

## Estudo por Microscopia de Força Atômica de Filmes Automontados e Curados

Foto: os autores do comunicado técnico

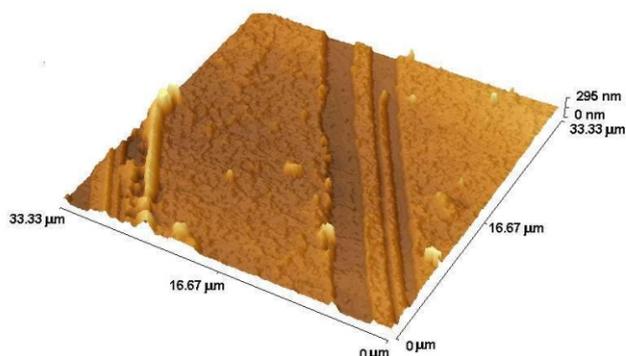


Imagem de Microscopia de Força Atômica de um filme ultrafino de resina fenólica mostrando sulcos para medição da espessura do filme.

Eliton Souto de Medeiros<sup>1</sup>  
Rodrigo Andrade Martinez<sup>2</sup>  
Rubens Bernardes Filho<sup>3</sup>  
Rinaldo Gregório Jr.<sup>4</sup>  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>5</sup>

### Introdução

Sensores químicos usando filmes poliméricos ultrafinos têm recebido grande atenção nos últimos anos devido ao seu baixo custo relativo, possibilidade de miniaturização e diversidade de aplicações, além da possibilidade de ter suas propriedades projetadas em função das necessidades quanto à seletividade e sensibilidade pelo controle da formação do filme e incorporação de outros materiais sensoativos [1,2]. Entre as técnicas utilizadas para obtenção dos filmes ultrafinos, a automontagem oferece muitas vantagens tais como, independência da forma e do tamanho do substrato, o tempo de deposição independe do tamanho do substrato, não há necessidade de usar equipamentos em salas limpas e uma grande quantidade de materiais pode ser automontada [1].

Como as propriedades sensoativas dos filmes ultrafinos dependem da rugosidade, porosidade e espessura é importante controlar tais características durante a produção do filme. Apesar das propriedades sensoativas destes filmes permitirem largo espectro de aplicações, a perda de material durante o uso é um problema que limita a aplicabilidade e durabilidade de filmes ultrafinos como materiais sensoativos em sensores. Isto ocorre porque a dessorção do filme, para a solução em análise ou durante a limpeza dos sensores, é inerente ao processo de automontagem que se baseia principalmente

em forças de atração eletrostática e ligações de hidrogênio que são ligações fracas [3-11]. Para solucionar este problema, alguns estudos foram realizados utilizando polímeros reticuláveis tais como o poli(álcool vinílico) [12] e copolímeros de formaldeído e polianilina [13] para melhorar a adesão e a coesão dos filmes.

A microscopia de força atômica (MFA) permite medir a reposta mecânica (elasticidade, dureza superficial, adesão, módulo de compressão, etc.) de uma superfície através da medida da interação da ponta da agulha com a superfície da amostra. O procedimento consiste na medida da deflexão sofrida pelo cantiléver, ou o equivalente em força de atração, repulsão ou indentação (F) em função do seu deslocamento (d) durante a aproximação da ponta da agulha até que toque e/ou deforme a superfície do filme, e durante o seu afastamento para a posição inicial, distante da superfície. Os gráficos de F versus d, denominados de curvas de força, provêm informações qualitativas e/ou quantitativas relativas às propriedades supramencionadas [14-23]. Por conseguinte, este trabalho propõe um novo método de produção de filmes estáveis baseado na deposição de poli(o-etoxianilina) alternada com fenol-formaldeído (POEA/PF) seguida de cura a 150°C. Os filmes foram analisados utilizando microscopia de força atômica (MFA) para avaliar alterações na morfologia, espessura e coesão devido ao processo de cura.

<sup>1</sup> Eng. Materiais, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP. [eliton@cnpdia.embrapa.br](mailto:eliton@cnpdia.embrapa.br)

<sup>2</sup> Eng. Materiais, Grad., aluno de iniciação científica na Embrapa Instrumentação Agropecuária e UFSCar, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP.

<sup>3</sup> Físico, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP. [rubens@cnpdia.embrapa.br](mailto:rubens@cnpdia.embrapa.br)

<sup>4</sup> Físico, Dr., UFSCar, Rodovia Washington Luiz, Km 235, CEP 13560-970. [gregorio@power.ufscar.br](mailto:gregorio@power.ufscar.br)

<sup>5</sup> Eng. Materiais, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P. 741, CEP 13560-970, São Carlos, SP. [mattoso@cnpdia.embrapa.br](mailto:mattoso@cnpdia.embrapa.br)

## Experimental

A Poli(o-etoxianilina) dopada com ácido canforsulfônico POEA (CSA) foi sintetizada de acordo com a metodologia descrita na literatura [24], que consiste na polimerização interfacial da o-etoxianilina (Sigma Aldrich, USA) dissolvida em tolueno (Mallinckrodt Baker, USA) como fase orgânica e o oxidante, persulfato de amônio (Merk, USA), e o dopante, ácido canforsulfônico (Sigma Aldrich, USA), dissolvidos em água ultra-pura (milli-Q) como fase aquosa. A concentração de monômero e dopante (CSA) foi mantida em 1,0 M, e a relação monômero-oxidante foi fixa em 4:1. A síntese foi realizada em temperatura ambiente ( $25\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ) por 12 h. Para remoção dos subprodutos da polimerização o polímero foi filtrado e lavado exaustivamente com água ultra-pura e seco em vácuo por 24 h.

O polímero resultante, na forma dopada foi dissolvido em álcool etílico comercial para formar uma solução 10-3M, baseando-se na massa molar do tetrâmero dopado, e a resina fenol-formaldeído (PF) (Crios Resinas, Brasil) foi dissolvida em álcool à concentração de 1g/L. Estes polímeros foram depositados por automontagem em substratos de vidro óptico (BK7 Superwrite, Opto Eletrônica S. A.) de dimensões padronizadas (30 x 10 x 1 mm) para formar os filmes automontados de POEA/PF com 15 bicamadas, em pH 3. O processo de cura foi realizado em um forno onde as amostras foram mantidas por 3 minutos a uma temperatura de  $150^\circ\text{C}$ . Estas condições experimentais para a cura foram baseadas em estudos prévios da cinética de cura da resina PF por calorimetria exploratória diferencial (DSC) [25].

As imagens de microscopia de força atômica foram obtidas em um microscópio Topometrix modelo Discoverer TMX 2010, em modo contato, utilizando um cantiléver com raio de ponta inferior a 20 nm e constante de mola de 0,6 Nm.

A metodologia de medida de espessura do filme consistiu em raspar cuidadosamente, com uma espátula, as camadas do filme para a formação de degraus que permitissem a avaliação da espessura do filme. As medidas de espessura e rugosidade, do filme, foram resultados de médias de 6 medidas.

As medidas de curva de força (força vs. distância) foram realizadas para filmes curados e não curados através da nanoindentação do filme com a ponta da agulha. Os cálculos da rigidez do filme foram realizados através do valor da inclinação das curvas de força entre 150 e 225 nm.

## Resultados e discussão

O processo de automontagem da POEA (CSA) alternada com PF produziu filmes multicamadas que, após o processo de cura, formam uma estrutura semi-interpenetrante (semi-IPN) com ligações covalentes, conforme ilustrado na Fig. 1.

A caracterização por AFM mostra que os filmes sofreram mudanças morfológicas com o processo de reticulação, medidas através da espessura e da

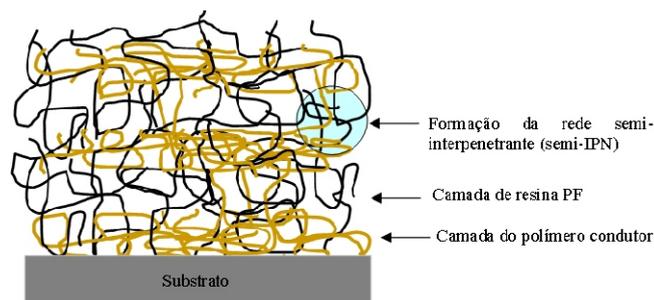


Fig. 1. Ilustração da formação de uma rede tridimensional semi-interpenetrante (semi-IPN) de filme multicamadas de POEA (CSA) alternada com PF.

rugosidade, conforme se observa na Fig. 2. A parte superior dessa figura exhibe detalhe do degrau formado no filme para determinação da espessura e na parte inferior à análise de linha mostrando a variação na espessura dos filmes.

As imagens apresentadas nas Fig. 2(a) e 2(b) mostram que a espessura do filme decresceu com a cura de  $86,8 \pm 8,1$  nm para  $55,9 \pm 5,2$  nm. O mesmo comportamento foi observado na medida da rugosidade média que passou de  $24,4 \pm 0,3$  nm para  $14,8 \pm 0,8$  nm. Essa alteração da rugosidade e da espessura do filme é conseqüência de dois fatores: perda de água que permanece entre as camadas durante o processo de deposição e da liberação de subprodutos da cura que são normalmente seguidos por uma reacomodação das cadeias nas camadas de modo a torná-las mais empacotadas; conseqüentemente, o filme torna-se menos espesso e menos rugoso.

Os testes de adesão dos filmes automontados de POEA(CSA)/PF curados e não curados estão ilustrados através das curvas de força (F versus d) mostradas na Fig. 3.

Os resultados da Fig. 3 indicam que a resistência mecânica do filme aumentou com o processo de cura, isto foi observado pela alteração da inclinação da curva de aproximação entre o cantiléver e o filme, nas regiões 250-125 nm e 250 100 nm, respectivamente, para o filme não curado e curado. Para o filme não curado foi observada alteração contínua na inclinação da curva de aproximação indicando que ocorre uma deformação plástica contínua neste com a aproximação do cantiléver (processo de nanoindentação). Por outro lado, para o filme curado, há uma mudança mais acentuada na inclinação devido à formação de uma superfície mais rígida em conseqüência da cura que dificulta, por conseguinte, a nanoindentação. Este comportamento também se reflete no valor da inclinação da curva entre 150 e 225 nm, relacionada com a rigidez do filme, que passou de  $-(19.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}$  para  $-(28.9 \pm 0.1) \times 10^{-4}$  nN/nm com a cura do filme, indicando que houve um aumento na rigidez (e na coesão) com o processo de cura do filme. As mudanças na coesão, rugosidade e rigidez causaram a diminuição da sensibilidade dos filmes curados, constatada através de medidas sensoriais [2].

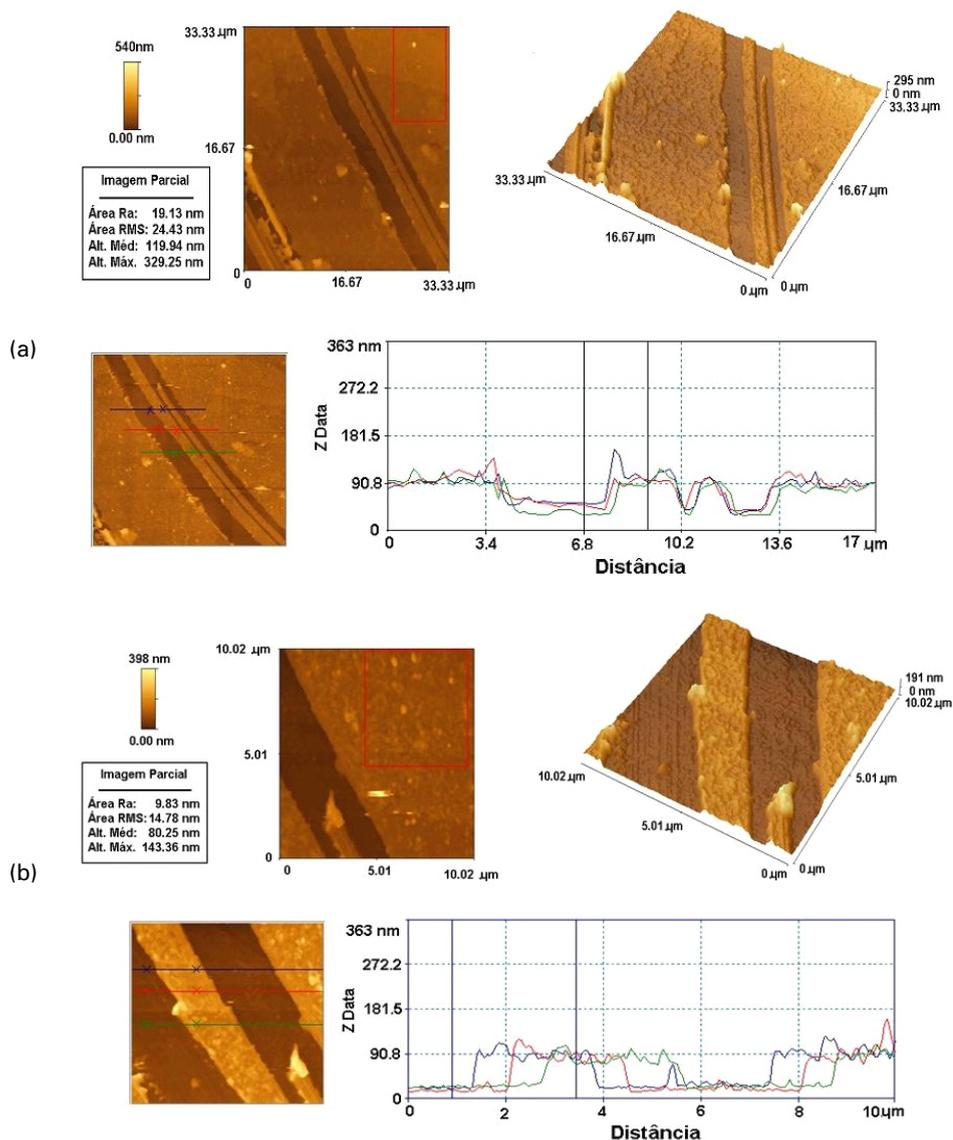


Fig. 2. Imagens obtidas com MFA para filmes ultrafinos com 15 bicamadas de poli(o-etoxianilina) alternada com resina PF: (a) filme não curado, (b) filme curado. Cada figura apresenta uma imagem tridimensional com os degraus obtidos através da remoção parcial do filme depositado.

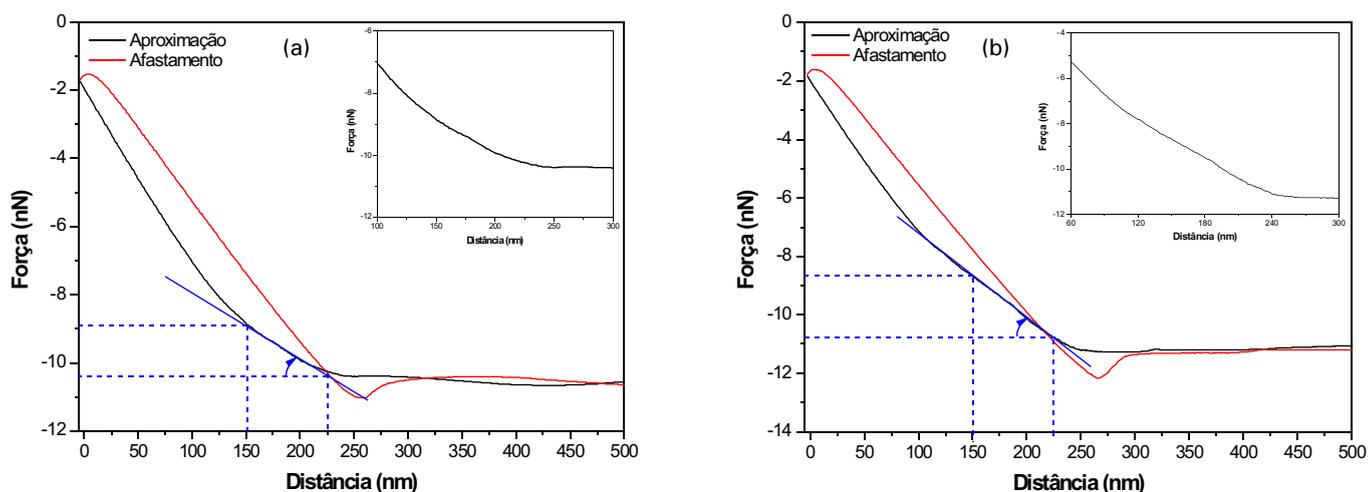


Fig. 3. Curvas força vs. distância, obtidas por microscopia de força atômica: (a) amostra não curada de filme de POEA/PF e (b) filme de POEA/PF curado por 3 minutos a 150°C.

**Conclusões**

Filmes curados de POEA/PF foram produzidos pela técnica de automontagem onde a resina PF serviu como agente de cura e alternante. As análises dos filmes com microscopia de força atômica (MFA) proveram informações úteis para o entendimento das alterações

estruturais e morfológicas causadas nos filmes pelo processo de cura. Essas informações são de grande importância no entendimento das propriedades sensíveis destes filmes que podem ser potencialmente usados como materiais sensíveis em sensores.

## Referências Bibliográficas

- MEDEIROS, E. S.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Sensing applications of conjugated polymers. In: GRIMES, C. A.; DICKEY, E. C.; PISHKO, M. V. (Eds.). Encyclopedia of Sensors. Stevenson Ranch: ASP, 2006. v.10. no prelo.
- MEDEIROS, E. S. Desenvolvimento de sensores de polímeros condutores para avaliação de sucos de laranja. 2006. 154 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - DEMA, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- CHEUNG, J. H.; STOCKTON, W. B.; RUBNER, M. F. Molecular level processing of conjugated polymers .3. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via electrostatic interaction. *Macromolecules*, Easton, v. 30, e. may, p. 2712, 1997.
- DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: toward laseder polymeric multicomposites. *Science*, Washington DC, v. 277, e. 5330, p. 1232, 1997.
- CHANG-YEN, D. A.; LVOV, Y.; McSHANE, M. J. Electrostatic self-assembly of a ruthenium-based oxygen sensitive dye using polyion-dye interpolyelectrolyte formation. *Sensors and Actuators B Chem.*, Lausanne, v. 87, e. 2, p. 336, 2002.
- LVOV, Y. et al. A careful examination of the adsorption step in the alternate layer-by-layer assembly of linear polyanion and plication. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, Amsterdam, v. 146, e. 1-3, p. 337-343, 1999.
- LVOV, Y. et al. Thin film nanofabrication via layer-by-layer adsorption of tubule halloysite, spherical silica, proteins and polycations *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, Amsterdam, v. 198, p. 375-382, 2002.
- Al, H. et al. Biocompatibility of layer-by-layer self-assembled nanofilm on silicone rubber for neurons. *J. Neurosci. Methods*, Amsterdam, v. 128, e. 1-2, p. 1-8, 2003.
- DISAWAL, S.; QIU, J.; ELMORE, B. B.; LVOV, Y. M. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, Amsterdam, v. 32, p. 145, 2003.
- PATERNO, L. G.; CONSOLIN FILHO, N.; MEDEIROS, E. S.; TAKEDA, H. H.; MARTINEZ, R. A.; MATTOSO, L. H. C. Studies on the Deposition of Nanostructured Films of Conducting Polymers. In: WORKSHOP ON SEMICONDUCTOR NANODEVICES AND NANOSTRUCTURED MATERIALS, 3., 2004, March 24-27, SalvadorBA, Abstracts... Salvador: MCT, CNPq, 2004. 1 CD-ROM.
- ADAMCZYK, Z.; WARSZYNSKI, P. Role of electrostatic interactions in particle adsorption. *Adv. Colloid Interface. Sci.*, Amsterdam, v. 63, p. 41-149, 1996.
- GANGOPADHYAY, R.; DE, A. Conducting semi-IPN based on polyaniline and crosslinked poly(vinyl alcohol). *Synthetic Metals*, Lausanne, v. 132, e. 1, p. 21-28, 2002.
- LIU, G.; FREUND, M. S. Neu approach for the controlled cross-linking of polyaniline: synthesis and characterization. *Macromolecules*, Easton, v. 30, e. 19, p. 5660-5665, 1997.
- PRATER, C. B.; MAIVALD, P. G.; KJOLLER, K. J.; HEATON, M. G. Probing Nano-Scale Forces with the Atomic Force Microscope. *Digital Instruments*, Santa Barbara, CA, p. 1-16, 1995.
- ATOMIC force microscopy (AFM). In: *Handbook of Analytical Methods for Materials, Materials Evaluation and Engineering*. London: Plymouth, 2001. p. 7.
- HERRMANN, P. S. P. et al. Microscopia de Varredura por Força: Uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, p. 51-61, Out/Dez, 1997.
- TSUKRUK, V. L. Scanning Probe Microscopy of Polymer Surfaces. *Rubber Chemistry and Technology*, Akron, v. 70, p. 430-467, 1997.
- TAN, S.; SHERMAN JR., R. L.; FORD, W. T. Nanoscale Compression of Polymer Microspheres by Atomic Force Microscopy. *Langmuir*, Washington, v. 20, p. 7015-7020, 2004.
- DOMKE, J.; RADMACHER, M. Measuring the Elastic Properties of Thin Polymer Films with the Atomic Force Microscopy. *Langmuir*, Washington, v. 14, p. 3320-3325, 1998.
- EATON, P. et al. Combined Nanoidentation and Adhesion Force Mapping Using the Atomic Force Microscope: Investigation of a Filled Polysiloxane Coating. *Langmuir*, Washington, v. 18, p. 100011-10015, 2002.
- SYED ASIF, S. A.; COLTON, R. J.; WAHL, K. J. Nanoscale Surface Mechanical Property Measurements: Force Modulation Techniques Applied to Nanoindentation. In: FROMMER, J.; OVERNEY, R. (Eds.). *Interfacial Properties on the Submicron Scale*, Washington DC: ACS Books, 2000.
- HEINZ, W. F.; HOH, J. H. Spatially resolved force spectroscopy of biological surfaces using the atomic force microscope. *Trends in Biotechnology*, Amsterdam, v. 17, issue 4, p. 143-150, 1999.
- GOTSMANN, B.; ANCZYKOWSKI, B.; SEIDEL, C.; FUCHS, H. Determination of tipsample interaction forces from measured dynamic force spectroscopy curves. *Appl. Surf. Sci.*, Amsterdam, v. 140, p. 314319, 1999.
- ZHANG, X. et al. Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization. *Synthetic Metals*, Lausanne, v. 145, e. 1, p. 23-29, 2004.
- MEDEIROS, E. S. et al. Curing behavior of a novolac-type phenolic resin analyzed by differential scanning calorimetry. *J. Appl. Polym. Sci.*, New York, v. 90, e. 6, p. 1678-1682, 2003.

## Comunicado Técnico, 69

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:  
**Embrapa Instrumentação Agropecuária**  
 Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741  
 CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
**Fone:** 16 3374 2477  
**Fax:** 16 3372 5958  
**E-mail:** sac@cnpdia.embrapa.br  
 www.cnpdia.embrapa.br

1a. edição

1a. impressão 2005: tiragem 300

## Comitê de Publicações

**Presidente:** Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz  
**Secretária Executiva:** Valéria de Fátima Cardoso  
**Membros:** Dra. Débora Marcondes B. P. Milori,  
 Dr. João de Mendonça Naime,  
 Dr. Washington Luiz de Barros Melo

**Membro Suplente:** Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior

## Expediente

**Supervisor editorial:** Dr. Victor Bertucci Neto  
**Revisão de texto:** Dr. Victor Bertucci Neto  
**Normalização bibliográfica:** Valéria de Fátima Cardoso  
**Tratamento das ilustrações:** Valentim Monzane  
**Editoração eletrônica:** Valentim Monzane