeros podem ser formadas de centenas, milhares ou até dezenas de milhares de unidades repetitivas (ODIAN, 2004).

O processo de polimerização apresenta dois tipos de classificação. Ele pode ser classificado como polimerização por condensação e adição, quando se tem como base a estrutura dos polímeros, ou como polimerização por etapa e cadeia, neste caso tem-se como base o mecanismo de polimerização. Os termos condensação e etapa, assim como adição e cadeia são usados comumente como sinônimos porém nem sempre é o caso (ODIAN, 2004).

As cadeias poliméricas podem possuir forma linear, ramificada ou com ligações cruzadas (Figura 1). Nas cadeias lineares ocorre um encadeamento linear dos átomos, apresentando assim apenas cadeia principal. As cadeias ramificadas são constituídas de prolongamentos na cadeia principal que podem ser curtos ou longos. Já as cadeias com ligações cruzadas apresentam cadeias poliméricas ligadas entre si por forças primárias covalentes que impedem seu livre deslizamento. Podem ser essas ligações de baixa densidade, como nas borrachas vulcanizadas, ou de alta densidade, como nos termorrígidos (CANEVAROLO JR, 2010).

A cadeia polimérica pode ser classificada também quanto ao número de meros. Os polímeros cuja a cadeia apresenta apenas um tipo de mero são classificados como homopolímeros. Já os polímeros em que a cadeia possui mais de um tipo de mero é denominado copolímero (Figura 1) (CANEVAROLO JR, 2010).

Figura 1. Tipos de cadeias poliméricas.



Fonte: A autora.

As propriedades dos polímeros dependem de diferentes fatores como natureza química, massa molar, tipo de cadeia e estrutura macromolecular. A massa molar apresenta influência direta nas propriedades físicas do polímero, sendo elas de maior significância quando as macromoléculas são pequenas e menor com o aumento do tamanho das moléculas. Em outras palavras, são observados maiores alterações nas propriedades de polímeros de baixa massa molar quando comparados com polímeros de alta massa molar (CANEVAROLO JR, 2010). Macromoléculas maiores promovem um aumento na capacidade de formar filmes, na viscosidade da solução do polímero, na resistência à tração ao impacto, resistência ao calor e à solventes (MANO, 2001).

A estrutura macromolecular está associada a resistência das ligações covalentes, a rigidez da cadeia bem como o grau das forças intermoleculares desses materiais. Se a estrutura dessas macromoléculas se apresentar de forma bem ordenada, seu grau de compactação será alto e conseqüentemente apresentará uma alta resistência mecânica, bem como maior grau de cristalinidade. A presença de ramificações diminui este grau de compactação pois elas distanciam os segmentos de cadeia tornando a interação entre as mesmas mais fraca. Como consequência, são obtidos materiais mais macios e flexíveis. Para obtenção de uma estrutura bem ordenada, é necessário que haja uma disposição regular das cadeias com conformações específicas dos grupamentos atômicos. Essa regularidade estrutural é tipicamente encontrada em polímeros naturais (MANO, 2001).

3.2 Polieletrólitos

Polieletrólitos (PEs) são polímeros, naturais ou sintéticos, que quando adicionados a um solvente, eles se dissociam ou se ionizam em um macro íon e um pequeno contra íon, formando cadeias catiônicas ou aniônicas (P.M.; BAYRAKTAR; PICÓ, 2014; STEINMETZ, 2007). O surgimento de uma grande variedade de polieletrólitos que responde a mudanças de temperatura, pH, campo elétrico e magnético, proporcionou aplicações em diferentes áreas como medicina, fabricação de papel, tratamento de água, separação de minerais, indústrias alimentícia, de tintas e farmacêutica. Os fatores mencionados, temperatura, pH e campo eletromagnético, podem atuar na neutralização de grupos carregados, na mudança na eficiência da ligação de hidrogênio ou na força iônica e interpenetração das redes poliméricas (KOETZ; KOSMELLA, 2007; LANKALAPALLI; KOLAPALLI, 2009).

Em relação às cargas elétricas, os polieletrólitos são denominados polications, para aqueles carregados positivamente, poliânions, para aqueles carregados negativamente ou polianfóteros, para aqueles que apresentam as duas cargas. Os polieletrólitos podem ser fortes ou fracos e de densidade de carga alta ou baixa, de acordo com a quantidade de carga formada na dissociação e com a acidez apresentada pelo grupo funcional do polímero (KOETZ; KOSMELLA, 2007).

Os PEs denominados fracos são aqueles que apresentam fraca dissociação, as macromoléculas em sua maioria estão na forma similar ao polímero neutro, não iônico, sendo seu comportamento então controlado pelas condições do meio, pH e força iônica. Já os PEs fortes apresentam alto grau de dissociação sendo assim insensíveis as variações de pH da solução. As propriedades e entalpia dos polieletrólitos fortes são controladas principalmente pela forte interação eletrostática (P.M.; BAYRAKTAR; PICÓ, 2014).

Os polieletrólitos têm sido estudados desde os anos 80, mas somente nos últimos 10 anos os pesquisadores foram capazes de obter uma melhor compreensão do comportamento dos polieletrólitos. Os fatores que tomaram esse tempo para elucidação da atuação dos polieletrólitos são principalmente a interação entre os grupos carregados, as forças hidrofóbicas, as forças de van der Waals e as pontes de hidrogênio que ocorrem ao mesmo tempo (P.M.; BAYRAKTAR; PICÓ, 2014). Os polieletrólitos de cargas opostas podem interagir de duas principais formas, formando complexos quando em solução ou sendo depositados sobre um substrato formando multicamadas.

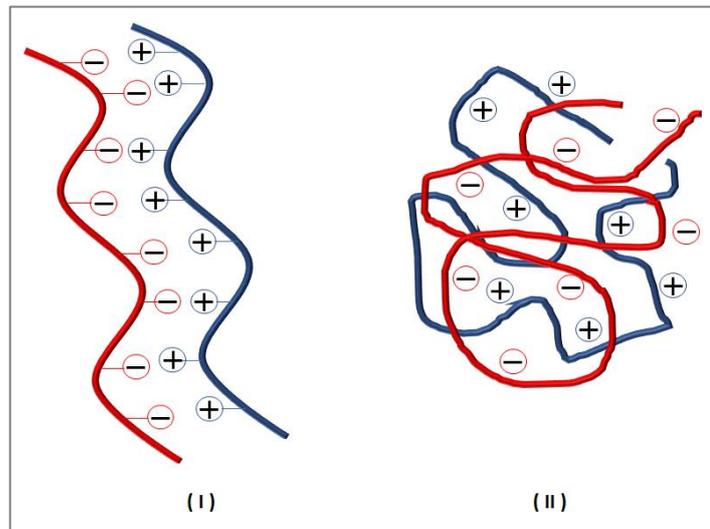
3.2.1 Polieletrólitos complexos

Uma das interessantes características dos polieletrólitos é a habilidade de formar complexos. Os polieletrólitos complexos (PECs) são formados espontaneamente pela interação atrativa quando uma solução de polycation é adicionada à solução de um polianion, podendo formar coacervados, agregados ou precipitados de acordo com a razão de carga das espécies (VITORAZI et al., 2014; WITT, 2012). Esses materiais apresentam uma ampla aplicabilidade, como na imobilização de enzimas, no armazenamento e liberação de drogas, no isolamento de polímeros e na floculação de partículas dispersas (DAS; TSIANOU, 2017).

A interação cooperativa entre os segmentos da cadeia dos polieletrólitos é que os diferencia dos demais complexos. A probabilidade de formação dos polieletrólitos complexos aumenta com o aumento da massa molar devido a presença de mais grupos carregados que melhora interação entre os segmentos (WITT, 2012). Além da massa molar outros fatores podem influenciar na formação e estabilidade desses complexos, como contribuição entrópica que conduz as forças de direção da complexação, a forma de preparação da amostra que afeta diretamente a cinética da associação, o grau de ionização das espécies carregadas, a distribuição de grupos catiônicos e aniônico, a natureza dos grupos iônicos, a concentração dos polieletrólitos, a flexibilidade das cadeias poliméricas, pH, força iônica e temperatura (MEKA et al., 2017; P.M.; BAYRAKTAR; PICÓ, 2014).

As propriedades dos PECs são um pouco diferenciadas dos demais polímeros. Eles mostram-se insolúveis frente à grande maioria dos solventes, são permeáveis aos eletrólitos, porém impermeáveis às macropartículas. Quando úmidos apresentam uma boa elasticidade semelhante a substâncias emborrachadas, porém quando secos podem ser duros e frágeis (MEKA et al., 2017). Em geral, os polieletrólitos complexos formados com razão de carga estequiométrica 1:1 apresentam-se insolúveis em solução aquosa. Em contrapartida, os complexos formados com proporções de carga diferentes, não-estequiométrica, encontram-se normalmente solúveis ou na forma de agregados dispersos na solução (WITT, 2012). Para os polieletrólitos complexos insolúveis não-estequiométricos, existe duas conformações principais, a do tipo escada, “*ladderlike*”, que se procede em virtude da adaptação conformacional, e a do tipo ovo mexido, “*scrambled egg*”, onde um particulado é formado pelo entrelace de várias cadeias (MEKA et al., 2017; WITT, 2012). Essas conformações podem ser observadas na Figura 2.

Figura 2. Conformação em escada (I) e ovo mexido (II) de polieletrólitos complexos.



Fonte: Figura adaptada de MEKA et al., 2017.

3.2.2 Polieletrólitos de multicamadas

Os polieletrólitos de multicamadas (PEMs) podem ser denominados com uma subclasse dos polieletrólitos complexos, onde as camadas dos polieletrólitos são construídas através da deposição sequencial de um policátion e um poliânion sobre um substrato. A interação em camadas dos polieletrólitos conduz à materiais com propriedades físicas e químicas, diferente das propriedades das espécies sozinhas (DAS; TSIANOU, 2017). O substrato que serve como base para deposição das camadas pode ser qualquer sólido hidrofílico ou hidrofóbico de superfície carregada, como vidro, quartzo, ouro e *wafer* ou substrato de silício (POPA et al., 2007; SILVA, 2007). Pesquisas recentes mostram a possível aplicação desses materiais em camadas para membranas, medicamentos, dispositivos eletroquímicos e sensores. Mesmo com a ampla aplicabilidade desses materiais, o estudo das propriedades como mecanismo de crescimento, estrutura e morfologia interna é essencial pois a forma de associação pode variar para cada caso (DAS; TSIANOU, 2017). Inicialmente, os sistemas de multicamadas eram baseados em interações químicas entre as camadas adjacentes, em que as moléculas envolvidas deveriam realizar as ligações covalentes de acordo com suas funções específicas. Com o passar do tempo este método de construção das multicamadas foi substituído pelo baseado nas interações físicas das cargas opostas dos polieletrólitos (SILVA, 2007).

Alguns parâmetros como rugosidade, espessura e porosidade dos filmes são muito importantes para o entendimento de como as camadas são estruturadas e eles podem ser

controlados alterando fatores como pH, temperatura, força iônica e concentração dos polieletrólitos. São os processos termodinâmicos que controlam o regime de crescimento das multicamadas que, assim como na formação dos polieletrólitos complexos, apresentam influência interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals na consolidação dos filmes (SILVA, 2007).

Nos primeiros estudos realizados para investigar o regime de crescimento dos filmes, foi observado um aumento linear da massa e da espessura conforme as camadas iam sendo depositadas. No regime de crescimento linear observa-se uma estrutura estratificada, onde as camadas são finamente acomodadas e os polieletrólitos da solução interagem apenas com as camadas externas do filme. A princípio somente o crescimento linear com suas camadas lamelares e individuais era conhecido, contudo, posteriores estudos mostraram que o processo de formação do filme é dinâmico podendo haver difusão entre as camadas e o regime de crescimento passar a ser exponencial (HABERSKA; RUZGAS, 2009; LAUGEL et al., 2006; RYDZEK et al., 2015). Neste regime, comum para polipeptídios e polissacarídeos, o filme é menos estruturado, mais hidratado e a espessura e a massa aumentam exponencialmente podendo atingir micrometros na deposição de apenas algumas dezenas de camadas. Alguns estudos relacionam o regime de crescimento dos filmes ao comportamento termodinâmico da complexação dos polieletrólitos. Alguns pesquisadores propõe que o crescimento exponencial é uma resultante de polieletrólitos complexos fracos e dizem também que no crescimento linear os polieletrólitos estão num estado vítreo, enquanto que no exponencial os polieletrólitos estão acima deste estado, tornando os filmes semelhantes a géis (LAUGEL et al., 2006).

3.3 Técnicas de crescimento de camadas *layer-by-layer* (LbL)

Desde os anos 60 a construção de filmes em multicamadas vem sendo estudada com a aplicação de diferentes técnicas, como por exemplo, Langmuir-Blodgett e por quimissorção. Porém essas técnicas apresentavam algumas limitações, podendo ser aplicadas a somente certas classes de moléculas. Foi então que, no início dos anos 90, Gero Decher e seu grupo de pesquisa iniciaram o desenvolvimento de uma técnica de autoassociação de filmes a partir de soluções aquosas definida como camada-a-camada (termo do inglês *layer-by-layer*) (DECHER, 1997). Ela é baseada na adsorção física de um polícatión e um poliânion por interação eletrostática em um substrato sólido (DAS; TSIANOU, 2017). A técnica tem sido amplamente estudada devido ao baixo custo, a possibilidade de reprodução em larga escala, manipulação simples e a sua facilidade em construir filmes com espessura, composição e estrutura controlados (RODRIGUES, 2016; YU et al., 2017). No processo de associação LbL a cinética de

crescimento das camadas pode ser aprimorada através da manipulação de algumas das propriedades do filme tais como, composição, espessura e morfologia. Este aprimoramento pode ser alcançado com o controle de parâmetros como tempo de deposição e concentração das soluções. A distância entre as espécies dentro das multicamadas do filme pode ser modificada para mais ou menos distantes variando as condições físico-químicas de deposição, assim com o número de camadas. A escolha dos polieletrólitos também é de grande importância, de modo a facilitar a formação das multicamadas (DAS; TSIANOU, 2017; SOLER, 2018).

O método de deposição *layer-by-layer* mais comum, denominado *dip coating* (I), consiste na imersão do substrato sólido na solução do polieletrólito catiônico ou aniônico, dependendo da carga superficial do substrato, em seguida passa por uma solução de lavagem para retirada do excesso de polieletrólito fracamente aderido. Posteriormente, o substrato é seco e imerso na solução do polieletrólito de carga oposta ao da primeira camada e então passa novamente pela solução de lavagem. O processo pode então ser repetido até atingir o número de camadas desejado resultando em um filme fino de camadas estruturadas (DAS; TSIANOU, 2017; RODRIGUES, 2016). Em relação ao método de imersão ser manual ou automático, são observadas diferenças na camada de superfície do filme, relativo à molhabilidade do material, que é possivelmente proveniente da etapa de secagem da amostra. Para o caso processo automático não há secagem em fluxo de gás devido a limitação do aparato, porém o material é deixado em descanso por um tempo para secagem. Já no processo manual, o fluxo de gás é utilizado para agilizar a deposição das camadas (ALOTAIBI et al., 2018).

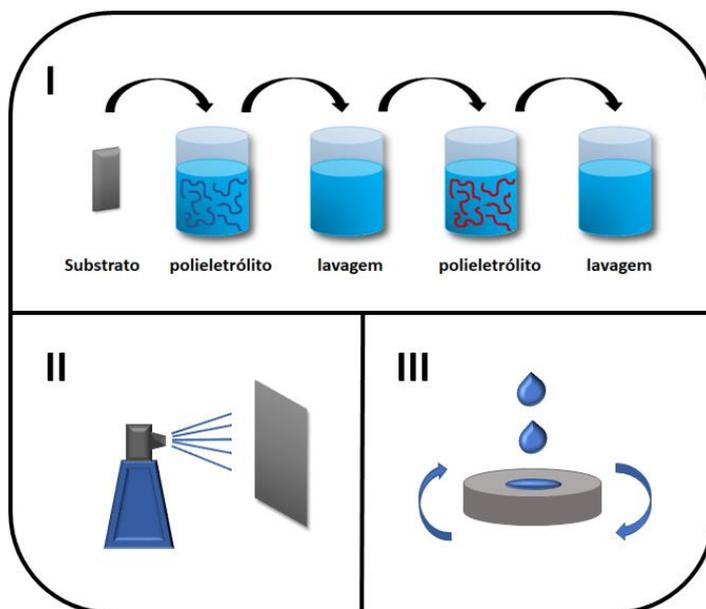
Além do método de *dip coating*, outros dois métodos foram desenvolvidos com o objetivo de acelerar o processo de construção das multicamadas, são eles *spray coating* e *spin coating* (DAS; TSIANOU, 2017; RODRIGUES, 2016). Os três métodos estão ilustrados na Figura 3.

No método de *spray coating* (II) a camada é aderida ao substrato a partir da pulverização da solução do polieletrólito, onde o jato da solução está em uma direção perpendicular ao do substrato para que a superfície drene o líquido com maior rapidez. Deste modo, toda solução aplicada flui de forma rápida e não acumula na superfície (IZQUIERDO et al., 2005). Comparado ao *dip coating*, o *spray coating* demonstrou ser um método mais rápido, com superfícies menos rugosas e a espessura aumenta linearmente com o número de camadas. Além do crescimento das camadas ser mais regular e homogêneo (SOLER, 2018).

No método de *spin coating* (III) a solução de polieletrólito é gotejada sobre uma superfície que está em rotação. A força centrífuga causada pelo processo giratório remove as

moléculas de água adsorvidas do polieletrólito o que resulta em um filme mais uniforme e denso (SAEKI; MATSUYAMA, 2017). Além disso, a rugosidade e o ângulo de contato da água se mantêm constantes com o número de bicamadas (ALOTAIBI et al., 2018).

Figura 3. Ilustração dos métodos de deposição *dip coating* (I), *spray coating* (II) e *spin coating* (III).



Fonte: Figura adaptada de DAS; TSIANOU, 2017.

A escolha do método de deposição pode influenciar em diferentes parâmetros físicos e químicos como a morfologia da superfície e a molhabilidade do filme formado. O arranjo polimérico na interface das camadas é um processo cinético, isso significa que o tempo de aderência e adsorções sob cisalhamento podem resultar em diferentes formas de crescimento, rugosidade e ângulo de contato da água (ALOTAIBI et al., 2018; IZQUIERDO et al., 2005).

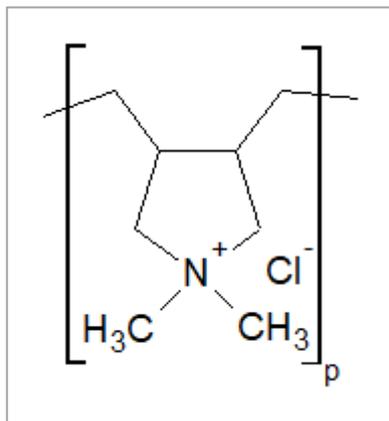
3.4 PDADMAC - poli (cloreto de dialildimetilamônio)

PDADMAC é um polímero sintético solúvel em água que apresenta um grupo amônio quaternário, anfifílico, ou seja, que possui um parte hidrofílica e outra hidrofóbica, e é um forte polieletrólito que não apresenta sensibilidade as variações de pH (ALONSO et al., 2013; JHA et al., 2014; KIM et al., 2003a; QIN et al., 2012). Sua estrutura pode ser vista na Figura 4.

O PDADMAC é um polieletrólito catiônico e de grande interessante para estudos devido a suas várias características como ser biocompatível, não tóxico, ambientalmente amigável, possuir baixo custo e alta densidade de carga. Pode ser utilizado em aplicações catalíticas, para

imobilizar ou transportar biomoléculas, para formar hidrogéis para purificação de proteínas, no tratamento de água, na fabricação de papel e na indústria de mineração (KIM et al., 2003a; QIN et al., 2012, 2013).

Figura 4. Estrutura química do monômero do poli (cloreto de dialildimetilamônio).



Fonte: A autora.

Foram estudados por Popa et al., a adsorção cinética do PDADMAC, com massa molar de 450 kDa, em *wafers* de silício para diferentes forças iônicas e pH definido. Pesquisas mostraram que a taxa de adsorção inicial e a cobertura de PDADMAC aumentam com o aumento da força iônica. Para forças iônicas baixas, a quantidade de PDADMAC adsorvida é dependente do pH e ela aumenta com o aumento do pH. Porém para forças iônicas altas a adsorção do PDADMAC passa a ser independente do pH (MICHNA, 2017).

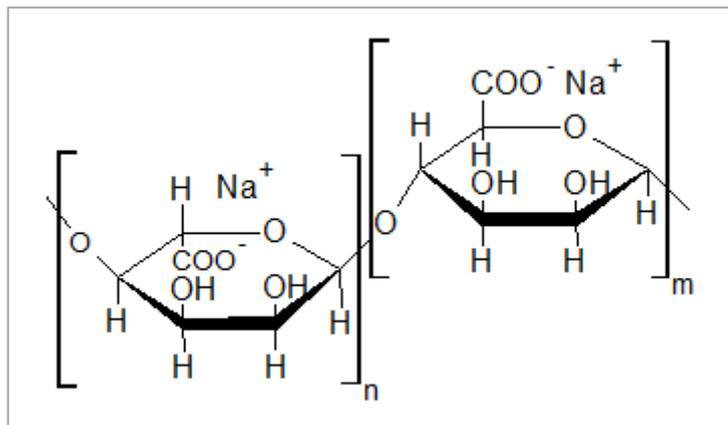
3.5 Alginato de sódio

O alginato é um copolímero natural, hidrofílico e polissacarídeo encontrado nas paredes celulares da alga marinha marrom. É um polieletrólito aniônico fraco, logo ele sofre influência das variações de pH. O alginato pertence ao grupo dos copolímeros binários lineares, composto pelos monômeros ácidos β -D-manurônico e α -L-gulurônico com dois tipos de grupos de ácido carboxílico de pKa 3,38 e 3,65, sendo sua estrutura influenciada pela espécie da alga, do qual ele é proveniente e pela época do ano em que ele é obtido (GENTILE et al., 2017; KILAN; WARSZYŃSKI, 2014; KIM et al., 2003b; QIN et al., 2012). Sua estrutura pode ser vista na Figura 5.

Devido a suas características de biocompatibilidade e atoxicidade, o alginato pode ser utilizado na fabricação de implantes ortopédicos, como transportadores de proteína e DNA,

para imobilizar e encapsular células, como curativo para queimaduras, como matriz de biosensores eletroquímicos, entre outros (KILAN; WARSZYŃSKI, 2014; PENG et al., 2007; QIN et al., 2012; SILVA et al., 2016). A aplicabilidade é direcionada a partir do controle de fatores como pH e massa molar, que apresentam influência direta nas propriedades do polímero, como taxa de degradação e propriedades mecânicas (GENTILE et al., 2017).

Figura 5. Estrutura química do monômero do alginato de sódio.



Fonte: A autora.

O alginato tem a capacidade de formar hidrogéis quando estão na presença de cátions divalentes como Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Fe^{+2} ou Sr^{+2} , sendo o Ca^{+2} o cátion mais comum, utilizado na forma CaCl_2 devido a sua alta solubilidade e rápida formação do gel (GENTILE et al., 2017; KILAN; WARSZYŃSKI, 2014). Além de hidrogéis, o alginato também pode formar filmes finos que em baixa viscosidade podem penetrar em um substrato poroso podendo fornecer revestimentos tanto dentro quanto na superfície do seu material (PENG et al., 2007).

A degradação do alginato de sódio é relativamente baixa, podendo levar de 3 a 6 meses (GONG et al., 2015). Contudo esse processo de degradação pode ser acelerado quando necessário, por exemplo, em sua aplicação como revestimento de fármacos, para que o medicamento possa ser liberado na região correta do organismo. O processo de degradação é favorecido por meio de uma reação de oxidação, dessa forma o alginato torna-se suscetível à hidrólise através da reação com periodato de sódio (AUGST; KONG; MOONEY, 2006).

3.6 Possível aplicação em sensores

Um sensor tem como função fornecer informações físicas, químicas e biológicas, amplamente utilizado para o monitoramento ambiental de vapores e gases tóxicos ou de

contaminantes na água proveniente da indústria e campos agrícolas. Em um sensor, um sinal elétrico é obtido em resposta a um indício químico, ou seja, a presença de alguma espécie diferente influencia nas propriedades do sensor resultando em um sinal elétrico. Eles são feitos principalmente de semicondutores, eletrólitos sólidos, isoladores, metais e materiais catalíticos (ADHIKARI; MAJUMDAR, 2004).

As respostas obtidas em um sensor químico em especial, estão relacionadas em geral à mudanças, como por exemplo na polaridade do meio, no estado de oxidação e na concentração do analito. Uma análise das propriedades ópticas, elétricas ou eletroquímicas é feita para obtenção do sinal de resposta. Este sinal é então detectado por um transdutor, convertido e processado por ferramentas computacionais (RODRIGUES, 2016).

Nos últimos anos, sensores baseados em polímeros tem sido alvo de interesse em diversas pesquisas devido ao fato de ser um material com diversas aplicações, podendo ser adaptado para funções específicas através de sua modificação ou síntese apropriada. Essas aplicações incluem a fabricação de embalagens inteligentes, o monitoramento da maturação de frutas e da qualidade microbiológica de determinados produtos, bem como a identificação de contaminantes (CICHOSZ; MASEK; ZABORSKI, 2018; SCAGION et al., 2016).

A busca de um método simples, rápido, sensível e de baixo custo para avaliar a qualidade de uma variedade de alimentos levou ao desenvolvimento de uma tecnologia conhecida como língua eletrônica (*e-tongue*). A língua eletrônica é composta de um conjunto de sensores não específicos que apresentam alta sensibilidade cruzada (SCAGION et al., 2016). A análise é feita a partir da mudança das propriedades elétricas que ocorrem sobre um eletrodo quando exposto à uma espécie química ou analito, fornecendo padrões associados as características da amostra (RODRIGUES, 2016; SCAGION et al., 2016).

Com o objetivo de aumentar o sinal e melhorar a sensibilidade de detecção dessas espécies, camadas de substâncias ativas podem ser depositadas sobre o eletrodo. Pequenas quantidades da substância ativa que aderem à superfície do eletrodo já são capazes de proporcionar uma renovação das propriedades do mesmo. Novos materiais e metodologias vêm sendo estudados para exercer tal função. Um exemplo são os filmes poliméricos nanoestruturados, utilizados para modificação da superfície desses eletrodos e obtenção de sinais mensuráveis em resposta as interações químicas ocorridas sendo possível assim a utilização em sensores (RODRIGUES, 2016; SCAGION et al., 2016).

3.7 Reologia e massa molar viscosimétrica

A reologia estuda a deformação de materiais sólidos, líquidos ou gasosos que sofrem uma tensão. Materiais definidos como sólidos ideais deformam elasticamente, ou seja, quando as tensões são removidas, toda energia aplicada é recuperada. Já nos fluidos ideais, como líquidos e gases, a energia aplicada se dissipa na forma de calor, assim mesmo que as tensões sejam removidas, a deformação é irreversível (SCHRAMM, 2000).

Os materiais reais normalmente não se comportam como sólidos ideais e nem como fluidos ideais, contudo alguns poucos líquidos podem se comportar de forma similar aos fluidos ideais. Os líquidos ideais, em sua maioria, estão classificados em um patamar entre líquidos e sólidos, quanto ao seu comportamento reológico, apresentando assim diferentes níveis de elasticidade e viscosidade o que lhes deu o nome de visco-elásticos (SCHRAMM, 2000).

O reômetro é um equipamento amplamente utilizado para medir as propriedades visco-elásticas de diferentes materiais sólidos, semissólidos e fluidos. Nos líquidos, o fluxo induzido por cisalhamento pode ocorrer de diferentes maneiras, sendo que no caso de um sistema de reômetro rotacional ele ocorre entre duas geometrias paralelas ou entre uma geometria plana e outra cônica onde as amostras são adicionadas. Durante o procedimento, uma das geometrias mantêm-se parada enquanto que a outra movimenta-se de forma rotacional (SCHRAMM, 2000).

O fluxo envolve alguns parâmetros que são necessários para determinar as medidas de viscosidade dos líquidos. Para definição desses parâmetros certas condições são fundamentais para que as medidas das propriedades do fluxo sejam objetivas e possam ser reproduzidas da mesma forma. Isaac Newton foi o primeiro a demonstrar a lei básica da viscosimetria que descreve o comportamento de um líquido ideal através da Equação 1 (SCHRAMM, 2000).

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (1)$$

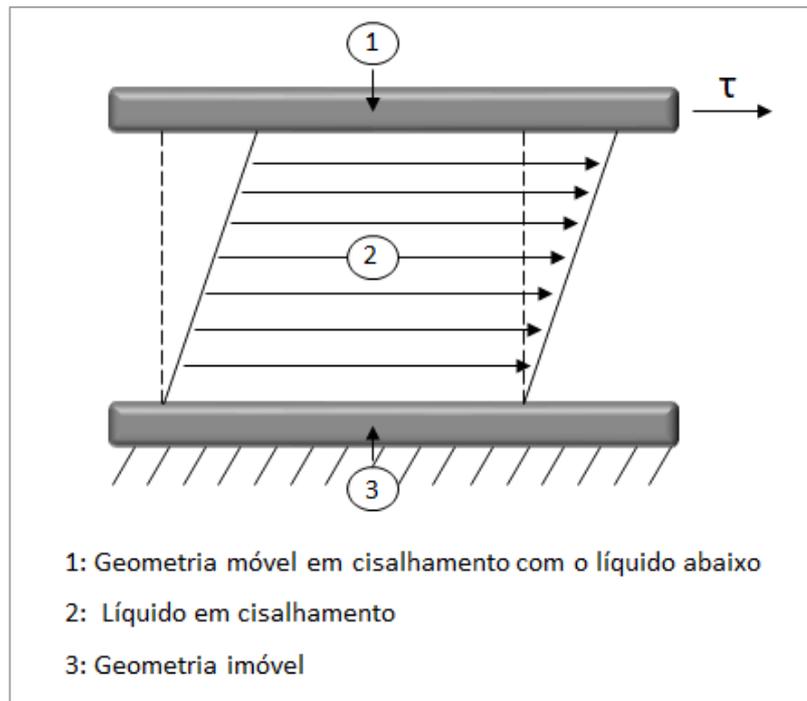
τ = tensão de cisalhamento

η = viscosidade

γ = taxa de cisalhamento

Uma representação do modelo de geometrias paralelas em um reômetro rotacional pode ser observado na Figura 6.

Figura 6. Representação do modelo de geometrias paralelas em um reômetro.



Fonte: Figura adaptada de SCHRAMM, 2000.

Estudos mostram que a viscosidade de coloides inorgânicos e soluções de macromoléculas apresentam um vínculo com sua massa molar, o que torna possível a determinação da massa molar dessas espécies baseado na viscosidade de suas soluções. As soluções devem ser preparadas preferencialmente em concentrações não muito alta para que a extrapolação para dissoluções infinitas não seja dificultada (CANEVAROLO JR, 2010).

Assim, para obtenção da massa molar viscosimétrica (M_v) de uma determinada macromolécula, a viscosidade obtida para diferentes concentrações das soluções no reômetro é relacionada à outras variedades de viscosidade descritas na Tabela 1.

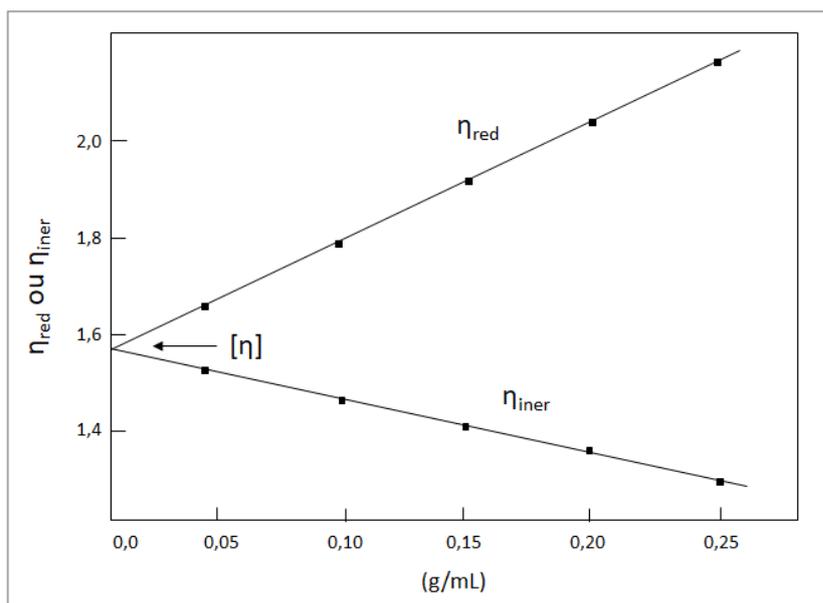
Tabela 1. Relação de viscosidades

Tipo	Símbolo e Expressão
Viscosidade relativa	$\eta_r = \eta / \eta_o$
Viscosidade específica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_o) / \eta_o$
Viscosidade reduzida	$\eta_{red} = \eta_{sp} / c$
Viscosidade inerente	$\eta_{iner} = (\ln \eta_r / c)$
Viscosidade intrínseca	$[\eta] = [\eta_{sp} / c]_{c=0} = [(\ln \eta_r / c)]_{c=0}$

Fonte: Tabela adaptada de CANEVAROLO JR, 2010.

A partir dessas relações são obtidas as viscosidades reduzida e inerente, onde η_0 é a viscosidade do solvente, e são utilizadas para construção de um gráfico em função das concentrações analisadas. Deste modo, a viscosidade intrínseca $[\eta]$ é obtida com a extrapolação da curva da viscosidade reduzida e inerente até a concentração zero conforme mostrado com dados teóricos na Figura 7.

Figura 7. Curva da viscosidade reduzida e inerente em função da concentração para obtenção da viscosidade intrínseca.



Fonte: Figura adaptada de CANEVAROLO JR, 2010

Por enfim, a massa molar viscosimétrica pode ser então encontrada utilizando a equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 2) onde os termos “B” e “a” são constantes determinadas de acordo com o polímero, solvente e temperatura (CANEVAROLO JR, 2010).

$$[\eta] = B \cdot (M_v)^a \quad (2)$$

3.8 Princípios ópticos

Em 1675, Newton foi o primeiro a propor alguma teoria sobre a natureza da luz, dizendo que a luz era constituída de pequenas partículas provenientes de uma fonte luminosa e viajavam em alta velocidade. Elas eram capazes de atravessar o vácuo, meios transparentes e serem refletidas em superfícies. Várias outras hipóteses e concepções sobre a natureza da luz foram feitas, até que em 1815 Fresnel constatou que a luz também contorna objetos produzindo o fenômeno conhecido como difração. Mas somente em 1864, Maxwell obteve uma abordagem

mais completa dos parâmetros ópticos com a teoria eletromagnética onde a luz é tratada como um fenômeno controlado pelos mesmos fundamentos que descrevem as radiações eletromagnéticas (GATTO, 2008).

3.8.1 Propagação da luz

Devido ao fato da luz apresentar um caráter de onda eletromagnética, ela pode ser escrita matematicamente usando ondas senoidais como $y = \text{sen } x$ ou $y = \text{cos } x$. Uma onda de luz senoidal que viaja na direção de um eixo e com velocidade constante pode ser representada em uma única dimensão e expressa pela em uma dada posição x antes da propagação como,

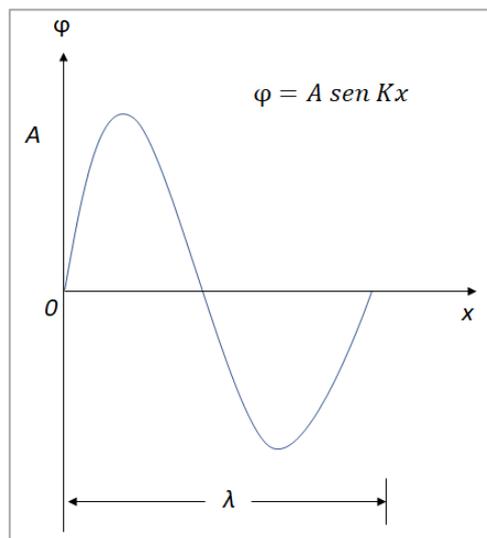
$$\varphi = A \text{ sen } Kx \quad (3)$$

onde A é a amplitude da onda e K é o número de ondas. K pode ser definido a partir do comprimento de onda λ de acordo com a Equação 4 (FUJIWARA, 2003).

$$K \equiv 2\pi/\lambda \quad (4)$$

Assim, uma onda viajando unidimensionalmente por um eixo x pode ser representada conforme Figura 8.

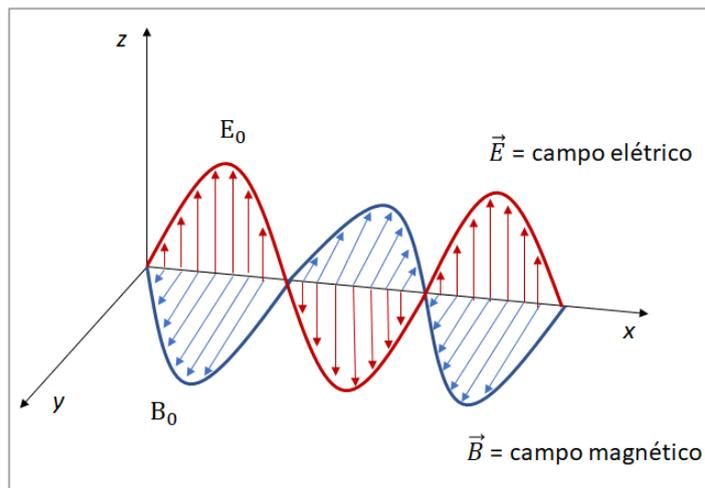
Figura 8. Onda viajando por um eixo x .



Fonte: Figura adaptada de FUJIWARA, 2003.

De acordo com a teoria de Maxwell, a luz é representada por dois vetores \vec{E} e \vec{B} que são respectivamente campo elétrico e campo magnético. Esses vetores são perpendiculares entre si e também perpendiculares a direção de propagação da onda (GONÇALVES; IRENE, 2002). A Figura 9 mostra a onda eletromagnética com suas componentes do campo elétrico no eixo z e campo magnético no eixo y se propagando em fase pelo eixo x.

Figura 9. Onda eletromagnética e as componentes \vec{E} e \vec{B} .



Fonte: Figura adaptada de FUJIWARA, 2003.

Assim, as componentes do campo elétrico e magnético podem ser escritas como funções senoidais na direção do eixo em que se propagam (eixo x) conforme as equações 5 e 6, tendo em vista que a onda de luz varia com o tempo (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2012).

$$E = E_0 \text{sen}(Kx - \omega t) \quad (5)$$

$$B = B_0 \text{sen}(Kx - \omega t) \quad (6)$$

Em que,

E_0 = Amplitude do campo elétrico

B_0 = Amplitude do campo magnético

K = número de onda

ω = frequência angular

t = tempo

Quando a onda de luz interage com um meio ela pode ser refletida, sofrendo assim algumas mudanças. Essas mudanças são evidenciadas na fase da onda de luz ($Kx - \omega t$) com a introdução da fase inicial δ modificando as equações 5 e 6 para as equações 7 e 8 (FUJIWARA, 2003).

$$E = E_0 \text{sen}(Kx - \omega t + \delta) \quad (7)$$

$$B = B_0 \text{sen}(Kx - \omega t + \delta) \quad (8)$$

No caso em que δ é igual a $\pi/2$ o seno da onda irá transformar-se em cos da onda e a seguinte igualdade será obtida $\text{sen}(x + \pi/2) = \cos(x)$. Além disso, sabe-se que a inserção dos números complexos é essencial para expressar a propagação da onda em uma dimensão. No sistema de coordenadas polares, as partes real e imaginária são expressas respectivamente como funções de seno e cosseno, deste modo uma onda eletromagnética senoidal pode ser escrita de forma simplificada conforme Equações 9 e 10 (FUJIWARA, 2003).

$$E = E_0 \exp[i(\omega t - Kx + \delta)] \quad (9)$$

$$B = B_0 \exp[i(\omega t - Kx + \delta)] \quad (10)$$

3.8.2 Índice de refração

Uma onda eletromagnética tem a capacidade de oscilar os elétrons dos átomos de um meio quando ela incide sobre o mesmo. O índice de refração n de um meio é a medida de mudança da velocidade da onda quando ela passa por esse meio s e quando ela está no vácuo c e está representado como (GATTO, 2008),

$$n = c/s \quad (11)$$

Quando não há absorção de luz no meio, o número de ondas K pode ser obtido da velocidade de propagação de uma onda eletromagnética dada por $c = \omega/K$. Assim, K é dado por (FUJIWARA, 2003),

$$K = \frac{\omega n}{c} = \frac{2\pi n}{\lambda} \quad (12)$$

Desta forma, a Equação 9 pode ser substituída pela Equação 13, onde E_0 é representado pelo E_{t0} quando a onda eletromagnética percorre um meio transparente.

$$E = E_{t0} \exp\left[i\left(\omega t - \frac{2\pi n}{\lambda} x + \delta\right)\right] \quad (13)$$

Nota-se então, que devido a redução da velocidade, o comprimento de onda da luz torna-se λ/n e $E_0 > E_{t0}$, uma vez que a reflexão ocorre na interface. Essas observações são definidas para meios onde não há absorção de luz, contudo, existem meios onde a absorção de luz mostra-se bem evidente. Para esses casos o fenômeno é expresso, além do índice de refração n , pelo termo chamado de coeficiente de extinção k , definindo assim o índice de refração complexo N expresso por (FUJIWARA, 2003),

$$N \equiv n - ik \quad (14)$$

O índice de refração complexo caracteriza um meio absorvente. Porém a parte imaginária não é somente a fonte das características de absorção do meio, mas também demonstra influência sobre o estado de polarização da luz refletida e transmitida (ZHANG; LUO, 2018).

Com o incremento do termo que representa a absorção da luz, a Equação 13 da onda eletromagnética passa então a ser representada conforme a Equação 15.

$$E = E_{t0} \exp\left[i\left(\omega t - \frac{2\pi N}{\lambda} x + \delta\right)\right] = E_{t0} \exp\left(-\frac{2\pi k}{\lambda} x\right) \exp\left[i\left(\omega t - \frac{2\pi n}{\lambda} x + \delta\right)\right] \quad (15)$$

Deste modo, a absorção da luz obtida através da parte imaginária da equação pode ser expressa por $\exp\left(-\frac{2\pi k}{\lambda} x\right)$ como um numero real. A intensidade da luz pode ser associada a expressão da onda eletromagnética através da Equação 16, isso quando a constante de proporcionalidade é negligenciada (FUJIWARA, 2003).

$$I = |E|^2 \quad (16)$$

Substituindo a Equação 15 na Equação 16 a intensidade da luz no meio passa ser expressa pela Equação 17.

$$I = |E_{t0}|^2 \exp\left(-\frac{4\pi k}{\lambda} x\right) \quad (17)$$

Assim a intensidade da luz pode ser descrita pela Lei de Beer na Equação 18, tomando $|E_{t0}|^2 = I_0$ e $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$, em que α é o coeficiente de absorção da luz no meio e d é a distância até a superfície.

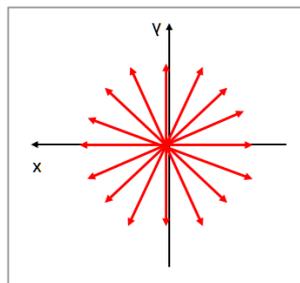
$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (18)$$

Em meios onde há absorção da luz, o aumento da distância d proporciona a diminuição da intensidade da luz, sendo esta diminuição mais evidente quando o coeficiente de absorção α é alto. Se em um sistema temos que a multiplicação $\alpha d = 1$, conseqüentemente $I/I_0 = 1/e$, e assim a profundidade de penetração d_p será inversamente proporcional ao coeficiente de absorção, $d_p = 1/\alpha$ (FUJIWARA, 2003).

3.8.3 Polarização da luz

A luz emitida por uma fonte de luz comum como uma lâmpada incandescente apresenta uma superposição de ondas com diferentes frequências e fases aleatórias devido ao fato dos átomos que compõem a fonte atuarem de forma independente. Neste caso a radiação de luz é incoerente e seu vetor campo elétrico irá se propagar na direção de um eixo em movimentos totalmente aleatório conforme representado na Figura 10. Esta luz é então considerada como não-polarizada (GATTO, 2008).

Figura 10. Representação dos vetores campo elétrico de uma luz não-polarizada.

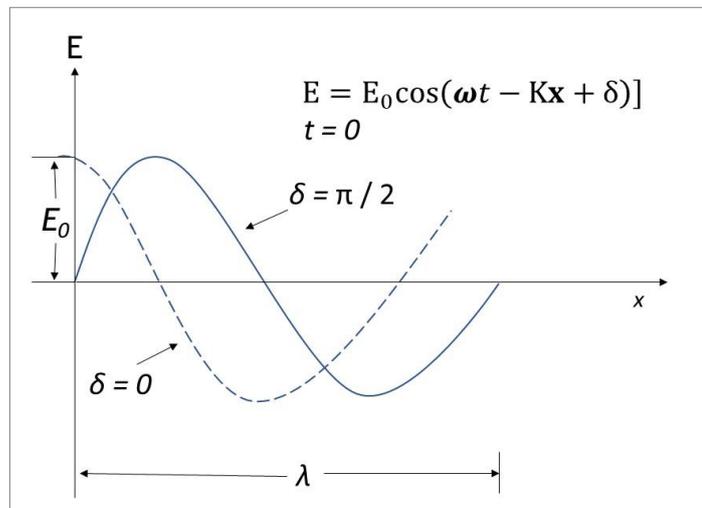


Fonte: Figura adaptada de GATTO, 2008.

De acordo com as equações de Maxwell, a luz se propaga no espaço em ondas eletromagnéticas transversais, formadas pelos campos elétrico \vec{E} e magnético \vec{B} posicionados perpendicularmente entre si. Se uma onda se propaga na direção do eixo x por exemplo, e tendo o campo elétrico paralelo ao eixo y, será observado um vetor oscilando continuamente sua amplitude e sentido ao longo do tempo. Esta orientação do campo elétrico da luz em uma direção definida é determinada polarização da luz. A onda eletromagnética apresenta três diferentes estados de polarização: linear, circular e elíptica (GATTO, 2008).

Um fator que deve ser levado em consideração para a determinação do estado de polarização da luz é a diferença de fase. Como visto anteriormente, a propagação da luz é expressa por $E = E_0 \exp[i(\omega t - Kx + \delta)]$ que pode ser transformado para $E = E_0 \cos(\omega t - Kx + \delta)$. Se ocorrer uma variação na fase inicial δ da onda de luz conseqüentemente uma mudança na forma da onda será observada. A Figura 11 representa esta mudança FUJIWARA, 2003.

Figura 11. Variação da fase inicial δ da onda de luz.

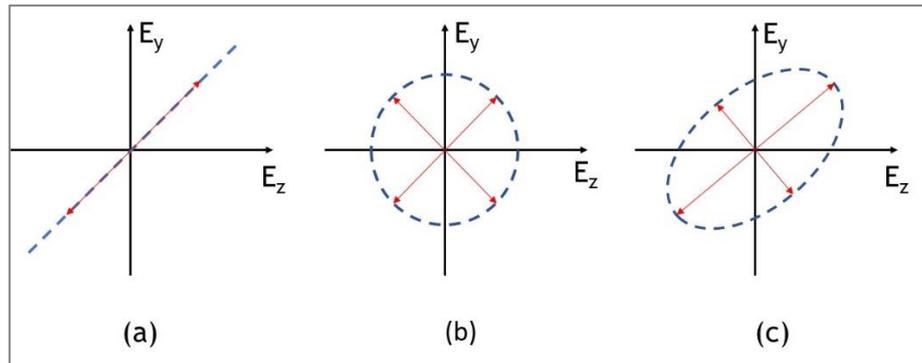


Fonte: Figura adaptada de FUJIWARA, 2003.

A onda eletromagnética se propagando ao longo do eixo x pode ser expressa pela soma dos vetores de campo elétrico E_z e E_y . Assim a diferença de fase $\delta_z - \delta_y$ ou $\delta_y - \delta_z$ é levada em consideração para determinação do estado de polarização. Quando não existe diferença de fase, ou seja, $\delta_z - \delta_y = 0$, o vetor produzido estará sempre orientado a 45° e a onda eletromagnética varia apenas em amplitude. Este é o estado de polarização denominado linear. Quando a diferença de fase $\delta_z - \delta_y = \pi/2$, o vetor gira entre os planos z,y conforme a luz se propaga e o estado de polarização obtido é o circular. Por fim, quando a diferença de fase $\delta_z - \delta_y = \pi/4$, o

vetor gira entre os planos z,y conforme a luz se propaga e o estado de polarização obtido é a elíptica. A representação no plano dos três estados de polarização pode ser observado na Figura 12 (FUJIWARA, 2003).

Figura 12. Estado de polarização (a) linear, (b) circular e (c) elíptica.

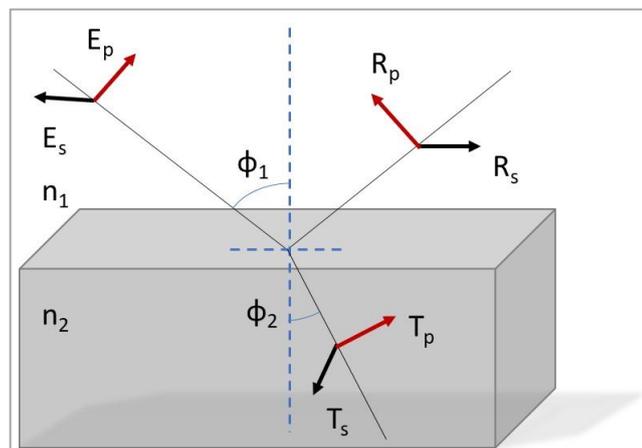


Fonte: Figura adaptada de GATTO, 2008.

3.8.4 Coeficiente de Fresnel

Quando um feixe de luz incide sobre uma superfície de forma oblíqua ele pode ser refletido ou transmitido (refratado). O feixe de luz polarizado (refletido ou refratado) pode ser decomposto em duas componentes conhecidas comumente com p e s . O vetor que representa a componente p apresenta-se paralelo ao plano de incidência e o vetor que representa a componente s apresenta-se perpendicular ao plano de incidência. A Figura 13 mostra os vetores do campo elétrico incidente representados pelas componentes E_p e E_s . De forma análoga, os vetores do campo refletido são representados por R_p e R_s e do campo transmitido por T_p e T_s (GATTO, 2008).

Figura 13. Reflexão e refração de um feixe incidente e suas componentes p e s .



Fonte: Figura adaptada de GATTO, 2008.

Fresnel em 1823 expressou as componentes do campo elétrico refletido e transmitido em função do campo elétrico incidente e posteriormente elas foram reescritas por Maxwell através das equações da eletrodinâmica. As equações de Maxwell e as relações constitutivas do meio foram imprescindíveis para o desenvolvimento das equações de Fresnel. Assim, relacionando as componentes e considerando o ângulo incidente e refletido iguais (ϕ_1) foi possível determinar os coeficientes de Fresnel para o campo refletido e transmitido como segue (GATTO, 2008):

$$\frac{R_p}{E_p} = \frac{n_2 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_2}{n_2 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2} = r_p \quad (19)$$

$$\frac{R_s}{E_s} = \frac{n_1 \cos \phi_1 - n_2 \cos \phi_2}{n_1 \cos \phi_1 + n_2 \cos \phi_2} = r_s \quad (20)$$

$$\frac{T_p}{E_p} = \frac{2n_1 \cos \phi_1}{n_2 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2} = t_p \quad (21)$$

$$\frac{T_s}{E_s} = \frac{2n_1 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_1 + n_2 \cos \phi_2} = t_s \quad (22)$$

Assim, de acordo com Gatto (2008), (E_p e E_s), (R_p e R_s) e (T_p e T_s) são as componentes de amplitude complexa para as ondas incidente, refletida e transmitida respectivamente. Os índices de refração complexos para os dois meios são n_1 e n_2 . Os ângulos de incidência (ou reflexão) e refração são ϕ_1 e ϕ_2 e os determinados coeficientes de Fresnel de reflexão e transmissão são (r_p e r_s) e (t_p e t_s) respectivamente (GATTO, 2008).

3.9 Elipsometria

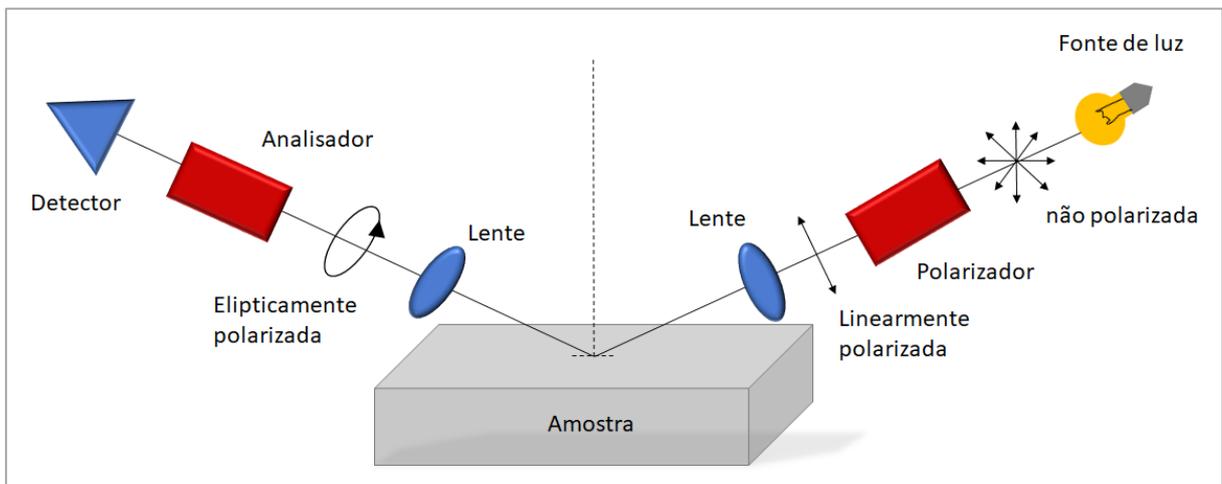
A elipsometria espectroscópica é uma técnica que mede a mudança do estado de polarização da luz quando interage com uma superfície, de uso adequado para obtenção das propriedades ópticas como índice de refração e coeficiente de extinção e para obtenção da espessura de filmes finos de mono ou multicamadas (FUJIWARA, 2003; GARCIA et al., 2017; GATTO, 2008). O interesse no uso da técnica tem aumentado cada vez mais devido ao fato de apresentar alta precisão e as medidas serem rápidas, não-invasiva e não-destrutiva, permitindo que ela seja usada em procedimentos *in situ* (GONÇALVES; IRENE, 2002). Paul Drude foi o

primeiro a construir um elipsômetro e a derivar as equações da elipsometria utilizadas na interpretação dos dados, como também foi o primeiro a realizar experimentos em sólidos absorventes e transparentes (GONÇALVES; IRENE, 2002; VEDAM, 1998).

A elipsometria espectroscópica apresenta uma variada aplicabilidade na caracterização de diferentes tipos de materiais como metais, semicondutores, isolantes, biomateriais, etc. Contudo a técnica apresenta duas restrições que são: a amostra deve possuir uma baixa rugosidade e as análises devem ser realizadas em um ângulo de incidência oblíquo. Quando a amostra possui uma alta rugosidade, o espalhamento da luz reduz bruscamente a intensidade na luz no feixe refletido, o que provoca erros na medida do estado de polarização. Além disso a elipsometria apresenta uma característica considerada desvantajosa, ela é uma técnica indireta. Isso significa que a interpretação dos resultados necessita de modelos matemáticos para obtenção das constantes ópticas (n , k) e a espessura da camada formada (FUJIWARA, 2003).

Um elipsômetro comum possui uma fonte de luz não-polarizada, podendo ser monocromática (como um laser He-Ne) ou espectroscópica (incandescente ou de gás). Ela passa por um polarizador e cria o estado de polarização incidente do feixe, sendo este estado geralmente de polarização linear. Então, este feixe incidente interage com a amostra e é refletido em um diferente estado de polarização (OGIEGLO et al., 2015). O ângulo de incidência é escolhido de modo a maximizar a sensibilidade das medidas e varia de acordo com cada amostra (FUJIWARA, 2003). O feixe de luz refletido está elipticamente polarizado, por isso o nome da técnica. Este feixe passa por um analisador e segue para o detector (OGIEGLO et al., 2015). A representação esquemática de um elipsômetro pode ser observada na Figura 14,

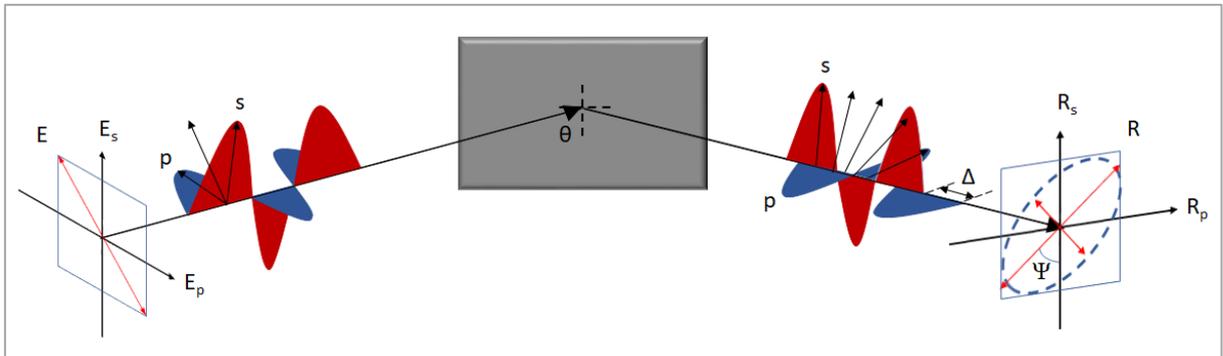
Figura 14. Representação esquemática de um elipsômetro.



Fonte: Figura adaptada de NG; TAY; WANG, 2009.

As relações entre as componentes p e s , vistas anteriormente, é que descrevem o estado de polarização da onda de luz incidente e refletida e propagam sobrepostas ao longo de dois eixos ortogonais. A Figura 15 mostra o comportamento da onda de luz e suas componentes p e s no feixe incidente (antes da interação com a amostra) e no feixe refletido (após interação com a amostra). A luz incidente está linearmente polarizada e o campo elétrico \mathbf{E} está orientado a 45° do eixo das componentes. As componentes p e s apresentam mesma amplitude e não há diferença de fase entre elas. Já o feixe refletido a amplitude das componentes p e s variam consideravelmente e uma diferença de fase passa a ser observada (FUJIWARA, 2003).

Figura 15. Comportamento do feixe incidente e refletido e suas componentes p e s .



Fonte: Figura adaptada de FUJIWARA, 2003.

As medidas elipsométricas nos fornecem dois parâmetros que descrevem o estado de polarização, são eles a amplitude da onda do feixe refletido ($\tan \Psi$) e a diferença de fase (Δ) em função do comprimento de onda da luz (NG; TAY; WANG, 2009). Para amostras de estrutura simples, o índice de refração n apresenta informações na amplitude Ψ e o coeficiente de extinção k na diferença de fase Δ que representa a absorção da luz (FUJIWARA, 2003). A diferença de fase e a mudança na amplitude podem ser quantificadas através das Equações 23 e 24 respectivamente, onde r_p e r_s são os coeficientes de Fresnel já mencionados anteriormente (GONÇALVES; IRENE, 2002).

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (23)$$

$$\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (24)$$

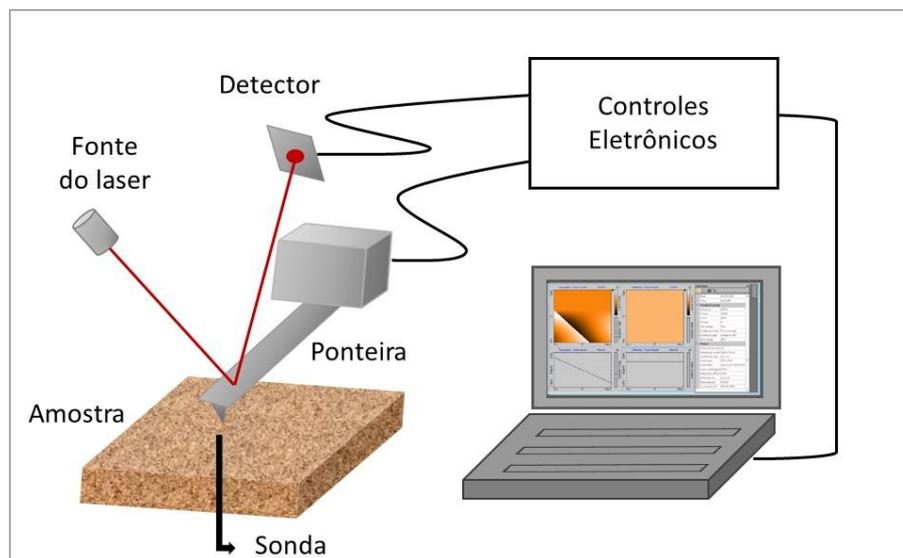
Uma relação entre esses dois parâmetros é então estabelecida através da equação fundamental da elipsometria expressa na Equação 25, onde o índice de reflectância complexo, ρ , é uma função complexa da estrutura óptica da amostra que contém informação de suas propriedades físicas (FUJIWARA, 2003; OGIEGLO et al., 2015). O desenvolvimento da relação entre os parâmetros até a obtenção da Equação 25 está detalhada em Anexo.

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = r_p/r_s = (R_p/E_p)/(R_s/E_s) \quad (25)$$

3.10 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica faz uma análise da superfície de contorno através de uma ponteira quando a mesma se aproxima da amostra, podendo analisar a topografia, medir a altura de contornos ou mesmo o potencial elétrico da região (ROANE; PEPPER, 2015). A técnica é muito versátil pois permite a análise em ar ou meio fluido, com isso tem sido utilizada em diversas áreas como por exemplo na análise de espécies biomédicas, na ciência dos alimentos entre outras (DAHMAN, 2017; JOHNSON; HILAL; BOWEN, 2009; WANG; NIE, 2019). Ela pertence à família das microscopias de varredura por sonda em que é obtida uma imagem topográfica em alta resolução, podendo visualizar até mesmo átomos individuais, quando uma área da amostra é varrida. Esta imagem é gerada devido as forças de interação (atração e repulsão) que surgem quando a sonda toca a amostra. (JOHNSON; HILAL; BOWEN, 2009; ROANE; PEPPER, 2015). A representação esquemática de um AFM pode ser observada na Figura 16.

Figura 16. Representação esquemática de um AFM.



Fonte: Figura adaptada de Nanosurf FlexAFM Operating Instructions, 2012.

A varredura da amostra para obtenção dos dados de formação da imagem topográfica é feita em intervalos iguais de espaço na direção dos eixos x e y, obtendo assim uma grade quadrada de pontos (DAHMAN, 2017). As forças de interação mencionadas anteriormente proporcionam o movimento da sonda para dentro e para fora da amostra registrando uma deflexão da ponteira em função do eixo z (vertical) o que promove a formação de uma imagem tridimensional da região da amostra varrida (JOHNSON; HILAL; BOWEN, 2009).

O AFM apresenta dois diferentes modos de varredura, o modo de contato e o modo dinâmico. No modo de contato há um ajuste da distância entre a amostra e a sonda e a deflexão é mantida constante durante o escaneamento da amostra. Este modo proporciona imagens de alta resolução, porém apresenta uma maior probabilidade de causar dano a ponteira devido ao fato de a mesma estar em contato com a amostra. Já no modo dinâmico a ponteira está em vibração e o ajuste das forças e da distância entre a sonda e a amostra se dá por mudanças na frequência de ressonância que proporciona um amortecimento, amenizando o atrito e consequentemente os danos na ponteira (WANG; NIE, 2019).

A microscopia de força atômica não necessita de processos muito sofisticados para preparação das amostras de análise. De um modo geral, as amostras precisa basicamente ser aderida a um substrato limpo e plano para que as imagens geradas apresentem uma boa qualidade (WANG; NIE, 2019).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os polímeros utilizados foram o polieletrólito aniônico alginato de sódio (Alg, $M_v \approx 52.000 \text{ g mol}^{-1}$, massa molar do mero $198,11 \text{ g.mol}^{-1}$) e o polieletrólito catiônico poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC, $M_w < 100.000 \text{ g mol}^{-1}$, 35% m/m em H_2O , massa molar do mero de $161,67 \text{ g. mol}^{-1}$) ambos adquiridos da Sigma-Aldrich e utilizados sem demais tratamento. As soluções de polieletrólitos foram preparadas com água ultrapura (equipamento Geheka, $0,05\mu\text{S / cm}$ de condutividade). A correção do pH das soluções de polieletrólitos foi feita com soluções de HCl e NaOH 0,1-2M da Vetec. As soluções foram corrigidas para pH 3, 6 e 10 para variar a ionização dos grupos ácidos do alginato devido ao fato de seu grau de ionização ser influenciado pelo pH. Foram preparadas soluções com concentração de 20mM.

O crescimento das camadas foi feito sobre um substrato de silício (marca Gritek Polished) foi fornecido gentilmente por uma empresa da região sul fluminense. O material apresenta orientação $\langle 100 \rangle$, é dopado com boro, resistividade de $1,0\text{-}10,0 \Omega.\text{cm}$ e foram cortados no tamanho de $1 \times 1,5 \text{ cm}$.

4.2 Métodos

4.2.1 Determinação da massa molar viscosimétrica do alginato de sódio

Para determinação da massa molar viscosimétrica foram preparadas soluções de alginato de sódio em NaCl a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ nas concentrações conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2. Concentração das soluções de alginato de sódio em NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

<i>Solução</i>	<i>Concentração (g/dL)</i>
Alginato	0,07
Alginato	0,08
Alginato	0,09
Alginato	0,10
Alginato	0,14
Alginato	0,18
Alginato	0,20

As medidas foram realizadas em um no Reometro (Thermo Scientific®, Haake Mars) à temperatura de 25°C e um GAP de 0,052mm. As análises foram feitas a partir da adição da solução à geometria inferior do equipamento, iniciando-se pelo NaCl 0,1 mol.L⁻¹, em seguida, da menor para maior concentração das soluções de alginato e feitas em quadruplicata.

4.2.2 Limpeza do substrato de Silício

A limpeza dos substratos de silício foi feita pela imersão em soluções de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e hidróxido de amônio (NH₄OH) com peróxido de hidrogênio (H₂O₂). No procedimento, o substrato foi imerso primeiramente em uma solução 70% H₂SO₄ (conc.) + 30% H₂O₂ (30 vol.) (SCHLENOFF; DUBAS, 2001) por 5 min e, em seguida, lavado com 100 mL de H₂O. Esta solução remove compostos orgânicos presentes na superfície do substrato através de uma reação oxidativa que decompõe o material orgânico em CO₂ + H₂O. Posteriormente, o substrato foi imerso em uma solução 70% NH₄OH (conc.) + 30% H₂O₂ (30 vol.) por 5 min e, em seguida, lavado com 100 mL de H₂O. Esta solução além de remover compostos orgânicos pelo mesmo processo oxidativo também elimina alguns metais da superfície do substrato. No final os substratos foram secos com jato de N₂.

4.2.3 Preparo das soluções de polímeros

Solução de alginato de sódio:

Em uma balança de precisão, foi pesada a massa de 0,19811 g do polímero alginato de sódio e diluída para um volume total 50mL com água ultrapura, obtendo a concentração de 20 mM em mols de meros ou carga de polímero (VITORAZI et al., 2014). Após a preparação dessa solução, o pH foi corrigido em um pHmetro para pH 6 e 10 com adição de gotas de solução NaOH e para o pH 3 com a adição de gotas de solução de HCl.

Solução PDADMAC:

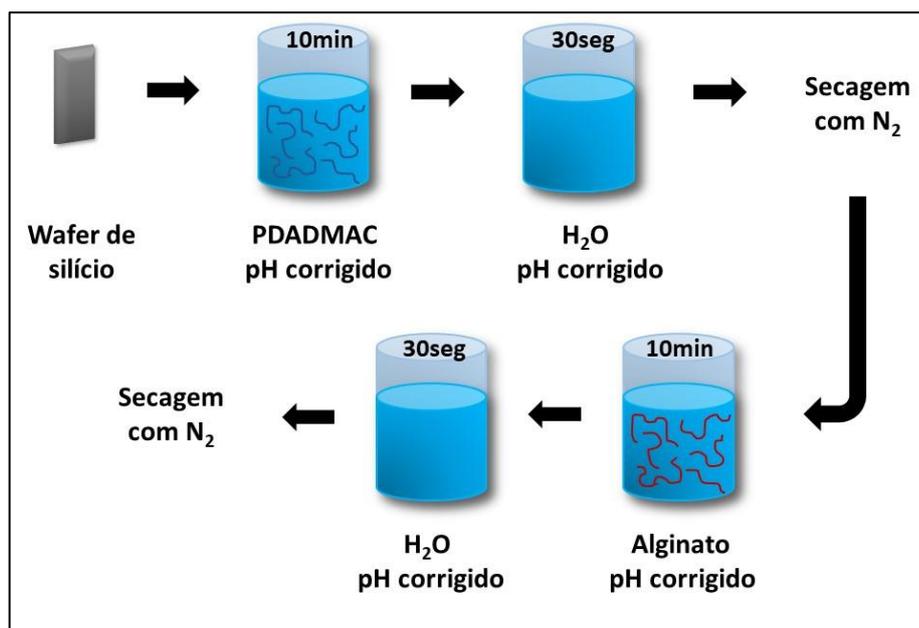
Em uma balança de precisão, foi pesada a massa de 0,46190 g do polímero PDADMAC_{100k} (35%) e diluída para 50mL em água ultrapura, obtendo concentração de 20mM (VITORAZI et al., 2014). Após a preparação dessa solução, o pH foi corrigido em um pHmetro para pH 6 e 10 com adição de gotas de solução NaOH e para o pH 3 com a adição de gotas de solução de HCl.

A pesagem da massa dos polímeros foi feita em uma balança da marca Shimadzu, modelo AY220. A correção do pH das soluções foi feita em um pHmetro da marca Tecnopeon modelo mPA-210.

4.2.4 Crescimento das multicamadas de polieletrólitos

A construção das multicamadas foi feita manualmente a partir da imersão do substrato de silício, previamente limpo, na solução do polieletrólito (método *layer-by-layer*), conforme Figura 17. Primeiramente, o substrato de silício foi imerso na solução de PDADMAC por 10 min, em seguida, foi lavado por 30 s em solução aquosa de NaOH de pH 10 e seco com jato de N₂. Posteriormente, o substrato de silício foi imerso em solução de alginato de sódio por 10 min, em seguida, foi lavado por 30 s em solução aquosa de NaOH de pH 10 e seco com jato de N₂. A construção das camadas foi feita inicialmente para aderência de 1 à 5 camadas e posteriormente para 10, 15 e 20 camadas, sendo a imersão na solução de cada polímero definido como uma camada. O procedimento foi repetido para o pH6 e pH3 para as camadas 5, 10, 15 e 20 camadas.

Figura 17. Esquema dip coating de deposição das multicamadas.



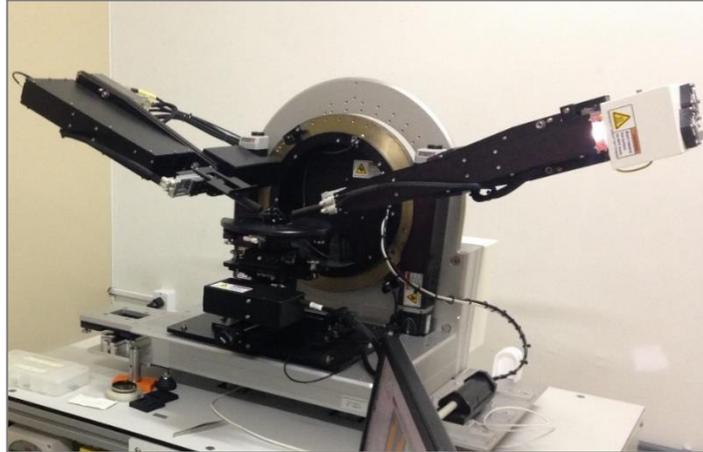
Fonte: A autora.

4.2.5 Elipsometria

A espessura dos filmes foi medida em um elipsômetro (marca SEMILAB®, modelo SOPRA GES 5E) com polarizador rotativo com *microspot* de lente convergente, lâmpada Xe (Xenônio), com faixa de espectro de 200-1000 nm, que pode ser observado na Figura 18. O equipamento pertence ao Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais, no Instituto de Ciências Exatas (ICEX) da UFF de Volta Redonda.

Para obtenção dos parâmetros elipsométricos Ψ e Δ , as medidas foram realizadas aplicando um ângulo de incidência de 70° e temperatura do ambiente em 23°C (DUBAS; SCHLENOFF, 1999; SILVA et al., 2010; SUI; SALLOUM; SCHLENOFF, 2003).

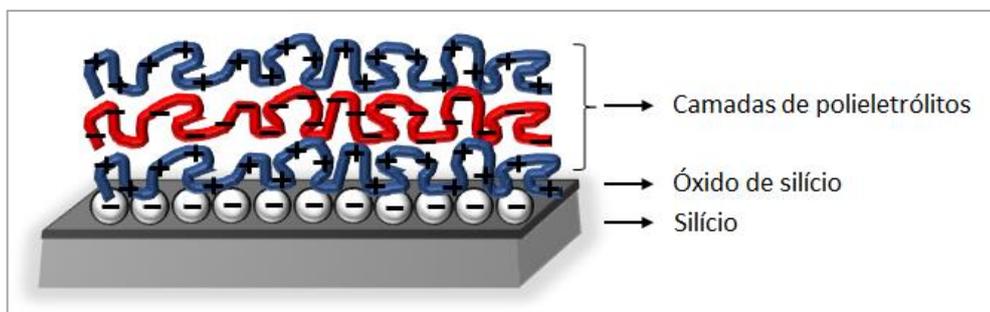
Figura 18. Elipsômetro Espectroscópico modelo GES 5S da SEMILAB.



Fonte: A autora.

Devido ao fato da elipsometria ser uma técnica indireta, é necessário a modelagem computacional dos dados para obtenção dos parâmetros ópticos e da espessura (OGIEGLO et al., 2015). O esquema utilizado para modelagem dos dados foi o substrato, formado pelo silício e óxido de silício que é a base para o crescimento do filme, e as camadas de polieletrólitos, conforme demonstrado na Figura 19. O substrato de silício, já limpo, foi previamente caracterizado para então iniciar o crescimento das camadas de polieletrólitos (POPA et al., 2007).

Figura 19. Sistema estrutura das camadas para modelagem dos dados.



Fonte: A autora.

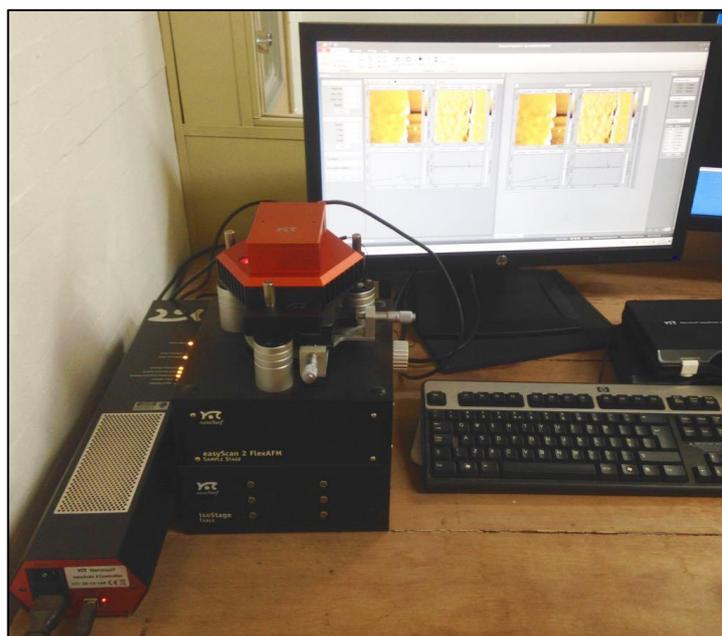
A medida e modelagem foi realizada para cada camada de polímero aderida ao substrato de silício. Para obtenção do ajuste da curva dos parâmetros elipsométricos Ψ e Δ em função do

λ , foram analisados os parâmetros estatísticos R^2 ou RMSE (*root mean squared error*) (GARCIA et al., 2017). A modelagem das camadas foi feita utilizando as leis de dispersão de Cauchy, Lorentz, Gauss e Cauchy com Cauda de Urbach e para as medidas de 1 à 5 camadas do pH 10 fixando-se o índice de refração próximo a 1,46 no comprimento de onda de 632,8 nm, informação obtida da literatura, para então obter a espessura das camadas poliméricas. Para os demais filmes as leis de dispersão usadas foram Cauchy, Tauc-Lorentz, Cauchy com Cauda de Urbach e EMA.

4.2.6 Microscopia de Força Atômica

As medidas realizadas utilizando um Microscópio de Força Atômica Nanosurf, modelo FlexAFM V2 com ponteira tipo Tap190Al-G, foram feitas para analisar a topografia, estudar a espessura dos filmes e comparar com a medida elipsométrica. O modelo de microscópio utilizado pode ser observado na Figura 20. Um corte foi feito nos filmes e as medições foram realizadas por digitalização dentro e fora do corte para obter a espessura. Todas as medições foram realizadas ao ar, sob condições ambientais e cada imagem gerada em uma amostra corresponde a 256×256 pixels. A velocidade de varredura usada foi de 0,7 s / linha. O tamanho da área digitalizada foi de $30 \times 30 \mu\text{m}$. A varredura foi realizada em quatro diferentes regiões de corte para cada amostra e para cada região foram obtidos 15 pontos para calcular a média de espessura do filme.

Figura 20. Microscópio de Força Atômica Nanosurf.



Fonte: A Autora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Determinação da massa molar viscosimétrica

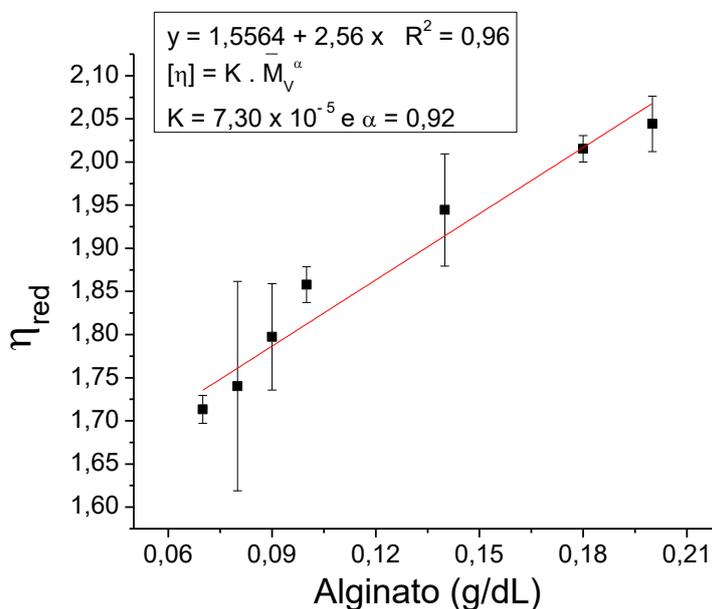
A massa molar é um fator que influencia as propriedades de um polímero, assim sua determinação se faz necessária para o melhor entendimento do comportamento do mesmo (MEKA et al., 2017). Os valores de viscosidade obtidos foram reômetro são determinados como viscosidade absoluta (η). A partir das relações apresentadas na Tabela 1, essas viscosidades absolutas foram convertidas nas viscosidades reduzida e inerente para cada concentração analisada e foram calculados seus respectivos valores médio e desvio padrão, conforme demonstrado na Tabela 3. Como o alginato foi preparado em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, o mesmo também foi medido e definido como amostra em branco (η_0) sendo a média da quadruplicada $\eta_0 = 0,001020667$ Pa.s. O sal é utilizado principalmente para blindar as interações eletrostáticas que podem existir e afetar a conformação do novelo aleatório polimérico (LIMA; SOLDI; BORSALI, 2009).

Tabela 3. Valor das diferentes viscosidades das soluções de alginato de sódio em NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

Alginato (g/dL)	η(médio)	Desvio padrão	η_{rel} (médio)	Desvio padrão	η_{esp} (médio)	Desvio padrão
0,07	0,001142	1,154.10 ⁻⁰⁶	1,119934	0,001132	0,082871	0,001132
0,08	0,001162	9,899.10 ⁻⁰⁶	1,139215	0,009705	0,116917	0,009705
0,09	0,001185	5,656.10 ⁻⁰⁶	1,161764	0,005546	0,155127	0,005546
0,10	0,001209	2,121.10 ⁻⁰⁶	1,185784	0,002079	0,170803	0,002079
0,14	0,001298	9,291.10 ⁻⁰⁷	1,272222	0,009109	0,272222	0,009109
0,18	0,001390	2,828.10 ⁻⁰⁶	1,362745	0,002773	0,362745	0,002773
0,20	0,001437	6,557.10 ⁻⁰⁶	1,408823	0,006429	0,408823	0,006429
Alginato (g/dL)	η_{red} (médio)	Desvio padrão	η_{iner} (médio)	Desvio padrão		
0,07	1,657413	0,016172	1,592311	0,014445		
0,08	1,670243	0,121317	1,579604	0,106493		
0,09	1,723637	0,061622	1,602340	0,053041		
0,10	1,708034	0,020797	1,576902	0,017539		
0,14	1,944444	0,065067	1,719751	0,051073		
0,18	2,015250	0,015405	1,719451	0,011305		
0,20	2,044117	0,032144	1,713775	0,022828		

Alguns fatores podem influenciar no valor da viscosidade reduzida, como a adição do sal, a carga e forma das macromoléculas, a concentração, a massa molar, a temperatura e o contra-íon (LIMA; SOLDI; BORSALI, 2009). Em geral, a viscosidade intrínseca é obtida do encontro das curvas de viscosidade reduzida e inerente quando são extrapoladas para zero. Porém é usual a escolha de apenas uma das curvas para fazer a extrapolação. Com isso foi plotado um gráfico (Figura 21) da viscosidade reduzida em função da concentração das soluções e a curva foi extrapolada até a concentração zero para obtenção da viscosidade intrínseca $[\eta]$.

Figura 21. Curvas de η reduzida em função da concentração de alginato.



Ao extrapolar a equação de η_{red} para zero encontramos a viscosidade intrínseca $[\eta] = 1,5564$. Assim com a viscosidade intrínseca e o valor das constantes de Mark-Houwink para o alginato $a = 0,92$ e $B = 7,30 \times 10^{-5}$ obtidas na literatura, foi possível determinar a massa molar viscosimétrica do alginato de sódio através da equação de Mark-Houwink (Equação 2) já mencionada anteriormente (LIMA; SOLDI; BORSALI, 2009).

$$[\eta] = B \cdot (M_v)^a$$

$$M_v \approx 51000 \text{ g/mol}$$

5.2 Caracterização por Elipsometria

5.2.1 Caracterização dos filmes com até cinco camadas em pH10

As camadas de polieletrólitos foram crescidas sobre as superfícies de substratos de silício, inicialmente consideradas carregadas negativamente (ELZBIECIAK; KOLASINSKA; WARSZYNSKI, 2008). Foram crescidas inicialmente cinco camadas em pH10 e para cada camada adicionada foram determinados os parâmetros elipsométricos (ψ , Δ). A partir de ajustes empregando as leis de dispersão Cauchy, Lorentz e Cauchy com Cauda de Urbach foram determinadas as espessuras das camadas formadas, sendo que tais espessuras podem ser observadas na Tabela 4, assim como, os valores de índice de refração empregados para o ajuste e o coeficiente de determinação, R^2 , obtido de cada ajuste.

Tabela 4. Espessura das camadas dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio.

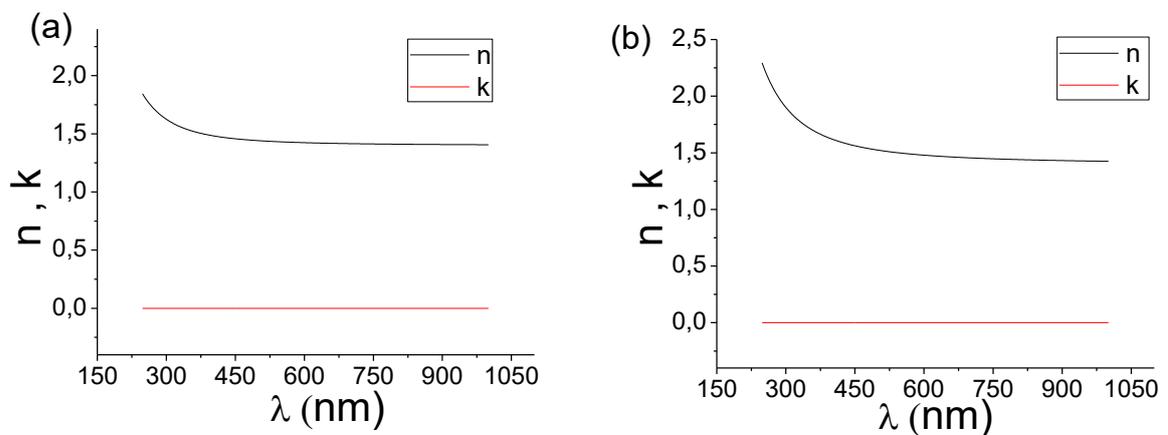
<i>Nº de camadas</i>	Índice de refração (em 632,8 nm)	Espessura (nm)	R^2
1 camada	1,42	0,263	0,970
2 camadas	1,47	0,635	0,987
3 camadas	1,47	0,937	0,987
4 camadas	1,47	1,365	0,987
5 camadas	1,47	2,072	0,988

Geralmente, os valores do índice de refração e a espessura das camadas podem ser determinados de forma independente em elipsometria, porém quando o filme polimérico depositado apresenta uma espessura inferior a 1nm é necessário que um desses parâmetros seja usado fixo para que o outro seja determinado. Assim, a partir de dados da literatura fixou-se o índice de refração aproximado em 1,46 encontrado para o comprimento de onda de 632,8 nm (FUJIWARA, 2003; SELIN; ANKNER; SUKHISHVILI, 2017).

A partir dos valores de espessura constatamos a formação de camadas muito finas. Em sistemas onde há alta força iônica as forças eletrostáticas são blindadas, o que diminui as forças de repulsão ao longo da cadeia dos polímeros fazendo com que elas apresentem uma conformação anovelada, conseqüentemente uma espessura maior. Porém quando a força iônica é baixa, como no sistema estudado de água-água a blindagem das forças eletrostáticas não ocorre causando a repulsão dos seguimentos do polímero, como resultado obtemos cadeias mais alongadas e camadas mais finas dos polieletrólitos (RYDZEK et al., 2015).

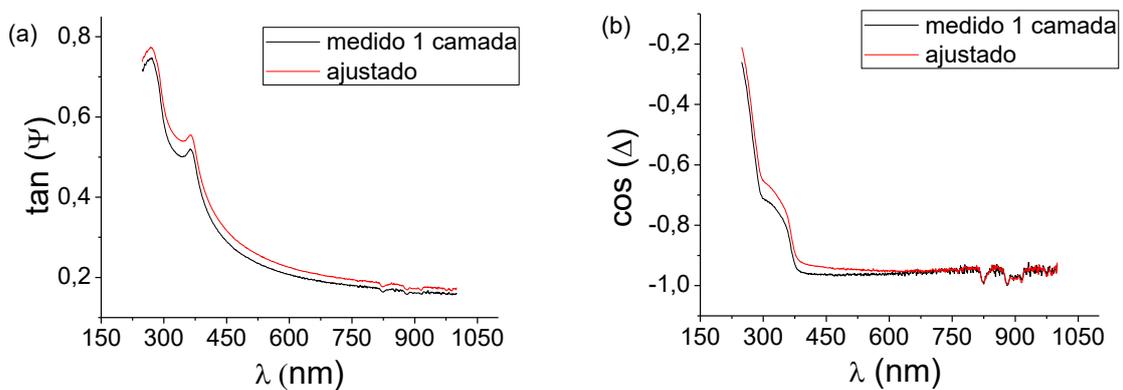
A partir dos dados elipsométricos também foi possível se determinar os coeficientes de extinção (k) para os filmes formados. A Figura 22 apresenta os valores de coeficientes de extinção e índices de refração para os filmes formados com 1 e 5 camadas. O coeficiente de extinção pode ser definido como um parâmetro que determina o quanto um material absorve luz (FUJIWARA, 2003). Como os filmes formados apresentaram espessura na faixa 0,263 – 2,072 nm, é razoável que os mesmos sejam transparentes e não absorvam luz, justificando os coeficientes de extinção encontrados próximos a zero.

Figura 22. Índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k): (a) 1 camada e (b) 5 camadas de depositadas.



Todos esses dados foram obtidos a partir das curvas de $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$ em função do comprimento de onda, após a utilização de modelos computacionais para o ajuste das curvas medidas. As curvas da deposição de uma a cinco camadas com seus ajustes estão demonstradas na Figura 23 e em Anexo 1. Como já visto anteriormente através do R^2 na Tabela 3, as curvas apresentaram concordância no ajuste.

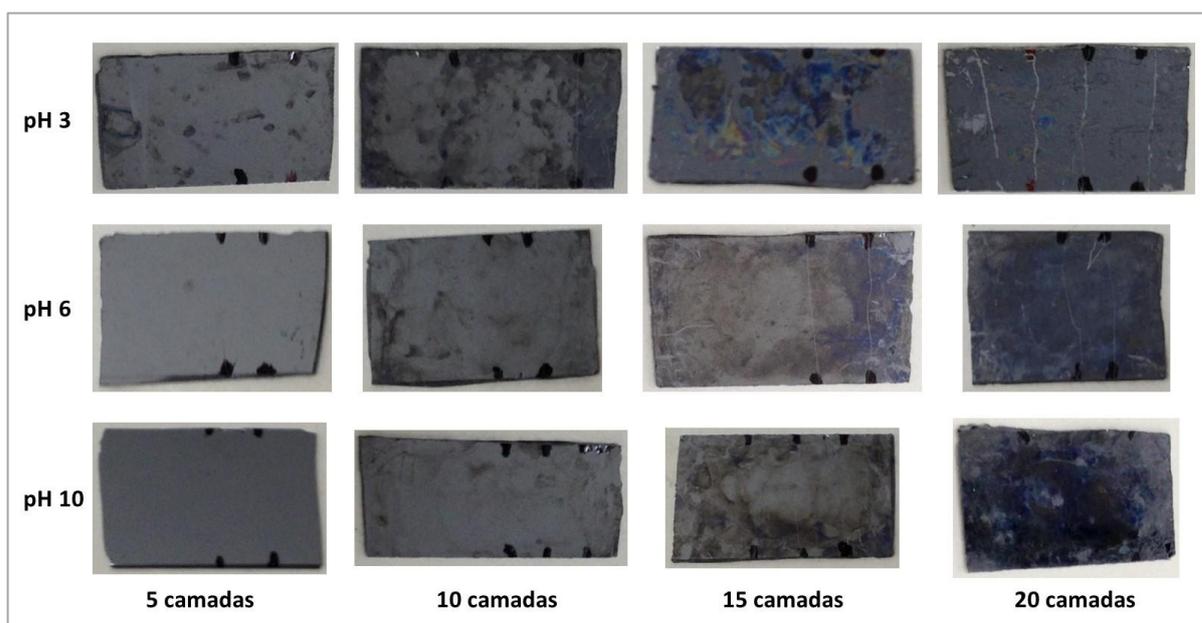
Figura 23. Curvas de (a) $\tan(\Psi)$ (b) $\cos(\Delta)$ para uma camada depositada.



5.2.2 Caracterização dos filmes de 5, 10, 15 e 20 camadas

Após a caracterização das camadas iniciais foram crescidos e caracterizados os demais filmes com 5, 10, 15 e 20 camadas em pH10, pH 6 e pH 3, apresentados na Figura 24, no qual foram medidos os parâmetros elipsométricos (ψ , Δ).

Figura 24. Filmes de PDADMAC e alginato de sódio depositados em substrato de silício em diferentes pHs.



No ajuste dessas camadas foram empregando as leis de dispersão Cauchy, Tauc-Lorentz, Gauss, Cauchy com Cauda de Urbach e EMA na determinação das espessuras das camadas formadas. Somente para o filme de pH 3 – 20 camadas que foram usadas as leis de dispersão Cauchy, Adachi DHO e Tanguy. Os modelos que se baseiam cada lei utilizada e o tipo de material que se aplicam estão descritos em Anexo. As espessuras dos filmes podem ser observadas na Tabela 5, assim como o coeficiente de determinação, R^2 , obtido de cada ajuste.

Pode ser observado que a espessura das camadas varia de acordo com o pH. O PDADMAC é um polieletrólito forte e não apresenta alteração no grau de dissociação em função do pH e independente das condições de pH o grupamento $-NR_2(CH_3)_2^+$ encontra-se completamente carregado positivamente. Contudo, o alginato é um polieletrólito fraco, de modo que, quando o pH da solução está abaixo do valor do pKa ($\sim 3,2$ a 4) existe uma maior quantidade de grupos na forma de ácido carboxílico ou seja $-COOH$, onde as cadeias poliméricas apresentam-se mais anoveladas formando camadas mais espessas. Porém, para valores de pH altos há deslocamento para a formação de grupos ionizados na forma $-COO^-$ que contribui com a repulsão na cadeia polimérica, tornando-as mais alongadas e gerando as camadas adsorvidas mais finas (KIM; YOON; KIM, 2004).

Tabela 5. Espessura das camadas dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio em diferentes pHs via elipsometria.

<i>pH</i>	<i>Nº de camadas</i>	<i>Espessura (nm)</i>	<i>R²</i>
pH 3	5	2,5	0,99
	10	42,0	0,97
	15	80,5	0,91
	20	336,9	0,95
pH 6	5	3,1	0,98
	10	43,4	0,98
	15	61,8	0,91
	20	123,5	0,90
pH 10	5	2,1	0,98
	10	13,4	0,98
	15	24,0	0,95
	20	44,5	0,90

Além da espessura dos filmes mencionados na Tabela 5, foram obtidos também os parâmetros ópticos índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k). A Figura 25 à 27 apresentam as curvas de n e de k para as camadas crescidas nos diferentes pHs. A partir das curvas pode ser observado que o aumento das camadas e a variação do pH não provoca grandes variações nos parâmetros ópticos dos filmes exceto para o filme de pH 3 – 15 camadas. Um indicativo para maior variação do coeficiente de extinção do filme de pH 3 – 15 camadas seria o fato de ser o único filme a apresentar coloração diferenciada, conforme pode ser observado na Figura 24. Como já dito anteriormente o parâmetro k está relacionado a absorção da luz (FUJIWARA, 2003), assim é de se esperar que ele apresente uma variação em relação aos outros filmes que são transparentes.

O fato do filme pH3 – 15 camadas apresentar coloração, se diferenciando dos demais filmes, pode ser explicado pelo efeito de interferência. Quando a radiação eletromagnética é incidida sobre a amostra ela interage e é refletida da superfície do filme e da interface filme/substrato. Assim há uma sobreposição entre os feixes refletidos. Se essa sobreposição dos feixes refletidos está em fase, ocorre então uma interferência construtiva, porém se os feixes estão fora de fase ocorre uma interferência destrutiva (FUJIWARA, 2003). Conforme os filmes

aumentam de espessura a sobreposição dos feixes muda e essa interferência pode ser alterada afetando assim o comprimento de onda em que os filmes absorvem.

Figura 25. Índice de refração (a) e coeficiente de extinção (b) para as camadas crescidas em pH 3.

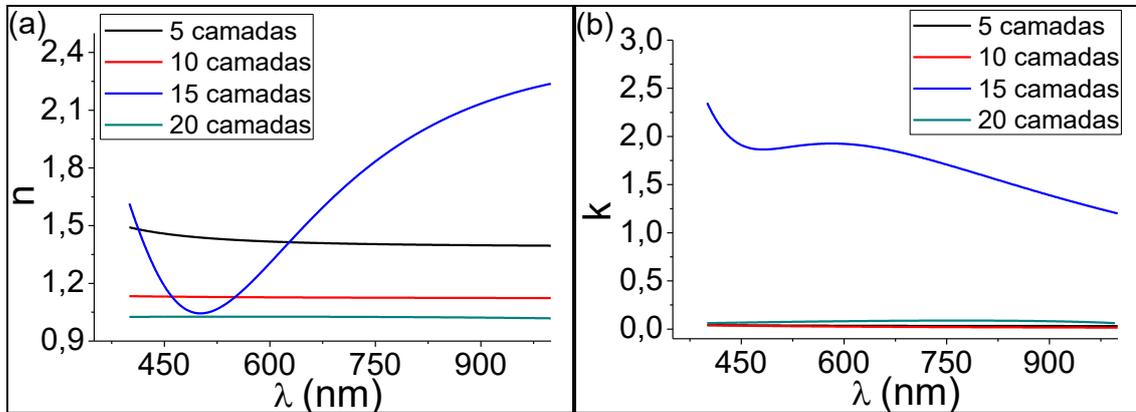


Figura 26. Índice de refração (a) e coeficiente de extinção (b) para as camadas crescidas em pH 6.

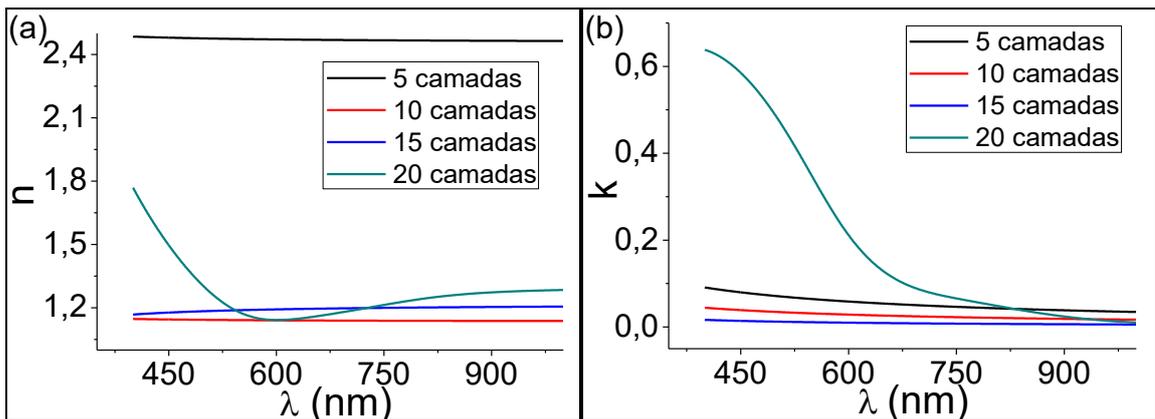
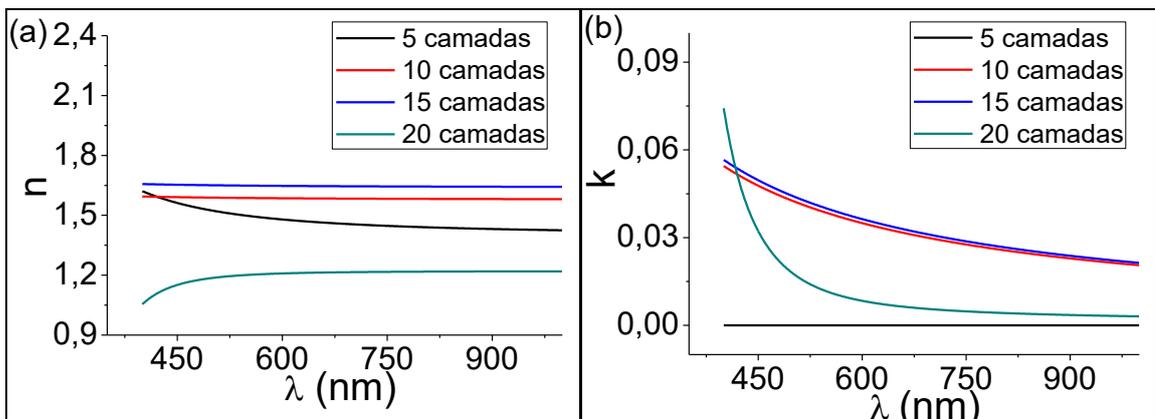


Figura 27. Índice de refração (a) e coeficiente de extinção (b) para as camadas crescidas em pH 10.



Como visto anteriormente, esses dados são obtidos aplicando as leis de dispersão mencionadas como modelo computacional às curvas de $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$. O parâmetro $\cos(\Delta)$ apresenta grande influência sobre a espessura do filme de modo que conforme as camadas vão

sendo adicionadas e a espessura do filme vai aumentando a curva de $\cos(\Delta)$ possivelmente apresentará mais oscilações (FUJIWARA, 2003). As Figuras 28 a 30 apresentam as curvas de $\cos(\Delta)$ de 5 e 20 camadas para os diferentes pHs. A partir das curvas podemos observar uma maior oscilação nas curvas de 20 camadas do que nas de 5 camadas indicando assim o aumento da espessura e confirmando a afirmação acima.

Figura 28. Curvas de $\cos(\Delta)$ para (a) 5 camadas e (b) 20 camadas depositadas em pH 3.

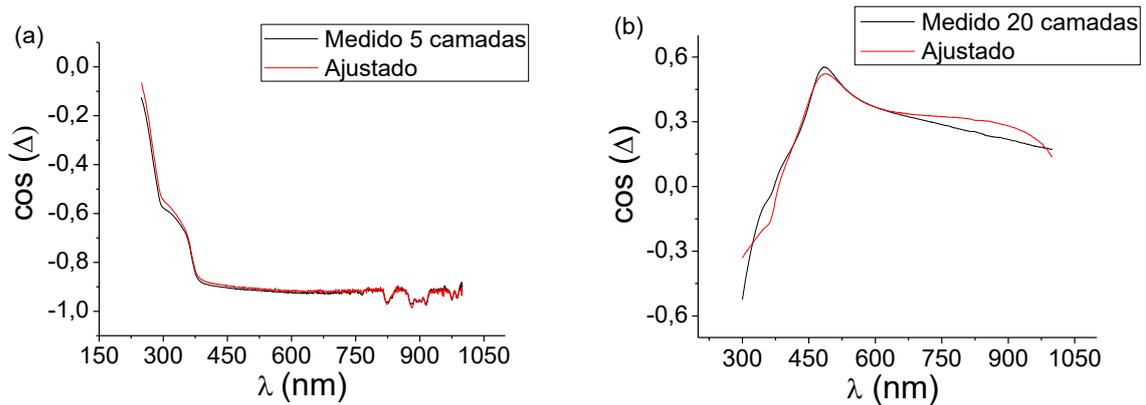


Figura 29. Curvas de $\cos(\Delta)$ para (a) 5 camadas e (b) 20 camadas depositadas em pH 6.

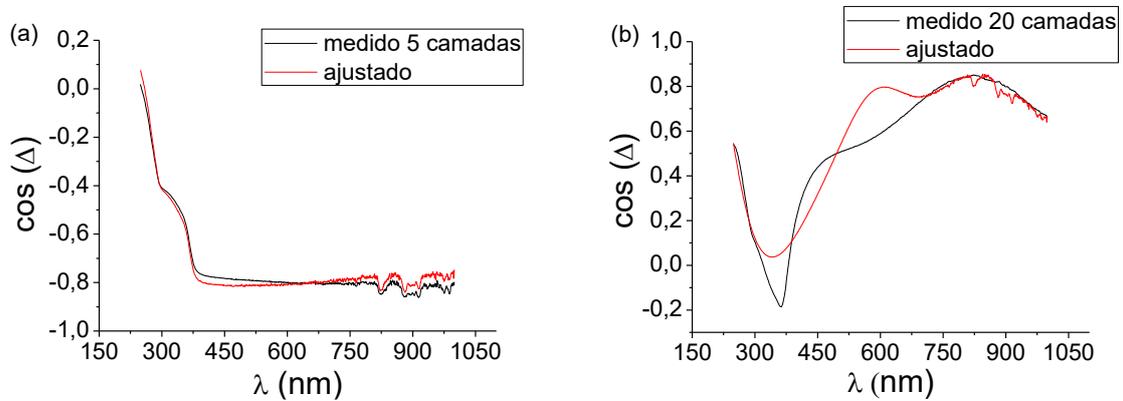
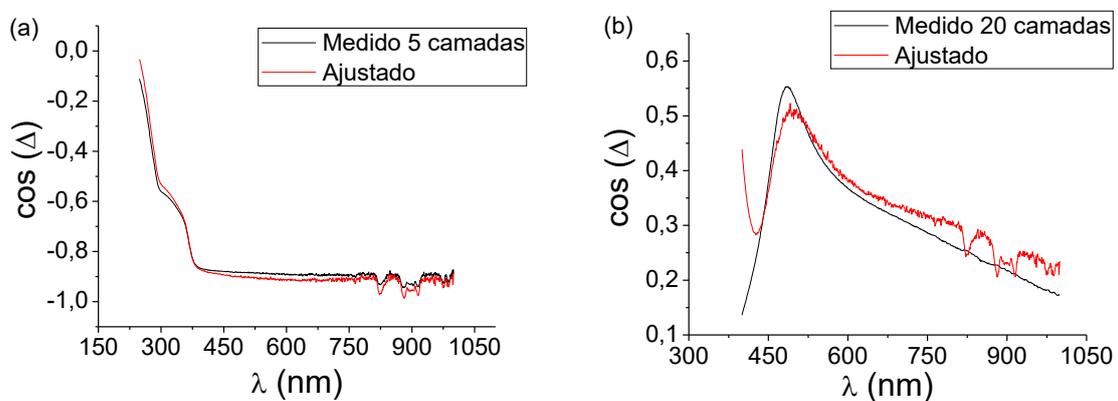


Figura 30. Curvas de $\cos(\Delta)$ para (a) 5 camadas e (b) 20 camadas depositadas em pH 10.



5.3 Caracterização por Microscopia de Força Atômica

As medidas de microscopia de força atômica foram feitas com o intuito de comparar os resultados de espessura obtidos com aqueles obtidos via medidas elipsométricas. Através do escaneamento foi possível obter uma imagem topográfica de onde foram extraídas informações de morfologia e espessura dos filmes. Nas Figuras 31 a 42 estão dispostas as imagens de topografia e uma região de corte de cada filme para os diferentes pHs.

Figura 31. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 3 – 5 camadas.

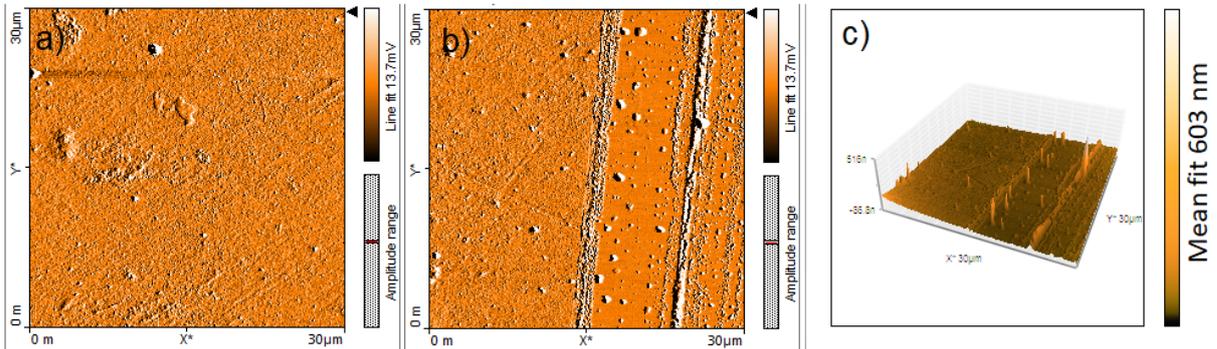


Figura 32. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 3 – 10 camadas.

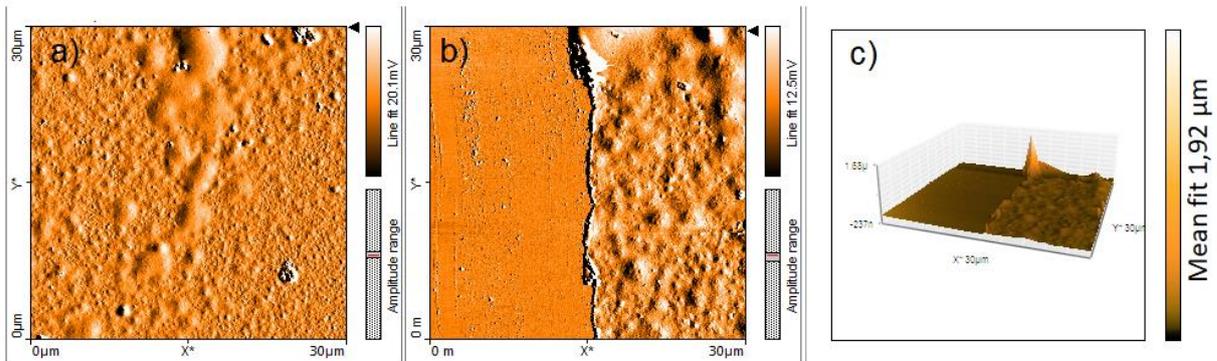


Figura 33. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 3 – 15 camadas.

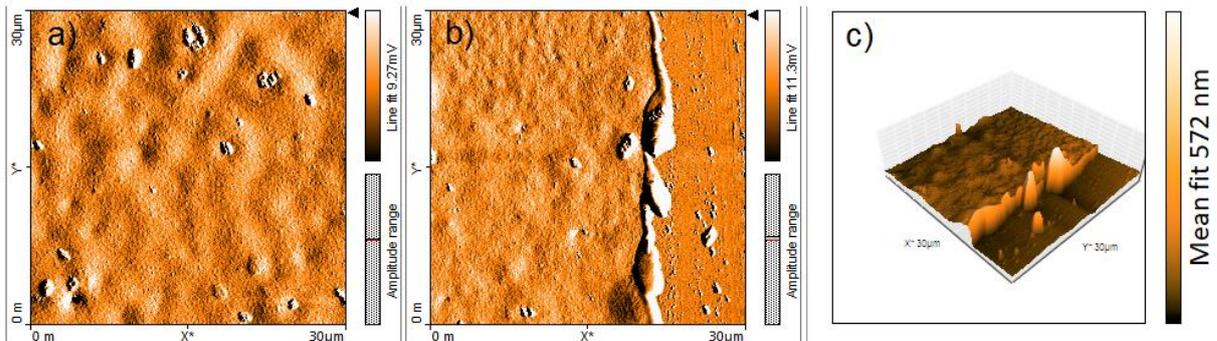


Figura 34. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 3 – 20 camadas.

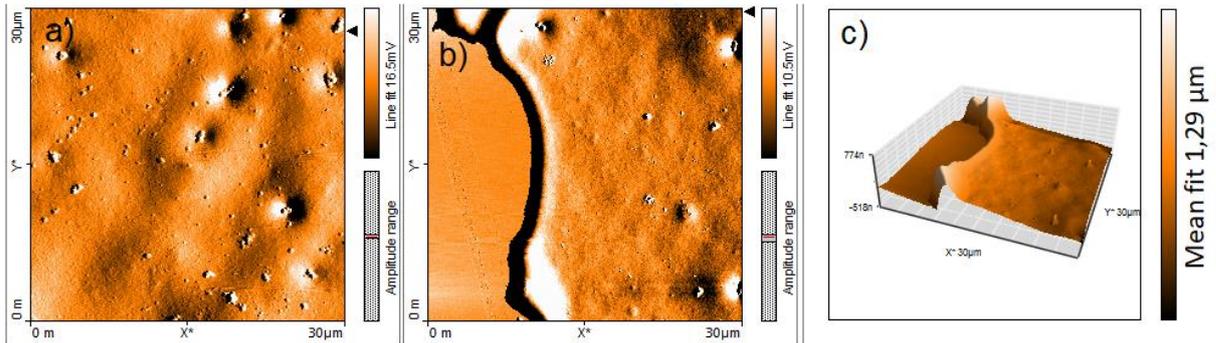


Figura 35. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 6 – 5 camadas.

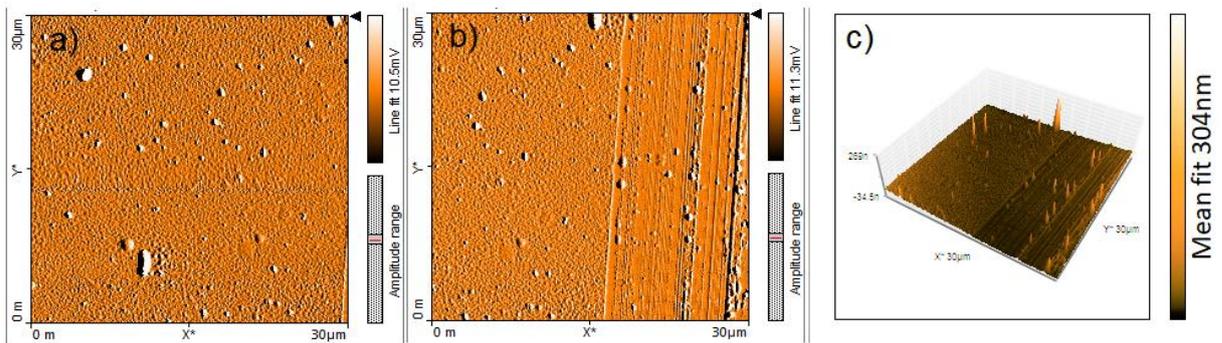


Figura 36. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 6 – 10 camadas.

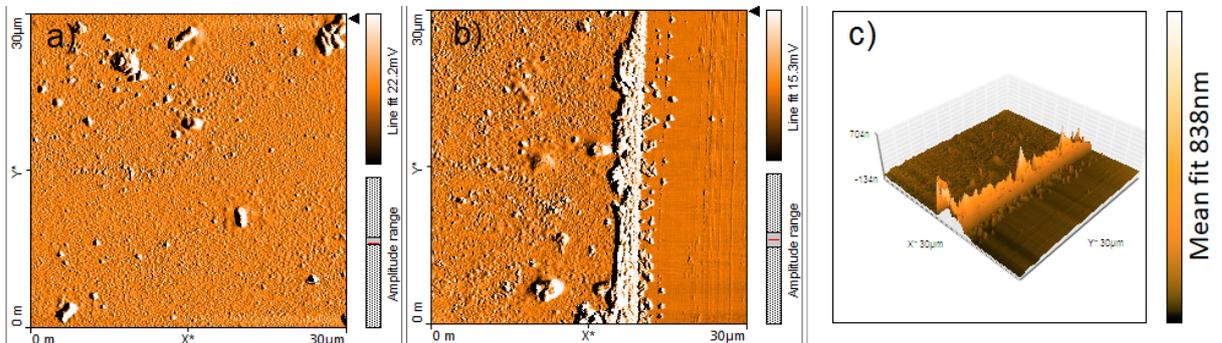


Figura 37. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 6 – 15 camadas.

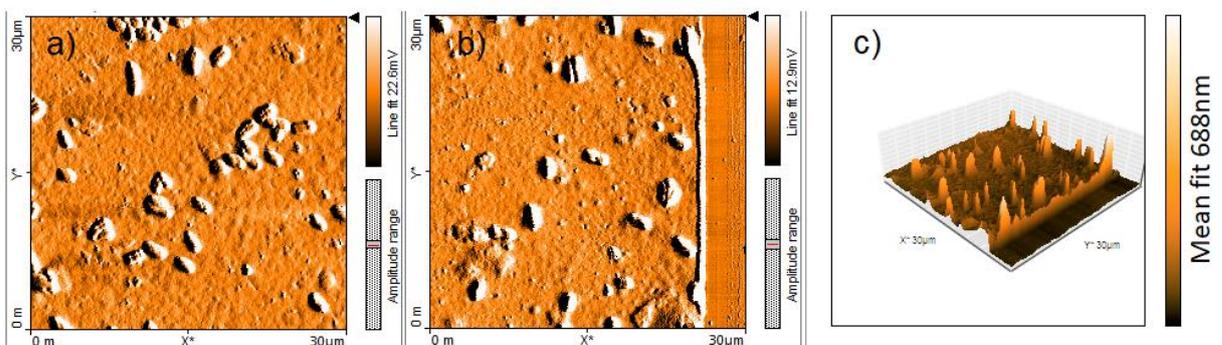


Figura 38. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 6 – 20 camadas.

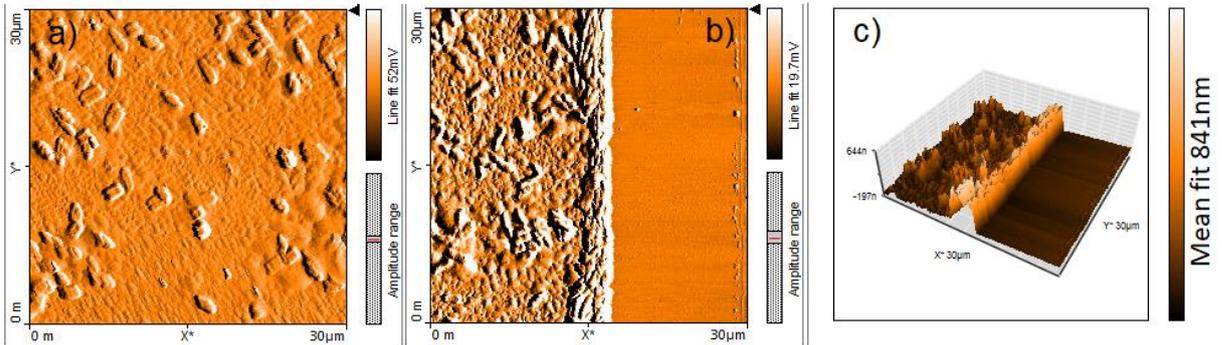


Figura 39. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 10 – 5 camadas.

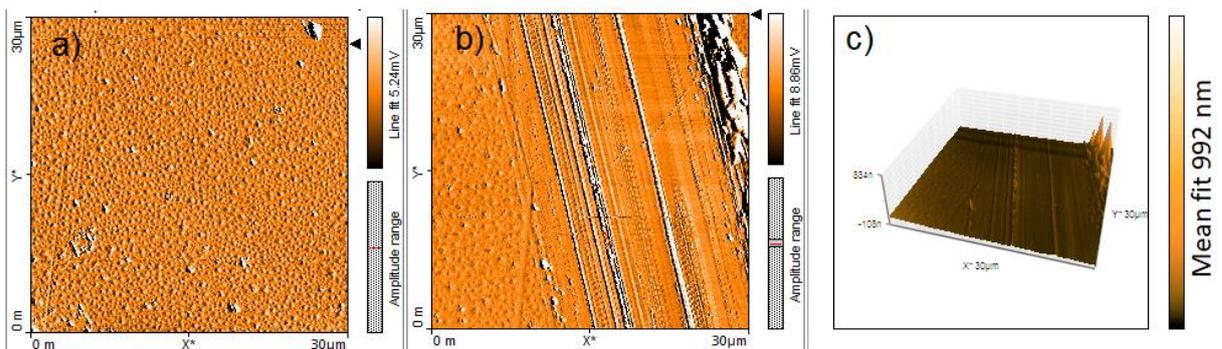


Figura 40. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 10 – 10 camadas.

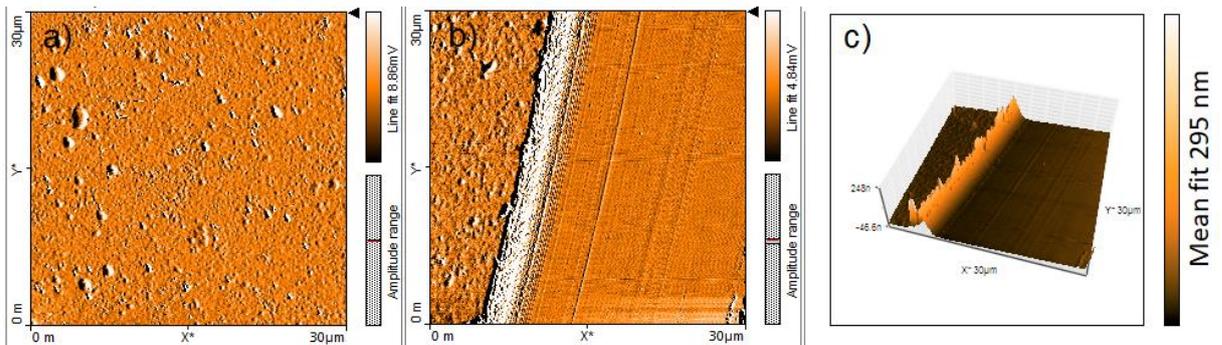


Figura 41. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 10 – 15 camadas.

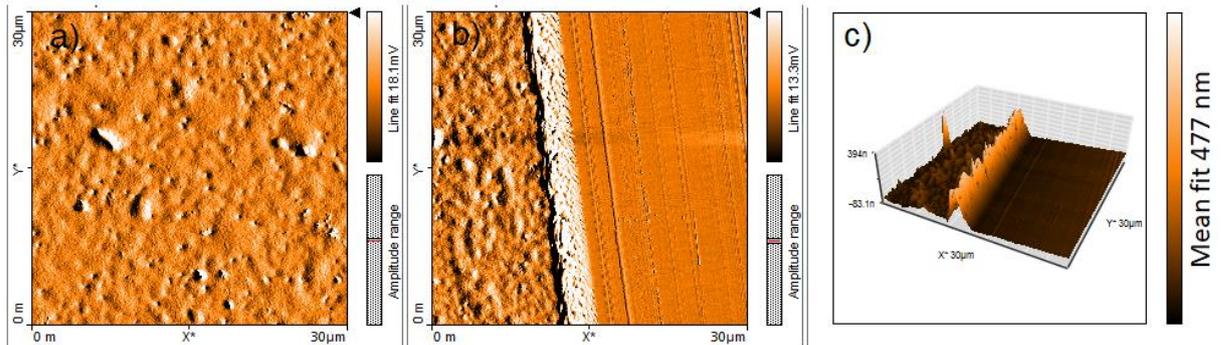
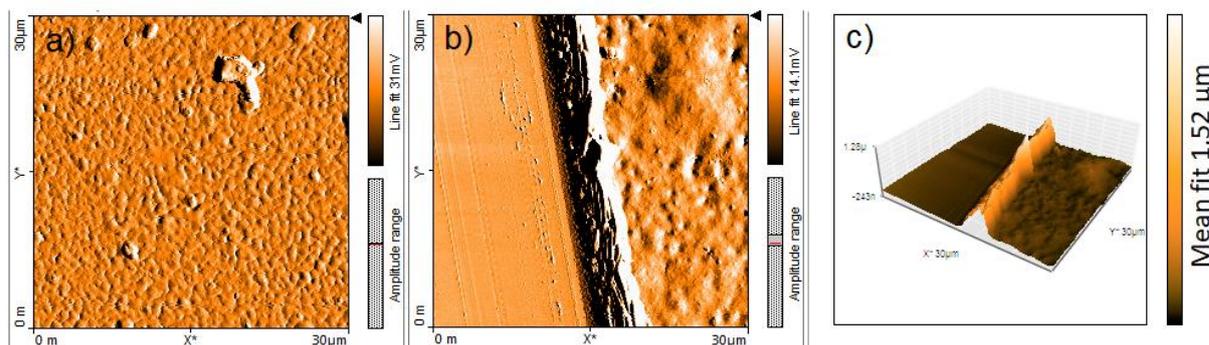


Figura 42. (a) Topografia, (b) região de corte 2D e (c) região de corte 3D do filme pH 10 – 20 camadas.



Através das imagens de topografia de AFM e ao realizar as medidas de espessura pode ser observado que a deposição dos filmes não foi uniforme, apresentando-se em formas com um relevo que é inicialmente suaves e torna-se mais protuberante e heterogêneo conforme aumenta o número de camadas, o que provavelmente resultará também no aumento da rugosidade. Esse comportamento está associado a estabilidade das camadas de base que estão mais intimamente aderidas ao substrato, conseqüentemente mais estratificadas, e essa característica vai se perdendo conforme o número de camadas aumenta. Alguns fatores também podem influenciar na homogeneidade do filme como, o tipo de polímero e sua polidispersidade, pH, presença de sal, entre outros (CASTILLA-CASADIEGO et al., 2018).

Segundo os estudos de TIAN et al. (2006), o PDADMAC depositado sobre um substrato e analisado por AFM apresenta estrutura que varia de esponjosa à hemisféricas de acordo com a concentração do polieletrólito. Além disso, quando a densidade de carga do polímero é baixa, há uma menor interação repulsiva intramolecular com isso uma estrutura de agregação semelhante a pérolas é favorecida. Já quando a densidade de carga aumenta, há uma maior interação repulsiva intramolecular e a estrutura passa a ser mais plana e esponjosa (TIAN et al., 2006). Como o PDADMAC encontra-se completamente carregado, como visto anteriormente, sua estrutura plana e esponjosa é favorecida como pode ser observado nos filmes de 5 camadas.

Adicionalmente, o alginato de acordo com os estudos de JURIC et al. (2019) quando depositado sobre um substrato e analisado por AFM apresentou uma área de superfície de estrutura granular com grãos individuais de altura considerável (30nm). Já a imagem topográfica da seção transversal da amostra mostrou grãos mais finos (2-5 nm) (JURIC; ŠEGOTA; VINCEKOVIĆ, 2019). Assim pode-se considerar que a camada de alginato pode variar de acordo com a posição de deposição do polieletrólito.

A partir das imagens de corte, em especial as imagens 3D, pode ser observado que a região do filme próxima ao corte apresenta uma espessura muito superior ao restante do filme.

Isso ocorre pois no momento do corte ocorre um arraste do filme que acaba se acumulando nas bordas do corte. Com isso as medidas de espessura são feitas em regiões longe das bordas do filme para evitar influência do arraste. Como os filmes apresentam uma heterogeneidade considerável na espessura do filme, principalmente os de maior espessura, as medidas das espessuras foram realizadas nas regiões de altura média do filme. A Tabela 6 apresenta as espessuras médias dos filmes de acordo com a metodologia descrita anteriormente.

Tabela 6. Espessura das camadas dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio em diferentes pHs via AFM.

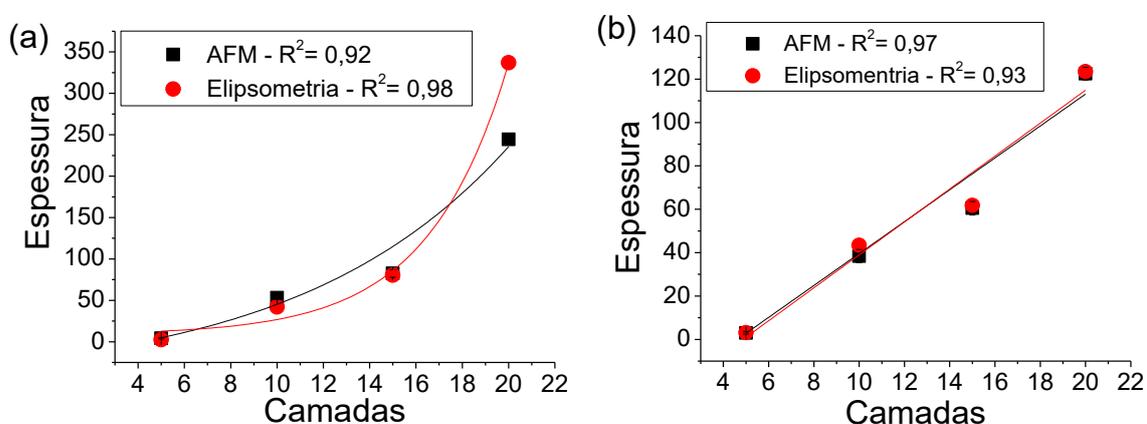
<i>pH</i>	<i>Nº de camadas</i>	<i>Espessura média (nm)</i>	<i>Desvio Padrão</i>
pH 3	5	4,10	0,84
	10	53,2	1,89
	15	82,5	4,59
	20	244	5,03
pH 6	5	2,98	0,52
	10	38,4	3,03
	15	60,5	3,12
	20	122	2,88
pH 10	5	2,70	0,94
	10	14,1	1,72
	15	25,1	1,77
	20	44,6	4,06

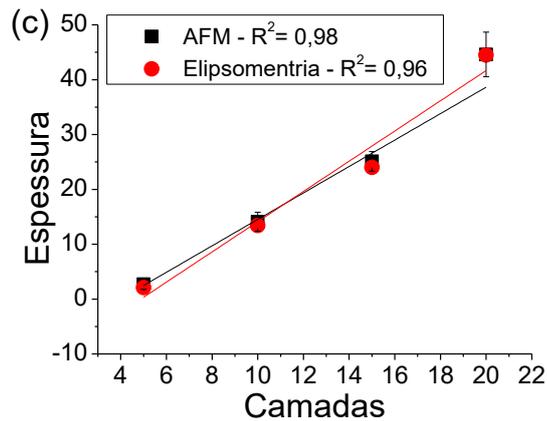
Analisando as espessuras obtidas no AFM podemos observar que, exceção do filme pH 3 – 20 camadas, todas elas apresentaram uma ótima concordância com as medidas de elipsometria. A diferença da espessura do filme de pH 3 – 20 camadas obtida pelas técnicas de elipsometria e AFM pode ser explicado pela heterogeneidade do filme que é maior que de todos os outros filmes podendo ser observada a olho nu. Assim, como a região do filme analisada por elipsometria certamente não foi a mesma analisada no AFM a variação da espessura foi registrada.

5.4 Relação pH e regime de crescimento

Para avaliação do tipo de crescimento de camada foi feito um gráfico de espessura *versus* camada para cada pH que está apresentado na Figura 43. Tais camadas apresentaram um crescimento diferente de acordo com o pH. As camadas crescidas em pH 10 apresentaram um regime de crescimento linear, as camadas crescidas em pH 6 o regime de crescimento está em transição entre o linear e o exponencial e as camadas crescidas em pH 3 apresentaram um regime de crescimento exponencial. Como visto anteriormente, a construção das camadas em pH básico, ou seja no pH 10, há grande repulsão entre os segmentos de cadeia devido a presença do grupamento COO^- do alginato, com isso as camadas ficam mais finas e alongadas resultando no crescimento linear (KIM; YOON; KIM, 2004). Esse tipo de crescimento geralmente está associado a formação de filme mais estruturado, com interações fortes e com pouca hidratação (ELŻBIECIAK-WODKA et al., 2015; RYDZEK et al., 2015). Em pH 6 a presença do grupamento COO^- é menor e assim a repulsão é reduzida, com isso as cadeias poliméricas começam a ficar menos alongadas e as camadas um pouco mais espessas. Consequentemente o regime de crescimento começa a deixar de ser linear. Por fim em pH 3 (pH ácido) quase não há repulsão entre os segmentos e as cadeias poliméricas estão altamente enoveladas tornando o filme ainda mais espesso (KIM; YOON; KIM, 2004). Adicionalmente o fator que caracteriza mais fortemente esse regime de crescimento como exponencial é a presença de difusão entre as cadeias. Esse regime de crescimento está relacionado a filmes menos estruturados, de interações fracas, mais hidratados e maior tendência de permeabilidade (ELŻBIECIAK-WODKA et al., 2015; RYDZEK et al., 2015).

Figura 43. Regime de crescimento dos filmes de PDADMAC e alginato para (a) pH 3, (b) pH 6 e (c) pH 10.





Analisando os parâmetros termodinâmicos, estudos mostraram o regime de crescimento linear está associado a interações exotérmicas entre os polieletrólitos enquanto que para o regime exponencial elas são endotérmicas. A diminuição da energia livre de Gibbs é que conduz a interação espontânea entre os polieletrólitos sendo que ela possui duas contribuições: uma contribuição entrópica negativa devido a liberação do contra-íon e uma contribuição entálpica que podem ser positivas ou negativas. Quando essa contribuição é negativa, ou seja, exotérmica, ela reforça a entropia e a interação entre os polieletrólitos é forte formando um filme mais denso e conseqüentemente de crescimento linear. Porém quando essa contribuição é positiva, ou seja, endotérmica, a interação é conduzida entropicamente, de modo que são mais fracas, os filmes menos densos, com presença de difusão apresentando assim um crescimento exponencial (RYDZEK et al., 2015).

De acordo com o estudo de MACEDO (2019), a associação dos polieletrólitos PDADMAC e alginato de sódio é espontânea, apresentando energia livre de Gibbs negativa. No entanto, a associação não é dirigida entalpicamente, e sim entropicamente, uma vez que para os estudos realizados em pH 4, 5, 7 e 10 foram encontrados valores de entalpia de associação positivos. Para experimentos em pH 10 foram observados maiores valores positivos de entalpia e filmes mais finos foram obtidos através da associação eletrostática. Em pH 3, os valores de entalpia são menos positivos e as espessuras dos filmes obtidas foram maiores. Em pH 10 foram observados maiores valores de entropia para a associação e isso corrobora com a justificativa proposta por ALONSO, T. et al. (2013) onde em pH mais básico existe mais água de solvatação no polieletrólito que deve ser expulsa para ocorrer a complexação (ALONSO et al., 2013; MACEDO, 2019).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho teve como objetivo estudar o comportamento da associação dos polieletrólitos PDADMAC e alginato de sódio através da construção de multicamadas pela técnica *layer-by-layer* e caracterizado principalmente via elipsometria.

Foi observada concordância das constantes ópticas e a espessuras geralmente encontradas na literatura para associação de polieletrólitos.

A técnica de preparo de multicamadas mostrou-se prática, de baixo custo e foi observado aumento da espessura do filme, medido por elipsometria e AFM, com o número de deposições, como esperado.

As espessuras dos filmes obtidas por elipsometria estão em concordância com as obtidas por AFM.

O regime de crescimento das camadas apresentou uma variação de acordo com o pH do meio. Em pH básico obteve-se um regime de crescimento linear e conforme esse pH tornava-se ácido o crescimento das camadas tornava-se exponencial.

Essas particularidades auxiliam no entendimento das estruturas geradas a partir da associação dos polímeros empregados podendo assim direcionar melhor a aplicabilidade dos filmes e as condições necessárias para reproduzi-los.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ALOTAIBI, H. F. et al. Role of processing parameters on surface and wetting properties controlling the behaviour of layer-by-layer coated nanoparticles. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 36, p. 130–142, jul. 2018.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2006.

AUGST, A. D.; KONG, H. J.; MOONEY, D. J. Alginate Hydrogels as Biomaterials. **Macromolecular Bioscience**, v. 6, n. 8, p. 623–633, 7 ago. 2006.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciências dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo (SP): Artliber, 2010.

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.

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

DAHMAN, Y. Generic Methodologies for Characterization**By Yaser Dahman, Caroline Halim, Oswaldo Matos, and Louisa Chan. In: **Nanotechnology and Functional Materials for Engineers**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 19–45.

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 ROBERTIS, S. et al. Advances in oral controlled drug delivery: the role of drug–polymer and interpolymer non-covalent interactions. **Expert Opinion on Drug Delivery**, v. 12, n. 3, p. 441–453, 4 mar. 2015.

DECHER, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. **Science**, v. 277, n. 5330, p. 1232–1237, 29 ago. 1997.

DUBAS, S. T.; SCHLENOFF, J. B. Factors Controlling the Growth of Polyelectrolyte Multilayers. **Macromolecules**, v. 32, n. 24, p. 8153–8160, nov. 1999.

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.

ELŻBIECIAK-WODKA, M. et al. Comparison of permeability of poly(allylamine hydrochloride)/and poly(diallyldimethylammonium chloride)/poly(4-styrenesulfonate) multilayer films: Linear vs. exponential growth. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 738, p. 195–202, fev. 2015.

ELŻBIECIAK-WODKA, M.; WARSZYŃSKI, P. Effect of deposition conditions on thickness and permeability of the multilayer films formed from natural polyelectrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 104, p. 348–357, ago. 2013.

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. **Anais...** In: 70º CONGRESSO ANUAL DA ABM. Rio de Janeiro: Editora Blucher, set. 2017 Disponível em: <<http://abmproceedings.com.br/ptbr/article/caracterizacao-de-oleo-em-folha-de-flandres-por-elipsometria>>. Acesso em: 30 ago. 2018

GATTO, F. R. **Projeto e construção de um elipsômetro automatizado**. Rio Claro - SP: [s.n.].

GENTILE, P. et al. Alginate-based hydrogels functionalised at the nanoscale using layer-by-layer assembly for potential cartilage repair. **Biomaterials Science**, v. 5, n. 9, p. 1922–1931, 2017.

GONÇALVES, D.; IRENE, E. A. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. **Quim. Nova**, v. 25, n. 5, p. 7, 2002.

GONG, Y. et al. Research on the degradation performance of the lotus nanofibers-alginate porous materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 118, p. 104–110, ago. 2015.

HABERSKA, K.; RUZGAS, T. Polymer multilayer film formation studied by in situ ellipsometry and electrochemistry. **Bioelectrochemistry**, v. 76, n. 1–2, p. 153–161, set. 2009.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de física. volume 4, volume 4**, [s.l.: s.n.].

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.

JHA, P. et al. pH and Salt Effects on the Associative Phase Separation of Oppositely Charged Polyelectrolytes. **Polymers**, v. 6, n. 5, p. 1414–1436, 16 maio 2014.

JOHNSON, D.; HILAL, N.; BOWEN, W. R. Basic Principles of Atomic Force Microscopy. In: **Atomic Force Microscopy in Process Engineering**. [s.l.] Elsevier, 2009. p. 1–30.

JURIĆ, S.; ŠEGOTA, S.; VINCEKOVIĆ, M. Influence of surface morphology and structure of alginate microparticles on the bioactive agents release behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 218, p. 234–242, ago. 2019.

KILAN, K.; WARSZYŃSKI, P. Thickness and permeability of multilayers containing alginate cross-linked by calcium ions. **Electrochimica Acta**, v. 144, p. 254–262, out. 2014.

KIM, S. J. et al. Electrical characterizations of smart hydrogel based on alginate/poly (diallyldimethylammonium chloride) in solutions. p. 756, 25 abr. 2003a.

KIM, S. J. et al. Characteristics of electrical responsive alginate/poly(diallyldimethylammonium chloride) IPN hydrogel in HCl solutions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 96, n. 1–2, p. 1–5, nov. 2003b.

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

KOETZ, J.; KOSMELLA, S. **Polyelectrolytes and nanoparticles**. Berlin ; New York: Springer, 2007.

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.

LAUGEL, N. et al. Relationship between the Growth Regime of Polyelectrolyte Multilayers and the Polyanion/Polycation Complexation Enthalpy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 39, p. 19443–19449, out. 2006.

LIMA, A. M. F.; SOLDI, V.; BORSALI, R. Dynamic light scattering and viscosimetry of aqueous solutions of pectin, sodium alginate and their mixtures: effects of added salt, concentration, counterions, temperature and chelating agent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, p. 1705–1714, 2009.

MACEDO, B. **Calorimetria de titulação isotérmica no estudo da complexação eletrostática**. Rio de Janeiro: Universidade Federal Fluminense, 2019.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Edgar Blücher, 2001.

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

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

Nanosurf FlexAFM Operating Instructions. Suíça: [s.n.].

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

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

OGIEGLO, W. et al. In situ ellipsometry studies on swelling of thin polymer films: A review. **Progress in Polymer Science**, v. 42, p. 42–78, mar. 2015.

PENG, P. et al. Nanoscale eluting coatings based on alginate/chitosan hydrogels. **Biointerphases**, v. 2, n. 2, p. 95–104, jun. 2007.

P.M., V.; BAYRAKTAR, O.; PICÓ, G. **Polyelectrolyte - Thermodynamics and Rheology**. New York: Springer, 2014.

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.

QIN, C. et al. Amperometric enzyme electrodes of glucose and lactate based on poly(diallyldimethylammonium)-alginate-metal ion-enzyme biocomposites. **Analytica Chimica Acta**, v. 720, p. 49–56, mar. 2012.

QIN, C. et al. Amperometric sensing of nitrite based on electroactive ferricyanide–poly(diallyldimethylammonium)–alginate composite film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 181, p. 375–381, maio 2013.

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

RODRIGUES, S. E. B. **Desenvolvimento de plataformas nanométrica híbridas baseada em polímero/enzima visando aplicações em biosensores**. São Carlos (SP): Universidade Federal de São Carlos, 2016.

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

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.

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.

SCHLENOFF, J. B.; DUBAS, S. T. Mechanism of Polyelectrolyte Multilayer Growth: Charge Overcompensation and Distribution. **Macromolecules**, v. 34, n. 3, p. 592–598, jan. 2001.

SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. Germany: Gebrueder HAAKE, 2000.

SEA User's Reference Manual. 2012.

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, D. et al. Chitosan/alginate based multilayers to control drug release from ophthalmic lens. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 147, p. 81–89, nov. 2016.

SILVA, H. DE S. **Espectroscopia vibracional de filmes automontados de polieletrólitos através da geração de soma de frequências**. São Carlos (SP): Unidesidade de São Paulo, 2007.

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.

SOLER, M. A. G. Layer-by-layer assembled iron oxide based polymeric nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 467, p. 37–48, dez. 2018.

STEINMETZ, R. L. R. **Aplicação de polieletrólitos para a separação de metais em efluentes da suinocultura**. RS: Universidade Federal de Santa Maria, 2007.

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.

TIAN, B. et al. Adsorption and flocculation behaviors of polydiallyldimethylammonium (PDADMA) salts: Influence of counterion. **International Journal of Mineral Processing**, v. 79, n. 4, p. 209–216, 2006.

VEDAM, K. Spectroscopic ellipsometry: a historical overview. **Thin Solid Films**, v. 313–314, p. 1–9, 1998.

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.

WANG, J.; NIE, S. Application of atomic force microscopy in microscopic analysis of polysaccharide. **Trends in Food Science & Technology**, v. 87, p. 35–46, 2019.

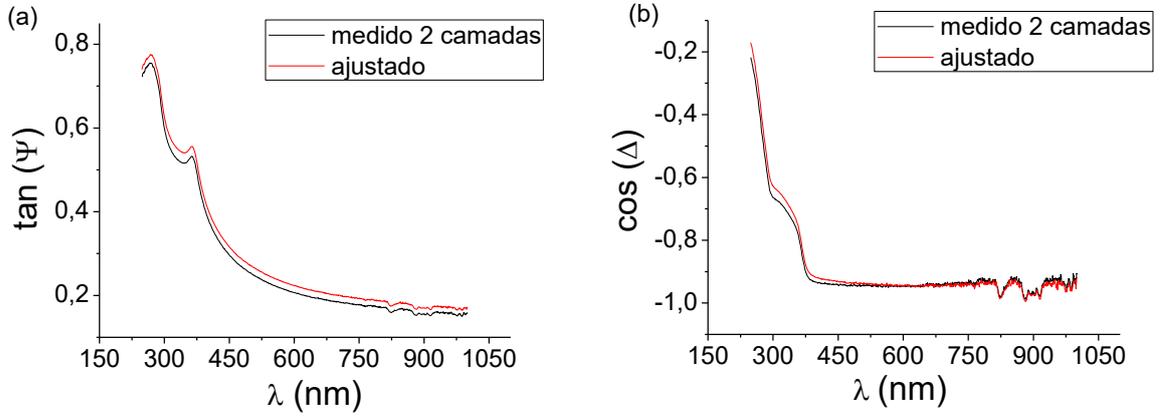
WITT, M. A. **Obtenção e caracterização de filmes finos de multicamadas de polieletrólitos naturais depositados por layer-by-layer**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

YU, L. et al. Asymmetry of the free-standing polyelectrolyte multilayers. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 46–55, 2017.

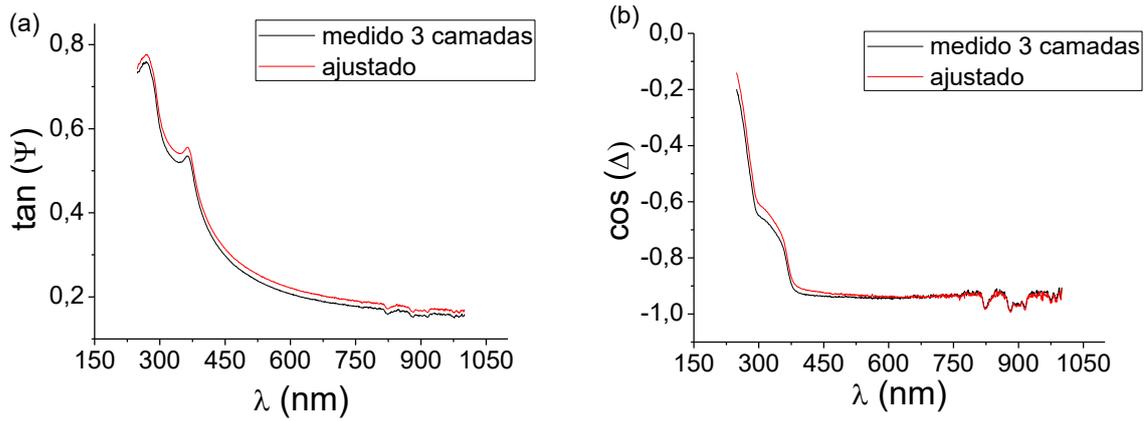
ZHANG, Q.; LUO, T. Based on the refractive angle method of complex refractive index measurement. **Optik**, v. 174, p. 692–697, 2018.

ANEXOS

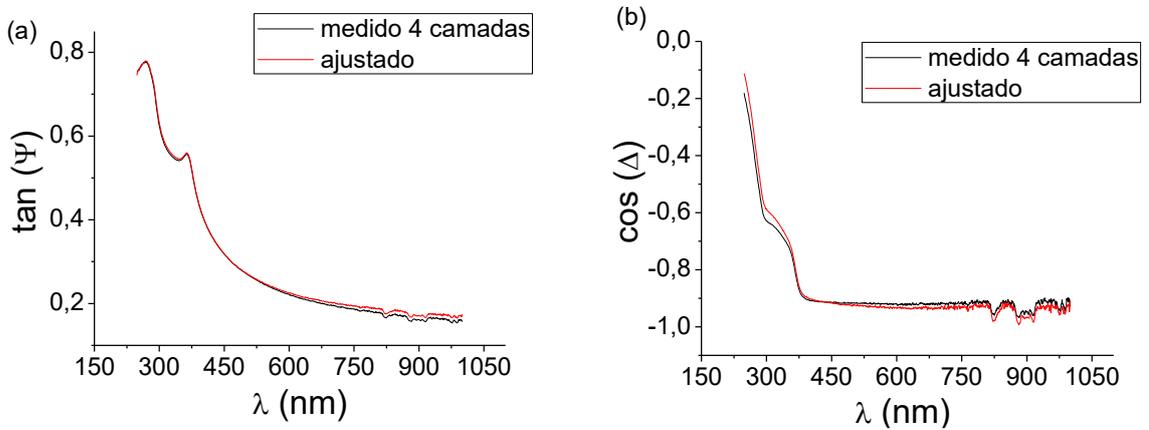
Curvas de (a) $\tan(\Psi)$ (b) $\cos(\Delta)$ para 2 camadas depositadas.



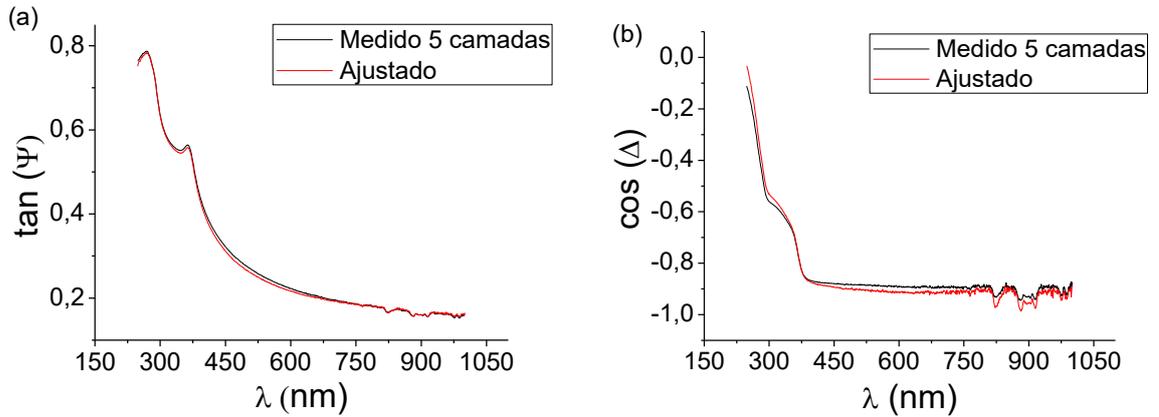
Curvas de (a) $\tan(\Psi)$ (b) $\cos(\Delta)$ para 3 camadas depositadas.



Curvas de (a) $\tan(\Psi)$ (b) $\cos(\Delta)$ para 4 camadas depositadas.



Curvas de (a) $\tan(\Psi)$ (b) $\cos(\Delta)$ para 5 camadas depositadas.



- **Desenvolvimento da equação fundamental da elipsometria**

Para as componentes p e s do campo elétrico incidente e do campo elétrico refletido, podemos escrever respectivamente (GATTO, 2008):

$$E_p = E_{0p} e^{(i\alpha_p)} \quad (26a)$$

$$E_s = E_{0s} e^{(i\alpha_s)} \quad (26b)$$

$$R_p = R_{0p} e^{(i\beta_p)} \quad (27a)$$

$$R_s = R_{0s} e^{(i\beta_s)} \quad (27b)$$

O campo elétrico $R_{p,s}$ está diretamente relacionado à $E_{p,s}$, que por sua vez é atenuado e sofre uma diferença de fase. Assim, para descrever este comportamento é então adicionado os coeficientes de reflexão complexos ρ (GATTO, 2008).

$$R_m = \rho_m E_m \quad \text{em que } m = p, s \quad (28)$$

Isolando ρ_m e substituindo (26) e (27) em (28), temos:

$$\rho_m = \frac{R_{0m}}{E_{0m}} e^{i(\beta_m - \alpha_m)} \quad (29)$$

Sabendo que $m = p, s$, o coeficiente de reflexão normalizado ρ pode ser definido em:

$$\rho = \frac{\rho_p}{\rho_s} = \frac{R_{0p}/E_{0p}}{R_{0s}/E_{0s}} e^{i(\beta - \alpha)} \quad (30)$$

Os termos β e α descrevem as fases antes e depois da reflexão onde, $\beta = \beta_p - \beta_s$ e $\alpha = \alpha_p - \alpha_s$. Convencionalmente, os fatores em (30) são em termos da tangente Ψ e a diferença de fase pelo Δ como (GATTO, 2008):

$$\Psi = \frac{R_{0p}/E_{0p}}{R_{0s}/E_{0s}} \quad (31)$$

$$\Delta = \beta - \alpha = (\beta_p - \beta_s) - (\alpha_p - \alpha_s) \quad (32)$$

Assim a equação (30) pode ser expressa como:

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

- **Leis de Dispersão**

As leis de dispersão são modelos matemáticos construídos de acordos com as propriedades ópticas dos materiais. Cada tipo de material necessita de uma lei ou uma combinação de leis para modelagem e obtenção dos parâmetros elipsométricos (“SEA User’s Reference Manual”, 2012). Os filmes poliméricos estudados nesse trabalho, como visto anteriormente, necessitou da utilização das seguintes leis:

- Cauchy: aplicada na caracterização de isolantes e semicondutores ou materiais transparentes na região espectral UV / VIS, se o efeito da polarização atômica puder ser negligenciado.
- Cauchy com Cauda de Urbach: usada para materiais dielétricos e semicondutores com absorção fraca, apresentando coeficiente de absorção é descrito com uma função exponencial de variação lenta um coeficiente de absorção descrito com uma função exponencial de variação lenta
- Lorentz: baseada na equação clássica de movimento para um oscilador dipolo harmônico em meio viscoso pode ser aplicada a semicondutores e isolantes.
- Tauc-Lorentz: aplicada à parametrização de funções dielétricas de sistemas amorfos semicondutores e isoladores na região inter-banda, bem como óxidos condutores transparentes.
- Gauss: um modelo de função dielétrica usado em geral para materiais amorfos ou vidros.
- Tanguy: calcula as propriedades ópticas de estruturas semicondutoras altamente excitadas próximas ao gap da banda.

-Adachi DHO: baseada no modelo de função dielétrica, é aplicada a semicondutores do tipo zinco-blenda.

A partir das leis aplicadas e os modelos em que se baseiam, pode-se ter uma idéia das propriedades do material estudado.