



PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE *COVALENT ORGANIC FRAMEWORK* (COF)  
USANDO PROCESSOS DE *PVD* E EXFOLIAÇÃO POR ULTRASSOM

Cleverson José Ferreira de Oliveira

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro  
Junho de 2020

PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE *COVALENT ORGANIC FRAMEWORK (COF)*  
USANDO PROCESSOS DE *PVD* E EXFOLIAÇÃO POR ULTRASSOM

Cleverson José Ferreira de Oliveira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Aprovada por: Profa. Renata Antoun Simão, DSc.  
Prof. Pierre Mothé Esteves, DSc.  
Prof. Raoni Schroeder Borges Gonçalves, DSc.  
Prof. Marcelo Borges Mansur, DSc.  
Dr. Bráulio Soares Archanjo, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
JUNHO DE 2020

Oliveira, Cleverton José Ferreira de

Produção de Filmes Finos de *Covalent Organic Framework (COF)* usando Processos de *PVD* e Exfoliação por Ultrassom / Cleverton José Ferreira de Oliveira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XXII, 133 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 126-133.

1. Filme Fino. 2. COF. 3. Solvente. 4. *PVD*. 5. Ultrassom. 6. Nucleação. I. Simão, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Aos meus pais Manuel José de Oliveira (in memoriam)  
e Deise Ferreira de Oliveira e à minha esposa  
Cláudia Coelho de Oliveira

## AGRADECIMENTOS

À Fé, à Esperança e ao Amor que nos dão força para viver e me ajudaram a concluir mais este importante desafio.

Aos meus pais Manuel José de Oliveira (*in memoriam*) e Deise Ferreira de Oliveira, por minha criação e formação. Em especial, à minha mãe, pelo seu amor incondicional, pelo incentivo ao estudo e torcida em todos os momentos de minha vida e ao meu pai pela transmissão dos seus valores e sabedoria.

À minha querida esposa Cláudia Coelho de Oliveira, por todo amor, companheirismo, incentivo e compreensão durante o doutorado e sempre. À sua mãe Maria Lúcia de Carvalho Coelho (*in memoriam*) pelo incentivo e apoio no início desta jornada.

À minha orientadora Profa. Renata A. Simão, pelo acolhimento no Programa de Pós-Graduação do PEMM, pela amizade, pelas lições em aula e de vida e pela orientação durante o doutorado.

Ao Prof. Pierre M. Esteves, pela amizade e discussões técnicas, que colaboraram muito para o meu aprendizado e para o amadurecimento desta tese.

Aos colegas passados e aos contemporâneos do Laboratório de Modificação e Caracterização de Superfícies – LabAFM, LES e do PEMM: Anderson, Antônio, Apoená, Beatriz, Bernardo, Cláudio, Eduardo Almeida, Érica, Felipe, Igor Guida, Isabelle Kling, Jennifer Cristancho, José Souza (Zé), Maíra, Soraya, Thaísa, Mahyar Fazeli, Meysan, Olavo, Rafael Cruz (Cabelo), Samuel, Tadeu, Yasmim Watanabe e Yuri Silva pelo apoio, discussões técnicas, companheirismo em todos os momentos.

Aos colegas passados e aos contemporâneos do Laboratório INTERLAB (UFRJ/IQ): Felipe Lopes, Fernanda Guedes, Juliana Carvalho, João César Ferreira (JC), Matheus, Renata Avena Maia, Ricardo Coelho, Sunny Freitas e Zelicko Petrovski.

À equipe do Laboratório de Energia de Superfícies (PEMM/LES) Heleno, Jackson e Márcia pelo apoio nas análises e suporte em todas as horas.

Aos colegas da Engenharia de Nanomateriais (COPPE/PENT): Thiara Francis, Cláudia Caldas, Marla Horta, Vlademir Figueiredo, Aryadne Arcas e Lucas Sassi pelo companheirismo e apoio nas tarefas das disciplinas.

A todos os funcionários do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) e seus diversos laboratórios pela contribuição à minha formação e pelo apoio à realização desta pesquisa. Um agradecimento especial ao Sr. Francisco de Assis por ajudar a lidar com os problemas de matrícula e inscrição em disciplina.

À Divisão de Materiais do INMETRO, em especial, aos Dr. Carlos Alberto Achete e Dr. Bráulio Soares Archanjo, à colega Isabelle Kling e ao Técnico Senna pelo apoio e análises realizadas.

Aos colegas de trabalho da Gerência GEOQUÍMICA em PETROBRAS/CENPES pelo apoio durante todo o doutorado. Em especial, aos colegas Dr. Eugênio Santos Neto e Dr. Alexandre de Andrade Ferreira pela responsabilidade de supervisão / mentoria e ao Geólogo Jarbas Poley Guzzo pela revisão do texto do artigo publicado.

A Dra. Mônica Teixeira da Silva, da Gerência QUÍMICA em PETROBRAS/CENPES, pela realização das análises de infravermelho que foram fundamentais para vencer os desafios de para a caracterização dos filmes finos. Ao Dr. Álvaro Saavedra pela amizade e apoio nas análises de RX.

À PETROBRAS pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento desta Tese.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção de grau de Doutor em Ciências (D. Sc.).

PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE *COVALENT ORGANIC FRAMEWORK (COF)*  
USANDO PROCESSOS DE *PVD* E EXFOLIAÇÃO POR ULTRASSOM

Cleverson José Ferreira de Oliveira

Março / 2020

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Nesta tese foram estudados dois processos para obtenção de filmes finos de estruturas orgânicas covalentes (*COF*, em inglês). O uso de substrato de vidro e a possibilidade de a superfície ter geometria variável foram restrições que nortearam o trabalho. O objetivo distante, que não faz parte desta tese, é a deposição de *COF* em superfície de coluna capilar de cromatografia gasosa, que são feitas de vidro e tem diâmetro interno de poucas centenas de micrometros.

Na primeira parte, uma abordagem do tipo *bottom-up* foi testada. O *COF-1* foi obtido por sublimação dos blocos de construção e sua deposição sobre vidro num processo de deposição física de vapor (*PVD*, em inglês). A formação do filme fino pode ser verificada visualmente e por diversas técnicas, porém o produto foi considerado policristalino.

Na segunda etapa do trabalho foi realizada a abordagem *top-down*. O *COF RIO-1* foi sintetizado previamente em forma de pó. O *RIO-1* foi suspenso em diversos solventes por meio de ultrassom. As partículas em suspensão colidiram contra uma lâmina de vidro formando o filme fino.

Sob ultrassom, a evolução das bolhas é regida pela equação de Rayleigh-Plesset. Após simplificar a equação, o raio de surgimento da bolha ( $R_{0+}$ ) e de seu colapso ( $R_{Max}$ ) foram calculados. A relação de  $(dR_{0+} / dt)$  com os parâmetros de Hansen (HSP), demonstrou que existe correlação linear com as três classes de solventes testados (apolares, polares e com ligações de hidrogênio). A correlação é expressa experimentalmente pela morfologia dos filmes de *COF* depositados sobre vidro.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.).

PRODUCTION OF COVALENT ORGANIC FRAMEWORK (COF) THIN FILMS BY  
PVD AND ULTRASOUND EXFOLIATION PROCESSES

Cleverson José Ferreira de Oliveira

March / 2020

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this thesis two processes were studied to obtain covalent organic framework (COF) thin films. Use of glass substrate and the possibility of the surface having variable geometry were restrictions that guided this work. The long time goal, which is not part of this thesis, is the deposition of COF on the surface of a glass capillary column of gas chromatography with internal diameter of a few hundred micrometers.

In the first part, a bottom-up approach was tested. COF-1 was obtained by sublimating the building blocks and depositing them on glass in a process of physical vapor deposition (PVD). The formation of the thin film can be checked visually and by several techniques, but the product was considered polycrystalline.

In the second stage of the work, the top-down approach was performed. COF RIO-1 was previously synthesized in powder form. RIO-1 was suspended in several solvents by means of ultrasound. The suspended particles collided against a glass slide forming the thin film.

Under ultrasound, the evolution of the bubble is governed by the Rayleigh-Plesset equation. After simplifying the equation, the radius of the bubble's appearance ( $R_{0+}$ ) and its collapse ( $R_{Max}$ ) were calculated. The relationship of ( $dR_{0+} / dt$ ) with the Hansen parameters (HSP), demonstrated that there is a linear correlation with the three classes of solvents tested (nonpolar, polar and with hydrogen bonds). The correlation is expressed experimentally by the morphology of the COF films deposited on glass.

## Sumário

1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVO .....	1
1.1. MOTIVAÇÃO.....	1
1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	1
2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS .....	2
2.1. Covalent Organic Frameworks (COF) .....	2
2.1.1. Propriedades dos COFs .....	7
2.1.2. Formas de síntese de COFs.....	7
2.1.2.1. Solvólise ou Método Solvotérmico.....	8
2.1.2.2. Síntese por Microondas .....	10
2.1.2.3. Síntese por Ultrassom.....	10
2.1.2.4. Síntese Mecanoquímica (Síntese por Ação Mecânica) .....	10
2.1.2.5. Síntese por Polimerização em Superfície.....	11
2.1.2.5.1. Polimerização por Ativação Térmica.....	11
2.1.2.5.1.1. Deposição por Ultra Alto Vácuo .....	11
2.1.2.5.1.2. Deposição por <i>Drop-Casting</i> .....	12
2.1.2.5.2. Polimerização por Ativação de Feixe Eletrônico .....	13
2.1.2.5.3. Polimerização por Ativação Mecânica por Ponta (Tip).....	14
2.1.3. Aplicações Materiais dos COFs.....	15
2.2. Solventes .....	18
2.2.1. Interações soluto – solvente .....	18
2.2.1.1. Soluções .....	18
2.2.1.2. Forças intermoleculares .....	19
2.2.1.2.1. Forças íon-dipolo .....	19
2.2.1.2.2. Forças dipolo – dipolo.....	19
2.2.1.2.3. Forças dipolo - dipolo induzido .....	19
2.2.1.2.4. Forças dipolo induzido - dipolo instantâneo (London ou Dispersão) .....	20
2.2.1.2.5. Ligação de hidrogênio .....	20
2.2.1.2.6. Interações Doador-Receptor de Par de Elétrons (DPE/RPE).....	20
2.2.1.2.7. Interações solvofóbicas .....	21
2.2.1.3. Solvatação .....	22
2.2.2. Classificação de solventes.....	22
2.2.2.1. Classificação de solventes pelos constituintes químicos .....	22
2.2.2.2. Classificação de solventes usando constantes físicas.....	23

2.2.2.3. Classificação de solventes em termos de interação específica soluto / solvente .....	24
2.2.3. Classificação de solventes (Hansen) .....	25
2.3. Processos de Deposição.....	28
2.3.1. Deposição Física a partir de Vapor ( <i>PVD</i> ) .....	28
2.3.2. Deposição Física por Ultrassom ( <i>US</i> ).....	31
2.4. Processos de Nucleação em Líquidos .....	37
2.4.1. Nucleação Homogênea de Bolhas.....	37
2.4.2. Nucleação Heterogênea de Bolhas .....	38
2.4.2.1. Tipos de Nucleação .....	40
2.4.2.1.1. Nucleação Tipo I Homogênea Clássica .....	40
2.4.2.1.2. Nucleação Tipo II Heterogênea Clássica .....	40
2.4.2.1.3. Nucleação Tipo III Pseudo-Clássica .....	40
2.4.2.1.4. Nucleação Tipo IV Não-Clássica .....	41
2.4.2.2. Falhas no Modelo de Nucleação Clássica.....	41
2.4.2.3. Evidências para a nucleação do tipo III e IV.....	42
2.4.2.4. Mecanismo de retenção de gás e estabilidade da cavidade com gás. ....	42
2.4.2.5. Crescimento da bolha .....	42
2.5. Processos de Nucleação em Sólidos .....	43
2.5.1. Nucleação .....	43
2.5.1.1. Teoria Capilar .....	46
2.5.1.1.1. Modos de Crescimento do Filme .....	47
2.5.1.2. Teoria Atomística da Nucleação.....	49
2.5.1.2.1. Teoria de Walton-Rhodin.....	49
2.5.1.2.2. Modelo Cinético de Nucleação .....	50
2.5.2. Coalescência.....	51
2.5.2.1. Amadurecimento de Ostwald .....	52
2.5.2.2. Sinterização .....	53
2.5.2.3. Migração de Aglomerados .....	54
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	56
3.1. Processo <i>PVD</i> .....	56
3.1.1. Espectroscopia de Infravermelho ( <i>FTIR</i> ) .....	59
3.1.2. Ângulo de Contato.....	59
3.1.3. Microscopia de Força Atômica ( <i>AFM</i> ).....	60
3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura ( <i>SEM</i> ) .....	60
3.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão ( <i>TEM</i> ).....	60
3.1.6. Análise Termo-Gravimétrica ( <i>TGA</i> ).....	61

3.1.7.	Difratometria de RX (DRX) .....	61
3.1.8.	Perfilometria .....	62
3.2.	Processo de Exfoliação e Deposição por Ultrassom .....	62
3.2.1.	Solventes.....	62
3.2.2.	Processamento por Ultrassom.....	63
3.2.2.1.	Preparação do <i>COF RIO-1</i> .....	63
3.2.2.2.	Preparação do substrato .....	63
3.2.2.3.	Preparação da suspensão e revestimento .....	64
3.2.3.	Espectroscopia de Infravermelho ( <i>FTIR</i> ) .....	65
3.2.4.	Microscopia de Força Atômica ( <i>AFM</i> ).....	65
3.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura ( <i>SEM</i> ) .....	65
3.2.6.	Microscopia Eletrônica de Transmissão ( <i>TEM</i> ).....	65
3.2.7.	Espalhamento Dinâmico de Luz ( <i>DLS</i> ) .....	66
4.	RESULTADOS .....	67
4.1.	Resultados Experimentais de <i>COF-1</i> .....	67
4.1.1.	Espectroscopia de Infravermelho ( <i>FTIR</i> ) .....	67
4.1.2.	Perfilometria .....	74
4.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura ( <i>SEM</i> ) .....	75
4.1.4.	Análise Termo-Gravimétrica ( <i>TGA</i> ).....	76
4.1.5.	Ângulo de Contato.....	78
4.1.6.	Difratometria de Raio X (DRX).....	81
4.1.7.	Microscopia Eletrônica de Transmissão ( <i>TEM</i> ).....	83
4.2.	Resultados Experimentais de <i>COF RIO-1</i> .....	84
4.2.1.	Espectroscopia de Infravermelho ( <i>FTIR</i> ) .....	84
4.2.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	87
4.2.3.	Microscopia Eletrônica de Transmissão ( <i>TEM</i> ) e Feixe de Íons Focalizado ( <i>FIB</i> ) .....	93
4.2.4.	Microscopia de Força Atômica ( <i>AFM</i> ).....	97
4.2.5.	Análise por Espalhamento Dinâmico de Luz.....	104
4.2.6.	Estudo da Equação de Rayleigh-Plesset.....	109
4.2.6.1.	Definição de $R_{0+}$ e $R_{Max}$ a partir da equação de Rayleigh-Plesset.....	110
4.2.6.2.	Planejamento do tamanho final da partícula.....	112
5.	DISCUSSÃO .....	115
5.1.	Proposição de Tese 1: O processo de Deposição Física de Vapor pode ser utilizado para produzir filmes finos de <i>COF</i> ?.....	115
5.2.	Proposição de Tese 2: O processo de Exfoliação por Ultrassom pode ser utilizado para produzir filmes finos de <i>COF</i> ?.....	116

6. CONCLUSÃO .....	125
7. REFERÊNCIAS .....	126

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1: Representação da estrutura 2D de *COF-1* (a) AB alternado e (b) AA eclipsado: carbono (preto), hidrogênio (amarelo), boro (rosa) e oxigênio (vermelho). Extraído de [7]. ..... 5
- Figura 2: Síntese e estrutura do *COF RIO-1*. ..... 6
- Figura 3: Reação de condensação do ácido borônico e diborônico usadas para a obtenção do *COF-1*. Extraído de [1]. ..... 9
- Figura 4: Imagem de STM (120 nm x 90 nm) de monocamada aproximadamente completa de filme de *SCOF-1* formado a partir da deposição de BDBA sobre Ag(111). O detalhe mostra a sobreposição de estrutura química obtida por cálculo DFT [3]. ..... 11
- Figura 5: Esquema de reação do processo de polimerização sequencial. (a) desidratação do ácido borônico para formar o anel de boroxina. (b) reação de acoplamento de Ullmann com formação da ligação C-C. Extraído de [34]. ..... 12
- Figura 6: Imagem de STM (10 x 5 nm<sup>2</sup>) de uma fase de BDBA / Ag(100), não covalente, auto-montada através de pontes de hidrogênio com um modelo molecular sobreposto. Extraído de [16]. ..... 14
- Figura 7: Polimerização induzida por feixe de elétrons. Esquerda: Fase de BDBA, não covalente, auto-montada através de pontes de hidrogênio com alguns poucos núcleos de polímero observáveis. Direita: Fase após irradiação por feixe de elétrons mostrando a polimerização total da superfície. Extraído de [16]. ..... 14
- Figura 8: Polimerização de BDBA induzida por ponta. (a) a ponta do STM é trazida muito próxima da camada automontada e varre uma pequena área indicada pela seta; (b) a reação de polimerização é iniciada; (c, d) a reação propaga-se lentamente até o desaparecimento da fase auto-montada. Extraído de [16]. ..... 15
- Figura 9: Vaporização e condensação hipotética de uma molécula em um solvente. A saída da molécula deixa um espaço vazio teórico. .... 25
- Figura 10: No topo: estruturas químicas dos compostos 1 e 2. No meio: (a) representação do empacotamento cristalino unidimensional do composto

2 mostrando as ligações intermoleculares como linhas pontilhada (vermelha, O···I, púrpura, I···I, azul, O···H—C, verde, F···H—C); (b) Empacotamento 3D do composto 2 mostrando a estrutura em camadas; (c) Estrutura helicoidal do composto 1. Embaixo: Imagem de AFM de filmes oriundos de 1 e 2. (a, b) Composto 1 depositado sobre silício puro (10 e 100 nm, respectivamente); (c, d) composto 2 depositados sobre silício puro (10 nm) e substrato de silício funcionalizado com uma monocamada de 3 (10 nm), respectivamente [49]. As montagens cristalinas de 1 e 2 fabricadas por *PVD*, exibem morfologias de filme controláveis. A morfologia de superfície do filme oriundo de 2 pode ser variada desde objetos alongados, grãos em forma de cone e ilhas interconectadas para grãos relativamente grandes. O empacotamento molecular das montagens oriundas de 1 é idêntica aos cristais crescidos em solução. O filme fino do composto 2 é composta de uma estrutura cristalina diferente. Aparentemente, a introdução do grupo N-óxido resulta em um empacotamento cristalino mais frouxo, o qual varia pela interação com a superfície do substrato [49].

Figura 11: Crescimento da bolha e implosão (adaptado da ref. [57]).	33
Figura 12: Resumo gráfico do evento de formação, crescimento e subsequente colapso da bolha ao longo de ciclos acústicos. Uma bolha oscila em fase com a onda sonora aplicada, contraindo no ciclo de compressão e expandindo no ciclo de rarefação. Adaptado de [63].	34
Figura 13: Sob a influência de um campo acústico o núcleo da bolha pode crescer via (i) coalescência ou (ii) difusão retificada. Após alcançar um tamanho instável, a bolha irá colapsar, possivelmente fragmentando para formar bolhas menores acompanhadas por uma emissão de luz, se as condições permitirem. As bolhas que se tornam maiores do que o tamanho crítico deixaram o líquido por flutuabilidade. Adaptado de [63].	36
Figura 14: (a) Gráfico da energia livre de Gibbs, $\Delta G$ , versus raio da bolha, $r$ . Onde $\Delta G^* = \max$ determina o raio do núcleo crítico $r^*$ . Adaptado de [67]. (b) Representação da (1) nucleação homogênea, (2) nucleação heterogênea e (3) nucleação em microcavidades de gás preexistentes. Adaptado de [67].	37

Figura 15: Nucleação homogênea e heterogênea clássicas do tipo I e II, respectivamente. Adaptado de [68].	39
Figura 16: Nucleação tipo III, pseudo-clássica e tipo IV, não-clássica. Adaptado de [68].	41
Figura 17: Curva exibindo a variação de $\Delta G$ em função da supersaturação de vapor, $S_v$ , em processo de nucleação de processo <i>PVD</i> .	44
Figura 18: Variação da energia livre ( $\Delta G$ ) em função do raio ( $r$ ) do núcleo. Repetição da figura 14 adaptada de [67], desta vez representando a formação de um núcleo de partículas sólidas.	44
Figura 19: Representação dos diferentes estágios de formação e separação de fase. São indicados a nucleação randômica e a decomposição espinodal no regime de formação do aglomerado. Crescimento difusivo, coalescência e quebra da rede espinodal no estágio de crescimento inicial. Coalescência posterior e Ostwald Ripening no último estágio. Extraído e adaptado de [72].	45
Figura 20: Esquema do processo de nucleação atomístico básico sobre superfície do substrato durante a deposição do vapor. Adaptado de [71].	47
Figura 21: Dependência de $N(t)$ com o tempo e a temperatura do substrato $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$ . Adaptado de Ohring, 2 ed. p. 393 [71].	51
Figura 22: Coalescência de ilhas devido a: (a) amadurecimento de Ostwald, (b) sinterização e (c) migração de aglomerado. Adaptado de [71].	52
Figura 23: Ilustração demonstrando uma ocorrência fictícia de coalescência de ilhas devido à sinterização. Adaptado de [71].	54
Figura 24: Esquema do sistema de evaporação por <i>PVD</i> : (a) energia da concessionária; (b) Variac (autotransformador); (c) transformador; (d) câmara de vácuo; (e) bornes de cobre; (f) barquinha de evaporação.	57
Figura 25: Calibração da temperatura média da barquinha em função da posição do seletor do Variac.	58
Figura 26: Perfil de pressão característica média na câmara de vácuo ao longo do tempo.	59
Figura 27: Estruturas químicas dos onze solventes utilizados.	63
Figura 28: Frascos contendo <i>COF RIO-1</i> disperso em vários solventes.	64
Figura 29: Espectro de infravermelho da lâmina de vidro (substrato).	67

Figura 30: Espectro de infravermelho do substrato após recoberto por 30 minutos. ....	68
Figura 31: Comparação entre espectros de FTIR do substrato puro (vidro puro) e do substrato após recobrimento (vidro A1) por 30 minutos. ....	68
Figura 32: Comparação entre espectros de FTIR do precursor BDBA e do filme de COF-1 após recobrimento por 30 minutos. ....	69
Figura 33: Espectro obtido pela diferença entre espectros de IV do filme de COF-1 depositado e do substrato. ....	69
Figura 34: Espectro de infravermelho sintético do BDBA. ....	70
Figura 35: Tabela de picos de espectroscopia de infravermelho do ácido bórico e do borato. Adaptado de Peak, Luther <i>et al.</i> 2003 [75] apud Ross, 1974. ....	71
Figura 36: Espectro de infravermelho de COF-1 depositado em KRS-5 sem <i>annealing</i> (preto) e após <i>annealing</i> de 24h (vermelho). ....	72
Figura 37: Espectro de infravermelho de COF-1 depositado em KRS-5 após <i>annealing</i> de 24h (vermelho) e após <i>annealing</i> de 48h (azul). ....	72
Figura 38: Espectros do ácido borônico, éster boronato e anidreto de boroxina. Extraído de Smith e Northrop, Chem. Matter., (2014), 26, 3781 – 3795 [32]. ....	72
Figura 39: Perfil de perfilometria de filme de COF-1 depositado sobre lâmina de vidro. ....	74
Figura 40: (esquerda) micrografia da borda da lâmina A2 contendo COF-1 depositado. (direita) detalhe em falsa cor da área inferior direita da mesma lâmina. ....	75
Figura 41: Micrografia de extensão plana: (esquerda) área central típica da lâmina A2 e (direita) área central típica da lâmina B2. ....	76
Figura 42: Curvas de análise termo-gravimétrica do substrato puro (lâmina de vidro) ....	76
Figura 43: Curvas de análise termo-gravimétrica do substrato com COF-1 depositado. ....	77
Figura 44: Imagem do filme de COF-1 e de ensaio de gota da amostra A1-a. ....	78
Figura 45: Imagem de ensaio de gota da Amostra A1-b (esquerda) e A1-c (direita). ....	78

Figura 46: Gráfico mostrando a variação do ângulo de contato da gota na amostra A1 contendo filme de COF-1. ....	79
Figura 47: Gráfico mostrando a variação das dimensões da gota na amostra A1 contendo filme de COF-1. ....	79
Figura 48: Gráfico mostrando a variação do valor das derivadas dos ângulos em função do tempo (variação da velocidade angular) da gota na amostra A1 contendo filme de COF-1. ....	80
Figura 49: Gráfico mostrando a variação do valor das derivadas dos ângulos em função do tempo (velocidade de variação angular) da gota na amostra A1 contendo filme de COF-1. ....	81
Figura 50: Espectro de difração de RX da lâmina A-1 com filme de COF-1 depositado. Varredura por 5 minutos. ....	82
Figura 51: Espectro de difração de RX de pó do COF-1. Cotê <i>et al.</i> , Science (2005). ....	82
Figura 52: Esquerda: imagem de TEM de filme de COF-1 depositado. Direita: imagem de difração de um ponto típico da imagem ao lado. ....	83
Figura 53: Espectro de infravermelho do COF RIO-1 em pó, conforme sintetizado... 85	
Figura 54: Espectro de infravermelho do filme de COF RIO-1 depositado sobre lâmina de KBr usando n-hexano como solvente. ....	85
Figura 55: Espectro de infravermelho do filme de COF RIO-1 depositado sobre lâmina de KRS-5 usando etanol como solvente. ....	85
Figura 56: (esquerda) fotomicrografia da superfície da lâmina de vidro; (direita) grãos de cristais de COF RIO-1, conforme sintetizado, depositado sobre fita de carbono. ....	88
Figura 57: (esquerda) COF RIO-1 depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em hexano; (direita) COF RIO-1 depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em isooctano. ....	88
Figura 58: (esquerda) COF RIO-1 depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em tolueno; (direita) COF RIO-1 depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em metanol. ....	89
Figura 59: (esquerda) COF RIO-1 depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em etanol; (direita) detalhe da imagem anterior destacando o crescimento fractal. ....	89

Figura 60: (esquerda) <i>COF RIO-1</i> depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em acetona. (direita) <i>COF RIO-1</i> depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em 1,4-dioxano.....	90
Figura 61: (esquerda) <i>COF RIO-1</i> depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em THF; (direita) <i>COF RIO-1</i> depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em acetonitrila. ....	91
Figura 62: (esquerda) <i>COF RIO-1</i> depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em DCM; (direita) <i>COF RIO-1</i> depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em água. ....	92
Figura 63: Micrografia <i>SEM</i> de vista de corte lateral através de <i>FIB</i> da placa de vidro revestida por <i>COF RIO-1</i> a partir de suspensão em hexano (esquerda) e etanol (direita). ....	94
Figura 64: Micrografia <i>SEM</i> : (a) vista de corte lateral através de <i>FIB</i> da placa de vidro revestida por <i>COF RIO-1</i> a partir de suspensão em acetona. Detalhes medidos: zona branca, 52,43 nm e zona cinza escura imediatamente abaixo, 42,80 nm; (b) placa de vidro revestida por <i>COF RIO-1</i> a partir de suspensão em THF.....	94
Figura 65: Micrografia <i>STEM</i> de placa de silício revestida por <i>COF RIO-1</i> a partir de suspensão em hexano. ....	95
Figura 66: Micrografia <i>SEM</i> : (esquerda, acima) identificação da região 3 na lâmina de vidro revestida com <i>COF RIO-1</i> a partir de suspensão em hexano; (esquerda, abaixo) visualização da região 3 em 3000x; (direita) visualização da região 3 em 60.000x. ....	95
Figura 67: Micrografia <i>SEM</i> : (esquerda, acima) identificação da região 3 na lâmina de vidro revestida com <i>COF RIO-1</i> a partir de suspensão em etanol; (esquerda, abaixo) visualização da região 3 em 3000x; (direita, acima) visualização da região 3 em 20.000x; (direita, abaixo) visualização da região 3 em 60.000x.....	96
Figura 68: Imagem de <i>AFM</i> de <i>COF RIO-1</i> depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em: (esquerda) hexano, 1,24 x 1,24 $\mu\text{m}$ e (direita) hexano, 5 x 5 $\mu\text{m}$ . ....	97
Figura 69: Imagem de <i>AFM</i> de <i>COF RIO-1</i> depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em isoctano, 5 x 5 $\mu\text{m}$ . ....	97

Figura 70: Imagem de <i>AFM</i> de <i>COF RIO-1</i> depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em: (esquerda) tolueno, 2 x 2 $\mu\text{m}$ e (direita) tolueno, 4,5 x 4,5 $\mu\text{m}$ .....	99
Figura 71: Imagem de <i>AFM</i> de <i>COF RIO-1</i> depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em: (esquerda) metanol, 2 x 2 $\mu\text{m}$ e (direita) metanol, 5 x 5 $\mu\text{m}$ .....	99
Figura 72: Imagem de <i>AFM</i> de <i>COF RIO-1</i> depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em: (esquerda) etanol, 5 x 5 $\mu\text{m}$ e (direita) acetona, 5x5 $\mu\text{m}$ .....	99
Figura 73: Imagem de <i>AFM</i> de <i>COF RIO-1</i> depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em: (esquerda) 1,4-dioxano, 5 x 5 $\mu\text{m}$ e (direita) 1,4-dioxano, 10 x 10 $\mu\text{m}$ . ....	101
Figura 74: Imagem de <i>AFM</i> de <i>COF RIO-1</i> depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em THF, 5 x 5 $\mu\text{m}$ . ....	101
Figura 75: Imagem de <i>AFM</i> de <i>COF RIO-1</i> depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em: (esquerda) acetonitrila, 2 x 2 $\mu\text{m}$ e (direita) acetonitrila, 5x5 $\mu\text{m}$ . ....	101
Figura 76: Imagem de <i>AFM</i> de <i>COF RIO-1</i> depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em: (esquerda) DCM, 2 x 2 $\mu\text{m}$ e (direita) água, 2 x 2 $\mu\text{m}$ . ....	102
Figura 77: (a) Imagem de <i>AFM</i> da figura 68 marcada com traços de perfil e (b) registro gráfico dos perfis marcados na imagem (a).....	102
Figura 78: (a) Imagem de <i>AFM</i> da figura 79 marcada com traços de perfil e (b) registro gráfico dos perfis marcados na imagem (a).....	103
Figura 79: Retas de (-dR/dt) calculados e normalizados como função dos valores de HSP para os solventes estudados.....	118

## NOMENCLATURA

1D, 2D, 3D	uni-, bi-, tridimensional;
AFM	Atomic Force Microscopy;
BDBA	benzil diboronic acid (ácido benzeno diborônico);
COF	Covalent Organic Framework;
CVD	Chemical Vapor Deposition;
DFT	Density Functional Theory (Teoria de Funcional de Densidade para energias de orbitais);
DPE	Doador de Par de Elétrons;
Drop-casting	processo utilizado para a formação de revestimento sobre uma superfície a partir da deposição do material em solução ou suspensão;
E	energia;
$E_{\text{coe}}$	energia coesiva;
$E_{\text{N}}^{\text{T}}$	energia de transição eletrônica normalizada;
$F_{\text{AA}}, F_{\text{BB}}, F_{\text{AB}}$	forças intermoleculares de atração entre diferentes espécies químicas, A com A, B com B e A com B, respectivamente;
G	energia livre de Gibbs;
HOMO	orbital molecular de maior energia;
H	entalpia;
$H_{\text{v}}$	entalpia molar;
HOPG	grafite pirolítico altamente orientado;
HHTP	hexahydroxy triphenylene;
HSP	Hansen Solubility Parameters;
k	condutividade térmica;
$K_{\text{B}}$	constante de Boltzmann;
LUMO	orbital molecular de energia mais baixa;
m	massa
$N_i$	número de espécies (átomos, partículas, etc.)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura;
Pa-1	p-fenilenodiamina;
Pa-2	2,5-dimetil-p-fenilenodiamina;
P	pressão;
$P_{\text{coe}}$	pressão coesiva de um solvente;
$P_{\text{int}}$	pressão interna de um solvente;

<i>PVD</i>	Physical Vapor Deposition;
<i>r</i>	distância ou raio relativo;
<i>R</i>	constante dos gases ideais;
<i>R<sub>B</sub>, R<sub>0</sub> e R<sub>Max</sub></i>	raio da bolha, raio inicial da bolha e raio máximo da bolha antes do colapso;
<i>RIO</i>	Reticular Innovative Organic structures;
<i>RPE</i>	Receptor de Par de Elétrons;
<i>S</i>	entropia;
<i>S<sub>p</sub></i>	tamanho da partícula;
<i>S<sub>v</sub></i>	proporção de supersaturação do vapor;
<i>SCOF</i>	Surface Covalent Organic Framework;
<i>STM</i>	Scanning Tunneling Microscopy (Microscopia de Corrente de Tunelamento);
<i>T</i>	temperatura absoluta;
<i>TOP-DOWN</i>	processo que se inicia a partir de material macroscópico para obter materiais microscópicos;
<i>TpBD</i>	1,3,5-triformilfloroglucinol benzidine;
<i>U<sub>v</sub></i>	energia interna molar;
<i>US</i>	ultrassom;
<i>V<sub>m</sub></i>	volume molar;
<i>α<sub>p</sub></i>	polarizabilidade da molécula;
<i>δ<sub>H</sub></i>	parâmetro de solubilidade de Hildebrand;
<i>ΔG<sup>o</sup><sub>solv</sub></i>	energia de Gibbs de solvatação;
<i>ε<sub>r</sub></i>	constante dielétrica;
<i>μ<sub>D</sub></i>	momento dipolo permanente;
<i>μ<sub>L</sub></i>	viscosidade dinâmica do líquido;
<i>ν<sub>L</sub></i>	viscosidade cinemática do líquido
<i>ρ<sub>L</sub></i>	densidade (massa/volume) do líquido;
<i>γ</i>	tensão superficial / interfacial;

## ESTRUTURAS QUÍMICAS

As estruturas aqui representadas servem apenas para tornar o entendimento mais claro relacionando a estrutura com a abreviatura ou o nome químico condensado. As estruturas não estão em escala comum entre si.

Nome	Estrutura	Nome	Estrutura
<p>BDBA</p> <p>1,4-benzene diboronic acid</p>		<p>Pa-1</p> <p><i>p</i>-phenylene diamine</p>	
<p>HHTP</p> <p>2,3,6,7,10,11- hexahydroxy triphenylene</p>		<p>Pa-2</p> <p>2,5-dimetil-<i>p</i>- fenilenodiamina</p>	
<p>Tp</p> <p>Triformylphloro glucinol</p>			

# 1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVO

## 1.1. MOTIVAÇÃO

Na indústria do petróleo são realizados vários tipos de análises para a caracterização e estudo dos gases, rochas e petróleos e seus derivados e frações. O petróleo é composto por uma quantidade imensa (milhares) de compostos orgânicos, alguns ainda desconhecidos e alguns inorgânicos. Entre as diversas classes de compostos orgânicos, uma das mais estudadas é a classe dos chamados biomarcadores. Eles são estudados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM). Esta classe apresenta uma subclasse muito importante denominada genericamente de esteranos. A análise de esteranos é desafiadora porque esta subclasse apresenta muitos isômeros, o que dificulta a separação (resolução) cromatográfica através do uso das colunas cromatográficas disponíveis comercialmente. Estas colunas são feitas de vidro com diâmetro capilar e preenchidas por um filme que apresenta as características de afinidade requeridas para realizar a separação cromatográfica. A busca pela resolução cromatográfica destes compostos já dura muitos anos e o surgimento de um novo material, como o COF, traz a esperança de que ele possa ser utilizado para sanar este problema.

O COF pode ser projetado e montado a partir de blocos de construção que possibilitam muitos arranjos diferentes e, deste modo, deve existir algum arranjo particular que forme um filme promissor para a separação pretendida. Entretanto, a produção de filmes finos de COF ainda é difícil porque este material é produzido em maior quantidade somente na forma de pó.

## 1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

Esta tese tem como objetivo o estudo de duas vias de formação de filme por polimerização em superfície, a deposição física por vapor (PVD) e a deposição a partir de suspensão em líquido através de ultrassom (US Exfoliação - Deposição), ambas para a formação de filme de COF exclusivamente sobre substrato de vidro. No primeiro caso, foram estudadas e definidas as variáveis de processo como tempo de exposição e temperatura do cadinho de sublimação. No segundo caso, foram estudadas as características do solvente e o tempo de exposição ao ultrassom. Além do estudo das variáveis de processo, também foi estudada a possibilidade, ainda inédita ao tempo deste estudo, da produção de filmes finos a partir de blocos de construção moleculares (COF-1 por PVD) e a partir de recristalização de fragmentos cristalinos (COF RIO-1 por US Exfoliação - Deposição). No texto a seguir, COFs e solventes são caracterizados para servir de introdução ao estudo dos processos. Nas

sessões Resultados e Discussão os filmes obtidos nos dois processos são caracterizados quanto às respectivas diferenças em função do tipo de *COF*, técnica de processamento e influência do solvente.

## 2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

### 2.1. Covalent Organic Frameworks (*COF*)

*COFs* são estruturas orgânicas porosas estendidas cristalinas nas quais os blocos de construção são unidos através de fortes ligações covalentes. Normalmente, eles são constituídos por elementos leves (por exemplo, H, B, C, N e O) que são conhecidos por formar ligações covalentes fortes, embora outros átomos mais pesados, como enxofre, também possam fazer parte da estrutura [1,2]. As redes orgânicas covalentes (*COF*, em inglês) atraem muita atenção devido à sua capacidade de produzir materiais com porosidade ajustável a partir de blocos de construção topologicamente diversos [1]. Elas formam estruturas porosas através da extensão de uma rede periódica em 2 ou 3 dimensões.

Uma das prerrogativas para a síntese de *COFs* é que ocorra o fenômeno da reversibilidade da cristalização durante a etapa de formação da estrutura pelos blocos de construção formados por moléculas orgânicas vencendo, assim, o chamado “problema da cristalização” [1]. A reversibilidade é o fenômeno que ocorre quando o cristal é formado com defeitos em sua estrutura e, então, as ligações defeituosas são desfeitas e refeitas até que se alcance a estrutura sem defeito. Portanto, a reversibilidade é um fenômeno onde desequilíbrios termodinâmicos locais, expressos através de reações reversíveis, são estabelecidos em um sistema que está aparentemente em equilíbrio macroscópico.

Redes moleculares bidimensionais auto-organizadas possibilitam a criação de arquiteturas semicondutoras abrindo, desta forma, um outro meio de produção além da já estabelecida litografia. Estes arranjos moleculares, em escala nanométrica, são produzidos atualmente com emprego de ligações de hidrogênio e interações entre íons metálicos e funções orgânicas, que são de natureza não covalentes e, por isto, carecem da estabilidade necessária para ser usada na padronização de dispositivos nanotecnológicos. Diferentemente destes arranjos não-covalentes, os sistemas ligados de forma covalente mostram-se mais estáveis, porém são mais difíceis de controlar [3]. *COFs* em sua forma em pó podem ser sintetizados por estratégias / técnicas [4] solvotérmica [1], sonoquímica [5] e mecanoquímica [6].

O primeiro COF sintetizado recebeu o nome de COF-1 e foi apresentado por Coté em 2005 [1]. O COF-1 é o membro mais simples entre os COFs formados pelo anel de boroxina. Sua estrutura é formada por folhas de um arranjo hexagonal estendido, que tendem a se empilhar devido às interações  $\pi$ - $\pi$  entre as folhas (empilhamento  $\pi$ ). As ligações covalentes que formam cada folha são produto de reações reversíveis que permitem que, durante o crescimento da rede, as imperfeições da mesma sejam corrigidas resultando em estruturas de baixa energia relativa e muito bem ordenadas [7]. O COF-1 é formado pela auto-condensação (desidratação reversível) do ácido 1,4-benzenodiborônico ((HO)<sub>2</sub>B-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-B(OH)<sub>2</sub>). Este composto será tratado neste texto por sua sigla BDBA (*Benzene DiBoronic Acid*). A junção de três destas moléculas resulta na formação de um anel hexagonal de seis membros denominado boroxina (B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>). Segundo Dienstmaier *et al.* [8], a formação da boroxina é energeticamente mais favorável do que a ligação entre somente duas moléculas de BDBA. A rede se estende através da conexão deste anel com pontes de benzeno [7].

Os COFs são pós policristalinos, relativamente estáveis em condição ambiente. A caracterização estrutural completa é desafiadora, requerendo suposições estruturais antes do refinamento de Rietveld.<sup>1</sup> Estudos de química computacional têm mostrado que os COFs exibem flexibilidade estrutural, como a expansão térmica negativa do COF-102, e polimorfismo de empilhamento [7].

A estrutura dos COFs exibe também dependência em relação às condições de síntese. Alguns COFs 2D, como os COF-5, COF-6, COF-8 e COF-10, cristalizam em fase eclipsada AA com simetria *P6/mmm*. Já o COF-1, sintetizado via processo solvotérmico, cristaliza em fase alternada AB com simetria de grupo espacial *P63/mmc* [1,7,9]. Na fase alternada AB, cada camada é deslocada por meia unidade de célula unitária, enquanto que na fase eclipsada, cada camada é diretamente fixada no topo da outra e os poros hexagonais das camadas são alinhados de modo a gerar um sistema poroso estendido de 1D (Figura 1). Entretanto, este polimorfo é estável somente enquanto a estrutura apresenta resíduo de solvente mesitileno entre as camadas do COF-1. Quando o solvente é retirado o COF-1 assume a forma eclipsada AA, a mais estável de todas [7]. Este comportamento em relação à presença do solvente nos poros revela um dos principais problemas da fabricação de materiais porosos que é o natural e frequente preenchimento dos poros por moléculas hóspedes (água ou solvente) e que provocam a perda de porosidade até a remoção das mesmas. Este fato pode ser aceitável ou não,

---

<sup>1</sup> Antes da existência deste método só era possível determinar a estrutura cristalina por raios-X através do crescimento de monocristais. Esta técnica é aplicada para compostos que encontram-se usualmente na forma de pó e cujo crescimento do cristal é difícil ou mesmo impossível. A técnica usa o método dos mínimos quadrados para determinar a posição e intensidade dos picos no eixo 2 $\theta$  [ângulo de Bragg] em um gráfico de difração de RX.

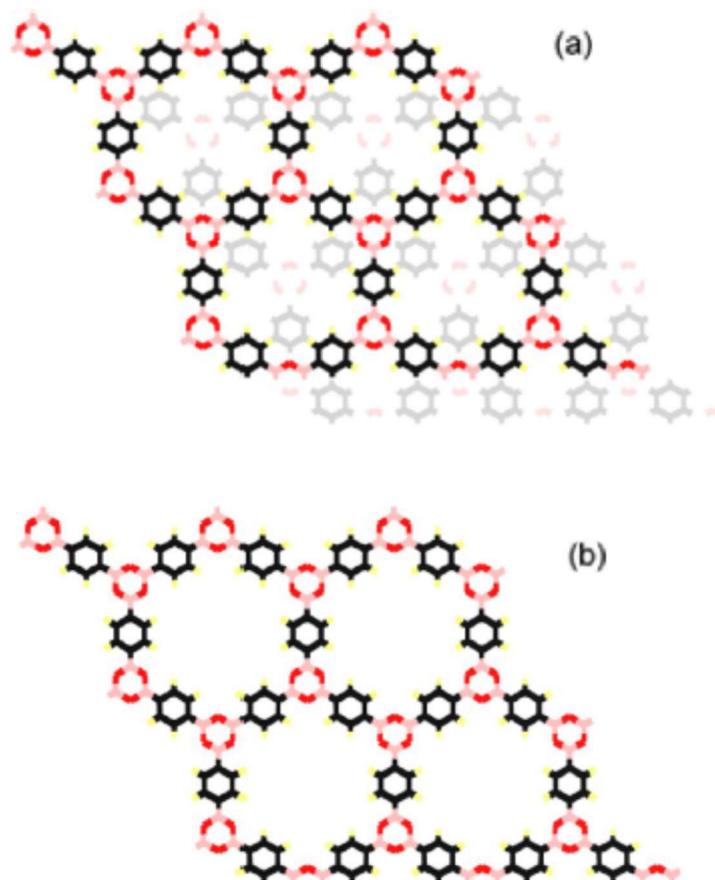
a depender da aplicação do material. Por isto, procura-se atualmente desenvolver materiais com porosidade permanente, onde a estrutura de poros é mantida na ausência de moléculas hóspedes [10].

Adicionalmente, por exemplo, alguns COFs quando sintetizados por via mecanoquímica apresentaram morfologia em camadas de folhas, como o grafeno, e podem sofrer quebra da simetria tipo AA para AB. Em trabalho recente, Artyukhov [11] propôs uma teoria sobre a deposição de folhas de grafeno, onde tenta explicar a quebra de simetria e o fato do grafeno não formar camadas eclipsadas tipo AA. O autor observou que, durante o crescimento da folha de grafeno em superfície de Ni e Cu por CVD, ocorre uma quebra de simetria com surgimento de efeitos como o deslizamento (“sliding”) e crescimento mais lento de determinadas faces. O estudo revelou que as ilhas emergentes da deposição de carbono sobre os substratos de Ni e Cu não refletem a simetria idealizada do grafeno (hexagonal), mas sim uma simetria combinada de seu empilhamento sobre a superfície do substrato (efeito do substrato). Do ponto de vista cinético, existem interações de diminuição de simetria expressas, aproximadamente, pelo conhecido termo  $\exp(-\Delta E/k_B T)$  que explicam o crescimento de formas irregulares [11].

O denominado COF RIO-1 (RIO é uma abreviação de redes Orgânicas Inovadoras Reticulares, em inglês) foi utilizado como segundo material de estudo nesta tese. O COF RIO-1 foi preparado através de uma reação de condensação imina, a partir dos blocos de construção mostrados na Figura 2 [12]. A partir da configuração dos precursores, fica claro que o RIO-1 apresenta uma estrutura de canal tridimensional.

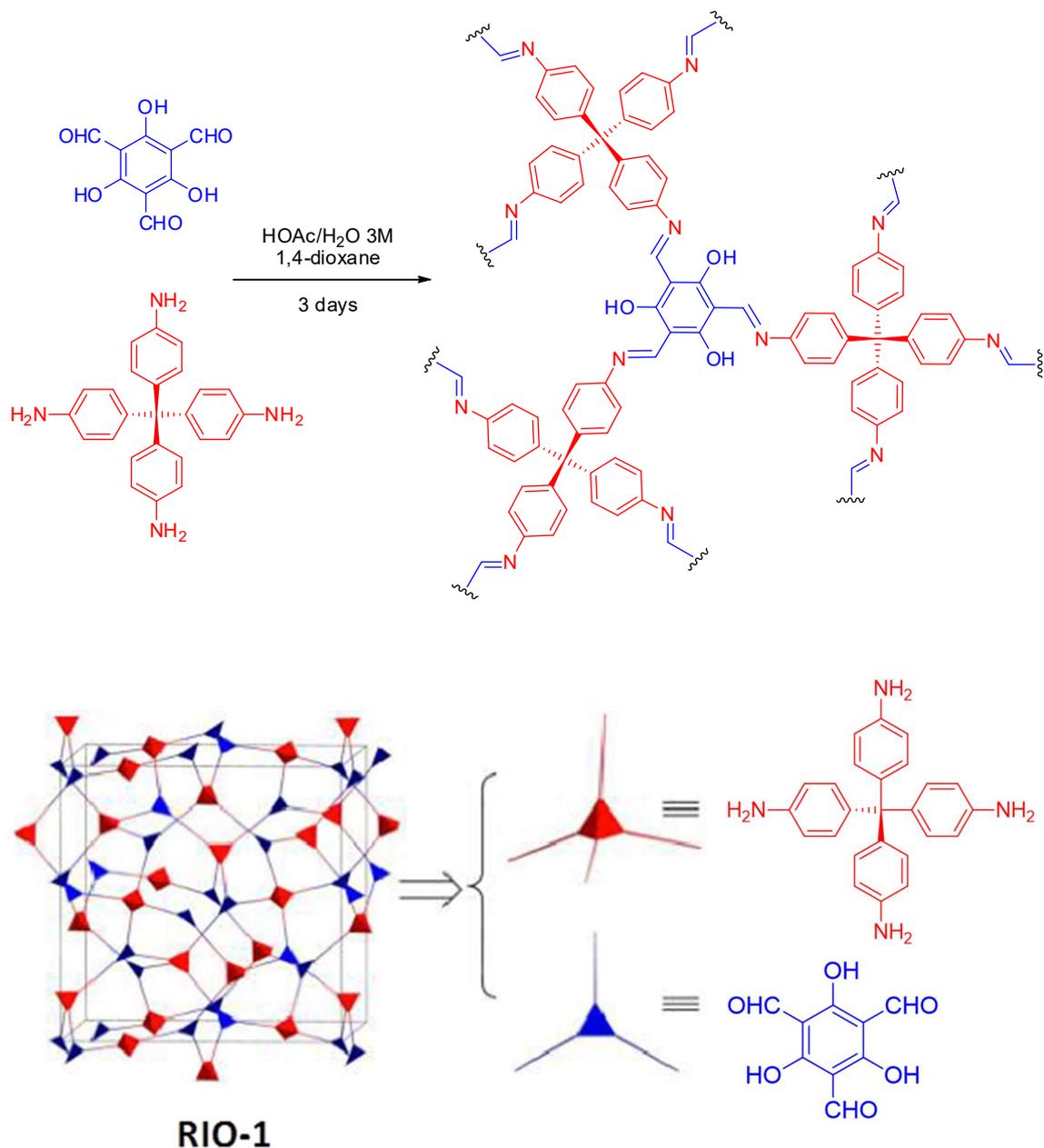
Alguns COFs RIO (RIO-1; RIO-4; RIO-20) foram sintetizados e revelaram valores de condutividade térmica,  $k$ , de 0,039; 0,043; 0,039  $W m^{-1} K^{-1}$ , respectivamente, que variaram em função da estrutura do poro e da área específica. Foi verificado que existe uma correlação linear entre a condutividade térmica e o inverso da área da seção transversal dos poros [12]. Esta propriedade revela a possibilidade já proposta de que os COFs podem ser materiais isolantes de bom desempenho.

Os COFs 2D como o COF-1 foram sempre estudados como análogos do grafeno [3,13,14]. Já os COFs 3D geralmente são estudados como entidades porosas volumosas visando propriedades de adsorção de gases e composição. Entretanto, mesmo o COF originado a partir de blocos de construção em 3D pode ser disposto em camadas.



**Figura 1:** Representação da estrutura 2D de COF-1 (a) AB alternado e (b) AA eclipsado: carbono (preto), hidrogênio (amarelo), boro (rosa) e oxigênio (vermelho). Extraído de [7].

Camadas de COFs depositadas sobre uma superfície, também conhecidas como COFs de superfície (SCOFs), podem ser obtidas por esfoliação de COFs laminares em pó (abordagem *top-down*) [15] ou por mecânica [16], eletrônica [16], térmica [9], solvotérmica [17] ou fotoativação [18]. Uma deposição em superfície pode ser feita por *drop casting* [3] ou deposição física de vapor (PVD) [3] dos blocos de construção, os quais reagem posteriormente na superfície. Além disso, a síntese interfacial foi usada recentemente para gerar um filme auto-sustentável a partir dos blocos de construção [4,18,20]. Assim como em sua forma sólida (“bulk”), é possível controlar o tamanho e a funcionalidade química da rede dos SCOFs através da escolha dos blocos de construção empregados [3].



**Figura 2:** Síntese e estrutura do COF RIO-1.

Na formação de SCOFs, estruturas formadas a partir de blocos de construção cujas peças de conexão resultem em partes planas são mais favorecidas energeticamente. Em especial, reações que resultam na formação da boroxina ou trifenileno tendem a ser relativamente muito estáveis [3].

Estudos da reação de síntese dos SCOFs indicam que as estruturas tendem a apresentar um menor número de defeitos locais quando são formadas a partir de reações bimoleculares. Já as reações trimoleculares, como na formação do SCOF-1, o produto resultante apresenta um maior número de defeitos [3].

Conforme indicado nos parágrafos precedentes, é preciso entender a natureza destes novos materiais para propor o seu uso. Os *SCOFs* podem exibir arranjos e propriedades diferentes daqueles normalmente encontrados em *COFs* na forma de pó. Tanto os fenômenos que ocorrem na superfície do *COF*, quanto em seus poros, representam um novo mundo de propriedades a ser explorado. Além disto, o fato do *COF* ser montado a partir de blocos de construção que formam ligações bem definidas possibilita a criação de inúmeros arranjos que podem se adequar ao uso pretendido para um *COF* em particular.

A produção de filmes finos a partir destes materiais ainda é limitada devido à dificuldade de produzi-los a partir do *COF* em pó, principalmente devido à sua insolubilidade em muitos solventes comuns [4].

### **2.1.1. Propriedades dos *COFs***

De modo geral, os *COFs* se apresentam como estruturas rígidas com estabilidade térmica excepcional para compostos covalentes, baixa densidade e porosidade permanente [1].

A estrutura porosa dos *COFs* permite que o interior destes poros seja utilizado para estocar diversos tipos de produtos químicos. Os primeiros desenvolvimentos já indicavam que este espaço disponível e a baixa densidade deste material serviriam para o armazenamento de grande quantidade de moléculas gasosas como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{NH}_3$  [21]. Por outro lado, existe uma tendência natural dos materiais de rede aberta de se deformarem ou colapsarem fechando os poros e canais acessíveis [10]. Deste modo, o *COF* pode perder uma parte ou toda a sua funcionalidade.

Outra propriedade possível para os *COFs* é a fotoatividade, explorada, por exemplo, pelo uso de pireno e ftalocianina resultando em propriedades optoeletrônicas interessantes [21].

*SCOFs* apresentam características que são diferentes das suas características originais como materiais sólidos (*COFs* em forma de pó) [3], deste modo devem ser estudados de maneira a distinguir as alterações de propriedade sofridas em função da mudança de sua forma.

### **2.1.2. Formas de síntese de *COFs***

A síntese de um *COF* é iniciada através de um projeto racional onde se leva em conta a topologia dos blocos de construção que serão usados para se alcançar uma estrutura planejada [22]. No projeto do *COF*, os grupos estruturais que compõem os blocos de construção são importantes uma vez que eles serão os principais responsáveis pela

característica de rigidez / maleabilidade da estrutura. A modulação do tamanho dos poros no cristal de *COF* depende destas características [23]. Um dos objetivos mais importantes no desenvolvimento destes materiais porosos é alcançar o controle total sobre propriedades como tamanho de poro e área específica [10]. Assim, os blocos escolhidos são unidos uns aos outros através de ligações covalentes resultando num material orgânico cristalino [22]. A cristalinidade resultante é obtida a partir de um balanço entre fatores termodinâmicos e cinéticos [21]. O trabalho na busca da cristalinidade através deste balanço é o chamado problema da cristalização [24]. Se os blocos de construção se ligarem muito fortemente, as ligações defeituosas em relação à estrutura cristalina não poderão se romper e tornar-se a ligar de maneira mais termodinamicamente favorável para a montagem do cristal [24].

Segundo a teoria da química reticular, é possível obter apenas um número relativamente pequeno de morfologias e topografias de redes cristalinas através da escolha da geometria dos blocos de construção e do arranjo possível entre eles [22].

O uso dos blocos de construção permite: (i) a preparação de sólidos microporosos; (ii) o desenvolvimento de novas arquiteturas de rede; (iii) a incorporação de grupos funcionais para propriedades específicas, e (iv) o potencial de ajustar propriedades através de modificações estruturais sistemáticas [10].

Existem várias formas de síntese de *COF*, conforme será mostrado a seguir, porém ainda são realizados estudos a respeito da síntese [25,26]. Deste modo, são pesquisadas novas estratégias que facilitam a síntese destes materiais em larga escala [27], em menor tempo de reação e em condições sintéticas brandas [27,28]. No entanto, em muitos casos estas condições costumam resultar em materiais amorfos [21,29].

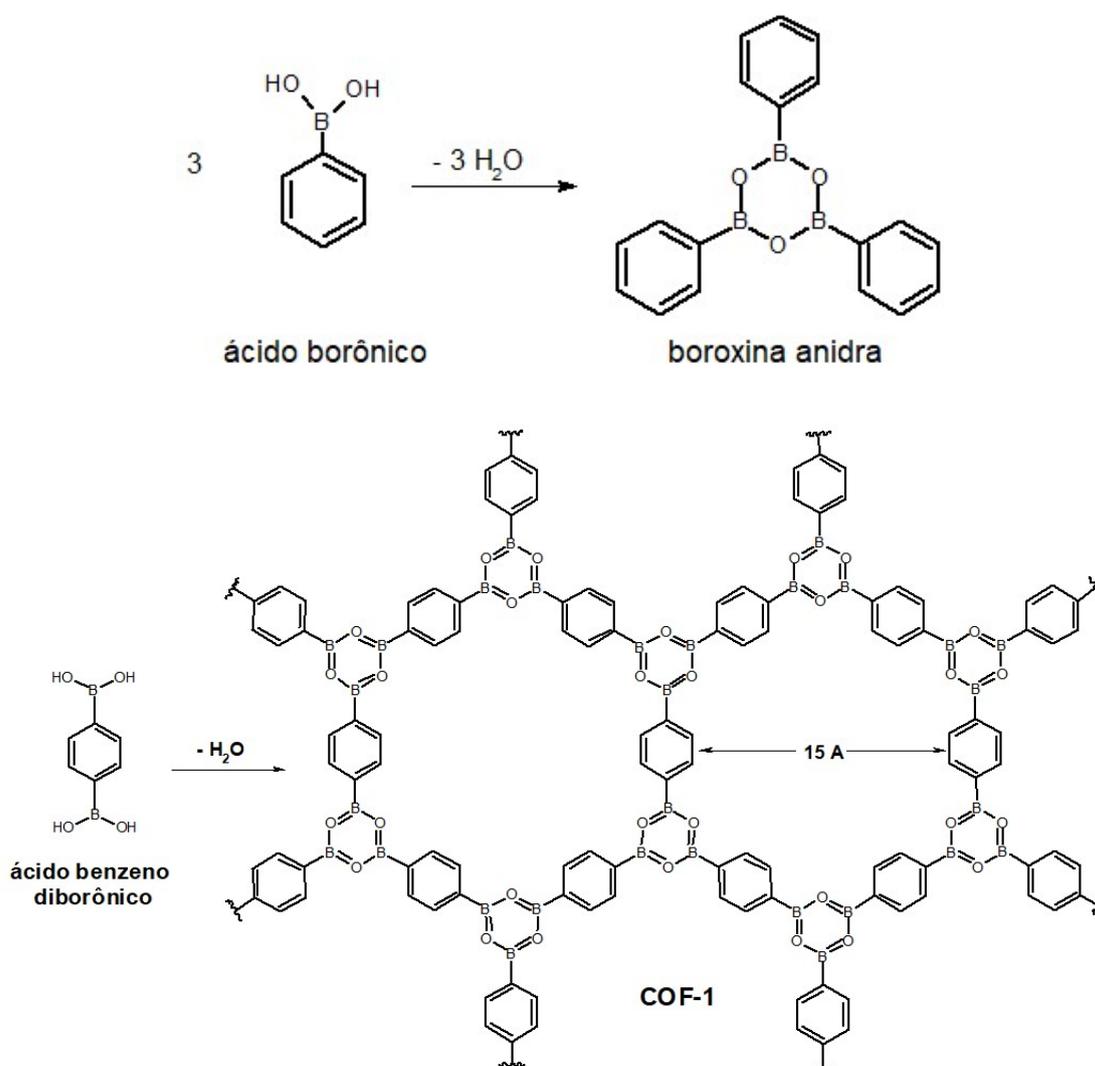
#### **2.1.2.1. Solvólise ou Método Solvotérmico**

Existem várias formas de síntese de *COFs*. O trabalho pioneiro de Côté *et al.* [1], na síntese do *COF-1*, inaugurou a classe dos *COFs* através de síntese por solvólise fazendo a reação de condensação em um único passo (Figura 3) em meio fechado sob condição de vácuo. Para isto foram escolhidos reagentes cujas moléculas tinham terminações do grupo do ácido diborônico, que ao reagir podem formar anéis de cinco ou seis membros [1]. Nestas reações, três moléculas convergem para formar um anel plano de seis membros  $B_3O_3$  (boroxina) e liberar também três moléculas de água [1].

Um balanço fino entre os fatores termodinâmicos e cinéticos é essencial para a obtenção de *COF* [21]. O uso de blocos de construção relativamente pouco solúveis no solvente escolhido possibilita controlar o processo de difusão e facilita a nucleação. A manutenção do sistema em meio fechado e uso de dioxano permitem manter a

reversibilidade microscópica pela manutenção da água no meio reacional [1]. Geralmente, este tipo de reação leva de 3 a 5 dias, mas pode ser acelerada pelo uso de base de Lewis nitrogenada [21,30]. De um modo geral, a adição de bases de Lewis durante a síntese do COF permite ajustar a taxa de formação (uso de piridina na síntese do COF-1 [30]) e controlar a orientação e seletividade na formação de filmes finos de COF (uso de MeOH [31]).

O COF-1 sintetizado via solvólise pode sofrer mudança de fase cristalina ao passar do modo alternado AB para o modo eclipsado AA por meio da retirada do solvente mesitileno incorporado dentro dos poros do material [7]. A caracterização do COF-1 por FTIR era um tanto difícil por causa da sobreposição entre as bandas dos grupos do reagente (ácido borônico), do coproduto (éster boronato) e do produto final (boroxina anidra) [32].



**Figura 3:** Reação de condensação do ácido borônico e diborônico usadas para a obtenção do COF-1. Extraído de [1]

### 2.1.2.2. Síntese por Microondas

Um método mais simples e fácil é a síntese por microondas. O *COF-5* foi obtido por este método, que é mais rápido do que o método solvo-térmico. A mistura reacional foi preparada como para o método solvo-térmico, porém usando atmosfera de nitrogênio, aquecida a 100 °C por 60 minutos em potência de 200 W. O experimento resultou no *COF-5* com propriedade textural comparável ao produto sintetizado pela via solvo-térmica, porém com cristaltos menores e de distribuição de tamanho mais estreita [33].

### 2.1.2.3. Síntese por Ultrassom

O *COF-1* e o *COF-5* também foram sintetizados pelo método sono-químico. Neste método, temperaturas (>1720 °C) e pressões (>1000 bar) locais muito altas são obtidas quando ocorre o colapso de bolhas produzidas pela cavitação acústica. Estes fenômenos provocam velocidades rápidas de aquecimento e resfriamento. O método sono-químico é econômico, relativamente rápido (tempo de síntese de 1 e 2 h, respectivamente) e permite um aumento de escala mais fácil [5].

Na aplicação do método sono-químico para a síntese do *COF-1*, as propriedades texturais (área e volume por grama) foram afetadas pela concentração disponível do reagente BDBA em solvente de baixa solubilidade (mesitileno) e pela potência do sonificador [5]. O método permitiu obter *COF-1* e *COF-5* em pó e em forma de filme, em condição atmosférica e em tempo reduzido (1 h) e cristaltos com intervalo de tamanho [50 – 250] nm [5].

### 2.1.2.4. Síntese Mecanoquímica (Síntese por Ação Mecânica)

Outro método utilizado para a síntese de *COFs* é o método mecanoquímico. O primeiro relato do uso deste método para a síntese de *COFs* foi feito por Biswal *et al.* [6], para a síntese dos *COFs* TpBD, TpPa-1 e TpPa-2 a partir dos blocos de construção 1,3,5-triformilfloroglucinol (**Tp**), benzidina (**BD**), *p*-fenilenodiamina (**Pa-1**) e 2,5-dimetil-*p*-fenilenodiamina (**Pa-2**). O método utiliza-se a ação mecânica para misturar os blocos de construção e provocar a aproximação deles entre si. Neste caso específico a síntese foi realizada macerando-se os componentes com gral e pistilo por um tempo aproximado de 40 minutos. A força empregada e a proximidade induziram a reação química entre os compostos [6].

Os *COFs* foram caracterizados e demonstraram ter cristalinidade baixa à moderada, em relação aos mesmos *COFs* sintetizados por via solvotérmica. Entretanto, as

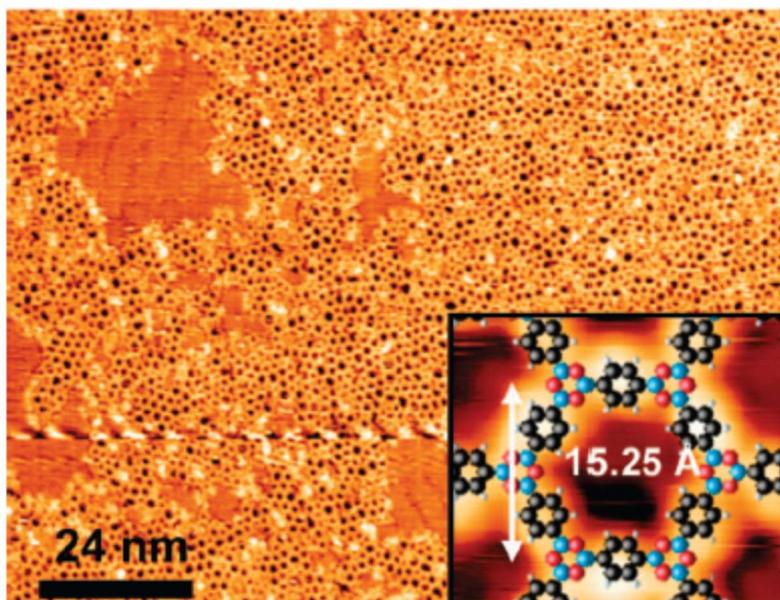
estabilidades térmica e química foram avaliadas ser semelhantes entre os dois métodos de síntese. Estes COFs mecanoquímicos apresentaram morfologia, verificada por SEM, em camadas esfoliadas, como o grafeno [6].

### 2.1.2.5. Síntese por Polimerização em Superfície

#### 2.1.2.5.1. Polimerização por Ativação Térmica

##### 2.1.2.5.1.1. Deposição por Ultra Alto Vácuo

O **COF-1** (BDDBA) e o **COF-5** (BDDBA + HHTP) foram depositados, independentemente, em forma de filme fino sobre Ag(111) por Zwaneveld *et al.* [3] e receberam os nomes de **SCOF-1** e **SCOF-2**, respectivamente. Para a deposição do **SCOF-2** foi usada a estratégia da deposição por partes, onde foi depositada primeiro uma camada de HHTP visando inibir a homo-polimerização do BDDBA, que foi depositado logo a seguir. Ambos compostos foram sublimados em cadinho sob ultra alto-vácuo. A água produzida pela polimerização foi retirada da superfície através de cozimento (477 °C / 5 min.). As redes moleculares de **SCOF-2** (figura 4) que foram observadas por STM em condições ambiente [3].



**Figura 4:** Imagem de STM (120 nm x 90 nm) de monocamada aproximadamente completa de filme de **SCOF-1** formado a partir da deposição de BDDBA sobre Ag(111). O detalhe mostra a sobreposição de estrutura química obtida por cálculo DFT [3].

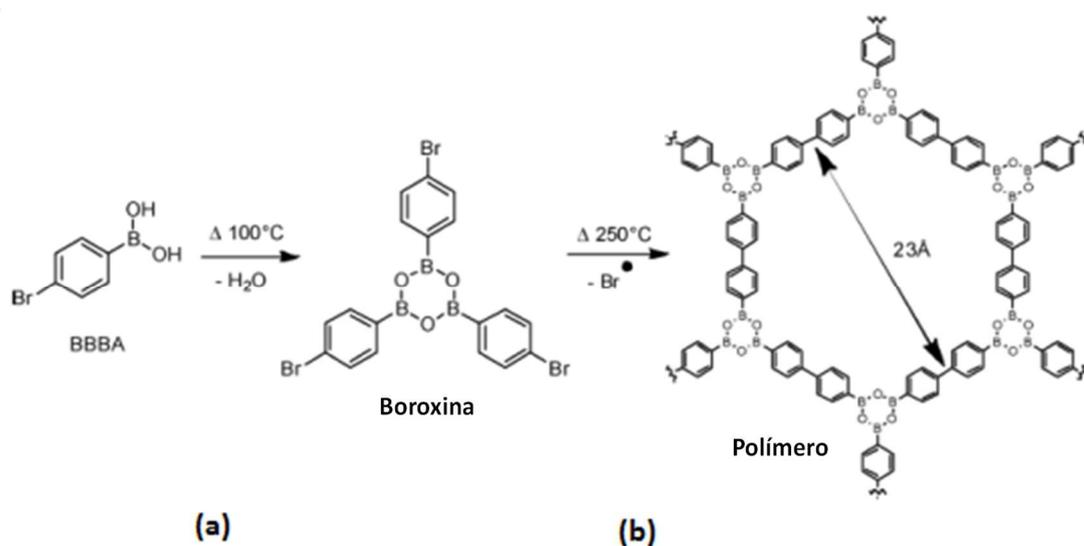
Zwaneveld *et al.* [3] investigaram o efeito da temperatura do evaporador e do substrato, no intervalo de [26,85 – 226,85] °C, durante a deposição e do efeito de *annealing* em até ~ 427 °C na formação de **SCOF**. Nesta investigação foram obtidos **SCOFs**

ordenados com cobertura que variou de desde menos de 1% até uma monocamada completa [3].

Uma rede covalente foi produzida mesmo sem aquecimento do substrato, implicando que a temperatura de ativação da reação está abaixo da energia de superfície [3]. Especificamente na síntese de SCOF-1 foi verificado que ocorre evaporação a fluxo constante quando se usa temperaturas no intervalo entre [96,85 – 186,85] °C [3].

A Figura 4 mostra a imagem do filme molecular organizado de SCOF-1 depositado sobre a superfície. Os poros do filme medem  $(15 \pm 1)$  Å confirmando a formação do filme ligado pela boroxina conforme é previsto teoricamente. A estabilidade térmica foi verificada pelo aquecimento do filme a 426,85 °C por 5 minutos sem que houvesse degradação [3].

Faury *et al.* [34] depositaram SCOF usando um método em dois passos (Figura 5): (1) deposição por ultra alto vácuo de ácido bromo-benzeno borônico (BBBA) sobre superfície de Au(111), geração do anel de boroxina e formação do tripé com terminações de bromo; (2) polimerização por ativação térmica, ligação C-C entre carbonos do anel aromático através da saída do bromo em forma de radical.



**Figura 5:** Esquema de reação do processo de polimerização sequencial. (a) desidratação do ácido borônico para formar o anel de boroxina. (b) reação de acoplamento de Ullmann com formação da ligação C-C. Extraído de [34].

#### 2.1.2.5.1.2. Deposição por *Drop-Casting*

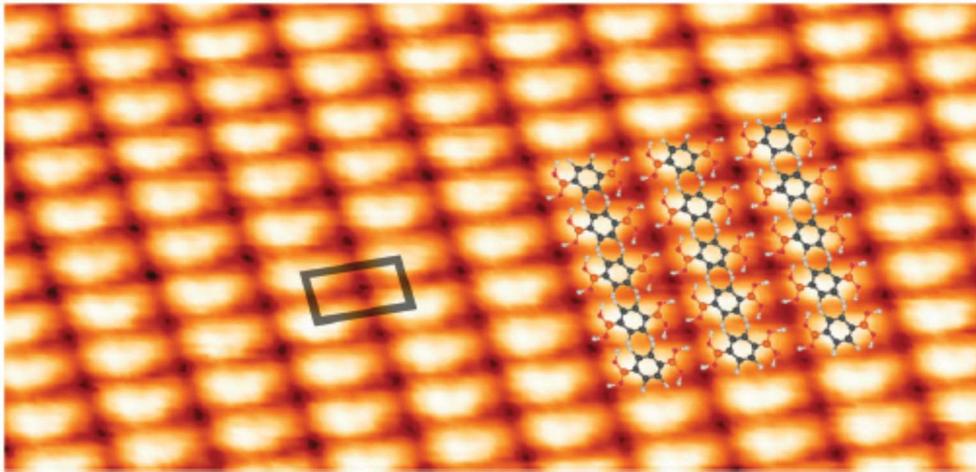
Dienstmaier *et al.* [8] propuseram um método de síntese direta por auto-condensação de precursores do COF-1 em superfície, em condição ambiental de pressão e temperatura, com monocamada de extensão relativamente grande e independente de

ação catalítica do substrato. Neste estudo os autores usaram o método *drop-casting* e solução de BDBA preparada em diversos solventes (ácido heptanóico, ácido nonanóico, 1-undecanol e dodecano). Foi possível observar a formação de precursores do *COF-1* (pequenos planos de *COF-1* menores que 10 nm) em ácido heptanóico e nonanóico. Os autores propuseram que os dois ácidos graxos têm a capacidade de estabilizar o precursor do *COF-1* em solução através de ligações de hidrogênio fortes com os grupos de ácido borônico não-reagidos que são prevalentes nas bordas. Os autores não apontaram efeito distinto observável em relação à formação da monocamada de *COF-1* a partir destes dois solventes. No caso do 1-undecanol, poucos precursores foram observados indicando um efeito menor das ligações de hidrogênio. Este efeito é completamente ausente no dodecano e não foram observados precursores neste solvente. [8]

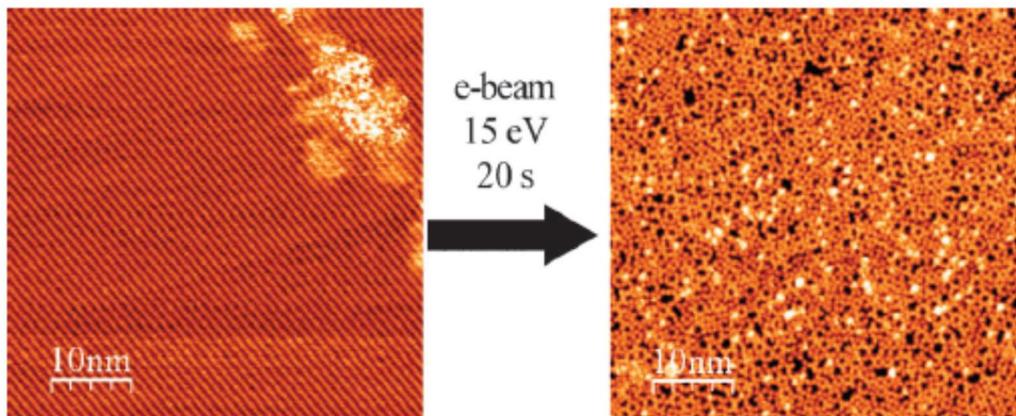
No experimento, primeiro os blocos de construção de BDBA foram pré-polimerizados através de aquecimento seco a 250 °C junto (sem contato) com um vasilhame com água para aumentar a umidade da atmosfera local e auxiliar a ocorrência da reversibilidade cristalina. Ao fim desta etapa foi verificada a existência de pequenos domínios de *COF-1*. Então, a seguir, estes precursores foram suspensos nos solventes supra-citados e depois depositados em forma de suspensão sobre a superfície de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG, em inglês). Por último, os precursores depositados sobre o substrato foram colocados em um reator fechado com água (sem contato direto) e aquecidos a 100 °C em 32 minutos, a partir daí, mais lentamente a 107 °C até completar 60 minutos e deixado esfriar até a temperatura ambiente [8]. Todas as formas de preparação resultaram na formação do monocamadas de *COF-1*.

#### 2.1.2.5.2. Polimerização por Ativação de Feixe Eletrônico

Neste caso, a molécula é bombardeada por um feixe de elétrons e sofre polimerização (Figura 6 e Figura 7). Clair *et al.* [16] utilizaram 15 eV por 20 s em seus experimentos. Os resultados foram relativamente satisfatórios, embora a camada polimérica obtida tenha apresentado muitos defeitos. Não está claro se existe um processo particular que rege o processo, mas os autores sugerem alguns que podem ser elencados como resultantes da interação elétron-molécula: **(a)** ionização por impacto de elétron; **(b)** excitação por impacto de elétron; **(c)** ligação de elétron com conseqüente formação de ânion transiente, **(d)** dessorção elétron-induzida e / ou **(e)** desordem elétron-induzida. Os autores não sugeriram mecanismos detalhados a respeito destas interações com relação ao experimento.



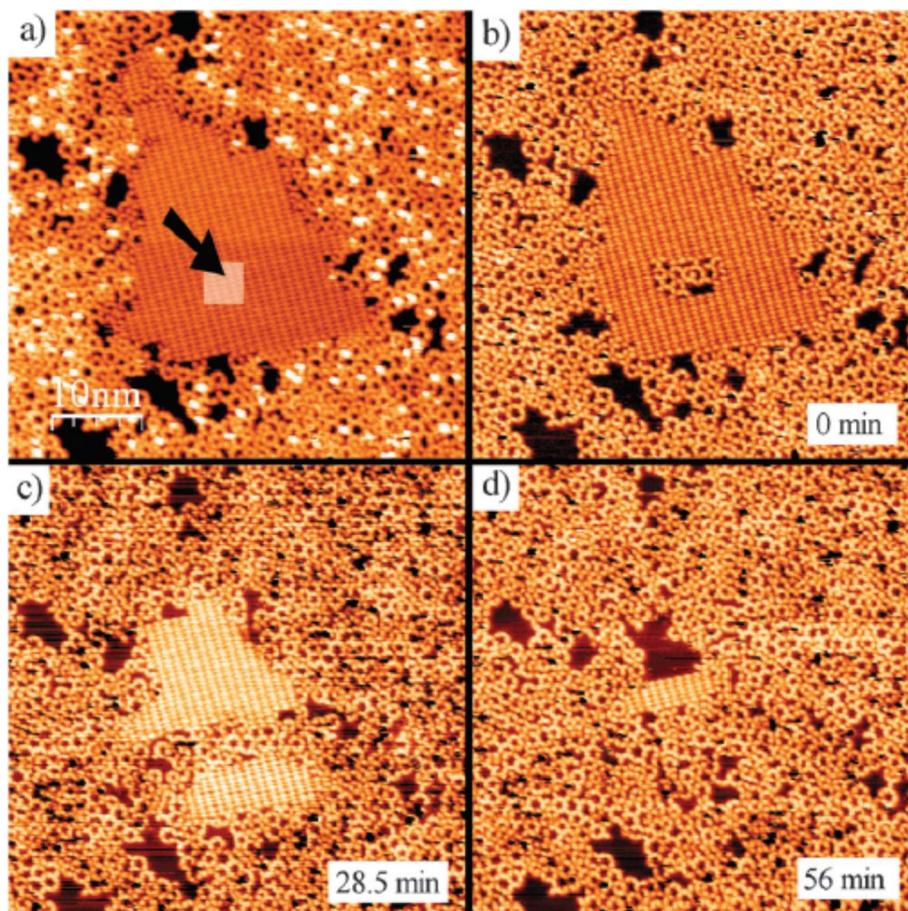
**Figura 6:** Imagem de STM ( $10 \times 5 \text{ nm}^2$ ) de uma fase de BDBA / Ag(100), não covalente, auto-montada através de pontes de hidrogênio com um modelo molecular sobreposto. Extraído de [16].



**Figura 7:** Polimerização induzida por feixe de elétrons. Esquerda: Fase de BDBA, não covalente, auto-montada através de pontes de hidrogênio com alguns poucos núcleos de polímero observáveis. Direita: Fase após irradiação por feixe de elétrons mostrando a polimerização total da superfície. Extraído de [16].

### 2.1.2.5.3. Polimerização por Ativação Mecânica por Ponta (Tip)

Clair *et al.* [16] conseguiram viabilizar a ligação covalente (Figura 8) entre moléculas precursoras do COF-1, depositadas sobre Ag(100), com auxílio de um ponta de STM ( $bias = -1,5 \text{ V}$ ,  $I_{\text{tunnel}} = 0,3 \text{ nA}$ ). As moléculas de BDBA depositadas em superfície sofreram automontagem devido às ligações de hidrogênio. Eles observaram que a interação mecânica entre tais blocos de construção e a ponta de STM ativou o início do processo de polimerização e a consequente formação de ligações covalentes entre as moléculas [16].



**Figura 8:** Polimerização de BDDBA induzida por ponta. (a) a ponta do STM é trazida muito próxima da camada automontada e varre uma pequena área indicada pela seta; (b) a reação de polimerização é iniciada; (c, d) a reação propaga-se lentamente até o desaparecimento da fase auto-montada. Extraído de [16].

### 2.1.3. Aplicações Materiais dos COFs

Muitas aplicações propostas para COFs são baseadas em suas propriedades gerais, como porosidade, baixa densidade, alta estabilidade térmica em relação aos polímeros orgânicos comuns [1] e a possibilidade de montagem por blocos de construção pré-projetados e personalizados. Alguns COFs são projetados para apresentar outras propriedades específicas, como fotoatividade [35] e condutividade térmica / elétrica [13,36,37].

Ding *et al.* (2013) [38], listaram algumas das aplicações mais promissoras para os COFs a época. Estes autores assinalaram que o COF vem sendo testado por diversos pesquisadores para uso em estocagem de gases (hidrogênio, metano, gás carbônico e amônia). No caso dos gases hidrogênio, metano e gás carbônico, o COF-102 foi apontado como o melhor material adsorvente até então devido ao seu maior volume de

poro ( $1,55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e área BET ( $3620 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [39]. Para a amônia, o COF-10 mostrou volume de poro ( $1,44 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e área BET ( $1760 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e a maior capacidade de adsorção registrada até agora para a amônia ( $15 \text{ mol kg}^{-1}$ , 298 K, 1 bar) [40].

Recentemente, Sun *et al.* (2018) apresentaram o COF superhidrofóbico. Este COF foi aplicado como revestimento de diversos materiais como esponja de melamina, papel e líquido magnético. Este revestimento permite a aplicações como recuperação de óleo derramado, superfícies auto-limpantes, microfluídica e protetores de dispositivos microeletrônicos [41].

COF também pode ser usado como componentes de dispositivos ótico-eletrônicos como exposto no trabalho de Ding *et al.* (2014) [42]. Neste trabalho os autores sintetizaram o COF a partir de unidades de tetrathiafulvaleno (TTF) que formaram um COF 2D com empilhamento AA e exibiu condutividade de elétrons em experimento de voltatimetria.

Wang *et al.* (2018) [4] em revisão recente da literatura indicou ainda outros diversos testes para a aplicação de COF: baterias íon-lítio, capacitores, célula solar e a combustível, semicondutores, membranas de separação, sensores, catálise e liberação de fármacos.

# SOLVENTES

## 2.2. Solventes

O solvente é uma fase, geralmente líquida, que consegue dissolver ou dispersar em grande proporção um composto. Aqui, ele será tratado apenas como uma fase líquida. Além disso, o solvente apresenta diversas propriedades inerentemente ligadas à sua fase líquida e à sua composição molecular. Discutiremos a seguir algumas de suas propriedades a partir de sua interação com solutos.

### 2.2.1. Interações soluto – solvente

#### 2.2.1.1. Soluções

As interações entre soluto e solvente ocorrem nas soluções, que são fases homogêneas líquidas onde o soluto é o constituinte minoritário e o solvente é o constituinte majoritário e pode estar presente como um composto puro ou como uma mistura [43].

O solvente é composto por moléculas individuais que interagem mutuamente. A magnitude destas interações situa-se entre os extremos da organização cristalina e do caos gasoso. O solvente no estado líquido não é um material contínuo. Ele apresenta regiões ligadas ordenadamente com estrutura regular, regiões com arranjos aleatórios, buracos dispersos aleatoriamente, monômeros avulsos, vazios em 2D (vacâncias) e 3D (celas). O ordenamento de curto alcance de um líquido é muito parecido com o de uma estrutura cristalina, entretanto as ligações entre as moléculas são mais fracas e existem vazios na estrutura que correspondem a aproximadamente 10 % do volume do líquido [43].

A solubilidade mútua entre dois compostos é determinada pelas interações intermoleculares das moléculas do soluto e do solvente. Um composto **A** se dissolve em um solvente **B** somente quando as forças intermoleculares de atração  $F_{AA}$  e  $F_{BB}$  dos compostos puros pode ser vencida pelas forças  $F_{AB}$  na solução [43].

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand ( $\delta_H$ ) possibilita estimar a solubilidade de não-eletrólitos em solventes orgânicos através da relação [43]:

$$\delta_H = \left(\frac{\Delta U_v}{V_m}\right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}\right)^{1/2} \quad \text{Equação 1}$$

onde  $V_m$  é o volume molar do solvente,  $\Delta U_v$  é a energia interna molar,  $\Delta H_v$  é a entalpia de vaporização molar para um gás de pressão zero e  $\delta_H$  é uma propriedade do solvente

a qual representa o trabalho necessário para separar as moléculas do solvente (i.e., rompimento e reorganização das interações solvente / solvente) para criar uma cavidade adequada para acomodar o soluto. Deste modo, os solventes ordenados e com elevada auto-associação exibem valores relativamente elevados de  $\delta_H$  (para a fase gasosa,  $\delta_H = 0$ ). Além disto, os bons solventes, para um determinado não-eletrólito, têm valores de  $\delta_H$  próximos ao valor determinado para o soluto [43].

#### **2.2.1.2. Forças intermoleculares**

As forças intermoleculares são definidas como aquelas forças que ocorrem entre as moléculas em “camada fechada” e são chamadas forças de van der Waals. Estas forças são classificadas em duas categorias: (i) forças direcionais, de indução e de dispersão, as quais são não-específicas e; (ii) forças de ligação de hidrogênio e de transferência de cargas (ou forças Receptor / Doador de Par de Elétrons, RPE / DPE), as quais são direcionais, específicas [43].

##### **2.2.1.2.1. Forças íon-dipolo**

São as forças que atuam quando uma molécula com um dipolo é colocada junto com um íon em um mesmo meio. Neste caso, a molécula deve ser eletricamente neutra, porém com uma distribuição de carga assimétrica possuindo, desta forma, um momento dipolo permanente,  $\mu_D$  [43].

##### **2.2.1.2.2. Forças dipolo – dipolo**

As forças direcionais dependem da interação eletrostática entre as moléculas, as quais possuem um momento dipolo permanente,  $\mu_D$ . Quando duas moléculas com dipolo são orientadas, uma em relação à outra, em uma distância  $r$ , então a força de atração entre elas será proporcional a  $1/r^3$ . As orientações ótimas existem somente quando a energia atrativa total é maior do que a energia térmica ( $k_B \cdot T$ ). Por outro lado, quando a temperatura do solvente aumenta, a energia de interação diminui e todas as orientações moleculares tornam-se possíveis [43].

##### **2.2.1.2.3. Forças dipolo - dipolo induzido**

O dipolo permanente,  $\mu_D$ , de uma molécula pode induzir um dipolo momentâneo induzido em outra molécula vizinha. Este momento induzido sempre se orienta na direção do dipolo indutor atraindo a molécula indutora, independente da temperatura. O momento dipolo induzido será maior quanto maior for a polarizabilidade  $\alpha_p$  da molécula apolar que sofre a indução da molécula com dipolo permanente [43].

#### **2.2.1.2.4. Forças dipolo induzido - dipolo instantâneo (London ou Dispersão)**

Mesmo em moléculas que não possuem um momento dipolo permanente, o movimento contínuo dos elétrons na nuvem eletrônica resulta, a qualquer momento, em um pequeno momento dipolo que pode polarizar de forma flutuante o sistema de elétrons de átomos ou moléculas vizinhas. Este acoplamento faz com que os movimentos eletrônicos entrem em sincronia de tal maneira que resulta em atração mútua. Esta interação é chamada de força de dispersão e tem um alcance curto, proporcional a  $1/r^6$  [43]. As forças de dispersão são universais para todos os átomos e moléculas e são responsáveis pela agregação de moléculas que não possuem cargas livres e nem momento dipolo elétrico. Devido à maior polarizabilidade dos elétrons  $\pi$ , existem forças de dispersão especialmente fortes em moléculas com o sistema  $\pi$  conjugado. Porém, para muitas outras moléculas dipolares com polarizabilidade alta, a maior parte da coesão é devida às forças de dispersão [43].

#### **2.2.1.2.5. Ligação de hidrogênio**

Líquidos que possuem moléculas que contêm grupos com um átomo de hidrogênio ligado a um átomo eletronegativo X (F-H, O-H, -N-H, etc.) são fortemente associados e possuem ponto de ebulição anormalmente alto em relação aos líquidos que não formam este tipo de ligação. Estes líquidos são ditos possuir ligações de hidrogênio e que são caracterizadas por uma divalência coordenativa do átomo de hidrogênio envolvido. Os mais importantes doadores de par de elétrons (o hidrogênio é receptor) são os átomos de oxigênio de álcoois, éteres e compostos carbonílicos, tão bem quanto átomos de nitrogênio em aminas e N-heterociclos. Os grupos hidroxila, carboxílico e amina são os doadores de próton mais importantes [43].

#### **2.2.1.2.6. Interações Doador-Receptor de Par de Elétrons (DPE/RPE)**

São interações que resultam na transferência de par de elétrons entre os compostos envolvidos (DPE - Doador de Par de Elétrons e RPE – Receptor de Par de Elétrons) e na consequente formação de complexos (complexos DPE-RPE) entre os compostos. Uma condição necessária para a formação de uma interação ligante adicional entre duas moléculas com valência saturada é a presença de um orbital molecular ocupado de energia suficientemente alta (HOMO) na molécula DPE e a existência de um orbital molecular desocupado de energia suficientemente baixa (LUMO). Com base nos tipos de orbitais envolvidos em interações de ligação, todas as moléculas DPE podem ser divididas em três grupos: (i) moléculas  $n$ -DPE; (ii) moléculas  $\sigma$ -DPE e (iii) moléculas  $\pi$ -DPE. No primeiro grupo, o orbital mais energético é o par isolado de elétrons  $n$  de heteroátomos ( $R_2O$ ,  $R_3N$ ,  $R_2SO$ ). No segundo grupo, o par de elétrons de uma ligação

s (R-Halogênio, ciclopropano). No terceiro grupo, o par de elétrons p de compostos insaturados e aromáticos (alcenos, alquilbenzenos, aromáticos policíclicos). De modo similar, as moléculas RPE podem ser divididas em três grupos: moléculas  $\nu$ -RPE, moléculas  $\sigma$ -RPE e moléculas  $\pi$ -RPE. O menor orbital, no primeiro grupo, é um orbital de valência vago de um átomo metálico ( $Ag^+$ , alguns compostos organometálicos). No segundo grupo, um orbital  $\sigma$  não-ligante ( $I_2$ ,  $Br_2$ ,  $ICl$ ). No terceiro grupo, um sistema de ligação  $\pi$  (compostos aromáticos e insaturados com substituintes elétron atratores como compostos polinitro aromáticos, halobenzoquinonas, tetracianoeteno) [43].

#### 2.2.1.2.7. Interações solvofóbicas

As interações solvofóbicas em dissolução ocorrem principalmente entre hidrocarbonetos apolares e a água (polar). Outros compostos podem sofrer este tipo de interação a depender do grau de apolaridade e de polaridade envolvidos entre os compostos que interagem [43].

Num primeiro momento, a dissolução (por exemplo, de uma molécula apolar em um solvente polar) é usualmente associada com um aumento na energia de Gibbs do sistema ( $\Delta G > 0$ ). Geralmente a dissolução ocorre com liberação de calor (exotérmica), logo  $\Delta H < 0$ . Assim, a partir de  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , implica que a entropia do sistema deve diminuir ( $\Delta S < 0$ ). Deste modo, é possível interpretar que ocorre um ordenamento (empacotamento) maior das moléculas do solvente em torno das moléculas do soluto. Isto é chamado de *aumento de estrutura* [43].

Se a dissolução anterior continua para um número maior de moléculas, estas tenderão a se aproximar e a se juntar formando aglomerados apolares. As moléculas polares, antes ordenadas, são expulsas com a formação dos aglomerados, aumentando a desordem na solução ( $\Delta S > 0$ ). Ocorre um gasto de energia para destruir as cascas do solvente polar em volta do soluto ( $\Delta H > 0$ ), porém o resultado final é que a energia livre diminui ( $\Delta G < 0$ ) após a agregação. Se este fenômeno ocorre com a água sendo o solvente, é dado o nome de *interação hidrofóbica*. Assumindo o fenômeno de dissolução de um soluto em um certo solvente **B**, polar ou apolar, e em água, a diferença entre os termos  $\Delta G$  ( $\Delta\Delta G = \Delta G_B - \Delta G_{H_2O}$ ), e consequentemente  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , do solvente **B** e da água é denominado *efeito hidrofóbico*. Quando esta diferença é avaliada entre dois solventes e que nenhum deles seja a água, então a interação é denominada *interação solvofóbica* e o efeito da diferença de energia livre,  $\Delta\Delta G$ , entre os dois solventes é chamado de *efeito solvofóbico* [43].

### 2.2.1.3. Solvatação

A *solvatação* (*hidratação*, se o solvente for a água) é o fenômeno que ocorre quando as moléculas do solvente se ligam ao soluto formando uma casca. A casca de solvente é resultado das forças intermoleculares entre soluto e solvente [43].

A energia de solvatação é calculada tomando-se como referência o soluto (molécula ou íon) no vácuo sendo transferido para o solvente. A energia de Gibbs de solvatação ( $\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$ ) é a medida da capacidade de solvatação de um determinado solvente em relação a um soluto e é resultado de quatro efeitos [43]:

- (i) A energia de cavitação ligada ao volume ocupado pela molécula ou íon dissolvido e que provoca o afastamento das moléculas do solvente;
- (ii) A energia de orientação correspondente ao fenômeno de orientação parcial das moléculas de solvente dipolar causada pela presença da molécula ou íon solvatado;
- (iii) A energia de interação isotrópica correspondente às forças intermoleculares não-específicas com um grande raio de alcance (energias eletrostática, polarização e dispersão);
- (iv) A energia de interação anisotrópica resultante a partir de uma formação específica de ligações de hidrogênio ou ligação DPE/RPE em pontos bem localizados nas moléculas dissolvidas.

### 2.2.2. Classificação de solventes

Existem várias formas de se classificar os solventes e algumas serão dadas de forma resumida, a seguir, de acordo com aquelas propostas por Reichardt [43]. A classificação de solventes em termos de comportamento ácido-base (Teoria de Bronsted-Lowry e de Lewis) não serão elencadas neste texto uma vez que não serão discutidas no escopo deste trabalho.

#### 2.2.2.1. Classificação de solventes pelos constituintes químicos

São propostas três classes de solventes de acordo com o tipo de ligação química [43]:

- (i) Líquidos moleculares: moléculas fundidas e existência de somente ligações covalentes;
- (ii) Líquidos iônicos: sais fundidos e existência de somente ligações iônicas;
- (iii) Líquidos atômicos: metais de baixo ponto de fusão.

Em especial, os solventes orgânicos ordinários podem ser classificados (e assinalados) como [43]:

- Hidrocarbonetos alifáticos (R' ou R'')
- Derivados halogenados de hidrocarbonetos alifáticos (R'X) / aromáticos (ArX)
- Álcoois (R'-OH, ArR'-OH)
- Ésteres carboxílicos (R'-(C=O)-OR'')
- Cetonas (R'-(C=O)-R'')
- Aminas (R'NH<sub>2</sub>)
- Amidas substituídas (R'-NR'''-R'') e não-substituídas (R'-NH-R'')
- Sulfetos ou tioéteres (R'SR'')
- Sulfonas (R'-(SO)-R'')
- Hidrocarbonetos aromáticos (Ar)
- Derivados nitrados de hidrocarbonetos alifáticos (R'NO<sub>2</sub>) / aromáticos (ArNO<sub>2</sub>)
- Ácidos carboxílicos (R'OOH)
- Éteres (R'-O-R'')
- Aldeídos (R'=O)
- Nitrilas (R'CN)
- Tióis (R'SH)
- Sulfóxidos (R'SO<sub>2</sub>)

Também são possíveis os solventes oriundos das misturas de grupos que compõem as classes acima [43].

#### 2.2.2.2. Classificação de solventes usando constantes físicas

Os solventes podem também ser classificados através de suas constantes físicas, como por exemplo: ponto de fusão, ponto de ebulição, pressão de vapor, calor de vaporização, índice de refração, densidade, viscosidade, tensão superficial, momento dipolo, constante dielétrica, polarizabilidade, condutividade específica, etc. [43].

Duas propriedades físicas dos solventes são consideradas importantes neste trabalho: a pressão coesiva,  $P_{coe}$ , (também chamada de *densidade de energia coesiva*) e a pressão interna,  $P_{int}$  [43].

A pressão coesiva é uma medida da coesão molecular total por unidade de volume, dada por:

$$P_{coe} = \frac{\Delta U_v}{V_m} = \frac{\Delta H_v - RT}{V_m} \quad \text{Equação 2}$$

onde  $\Delta U_v$  e  $\Delta H_v$  são respectivamente a energia e a entalpia (calor) de vaporização do solvente para um gás de pressão zero,  $V_m$  é o volume molar do solvente, R é a constante do gás ideal e T é a temperatura absoluta. Durante a evaporação do solvente para um vapor com moléculas que não-interagem, todas as interações solvente-solvente intermoleculares serão quebradas. Portanto,  $P_{coe}$  representa a força total da estrutura intermolecular do solvente. A pressão coesiva tem valores muito alto para solventes de alta polaridade e valores baixos para solventes apolares. As ligações de hidrogênio intermoleculares em um solvente aumentam a pressão coesiva. A pressão coesiva está relacionada à energia requerida para criar cavidades num líquido de modo a acomodar as moléculas do soluto durante o processo de dissolução [43].

A pressão interna ( $P_{int}$ ) é definida como a mudança na energia interna de um solvente quando ele sofre uma expansão isotérmica muito pequena

$$P_{int} = \left( \frac{\partial U}{\partial V_m} \right)_T \quad \text{Equação 3}$$

onde  $U$  é a energia interna molar.  $V_m$  e  $T$  foram definidas acima. Esta pequena expansão necessariamente não rompe todas as interações intermoleculares solvente-solvente. A pressão interna resulta a partir de forças de atração (entre as moléculas do solvente) que excedem as forças de repulsão, isto é, principalmente interações de dispersão e dipolo-dipolo [43].

Embora os parâmetros  $P_{coe}$  e  $P_{int}$  sejam parecidos, eles não são iguais. A pressão interna,  $P_{int}$ , é principalmente um reflexo de interações de dispersão e dipolo-dipolo dentro do solvente, enquanto  $P_{coe}$  inclui interações específicas solvente-solvente tais como as ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio em um solvente aumentam a pressão coesiva, enquanto a pressão interna é comparável àquela do solvente sem ligação de hidrogênio. Portanto, a contribuição para a densidade de energia coesiva ou pressão coesiva da ligação de hidrogênio pode ser medida pela diferença ( $P_{coe} - P_{int}$ ) [43].

A raiz quadrada da pressão coesiva  $P_{coe}$  é chamada de parâmetro de solubilidade  $\delta_H$  (parâmetro de Hildebrand) por causa que os seus valores correlacionam e predizem a solvência dos solventes para solutos não-eletrolíticos. A solvência é definida como a habilidade do solvente para dissolver um composto. A solvência aumenta relativamente conforme o valor de  $\delta_H$  do solvente se aproxima do valor de  $\delta_H$  do soluto [43].

### 2.2.2.3. Classificação de solventes em termos de interação específica soluto / solvente

Reichardt propôs a classificação dos solventes em três grupos distintos quanto a interação soluto / solvente dividindo-os em relação às respectivas capacidades (ou não) de formar ligações polares e ligações de hidrogênio [43]. Os solventes são nominados e classificados como (i) solventes dipolares apróticos, (ii) solventes próticos e (iii) solventes apolares apróticos [43].

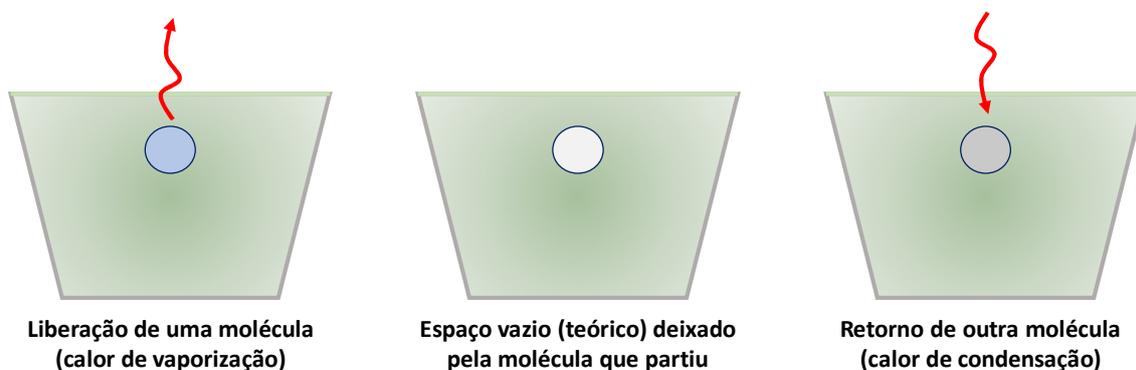
Um solvente apolar aprótico é caracterizado por uma baixa constante dielétrica ( $\epsilon_r < 15$ ), um momento dipolo baixo ( $\mu_D < 8,3 \times 10^{-30} \text{ C.m} = 2,5 \text{ D}$ ), um valor de  $E^N_T$  baixo (entre 0,0 e 0,3) e a indisponibilidade de atuar como doador de ligação de hidrogênio. Alguns exemplos destes solventes são os hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e seus derivados halogenados, aminas terciárias e dissulfeto de carbono [43].

Os solventes dipolares apróticos possuem constante dielétrica alta ( $\epsilon_r > 15$ ), um momento dipolo considerável ( $\mu_D > 8,3 \times 10^{-30}$  C.m = 2,5 D), e valores intermediários de  $E^T_N$  entre 0,3 e 0,5. Estes solventes não atuam como fornecedores de ligações de hidrogênio uma vez que as suas ligações C-H não são suficientemente polarizadas. Porém, eles são costumeiramente bons solventes DPE e, portanto, solvatores de cátions devido à presença do par de elétrons isolado. Alguns exemplos são: acetona, acetonitrila, benzonitrila, DMSO, nitrobenzeno, etc. [43].

Os solventes próticos contêm átomos de hidrogênio ligados a um elemento eletronegativo (F-H, -O-H, -N-H, etc.) e são doadores de ligação de hidrogênio (DLH). As constantes dielétricas são geralmente elevadas ( $\epsilon_r > 15$ ), e os valores de energia de transição normalizada ( $E^T_N$ ) entre 0,5 e 1,0, indicando que estes solventes são fortemente polares. Nesta classe de solventes estão a água, amônia, álcoois, ácidos carboxílicos e amidas primárias [43].

### 2.2.3. Classificação de solventes (Hansen)

Os parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP) podem ser entendidos de forma simples através do ditado “*semelhante dissolve semelhante*”. O desenvolvimento destes parâmetros observa uma hipótese a partir de um raciocínio simples de termodinâmica. Tudo se inicia com a evaporação [44]. Se uma molécula evapora de um solvente, a energia gasta é a entalpia de vaporização. Se outra molécula igual ou muito semelhante sofrer condensação sobre o solvente então o balanço de energia é muito próximo de zero e a molécula condensada é miscível no solvente (Figura 9). Entretanto, se esta condensação ocorrer com uma molécula muito diferente, o custo energético é maior e esta molécula é dita imiscível ou pouco miscível no solvente. A energia gasta para afastar as moléculas do solvente uma das outras de modo a acomodar a molécula condensada é chamada de energia coesiva ( $E_{coe}$ ) de um solvente. A energia de coesão pode ser dividida em três parcelas (dispersão, polar e ligação de hidrogênio) [44,45].



**Figura 9:** Vaporização e condensação hipotética de uma molécula em um solvente. A saída da molécula deixa um espaço vazio teórico.

$$E_{\text{coe}} = E_{\text{coeD}} + E_{\text{coeP}} + E_{\text{coeH}} \quad \text{Equação 4}$$

A energia de coesão pode ser expressa como:  $E_{\text{coe}} = H_v - RT$  Equação 5

onde  $H_v$  é o calor latente de vaporização,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta.

Moléculas maiores em uma série molecular têm energia coesivas maiores. Então, para tornar as energias entre diversas moléculas comparáveis entre si utiliza-se a razão da energia coesiva pelo volume molar ( $V_m$ ), denominada densidade de energia coesiva [44,45]:

$$E_{\text{coe}} / V_m = E_{\text{coeD}} / V_m + E_{\text{coeP}} / V_m + E_{\text{coeH}} / V_m \quad \text{Equação 6}$$

ou, em notação de parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ):

$$\delta^2 = \delta D^2 + \delta P^2 + \delta H^2 \quad \text{Equação 7}$$

Esta é a fórmula clássica do parâmetro de solubilidade de Hansen, cuja unidade é  $\text{MPa}^{1/2}$ . O grau de semelhança ( $R_a$ ) entre um solvente e um soluto é dado por:

$$R_a^2 = 4(\delta D_1 - \delta D_2)^2 + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2 \quad \text{Equação 8}$$

onde para valores de  $R_a$  próximos de zero, soluto e solventes são muito semelhantes e, portanto, a miscibilidade é relativamente elevada. Conforme o valor de  $R_a$  se distancia de zero, maior será a imiscibilidade relativa.

O uso do fator 4 na primeira parcela é discutido, porém é justificado por razões teóricas e evidências experimentais já mostraram a sua validade. Ele permite que o gráfico de HSP resulte em esferas perfeitas que definem o espaço de solubilidade [44,45].

# PROCESSOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

## 2.3. Processos de Deposição

Existem várias técnicas de obtenção de filmes finos tanto a partir do meio gasoso, quanto a partir de uma fase líquida. A lista é extensa e o seu maior ou menor uso depende da possibilidade de uso ou não em bancada, ou em larga escala em uma produção industrial. As tecnologias de produção de filmes finos mais importantes são: Técnicas de Processamento por Plasma: deposição por pulverização (*sputtering*) e deposição por laser pulsado, Deposição Clássica de Vapor (metalização ou revestimento iônico (*plating*) e deposição assistida por feixe de íons), epitaxia por feixe molecular, técnicas de deposição química de vapor (deposição de camada atômica, deposição de camada molecular), técnicas de deposição líquida (deposição por gota (*drop-casting*), deposição por eletropulverização, deposição Langmuir-Blodgett (LB) [46], deposição assistida por ultrassom. O estudo desta tese concentrou-se em dois modos de produção: (a) a deposição física por vapor e (b) a exfoliação e deposição assistida por ultrassom.

### 2.3.1. Deposição Física a partir de Vapor (PVD)

A deposição à vácuo (ou evaporação à vácuo) é um processo de deposição física (*PVD*) no qual os átomos ou moléculas partem de uma fonte de vaporização térmica e alcançam o substrato sem colidirem com moléculas de um gás durante o percurso na câmara de deposição [47]. Os processos *PVD* podem ser utilizados para depositar filmes de materiais elementares, ligas ou compostos. Os filmes destes materiais podem ser amorfos ou cristalinos, granulados finos ou monocristais, etc. dependendo das condições de deposição [48].

A deposição a vácuo, normalmente, requer um vácuo melhor do que  $10^{-4}$  Torr. Nesta pressão, gases residuais potencialmente indesejáveis ainda causam uma grande quantidade de impactos concorrentes sobre o substrato, os quais podem contaminar o filme. Se a contaminação do filme é um problema, um ambiente de vácuo alto ( $10^{-7}$  Torr) ou ultra-alto ( $< 10^{-9}$  Torr) pode ser usado para produzir um filme com a pureza desejada, dependendo da taxa de deposição, reatividade dos gases residuais e espécies depositadas e nível de impureza tolerável no filme depositado [47].

A pressão de vapor no equilíbrio ou pressão de saturação é definida como a pressão de vapor de um material em equilíbrio com a superfície do sólido / líquido em um vasilhame fechado. No equilíbrio, o número de átomos / moléculas que saem e chegam à superfície é igual. A pressão de vapor é fortemente dependente da temperatura. Para a deposição à vácuo, uma taxa de deposição razoável pode ser obtida somente se a taxa de

vaporização for relativamente alta. Uma pressão de vapor de  $10^{-2}$  Torr é considerada tipicamente como o valor necessário para resultar em uma taxa de deposição eficiente. Materiais com uma pressão de vapor de  $10^{-2}$  Torr acima do sólido são descritos como materiais que sublimam e com pressão de vapor  $10^{-2}$  Torr acima do líquido fundido são descritos como materiais que evaporam [47]. Tipicamente, a taxa de crescimento do filme em um processo *PVD* é  $\sim 1-10$  nm/s. Ela pode ser um tanto maior para materiais de pressão de vapor relativamente baixa [48].

É dito que um material vaporiza livremente a partir de uma superfície quando o material vaporizado deixa a superfície sem sofrer colisão acima da superfície. A taxa de vaporização livre é proporcional à pressão de vapor e é dada pela equação de vaporização de Hertz-Knudsen [47]:

$$\frac{dN}{dt} = C(2\pi \cdot m \cdot k_B T)^{-1/2}(p^* - p) \text{ sec}^{-1} \quad \text{Equação 9}$$

onde  $dN$  = número de espécies que evaporam por  $\text{cm}^2$  de área específica;  $C$  = constante que depende dos graus de liberdade rotacional no líquido e no vapor;  $p^*$  = pressão de vapor do material na temperatura absoluta  $T$ ;  $p$  = pressão de vapor acima da superfície;  $k_B$  = constante de Boltzmann;  $m$  = massa das espécies vaporizadas [47].

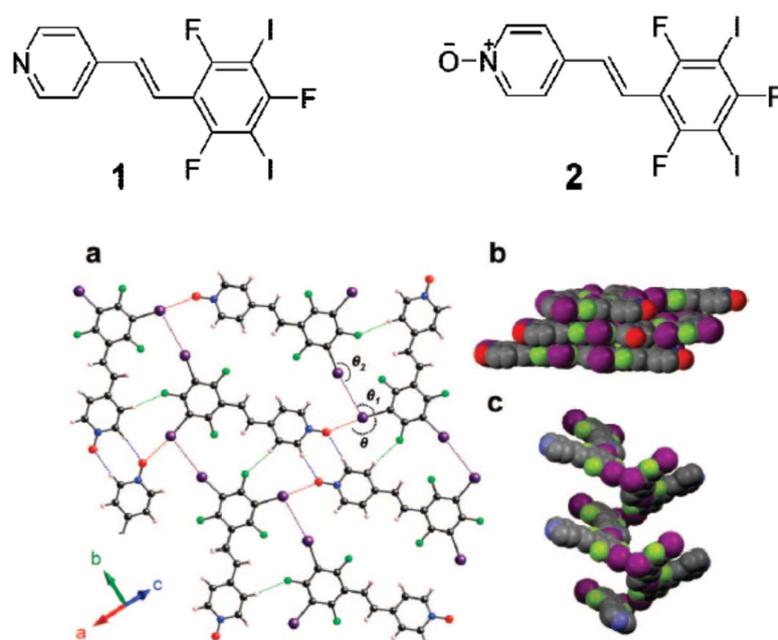
A taxa de evaporação máxima é quando  $p = 0$  e  $C = 1$ . Na evaporação à vácuo a taxa de vaporização real estará entre [0,33 a 0,10] desta taxa máxima, por causa de colisões no vapor acima da superfície (i.e.,  $p > 0$  e  $C \neq 1$ ), contaminação na superfície e outros efeitos [47].

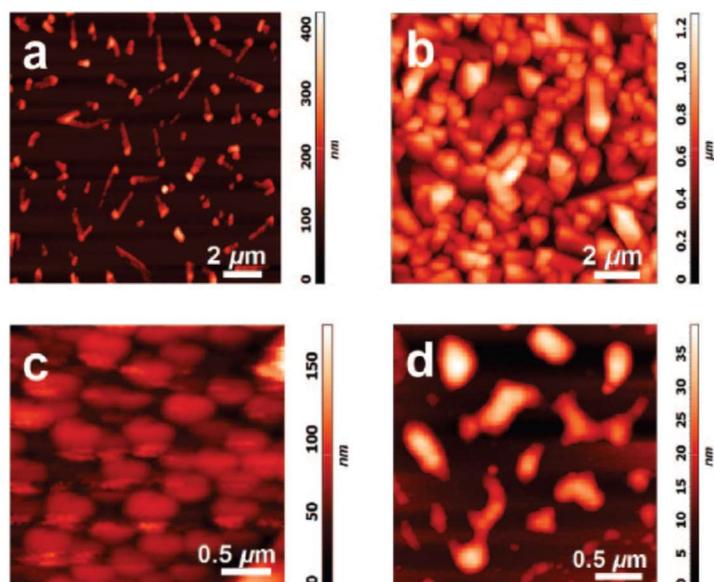
Existem muitas vantagens no uso da evaporação à vácuo, sendo as mais notáveis: **(i)** filmes de alta pureza podem ser formados a partir de materiais precursores de alta pureza; **(ii)** a pré-fusão em vácuo com o *shutter* fechado pode remover contaminantes voláteis; **(iii)** o material precursor pode ser um sólido de qualquer forma; **(iv)** taxas de deposição muito alta podem ser obtidas. As principais desvantagens incluem: **(a)** as ligas e os compostos não podem ser depositados facilmente; **(b)** desde que a geometria da fonte muda durante a deposição, a taxa de deposição também muda; **(c)** cobertura pobre da superfície sem o acessório de fixação correto e sem o movimento do mesmo; **(d)** para a vaporização de grande quantidade de material, o material deve ser adicionado durante a deposição e **(e)** poucas variáveis de processo estão disponíveis para o controle apropriado do filme. Também, a utilização de material precursor é o mais pobre entre todos os processos *PVD* [48].

Shirman *et al.* realizaram experimentos de crescimento de filme fino de halogenetos orgânicos (4N-estilbazolo substituídos **1** e **2**) sobre silício usando *PVD* [49]. Neste trabalho eles procuraram enfatizar o papel das ligações de halogênio, em semelhança às ligações de hidrogênio, na morfologia dos filmes finos. Estilbazolos **1** (4-[(E)-2-(2,4,6-

trifluor-3,5-diiodofenil)vinil]piridina) e seu N-óxido, **2**, possuem: **(i)** presença de grupos funcionais XB doador e receptor, resultando na formação de redes unimoleculares ligadas por halogênios por um processo de deposição por um passo; **(ii)** estabilidade térmica alta e **(iii)** volatilidade excelente, um pré-requisito para a realização de um processo *PVD* [49].

Imagens de AFM revelaram que a morfologia do filme composto pelo composto **1** consiste de grãos uniformes independente da superfície do substrato. Por outro lado, a morfologia do filme crescido a partir do derivado N-óxido **2** depende das propriedades químicas da superfície do substrato. Foram observados (Figura 10) grãos densamente empacotados com 30-60 nm de altura sobre a superfície do substrato de silício puro e ilhas de 20-35 nm de altura distribuídas uniformemente quando a superfície foi funcionalizada por uma monocamada de 11-triclorosilil-dodecano nitrila  $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{11}\text{CN}$  [49].





**Figura 10:** No topo: estruturas químicas dos compostos **1** e **2**. No meio: **(a)** representação do empacotamento cristalino unidimensional do composto **2** mostrando as ligações intermoleculares como linhas pontilhada (vermelha, O·····I, púrpura, I·····I, azul, O·····H—C, verde, F·····H—C); **(b)** Empacotamento 3D do composto **2** mostrando a estrutura em camadas; **(c)** Estrutura helicoidal do composto **1**. Embaixo: Imagem de AFM de filmes oriundos de **1** e **2**. **(a, b)** Composto **1** depositado sobre silício puro (10 e 100 nm, respectivamente); **(c, d)** composto **2** depositados sobre silício puro (10 nm) e substrato de silício funcionalizado com uma monocamada de **3** (10 nm), respectivamente [49]. As montagens cristalinas de **1** e **2** fabricadas por *PVD*, exibem morfologias de filme controláveis. A morfologia de superfície do filme oriundo de **2** pode ser variada desde objetos alongados, grãos em forma de cone e ilhas interconectadas para grãos relativamente grandes. O empacotamento molecular das montagens oriundas de **1** é idêntica aos cristais crescidos em solução. O filme fino do composto **2** é composta de uma estrutura cristalina diferente. Aparentemente, a introdução do grupo N-óxido resulta em um empacotamento cristalino mais frouxo, o qual varia pela interação com a superfície do substrato [49].

### 2.3.2. Deposição Física por Ultrassom (US)

É bem conhecido que alguns processos químicos e físicos podem ser promovidos pelo ultrassom, que geram bolhas que ao colapsarem, podem causar a sonofragmentação dos materiais que estão em suspensão [50,51]. Um experimento recente demonstrou que a sonofragmentação pode alterar as propriedades texturais de materiais como o *COF* [52]. Outros autores já experimentaram a técnica de exfoliação e deposição simultânea com excelentes resultados para obter folhas de grafeno decoradas com óxido de cobre usando ultrassom [53]. Recentemente, Soltani e Lee [54] observaram alterações morfológicas causadas pela esfoliação e auto-montagem em experimentos semelhantes usando grafite, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO). Além disso, a quebra do material em partículas menores aumenta sua área específica,

a fração dos átomos colocados nas bordas e pode resultar em alterações nas propriedades eletrônicas, fotoquímicas, magnéticas e na organização topográfica [55]. Segundo Blander e Katz [56], bolhas são formadas a partir de flutuações de densidade no líquido quando uma região localizada sofre momentaneamente uma diminuição da densidade para um valor muito menor que a média.

As reações químicas ocorrem através da interação entre a energia e a matéria. O controle da reatividade pode ser feito através do tempo de exposição e da intensidade da energia a partir do uso de fontes de energia específicas. Por exemplo, *“a luz interage com a matéria em uma escala de tempo muito curto e com alta energia, enquanto o calor interage com a matéria em escala de tempo maior e energia menor. A interação do som com a matéria através do processo de cavitação torna disponível um intervalo de energias em escalas de tempo que não são disponibilizadas por outras fontes”* [57]. Ondas de ultrassom consistem de ciclos de compressão e expansão que são impostos a um meio onde as ondas se propagam. Em um líquido, os ciclos de compressão exercem uma pressão positiva no meio empurrando as moléculas em uma direção. Os ciclos de expansão exercem uma pressão negativa, puxando as moléculas de forma que se afastem umas das outras. Nestes ciclos, se a onda for suficientemente intensa, então podem ser geradas cavidades. Para que haja a geração de cavidades, a força gerada a partir da expansão deve ser maior que as forças coesivas do líquido [57]. A variação de pressão ocorre por todo o corpo líquido, entretanto Lugli e Zerbeto [58] propõem que pequenas flutuações térmicas seriam responsáveis pelo fornecimento de energia para que o núcleo da bolha se tornasse viável com probabilidade proporcional ao número de Gibbs,  $G_b$ ,

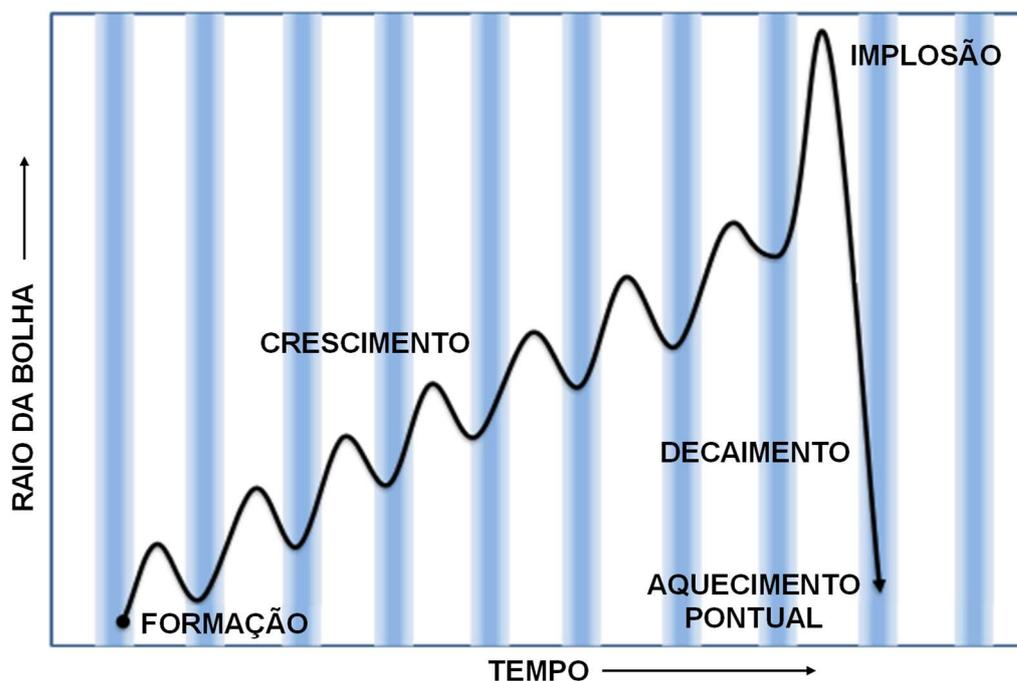
$$G_b = e^{\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad \text{Equação 10}$$

sendo  $T$ , a temperatura absoluta e  $k_B$ , a constante de Boltzmann. Esta proposta simplificada indica que a cavitação seria um processo aleatório que depende da temperatura [58].

Uma bolha em um líquido é inerentemente instável. Se a bolha for grande, ela flutuará para fora do líquido. Se for pequena, ela irá se redissolver no líquido. Entretanto, uma bolha irradiada por ultrassom absorve energia continuamente a cada ciclo de compressão-expansão. Isto faz a bolha crescer e contrair seguindo em um equilíbrio dinâmico entre o vapor em seu interior e o líquido que a envolve no seu exterior [57]. A velocidade de expansão de uma bolha de gás é controlada pelo balanço entre a pressão do gás e a pressão do líquido, a tensão superficial e a força viscosa na superfície da bolha [59]. O resultado de todos estes processos é que as bolhas passam por várias

fases e em cada uma das fases existem propriedades específicas e uma respectiva hidrodinâmica correlacionada.

A teoria da cavitação pode ser resumida em um modelo simplificado formado por três etapas sequenciais distintas: (i) nucleação, (ii) expansão durante ciclos e (iii) colapso, como proposto por Wu *et al.* [60]. O comportamento de crescimento da bolha (Figura 11) em cada ciclo ao longo do tempo foi perfeitamente ilustrado por Suslick [57] através de uma família de curvas parabólicas que se cruzam e cuja última parábola representa o raio máximo alcançado pela bolha no momento do colapso [61]. Recentemente, Lupacchini *et al.* revisitaram a teoria da acústica em meios líquidos e observou que a escolha combinada de propriedades do solvente e da energia de ultrassom podem influenciar o produto resultante [62].

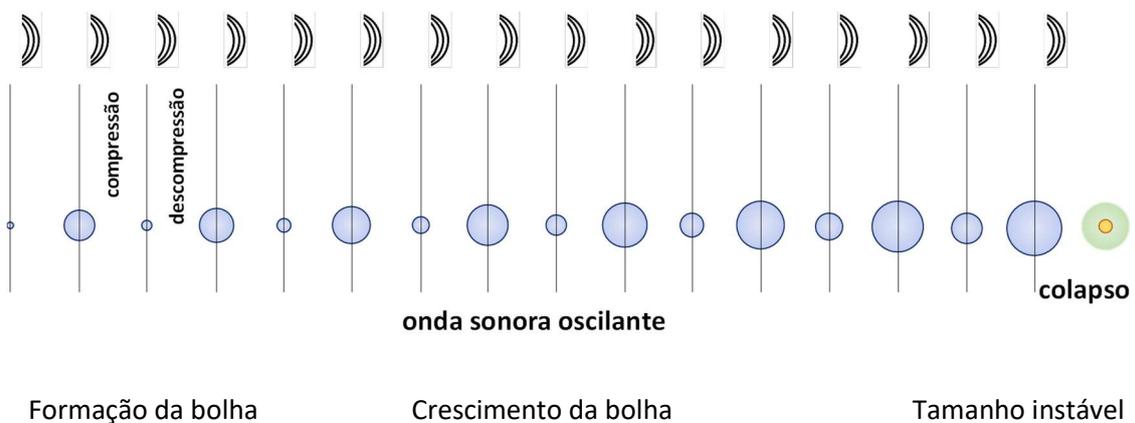


**Figura 11:** Crescimento da bolha e implosão (adaptado da ref. [57]).

Na cavitação, o crescimento da cavidade depende da intensidade do ultrassom. Se a intensidade for muito alta pode ocorrer a formação de bolhas muito grandes em uns poucos ciclos. Ao contrário, em ultrassom de baixa intensidade são necessários muitos ciclos, com crescimento incremental, para que uma bolha cresça até alcançar o chamado tamanho crítico. Ao alcançar o tamanho crítico a bolha aumenta em muito a sua capacidade de absorção de energia. O tamanho crítico depende da frequência da onda de ultrassom. Uma vez alcançado o tamanho crítico, a bolha pode crescer muito rapidamente em um único ciclo. Este tamanho maior faz com que a bolha perca a eficiência em absorver energia a partir das ondas sonoras e não consiga mais sustentar

o seu crescimento. Sem entrada de energia, a cavidade não consegue se auto-sustentar e a bolha entra em colapso implodindo [57].

A bolha formada a partir do estímulo do ultrassom cresce e alcança o chamado tamanho crítico ou tamanho de ressonância (Figura 12). A bolha pode alcançar o tamanho crítico crescendo através do processo de difusão retificada ou pelo processo de coalescência. A partir daí, dois possíveis eventos podem ocorrer (Figura 13): **(i)** cavitação transiente: a bolha pode tornar-se instável e colapsar em um ou poucos ciclos, ou **(ii)** cavitação estável: a bolha pode oscilar em muitos ciclos em torno do tamanho de ressonância linear [63]. Bolhas pequenas abaixo do limite de pressão interna podem se dissolver dentro da solução [63].



**Figura 12:** Resumo gráfico do evento de formação, crescimento e subsequente colapso da bolha ao longo de ciclos acústicos. Uma bolha oscila em fase com a onda sonora aplicada, contraindo no ciclo de compressão e expandindo no ciclo de rarefação. Adaptado de [63]

O colapso de bolhas próximo à superfície de micro-partículas tem o potencial de gerar microjatos de alta velocidade de líquido na ordem de 100 m/s. A seguir, uma onda de choque ultrassônica assimétrica é produzida após a implosão da bolha e pode causar tanto a erosão direta na superfície da partícula e quanto a desagregação de partículas, impedindo a aglomeração [61]. A consequência deste efeito é a diminuição do tamanho da partícula e um aumento da superfície reativa disponível para alguma reação subsequente.

O tamanho inicial da partícula influencia a severidade da erosão por cavitação que causa perfuração e quebra na superfície da partícula. Por outro lado, nano-partículas com tamanho menor do que o tamanho das bolhas de cavitação têm maior resistência à erosão por cavitação [61].

A quebra de partículas cristalinas por meio de ondas sonoras geradas por ultrassom altera o tamanho médio das partículas e a distribuição de tamanho, ambas através da

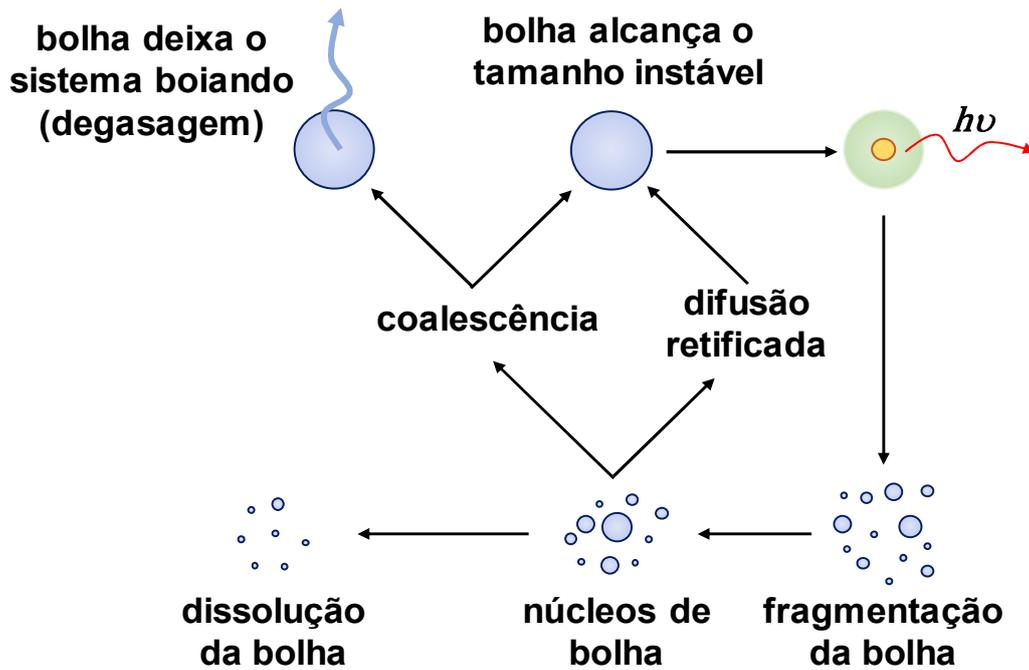
redução do tamanho dos cristais e pela criação de sítios secundários de nucleação de bolhas [64]. A colisão interpartículas de partículas metálicas em suspensão sob irradiação de ultrassom resulta em suavização da superfície das partículas, aglomeração e remoção de cobertura de óxidos que passivam a superfície [64]. Por sua vez, a irradiação de cristais moleculares tem um comportamento diferente. Zieger e Suslick estudaram quatro mecanismos propostos para a fragmentação de cristais moleculares usando como modelo cristais de aspirina em suspensão em dodecano: **(i)** colisão interpartículas; **(ii)** colisão ponteira de ultrassom-partícula; **(iii)** colisão partícula-parede do recipiente e **(iv)** interação partícula-onda de choque. Eles concluíram que a colisão interpartículas não é o mecanismo preponderante da causa de quebra das partículas e que a interação direta das partículas com as ondas de choque é considerada a fonte primária de quebra [64].

É importante notar que o efeito da cavitação nas colisões interpartículas provém das ondas de choque causadas pelo ultrassom. A pressão de vapor e a temperatura têm pouco efeito sobre a natureza das colisões, bem como a concentração da suspensão em uma faixa apropriada [50]. Por outro lado, o tamanho inicial das partículas sólidas desempenha um papel importante no resultado final do processo [65].

Zieger e Suslick (2011) concluíram que a quebra dos cristais de aspirina ocorre preponderantemente via interação partícula-onda de choque e que há uma pequena contribuição vinda do mecanismo de choque interpartículas [64]. Segundo o modelo proposto, o tamanho médio das partículas ( $S_p$ ) ao final do processo de irradiação por ultrassom pode ser calculado através da expressão:

$$S_p = S_{p0} \cdot e^{-k_1 t} \quad \text{Equação 11}$$

onde  $S_{p0}$  é o tamanho médio inicial das partículas,  $k_1$  é a constante de velocidade eficaz e  $t$  é o tempo de exposição ao ultrassom.



**Figura 13:** Sob a influência de um campo acústico o núcleo da bolha pode crescer via (i) coalescência ou (ii) difusão retificada. Após alcançar um tamanho instável, a bolha irá colapsar, possivelmente fragmentando para formar bolhas menores acompanhadas por uma emissão de luz, se as condições permitirem. As bolhas que se tornam maiores do que o tamanho crítico deixaram o líquido por flutuabilidade. Adaptado de [63].

Rayleigh (1917) propôs um modelo para explicar o processo de colapso da cavidade esférica supondo que o líquido é incompressível e o fluxo ao redor da cavidade é esfericamente simétrico com somente uma componente radial [59]. Plesset expandiu a equação de Rayleigh fazendo a suposição de que, durante a cavitação, poucas bolhas são formadas no interior do líquido de modo que a presença de uma bolha não interfira com a outra. Neste modelo não há coalescência e nem variação da pressão no líquido causada pela presença das bolhas [66]. O modelo de Rayleigh-Plesset tem inspirado diversos autores, que têm se dedicado ao estudo da formação de bolha, seu crescimento e seu desaparecimento. Este modelo é restrito a líquidos newtonianos e é representado pela equação 12, a seguir [58]:

$$R_B \frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left( \frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{1}{\rho} \left[ P_g - P_0 - P(t) - 4\nu_L \frac{1}{R_B} \frac{dR_B}{dt} - \frac{2\gamma}{R_B} \right] \quad \text{Equação 12}$$

onde  $R_B$  é o raio da bolha em um dado momento e  $t$  é o tempo. Os parâmetros físico-químicos do líquido são: a densidade,  $\rho$ ; a viscosidade cinemática,  $\nu_L$ ; e a tensão superficial,  $\gamma$ . As variações de pressão são representadas por:  $P_g$  a pressão dentro da bolha,  $P_0$  a pressão fora da bolha e  $P(t)$ , a pressão provocada pela onda acústica [58].

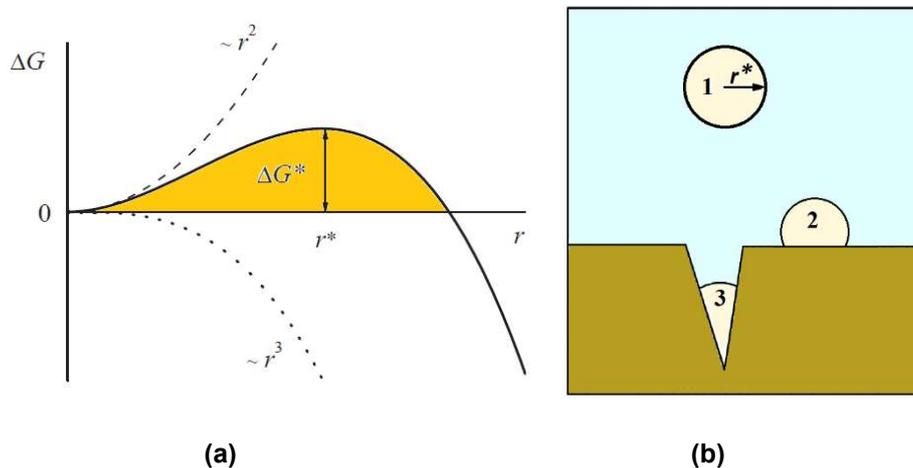
## 2.4. Processos de Nucleação em Líquidos

### 2.4.1. Nucleação Homogênea de Bolhas

O estudo da nucleação de bolhas tem um interesse tecnológico abrangente, uma vez que o fenômeno ocorre em todos os líquidos, desde a aeração de águas, gaseificação de refrigerantes até o comportamento do magma [67]. A maioria dos processos de nucleação não envolve transformações químicas; eles são eventos puramente físicos [67].

A nucleação da bolha pode ocorrer de forma homogênea ou heterogênea. A nucleação homogênea ocorre quando a bolha é formada no meio do líquido e ela está inteiramente envolta por moléculas do líquido. Já na nucleação heterogênea, a bolha começa a se formar em alguma superfície sólida presente no líquido, que pode ser a parede do reservatório que contém este líquido ou qualquer sólido presente no mesmo. Acredita-se que a nucleação homogênea ocorre devido à presença de pequenas impurezas no líquido às quais permitiriam que o núcleo da bolha se forme [67].

No início da nucleação da bolha, uma barreira finita de energia de nucleação (Figura 14) deve ser vencida por cada núcleo, porém significativamente menos gás dissolvido é necessário para o terceiro tipo de formação de bolha; com o aumento da supersaturação, um ponto é alcançado no qual o raio de curvatura de cada menisco se iguala ao raio crítico,  $r^*$ . Devido aos volumes menores dos núcleos heterogêneos, o limite de nucleação para a nucleação heterogênea é significativamente menor do que para o caso homogêneo, isto é mais pronunciado com cavidades de gás preexistentes.



**Figura 14:** (a) Gráfico da energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , versus raio da bolha,  $r$ . Onde  $\Delta G^* = \max$  determina o raio do núcleo crítico  $r^*$ . Adaptado de [67]. (b) Representação da (1) nucleação homogênea, (2) nucleação heterogênea e (3) nucleação em microcavidades de gás preexistentes. Adaptado de [67].

Observando o fenômeno apenas do ponto de vista da nucleação homogênea (Figura 15), é possível formular teoricamente a hipótese de que líquidos puros superaquecidos

podem gerar bolhas em seu interior a partir da formação de uma fase vapor através da superação de uma barreira de energia [67].

Uma bolha de gás no líquido é compressível. A pressão de vapor da bolha no líquido pode ser expressa em volume molar ( $v$ ) do líquido por meio da derivação termodinâmica da equação de Gibbs-Thomson:

$$k_B T \cdot \ln\left(\frac{p_b}{p_\infty}\right) = -\frac{2\gamma}{R_B} v \quad \text{Equação 13}$$

onde  $p_b$  é a pressão do gás dentro da bolha e  $R_B$  é o raio da bolha,  $2\gamma/R_B$ , é a pressão capilar. A diferença significativa em relação à formação de uma gota de líquido em meio ao vapor (condensação) para a formação de uma bolha de gás no líquido é ditada pela presença do sinal negativo do lado direito da equação 13 [67].

Observa-se que  $p_b$  é menor do que a pressão de equilíbrio  $p_\infty$  da interface plana vapor – líquido. A condição de equilíbrio evidente refere-se à  $p_b$  suportando a soma da pressão (usualmente barométrica) externa  $p_{ex}$ , pressão capilar  $2\gamma/R_B$ , e pressão hidrostática  $h \cdot \rho \cdot g$  conforme a equação:

$$p_b^* = p_{ex} + \frac{2\gamma}{R_B} + h\rho Lg \approx p_{ex} + \frac{2\gamma}{R_B} \quad \text{Equação 14}$$

onde  $h$  é a altura da coluna de líquido acima da bolha,  $\rho_L$  é a densidade do líquido, e  $g$  é a aceleração da gravidade.

De acordo com a equação 13,  $p_b^* < p_\infty$ . Portanto, a formação da bolha dentro do líquido pode acontecer sob a condição  $p_{ex} < p_\infty$ , sendo ainda  $p_{ex} > 0$ . Deste modo, o núcleo da bolha fica em equilíbrio com um líquido supersaturado em um equilíbrio instável. Sendo a força direcionadora da formação da bolha  $\Delta\mu = (p_b^* - p_{ex}) \cdot v$ , obtém-se a expressão:

$$\Delta G_{homo}^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\gamma^3 v^2}{\Delta\mu^2} \quad \text{Equação 15}$$

#### 2.4.2. Nucleação Heterogênea de Bolhas

As bolhas no interior de um líquido homogêneo são formadas quando este sofre uma mudança de fase, isobárica ou isotérmica, onde um certo número de moléculas passa da fase líquida para a fase vapor. A tendência para produzir uma nova fase é quantificada pelo grau de superaquecimento e o processo é governado, principalmente, pela difusão de calor. Em outro caso, a geração de bolha autógena ocorre por dessorção de gás / vapor, onde a tendência para a geração de bolhas é quantificada pela supersaturação e a taxa de crescimento é governada pelo gradiente de concentração, assumindo que o calor de dessorção e a perda de massa do solvente são desprezíveis [68].

Mantendo o foco somente na geração de bolhas a partir da dessorção é possível propor a hipótese de que as cavidades pré-existentes de gás (CPG) contendo níveis baixos de

supersaturação são responsáveis pela formação das bolhas. O gás nas cavidades existe em vários níveis de estabilidade e respondem às mudanças nas condições termodinâmicas da solução. A bolha passa por processos consecutivos cíclicos de nucleação, crescimento e descolamento que ocorrem em cavidades específicas do substrato em contato com o líquido sobrenadante [68].

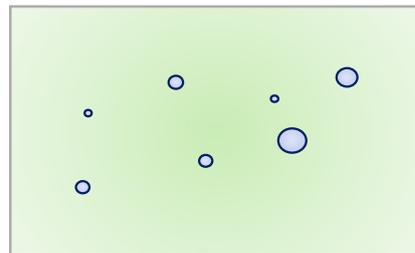
O modelo de nucleação homogênea, dentro do líquido, e mesmo o de nucleação heterogênea sobre superfície molecularmente suave, requer níveis muito altos de supersaturação. Isto é necessário para que a nova fase gasosa formada possa separar-se do líquido e, portanto, vencer a sua enorme força coesiva. Em níveis baixos de supersaturação, entretanto, as bolhas de gás nuclearão somente dentro do líquido em CPG metaestáveis, na superfície do recipiente em contato com o líquido, sobre partículas suspensas ou a partir de micro-bolhas metaestáveis no seio do líquido [68].

### Nucleação do Tipo I

Antes da supersaturação

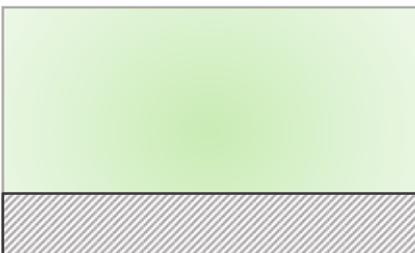


Depois da supersaturação

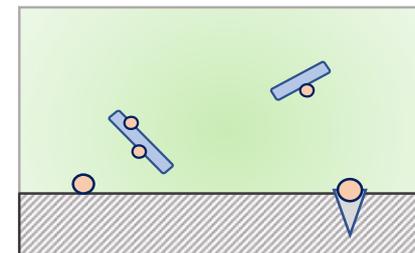


### Nucleação do Tipo II

Antes da supersaturação



Depois da supersaturação



**Figura 15:** Nucleação homogênea e heterogênea clássicas do tipo I e II, respectivamente. Adaptado de [68].

Uma cavidade de gás a qual já contenha um menisco da bolha com uma curvatura equivalente ao valor crítico do raio da bolha tem a sua barreira de energia de nucleação diminuída a zero. Outros meniscos de raios menores terão uma barreira de energia de nucleação finita. Entretanto, estes níveis de energia serão muito menores do que aquelas barreiras de energia calculadas para um evento de nucleação clássico. Para um evento clássico, a superfície de uma bolha deve ser formada numa posição onde

nenhum gás existia anteriormente. A barreira de energia envolvida é, portanto, muito maior e, conseqüentemente, a velocidade de nucleação clássica calculada será muito menor.

#### **2.4.2.1. Tipos de Nucleação**

São propostos quatro tipos de nucleação possíveis neste modelo, a saber:

##### **2.4.2.1.1. Nucleação Tipo I Homogênea Clássica**

A nucleação da bolha ocorre no seio do líquido de uma solução homogênea (Figura 15). O sistema é considerado extremamente supersaturado. Uma vez que a bolha é produzida, ela desloca-se para a superfície do líquido. A formação de bolhas em sequência no mesmo local é considerada improvável [68].

##### **2.4.2.1.2. Nucleação Tipo II Heterogênea Clássica**

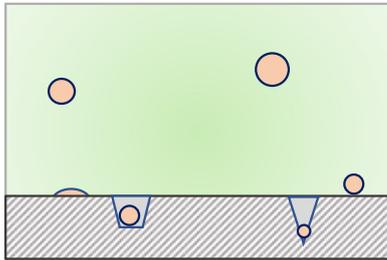
Esta classe de nucleação é semelhante à do tipo I e requer um nível de supersaturação de mesma magnitude. Inicialmente, o sistema não contém nenhuma cavidade com gás em seu interior ou na superfície do recipiente do líquido (Figura 15). O sistema é tornado supersaturado repentinamente, por exemplo através de uma grande redução de pressão, resultando num evento clássico de nucleação. Uma das bolhas formadas pode perfurar uma superfície próxima. A bolha então cresce e se desprende deixando na superfície perfurada uma parte do seu gás. A produção da primeira bolha é referenciada como “nucleação do tipo II”. A partir daí, a taxa de produção de bolhas diminui porque o nível de supersaturação é menor e a redução de pressão repentina exerce também efeito menor sobre o líquido menos saturado [68].

##### **2.4.2.1.3. Nucleação Tipo III Pseudo-Clássica**

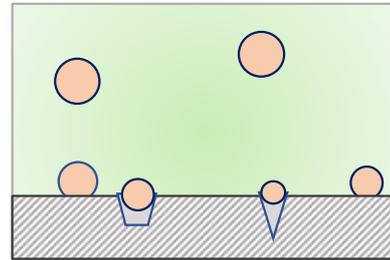
A nucleação do tipo III é alcançável em nível baixo de supersaturação. Esta nucleação ocorre em cavidades com gás preexistentes na superfície de recipientes, em superfície de partículas suspensas e como microbolhas metaestáveis no meio da solução (Figura 16). Em cada cavidade existe uma barreira de energia de nucleação própria que deve ser vencida. A supersaturação provoca o aparecimento de bolhas nestes locais chamados “sítios de nucleação” [68].

## Nucleação do Tipo III e IV

Antes da supersaturação



Depois da supersaturação



**Figura 16:** Nucleação tipo III, pseudo-clássica e tipo IV, não-clássica. Adaptado de [68].

### 2.4.2.1.4. Nucleação Tipo IV Não-Clássica

Este tipo de nucleação (Figura 16) é considerado não-clássico porque não existe barreira de energia de nucleação a ser vencida. Neste caso, a nucleação ocorre de forma usual em cavidades com gás preexistentes na superfície de recipientes ou em qualquer lugar no interior do líquido e pode ser precedido dos eventos de nucleação dos tipos II e III [68].

### 2.4.2.2. Falhas no Modelo de Nucleação Clássica

Embriões de bolha menores que o tamanho crítico desaparecem todos prontamente, ao menos que as flutuações locais de energia permaneçam grandes o bastante por um longo período [68]. A presença de um substrato sólido diminui a energia livre interfacial do núcleo, assumindo a relação entre as energias interfaciais  $E_{S-L} < E_{L-G}$  [68].

Os modelos de nucleação I e II são modelos simples que permitem uma compreensão mais fácil do fenômeno, mas ele tem algumas dificuldades. Primeiro, o modelo é baseado em extrapolação de parâmetros termodinâmicos, como a tensão interfacial e não funcionam bem em escala molecular. Em segundo lugar, a termodinâmica não descreve bem sistemas em não-equilíbrio como a nucleação da bolha. Terceiro, no caso da ebulição e dessorção de gás, a questão da estabilidade mecânica precisa ser considerada. Nestes casos, é necessário primeiro abrir uma cavidade de vapor e gás, respectivamente e, portanto, vencer a força coesiva do líquido [68].

*“Pressões enormes, como aquelas medidas pela equação de Laplace, são requeridas para a estabilidade mecânica de bolhas com o raio de poucos nanômetros. Presumivelmente, as condições são extremas o bastante para colocar as propriedades*

*do gás da bolha embrionária em uma condição de estado de fluido crítico. O que isto significa, especialmente em termos da interface entre o interior do líquido o qual está em baixa pressão e o embrião, o qual está presumivelmente em uma alta pressão? Existe uma graduação entre as propriedades do líquido e aquelas do embrião? Se assim for, quais princípios governam a natureza da interface e a estabilidade mecânica” [68].*

#### **2.4.2.3. Evidências para a nucleação do tipo III e IV**

A nucleação do tipo III e IV requerem relativamente níveis baixos de supersaturação, certamente muito menor do que aquele previsto pela teoria clássica [68].

Experimentos levados para medir a taxa de nucleação e a barreira de energia livre da nucleação [69,70] mostraram que, na nucleação heterogênea, partículas no meio líquido funcionam como um catalisador diminuindo o valor estimado da barreira de energia e / ou aumentando a taxa de nucleação [68].

#### **2.4.2.4. Mecanismo de retenção de gás e estabilidade da cavidade com gás.**

A estabilidade das cavidades de gás depende do raio de curvatura do menisco, o qual depende do ângulo de contato da interface gás / interface solução-sólido e da geometria do sítio de nucleação. Uma redução de pressão grande e rápida pode iniciar um evento de nucleação clássica, produzindo uma cavidade preenchida com gás conforme ocorre na nucleação do tipo II. Estas cavidades de gás são chamadas núcleos de Harvey. Entretanto, este mecanismo é considerado incomum porque necessita de uma supersaturação prévia do líquido. O mais comum é a presença de sítios contendo ar ou gás gerados simplesmente pelo fluxo do líquido sobre a superfície do vasilhame durante o seu preenchimento [68].

#### **2.4.2.5. Crescimento da bolha**

Após a bolha se tornar estável, a partir do embrião, a bolha pode crescer. A taxa de crescimento é influenciada por vários fatores, sendo os mais importantes: a taxa de difusão molecular através da interface da bolha, a inércia do líquido, a viscosidade e a tensão superficial. *“Embora os fatores que governam o crescimento inicial não sejam claros, é aparente que a difusão molecular eventualmente governa o crescimento final” [68].*

## 2.5. Processos de Nucleação em Sólidos

### 2.5.1. Nucleação

Para se obter um filme fino de forma reprodutível e com a qualidade almejada é necessário entender como ocorre o processo de formação do filme. Para isto é necessário estudar as diversas teorias propostas para o processo de nucleação.

Quando a condição de equilíbrio térmico de um composto ou mistura é alterada ocorre o aparecimento de uma nova fase. Geralmente, a nova fase tem composição e estrutura diferentes da fase anterior. No período incipiente de formação da nova fase, o processo é conhecido como nucleação. Em superfície, a forma como ocorre o processo de nucleação irá influenciar a estrutura do grão e o crescimento do filme. Para tentar entender como o processo ocorre, são feitas considerações termodinâmicas sobre a estabilidade do núcleo e cinéticas quanto a velocidade de nucleação [71].

Pode-se partir considerando um modelo simples de formação de núcleo por nucleação homogênea, a partir de uma fase vapor supersaturada. Assim, é possível supor um núcleo esférico em fase sólida, com raio  $r$ . A passagem de gás para sólido é acompanhada por uma redução da energia livre do sistema dada pelo produto:  $(4/3) \pi r^3 \cdot \Delta G_v$ , onde representa o volume da esfera e  $\Delta G_v$  a mudança na energia livre por unidade de volume. Para a reação de condensação vapor (v)  $\rightarrow$  sólido (s) tem-se [71]:

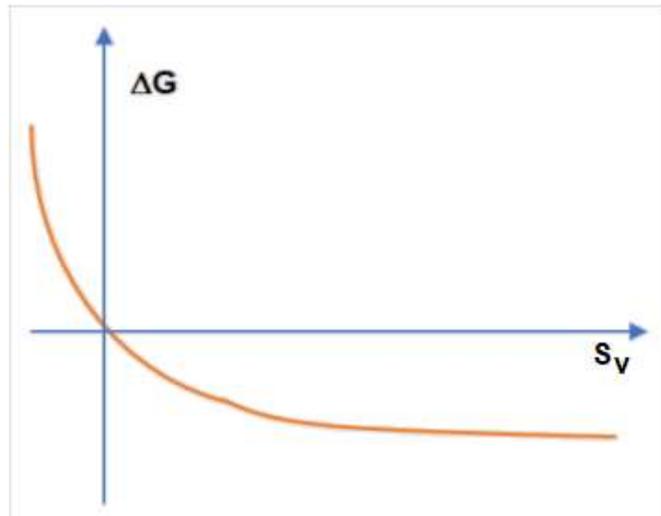
$$\Delta G_v = \frac{k_B T}{\Omega} \ln \frac{P_s}{P_v} = - \frac{k_B T}{\Omega} \ln \frac{P_v}{P_s} \quad \text{Equação 16}$$

onde  $P_s$  é a pressão de vapor acima do sólido,  $P_v$  é a pressão do vapor supersaturado e  $\Omega$  é o volume atômico / molecular [71]. Definindo-se  $S_v = \left( \frac{P_v - P_s}{P_s} \right)$  onde  $S_v$  é proporção de supersaturação do vapor, chega-se a:

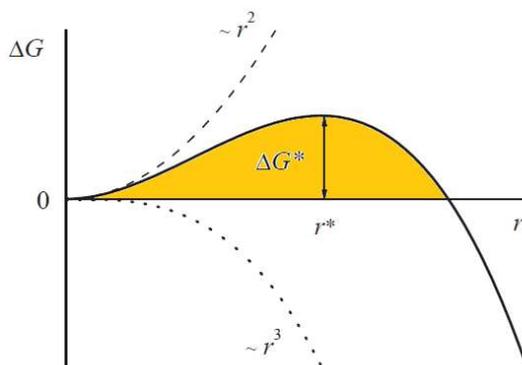
$$\Delta G_v = - \frac{k_b \cdot T}{\Omega} \ln(1 + S_v) \quad \text{Equação 17}$$

Quando  $S_v = 0$ , então  $\Delta G_v = 0$  e, conseqüentemente, não ocorre nucleação (Figura 17).

A Figura 18 representa a variação da energia livre,  $\Delta G$ , (onde  $\Delta G^*$  é a barreira de energia livre crítica para a nucleação) em função do raio geométrico ( $r$ ) do agregado. Agrupamentos de partículas (aqui entendidos como átomos ou moléculas) com raio  $r < r^*$ , ainda não alcançaram o raio crítico e, portanto, são instáveis e encolherão por perda das partículas agregadas. Quando o raio  $r$  ultrapassa a medida do raio crítico  $r^*$  e o agregado se transformou em um núcleo estável ( $r > r^*$ ) [71].



**Figura 17:** Curva exibindo a variação de  $\Delta G$  em função da supersaturação de vapor,  $S_v$ , em processo de nucleação de processo *PVD*.



**Figura 18:** Variação da energia livre ( $\Delta G$ ) em função do raio ( $r$ ) do núcleo. Repetição da Figura 14 adaptada de [67], desta vez representando a formação de um núcleo de partículas sólidas.

Quando  $P_v > P_s$ , então  $\Delta G_v < 0$ , indicando que ocorre redução da energia [71]. Conforme novas superfícies e interfaces se formam ocorre variação da energia livre de superfície, dada por  $4\pi r^2\gamma$ , onde  $\gamma$  é a energia livre por unidade de área ou energia interfacial sólido – vapor por unidade de área [71]. Deste modo, a mudança na energia livre total,  $\Delta G$ , que ocorre pela formação do núcleo é dada por [71]:

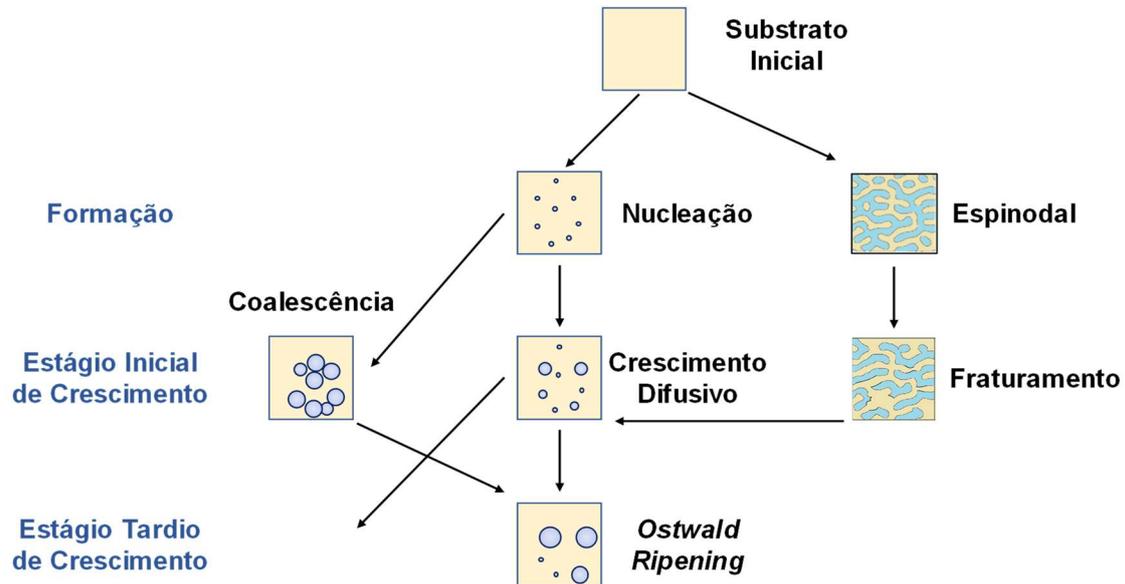
$$\Delta G = \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) \cdot \Delta G_v + (4\pi r^2)\gamma \quad \text{Equação 18}$$

Onde os termos entre parêntesis servem para destacar as características geométricas da partícula representada na equação.

Quando o processo de formação do núcleo alcança o equilíbrio, o raio tem o valor  $r = r^*$ . Neste ponto,  $\Delta G$  é mínimo. Assim,  $d(\Delta G) / dr = 0$ , e  $r^* = -2\gamma / \Delta G_v$ . A substituição na equação 18 resulta [71]:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} \quad \text{Equação 19}$$

Os agrupamentos com raio  $r > r^*$  serão estáveis por terem ultrapassado a barreira de energia para a nucleação estável. Estes núcleos crescerão cada vez mais enquanto diminuem a energia do sistema [71]. A Figura 19 exibe os diversos modos de crescimento de núcleos.



**Figura 19:** Representação dos diferentes estágios de formação e separação de fase. São indicados a nucleação randômica e a decomposição espinodal no regime de formação do aglomerado. Crescimento difusivo, coalescência e quebra da rede espinodal no estágio de crescimento inicial. Coalescência posterior e Ostwald Ripening no último estágio. Extraído e adaptado de [72]

A velocidade de nucleação  $\tilde{N}$  [núcleo cm / s] é dada por:

$$\tilde{N} = N^* A^* \omega \quad \text{Equação 20}$$

Onde  $N^*$  é a concentração no equilíbrio de núcleos estáveis, [núcleo / cm<sup>3</sup>] e  $\omega$  é a velocidade [cm<sup>2</sup> / s] a qual as partículas impactam sobre o núcleo de área crítica  $A^*$  [cm<sup>2</sup>]. Tomando-se

$$N^* = n_s \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right)} \quad \text{Equação 21}$$

onde  $n_s$  é a densidade de todos os sítios de nucleação possíveis [71]. O fluxo de partículas que impactam a superfície ( $\omega$ ) é igual ao produto da concentração das partículas vaporizadas pela velocidade com a qual elas atingem o núcleo. Então, o fluxo é dado por:

$$\omega = \alpha \cdot \frac{N_A (P_v - P_s)}{\sqrt{2\pi mRT}} \quad \text{Equação 22}$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de cobertura,  $N_A$  é o número de Avogadro e  $m$  é a massa da partícula [71]. Devido à chegada constante das partículas sobre a superfície, não existe falta de partículas adsorvidas as quais possam se difundir ou ser capturadas pelo núcleo existente. Deste modo, as partículas impactam o núcleo esférico por todos os lados e a área impactada é:

$$A^* = 4\pi r^2 \quad \text{Equação 23}$$

Assim, juntando as equações 21, 22 e 23 em 20 obtém-se:

$$\tilde{N} = n_s \left[ e^{\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right)} \right] \cdot 4\pi r^2 \cdot \alpha \cdot \frac{N_A(P_v - P_s)}{\sqrt{2\pi mRT}} \quad \text{Equação 24}$$

Nesta expressão a velocidade de nucleação,  $\tilde{N}$ , é expressa pelo produto dos sítios de nucleação possíveis, pela área e o fluxo de impactação sobre a superfície. Uma velocidade de nucleação,  $\tilde{N}$ , alta favorece a formação de estruturas de granulometria fina ou mesmo amorfa, enquanto depósitos com estruturas de grãos grandes se desenvolvem a partir de valores de  $\tilde{N}$  baixos.

### 2.5.1.1. Teoria Capilar

A Teoria da Capilaridade propõe um modelo qualitativo apenas aproximado do processo de nucleação do filme [71]. A Figura 20 exibe a representação do núcleo que serve de modelo para a teoria capilar. Na representação,  $r^*$  é o tamanho crítico do núcleo de filme,  $a_0$  é o diâmetro da partícula adsorvida e  $\theta$  é o ângulo de contato entre filme e superfície. Ao redor do núcleo estabilizado representado na figura estão as partículas adsorvidas prontas para se ligar à circunferência do núcleo. A figura geométrica formada pela equação:

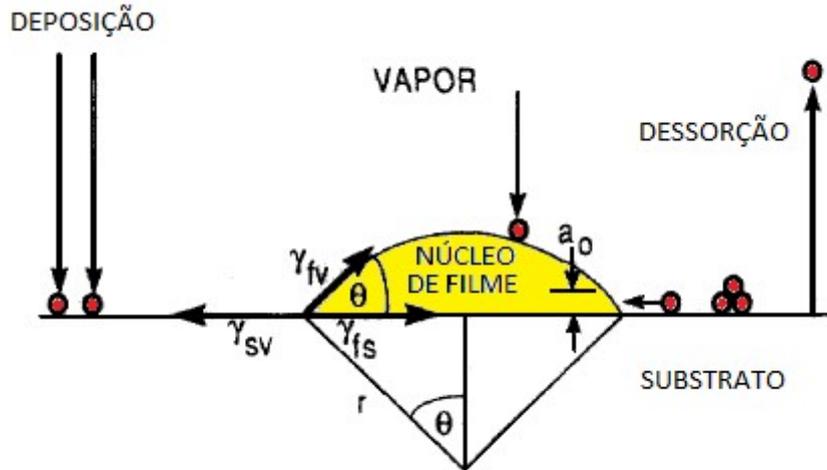
$$A^* = 2\pi r^* \text{sen} \theta * a_0 \quad \text{Equação 25}$$

corresponde a um anel com raio ( $r^* \text{sen} \theta$ ) e altura  $a_0$  e corresponde a área ( $A^*$ ) que o núcleo, em forma de filme, disponibiliza para interagir com a partícula adsorvida que vem em sua direção.

A partir deste modelo se pode supor a ocorrência da nucleação heterogênea de um filme sólido sobre um substrato planar. As partículas (átomos ou moléculas) formadoras do filme, que impactam a superfície do substrato a partir da fase vapor, tendem a formar agregados de tamanho médio  $r$ , que, ou crescem ou desaparecem por processos de associação ou dissociação, respectivamente. A variação da energia livre de formação do núcleo é dada por [71]:

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \gamma_{fv} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv} \quad \text{Equação 26}$$

onde  $\gamma$  representa a tensão interfacial e os subscritos **v**, **f** e **s** representam vapor, filme e substrato, respectivamente [71].



**Figura 20:** Esquema do processo de nucleação atômico básico sobre superfície do substrato durante a deposição do vapor. Adaptado de [71].

Comparando a Figura 20 e a equação 25, observa-se que o termo  $(a_1 r^2)$  corresponde à área da superfície curva (núcleo), o termo  $(a_2 r^2)$  corresponde à área circular projetada sobre o substrato e o termo  $(a_3 r^3)$  corresponde ao volume. As respectivas constantes geométricas são dadas por:

$$a_1 = 2\pi(1 - \cos \theta) \quad a_2 = \pi(\sin \theta)^2 \quad a_3 = \frac{\pi}{3}(2 - 3 \cos \theta + (\cos \theta)^3)$$

Levando-se em conta a condição de equilíbrio mecânico entre as forças ou tensões interfaciais, chega-se à equação de Young:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{fv} \cos \theta \quad \text{Equação 27}$$

Assim, o ângulo de contato depende somente das propriedades de superfície dos materiais envolvidos [57].

É bom lembrar também que a mudança de energia livre,  $\Delta G_v$ , dirige a reação de condensação. Isto é demonstrado na equação 17, onde qualquer valor da supersaturação em fase gasosa,  $S_v$ , resulta em  $\Delta G_v < 0$ , possibilitando assim a ocorrência da nucleação [71].

### 2.5.1.1.1. Modos de Crescimento do Filme

A partir da equação de Young (equação 27) é possível obter três tipos distintos de modos de nucleação e crescimento do filme:

- a) Quando  $\theta > 0$ , diz-se que se dá o crescimento em ilhas (também chamado de crescimento tipo Volmer - Weber), e:

$$\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{fv} \quad \text{Equação 28}$$

b) Quando a energia de superfície é menor do que  $\gamma_{fv}$ , então  $\theta \cong 0$ , o crescimento se dá em camadas (também chamado de crescimento tipo Frank – van der Merwe), e o material depositado é dito “molhar” a superfície. Da equação 27 obtêm-se:

$$\gamma_{sv} \geq \gamma_{fs} + \gamma_{fv} \quad \text{Equação 29}$$

Um caso especial acontece quando  $\gamma_{fs} = 0$ . Neste caso, a interface entre o filme e o substrato essencialmente desaparece e o crescimento é chamado de homo- ou auto-epitaxial.

c) Para o crescimento em ilhas sobrepostas a uma(s) camada(s) inicial(is) (chamado Stranski-Krastanov):

$$\gamma_{sv} > \gamma_{fs} + \gamma_{fv} \quad \text{Equação 30}$$

Neste caso, a energia de superfície da(s) primeira(s) camada(s) é maior do que  $\gamma_{fv}$ , permitindo que núcleos se formem acima da(s) camada(s). A transição do crescimento do filme de 2D para 3D, a qual ocorre tipicamente depois do empilhamento de 5 ou 6 monocamadas, não é completamente entendido [71].

Existe um fator, ainda desconhecido, que altera a diminuição direta da energia de ligação que caracteriza o crescimento da camada. Por exemplo, por causa do descasamento entre as estruturas do filme e do substrato, a tensão superficial acumula durante o crescimento do filme. A energia alta nas interfaces das pilhas de camadas intermediárias, quando liberada, pode acionar a formação de ilhas [71].

Sempre que uma nova interface com a fase vapor é criada e a energia livre de superfície aumenta, o primeiro termo da equação 25 passa a ter sinal positivo. Ao mesmo tempo, a área circular sob a nova interface é recoberta e ocorre uma diminuição da energia de superfície e, portanto, há a contribuição negativa de  $\Delta G$ . O equilíbrio termodinâmico é alcançado quando  $d\Delta G/dr = 0$ , resultando assim que o tamanho do núcleo crítico  $r^*$  é dado por [71]:

$$r^* = \frac{-2(a_1\gamma_{vf} + a_2\gamma_{fs} - a_2\gamma_{sv})}{3a_3\Delta G_v} \quad \text{Equação 31}$$

De forma similar,  $\Delta G$  é obtido quando  $r = r^*$  resultando em:

$$\Delta G^* = \frac{4(a_1\gamma_{vf} + a_2\gamma_{fs} - a_2\gamma_{sv})^3}{27a_3^2\Delta G_v^2} \quad \text{Equação 32}$$

Como pode ser visto na Figura 20 e de acordo com as equações 30 e 31, os agregados de tamanho menor que  $r^*$  desaparecem por encolhimento e  $\Delta G$  do processo diminui. Na nucleação heterogênea, a nucleação sobre o substrato catalisa a condensação em fase vapor e a barreira de energia  $\Delta G^*$  depende do ângulo de contato [71]. Após as substituições das constantes geométricas, a equação 31 torna-se:

$$\Delta G^* = \left( \frac{16\pi\gamma_v^3}{3\Delta G_v^2} \right) \left( \frac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4} \right) \quad \text{Equação 33}$$

O primeiro termo corresponde ao processo da nucleação homogênea. O segundo termo é o fator de molhamento, e é igual a zero quando  $\theta = 0^\circ$ , e é igual a um quando  $\theta = 180^\circ$ . Quando o filme molha o substrato, a barreira de nucleação é nula. Ao contrário, no demolhamento  $\Delta G^*$  é máximo e igual ao  $\Delta G^*$  da nucleação homogênea [71].

### 2.5.1.2. Teoria Atomística da Nucleação

Nas teorias atomísticas da nucleação, o papel das partículas individuais (átomos ou moléculas) e / ou de seus aglomerados muito pequenos são descritos durante os estágios iniciais da formação do filme.

#### 2.5.1.2.1. Teoria de Walton-Rhodin

A teoria de Walton *et al.* propõe tratar os aglomerados como macromoléculas e aplicar conceitos de mecânica estatística na descrição deles. Esta teoria tem um bom emprego no estudo da epitaxia, onde a geometria do cristal tem sido relacionada às diferentes condições de saturação e à temperatura do substrato. Como pressuposto, a teoria propõe a existência da energia de dissociação crítica,  $E_i^*$ , que é a energia requerida para desintegrar um aglomerado crítico contendo  $i^*$  partículas dentro de um aglomerado contendo  $i$  partículas adsorvidas separadas. Definindo  $N_i^*$  como a concentração crítica de aglomerados por unidade de área de tamanho  $i$  obtém-se [71]:

$$\frac{N_i^*}{n_0} = \left( \frac{N_1}{n_0} \right)^{i^*} \exp\left( \frac{E_i^*}{k_B T} \right) \quad \text{Equação 34}$$

a qual expressa o equilíbrio químico entre aglomerados e monômeros. Nesta equação,  $E_i^*$  pode ser interpretado como o negativo de uma energia de formação de aglomerado,  $n_0$  é a densidade total de sítios de adsorção e  $N_1$  é a densidade de monômeros [71].

O monômero que impacta a superfície é adsorvido sobre ela e pode ser desorvido algum tempo depois ou juntar-se a um aglomerado. O tempo de residência ( $\tau_s$ ) deste monômero sobre a superfície é dado por [71]:

$$\tau_s = \frac{1}{\nu} e^{\left( \frac{E_{des}}{k_B T} \right)} \quad \text{Equação 35}$$

onde,  $\nu$  é a frequência vibracional da espécie adsorvida sobre a superfície,  $E_{des}$  é a energia requerida para desorver a espécie para a devolvê-la novamente à fase vapor. A densidade em superfície das espécies adsorvidas,  $n_a$ , é dada pelo produto entre a velocidade de impactação do vapor e o tempo de residência [71]:

$$n_a = \tau_s \cdot \frac{PN_A}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad \text{Equação 36}$$

Existe um número quase infinito de espécies adsorvidas sobre a superfície as quais podem migrar e serem capturadas pelo núcleo. Para isto, durante o tempo de residência  $\tau_s$ , a espécie adsorvida pode percorrer uma distância média,  $X$ , estabelecida em termos de energia por:

$$X = a_0 \exp\left(\frac{E_{des} - E_s}{2k_B T}\right) \quad \text{Equação 37}$$

O raio de captura do núcleo cresce quanto maior é o valor de  $E_{des}$  e menor é o valor de  $E_s$ . A velocidade crítica de suprimento de monômeros é dada por:

$$\check{R}X^2 = \check{R}a_0^2 \exp\left(\frac{E_{des} - E_s}{k_B T}\right) \quad \text{Equação 38}$$

onde  $X^2$  é a área média a qual espécie pode circular a partir do ponto de adsorção na superfície até alcançar o núcleo e ser adsorvida e  $\check{R}$  é a taxa de impactação de espécies em fase vapor (deposição de espécies sobre a superfície),  $a_0$  é o diâmetro da espécie adsorvida,  $E_{des}$  é a energia requerida para desorver a espécie para a devolvê-la novamente à fase vapor,  $E_s$  é a energia de ativação para a difusão em superfície.

Juntando-se a equação 34 e a equação 38 e recombinando-as é possível obter a velocidade de nucleação crítica:

$$\check{N}_{i^*} = \check{R} \cdot a_0^2 n_0 \left(\frac{\check{R}}{n_0 v}\right)^{i^*} \exp\left(\frac{(i^*+1) \cdot E_{des} - E_s + E_i^*}{k_B T}\right) \quad \text{Equação 39}$$

onde,  $\check{N}_{i^*}$  é a velocidade de nucleação no tamanho crítico,  $E_i^*$  é a energia de dissociação crítica requerida para desintegrar um aglomerado crítico,  $n_0$  é a densidade total de sítios de adsorção,  $v$  é a frequência vibracional de uma espécie adsorvida sobre a superfície,  $i^*$  é o número de partículas dentro de um aglomerado crítico. As variáveis  $\check{R}$ ,  $a_0$ ,  $E_{des}$  e  $E_s$  foram estabelecidas no parágrafo anterior. Esta expressão exprime a velocidade de nucleação em termos de parâmetros mensuráveis, porém com as incertezas  $i^*$  e  $E_i^*$ .

#### 2.5.1.2.2. Modelo Cinético de Nucleação

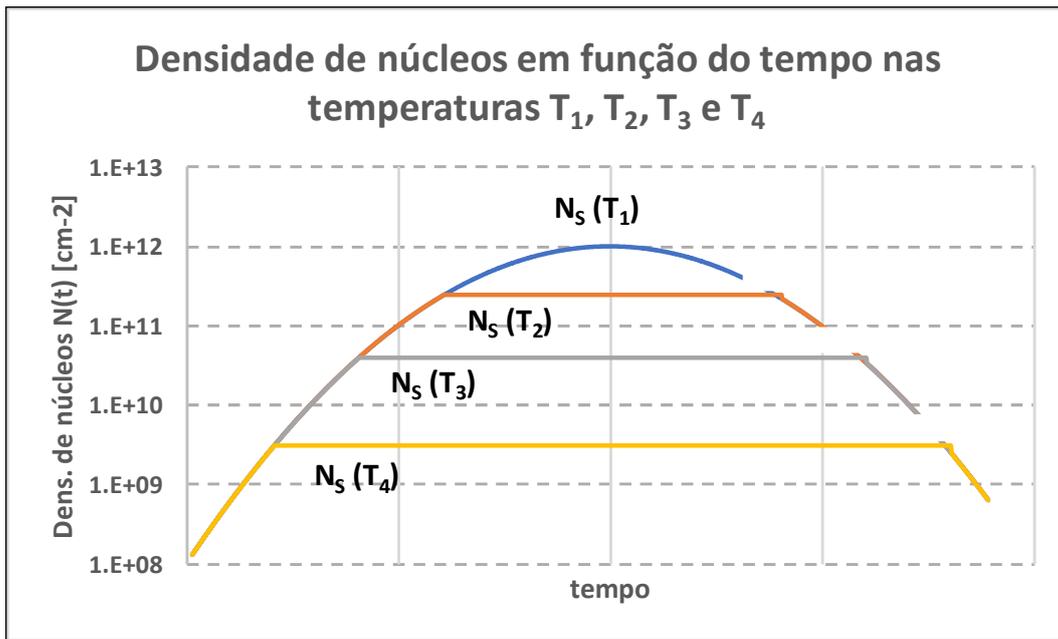
Neste modelo os monômeros são considerados entidades móveis que podem se aglutinar entre si ou desorver a partir da superfície ao longo do tempo. Se a coalescência é negligenciada podemos estabelecer a equação abaixo como indicativa da mudança na densidade de monômeros ( $dN_1/dt$ ) sobre a superfície (eq. 7-3) [71]:

$$\frac{dN_1}{dt} = \check{R} - \frac{N_1}{\tau_s} - K_1 N_1^2 - N_1 \sum_{i=2}^{\infty} K_i N_i \quad \text{Equação 40}$$

onde ( $\check{R}$ ) é a taxa de impactação, o termo ( $N_1/\tau_s$ ) é a velocidade de desorção, ( $K_1 N_1^2$ ) é a velocidade de combinação de dois monômeros e o último termo representa uma cinética de segunda ordem com constante de velocidade  $K_1$  e representa a perda de

indivíduos da população de monômeros pela junção a um aglomerado com dois ou mais indivíduos [71].

Os estudos relacionados a esta equação apontam que a densidade de monômeros (núcleos estáveis) em função do tempo  $N(t)$  aumenta de forma quase linear com o tempo de deposição até alcançar um valor  $N_s(t)$ , que é a densidade de saturação. Os valores típicos de  $N_s$  ficam no intervalo  $[\sim 10^9 - 10^{12} \text{ cm}^{-2}]$  (Figura 21) e dependem da velocidade de deposição e da temperatura do substrato [71].



**Figura 21:** Dependência de  $N(t)$  com o tempo e a temperatura do substrato  $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$ . Adaptado de Ohring, 2 ed. p. 393 [71].

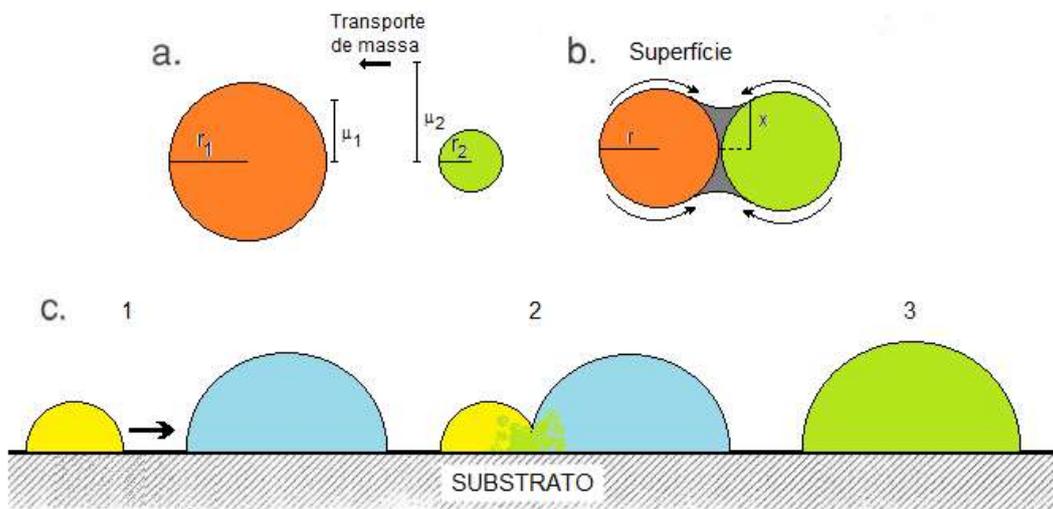
### 2.5.2. Coalescência

A formação de um filme fino é um processo evolutivo. As teorias propõem que tudo começa a partir da formação de núcleos sobre a superfície. Entretanto, é necessário explicar como estes núcleos evoluem até alcançar o tamanho das relativamente grandes estruturas. Os processos de coalescência são importantes porque são agentes intrinsecamente ligados à qualidade final do filme formado sobre a superfície.

Na Figura 22, a coalescência é a principal responsável pela diminuição da densidade de núcleos após ser atingida o tempo de saturação  $t_s$ . O crescimento e a coalescência de núcleos são caracterizados pelas seguintes ocorrências [71]:

- A área total projetada de núcleos sobre o substrato diminui;
- Ocorre aumento na altura dos aglomerados sobreviventes;

- c) Núcleos com faces cristalográficas bem definidas algumas vezes tornam-se arredondados;
- d) As ilhas de compósitos geralmente reassumem o formato cristalográfico com o passar do tempo;
- e) Quando duas ilhas de orientação muito diferente coalescem o aglomerado composto final assume a orientação da ilha maior;
- f) Em temperaturas elevadas, as ilhas podem se juntar e sofrer processo de fusão entre si comportando-se como gotas de líquido durante o processo de coalescência;
- g) Antes do impacto e união, os aglomerados migram sobre a superfície do substrato em um processo chamado “coalescência de aglomerados móveis” [71].



**Figura 22:** Coalescência de ilhas devido a: (a) amadurecimento de Ostwald, (b) sinterização e (c) migração de aglomerado. Adaptado de [71]

### 2.5.2.1. Amadurecimento de Ostwald

O amadurecimento de Ostwald é um dos processos de aumento de tamanho pelo qual passam algumas ilhas. As ilhas maiores tendem a sofrer um incremento do seu tamanho utilizando-se do material que compõe as ilhas menores (Figura 22-a). A força que dirige tal comportamento é a necessidade de minimizar a energia livre da superfície [71].

A teoria do amadurecimento de Ostwald propõe que o potencial químico,  $\mu_i$ , seria o responsável pela transferência de massa entre a ilha que perde o material para aquela que ganha material. Sejam duas ilhas próximas, assumidas esféricas, de raio  $r_1$ ,  $\gg r_2$ , sujeitas à tensão superficial  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . A energia livre é  $G = 4\pi r_i^2 \gamma$  sendo ( $i = 1$  ou  $2$ ). A ilha

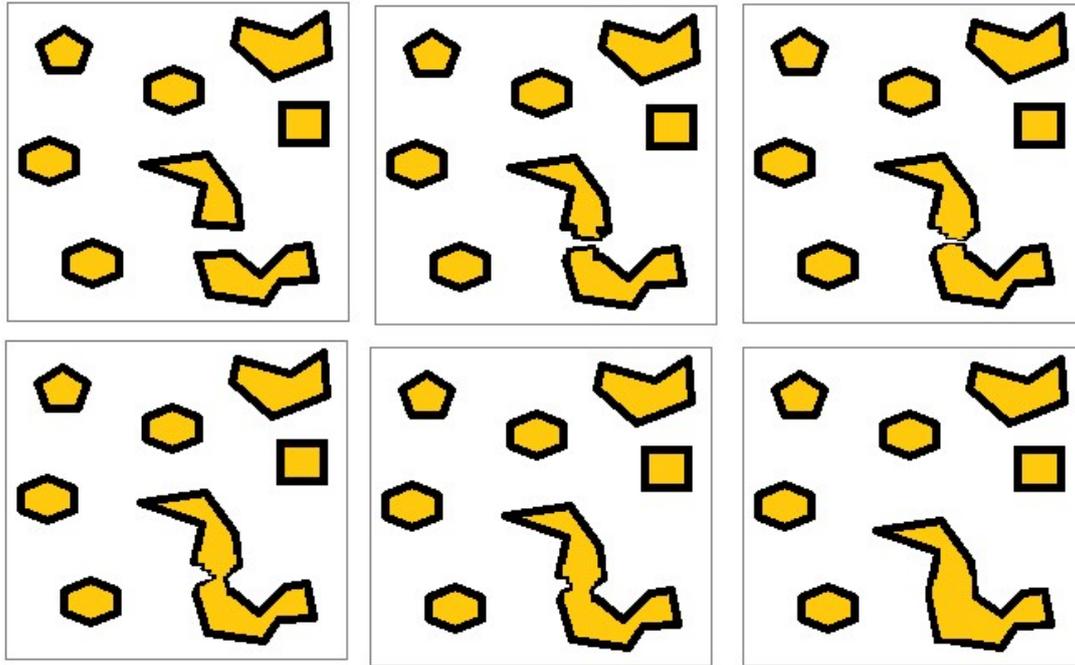
contém  $n_i$  partículas, sendo  $n_i = 4\pi r_i^3/3\Omega$ , onde  $\Omega$  é o volume da partícula. Da definição de potencial químico,  $\mu_i = dG/dn_i$ , logo [71]:

$$\mu_i = \frac{d(4\pi r_i^2 \gamma)}{d(4\pi r_i^3/3\Omega)} = \frac{8\pi r_i \gamma}{4\pi r_i^2} \frac{dr_i}{dr_i/\Omega} = \frac{2\Omega \gamma}{r_i} \quad \text{Equação 41}$$

O potencial químico ( $\mu_i$ ) representa a tendência dos átomos ou moléculas para migrar de uma zona de alta concentração para uma zona de baixa concentração. Esta é a suposição imposta por esta teoria para as partículas da periferia da ilha menor, onde é maior a concentração de partículas por volume. Assim, se  $r_1 > r_2$ , então  $\mu_1 < \mu_2$ , e as partículas que compõem a ilha 2 (menor) se difundirão pelo substrato em direção a ilha 1 (maior). Então, a ilha 2 irá encolher enquanto a ilha 1 irá aumentar de tamanho. Este mecanismo explica a ocorrência de coalescência sem a necessidade de que as duas ilhas estejam em contato. Os processos de amadurecimento de Ostwald nunca alcançam o equilíbrio durante o crescimento do filme e a distribuição estreita predita teoricamente de tamanho dos cristalitos não é geralmente observada [71].

### 2.5.2.2. Sinterização

Sinterização é um mecanismo de coalescência que envolve ilhas em contato (Figura 22-b). Ela ocorre, geralmente, com a presença de aquecimento para estimular a mobilidade das partículas a partir das ilhas. Inicialmente é formado um gargalo entre as ilhas e, conforme o tempo passa e as partículas são transportadas, este gargalo aumenta de espessura (Figura 23). A força diretriz para o crescimento do gargalo é simplesmente a tendência natural para reduzir a energia total da superfície (ou área) do sistema. Uma vez que a magnitude do potencial químico ( $\mu_i$ ) para as partículas sobre a superfície convexa de ilhas ( $r > 0$ ) é maior do que aquela das partículas situadas na região côncava do gargalo ( $r < 0$ ), ocorre a formação de um gradiente de concentração eficaz entre estas regiões [71].



**Figura 23:** Ilustração demonstrando uma ocorrência fictícia de coalescência de ilhas devido à sinterização. Adaptado de [71]

### 2.5.2.3. Migração de Aglomerados

No caso da migração de aglomerados, a coalescência ocorre como o resultado da colisão entre ilhas-cristalitos separadas (ou gotas) durante a execução de movimentos aleatórios (Figura 22-c). A temperatura provê a energia necessária para a movimentação que pode se expressar através de translação, rotação ou saltos dos cristalitos. O deslocamento na superfície ocorre de forma semelhante a um processo de difusão e a velocidade  $D(r, T)$  dada em  $[\text{cm}^2/\text{s}]$  é inversamente proporcional ao raio projetado da partícula. A coalescência em sistemas conservativos (onde não há mais deposição de vapor e a massa do sistema permanece constante) é caracterizada por [71]:

- a) Diminuição da densidade de partículas (menos partículas pequenas, maior número de partículas grandes);
- b) Aumento do volume médio das partículas;
- c) Aumento das extremidades da curva de distribuição do tamanho das partículas;
- d) Diminuição da cobertura do substrato [71].

MATERIAIS, MÉTODOS

E RESULTADOS

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Processo PVD

Para depositar um filme de COF foi utilizado o sistema de PVD, que consiste de uma câmara de alto vácuo com passadores usados para transmitir a corrente e diferença de potencial (DDP) para a barquinha onde o material a ser evaporado é colocado. Este sistema é acoplado a uma bomba mecânica e uma bomba centrífuga responsáveis pelo vácuo inicial e pelo alto vácuo, respectivamente. Um transformador e um variac foram conectados em série aos bornes para transformar a energia elétrica disponibilizada pela concessionária na corrente e DDP necessária para aquecer a barquinha ao rubro.

O ácido benzeno diborônico (BDBA, na sigla em inglês) foi empregado como bloco de construção para a fabricação de COF. O BDBA foi comprado da Aldrich e usado conforme adquirido.

**Tabela 1:** Dados de leitura do pressostato da câmara de vácuo.

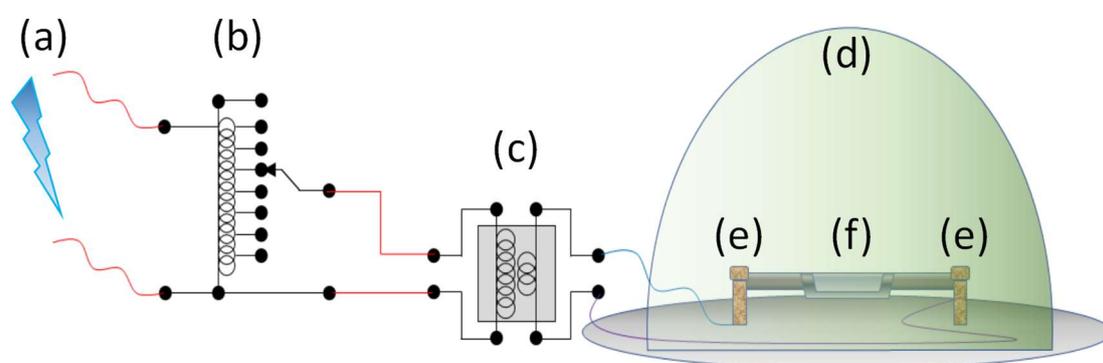
t (min)	P1 (Torr)	P2 (Torr)	P3 (Torr)	P Med (Torr)
10	1,00E-01	1,00E-01	1,00E-01	1,00E-01
20	1,00E-02	1,00E-02	1,00E-02	1,00E-02
30	5,00E-02	5,00E-02	5,00E-02	5,00E-02
40	1,00E-03	1,00E-03	1,00E-03	1,00E-03
50	5,00E-03	5,00E-03	5,00E-03	5,00E-03
60	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04
70	1,50E-04	1,50E-04	1,50E-04	1,50E-04
80	2,50E-04	2,50E-04	2,50E-04	2,50E-04
90	4,60E-04	4,60E-04	4,60E-04	4,60E-04
100	6,80E-04	6,80E-04	6,80E-04	6,80E-04
110	8,40E-04	8,40E-04	8,40E-04	8,40E-04
120	1,00E-05	1,00E-05	1,00E-05	1,00E-05
130	1,10E-05	1,10E-05	1,10E-05	1,10E-05
140	1,10E-05	1,10E-05	1,10E-05	1,10E-05
150	1,20E-05	1,20E-05	1,20E-05	1,20E-05

Antes de qualquer experimento ser realizado, a barquinha foi lavada de forma abundante com acetona. Depois a barquinha foi fixada nos bornes do circuito e levada

ao rubro para queimar quaisquer compostos orgânicos remanescentes de seu uso anterior.

Para utilizar o sistema *PVD*, a bomba mecânica é ligada inicialmente e depois de 1 hora (o vácuo mecânico constante é atingido em cerca de 50 minutos), a bomba difusora é acionada. O alto vácuo de  $10^{-5}$  Torr é atingido em cerca de 1,5 horas após esta bomba ser acionada. O sistema é mantido assim por 1 hora antes do uso.

O sistema elétrico (Figura 24) é acionado a partir da primeira hora uma vez que a pressão do alto vácuo tenha se estabilizado. O variac é ligado a rede da concessionária em 220 V e 1A. O transformador tem a entrada ligada ao variac e a saída conectada aos bornes dentro da câmara de vácuo. O variac tem 6 posições marcadas, que correspondem a uma determinada saída de voltagem que alimenta o transformador.

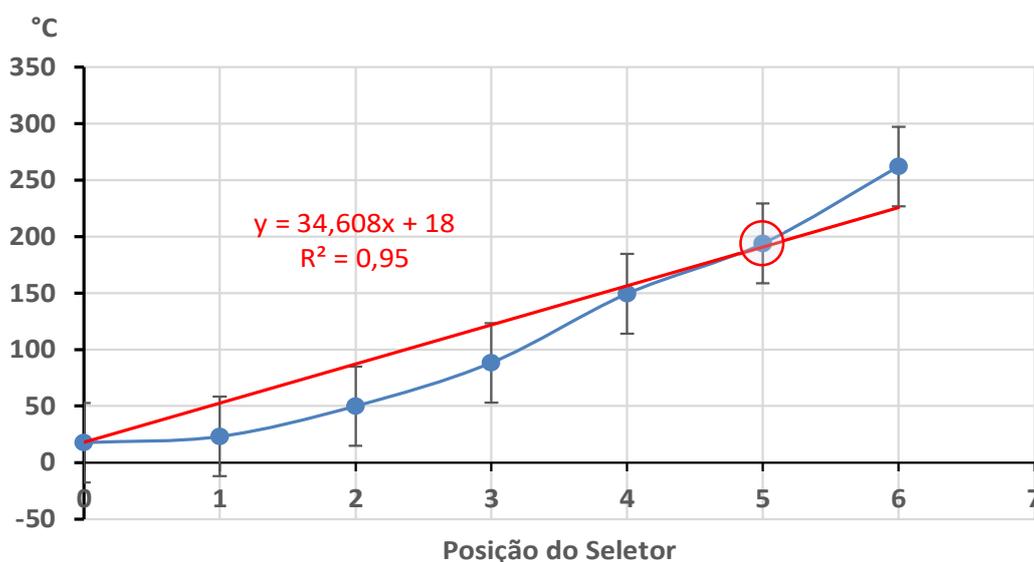


**Figura 24:** Esquema do sistema de evaporação por *PVD*: (a) energia da concessionária; (b) Variac (autotransformador); (c) transformador; (d) câmara de vácuo; (e) bornes de cobre; (f) barquinha de evaporação.

Antes de acionar o aquecimento as variáveis de processo, temperatura e pressão, foram sempre previamente verificadas. A temperatura de operação do cadinho de molibdênio foi calibrada através do acionamento do sistema elétrico com a barquinha conectada aos bornes na câmara de vácuo. Para cada posição do variac foi registrada uma temperatura lida por um termômetro de infravermelho. Já a pressão negativa (ou vácuo) é lida diretamente do registrador de pressão acoplado ao equipamento. Os registros foram tomados ao longo do tempo até a estabilização da pressão. Os dados de avaliação da pressão de operação do sistema são exibidos na Tabela 1. Os resultados das medições do sistema elétrico são exibidos na Tabela 2 e na Figura 25 correspondente à calibração da barquinha.

**Tabela 2:** Dados de calibração das posições do variac.

Posição	[°C]				
	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T Média	ΔT
0	17,6	18,3	16,9	17,6	0,0
1	22,2	23,8	23,1	23,0	5,4
2	49,4	49,0	51,3	49,9	26,9
3	84,5	90,9	89,3	88,2	38,3
4	149,5	150,2	148,4	149,4	61,1
5	195,0	195,1	192,1	194,1	44,7
6	234,0	265,0	287,0	262,0	67,9

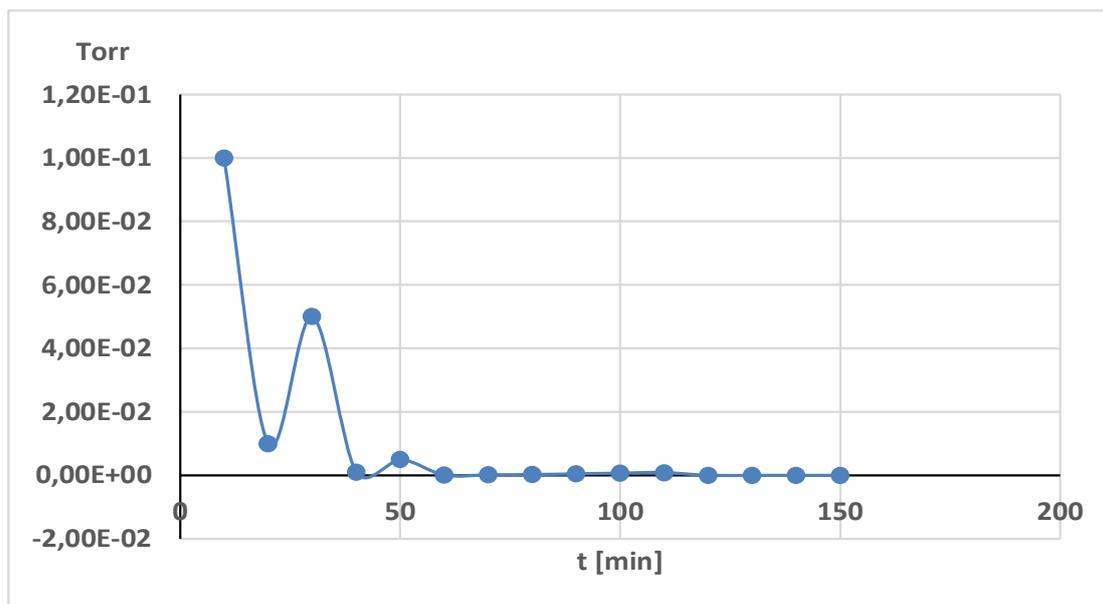


**Figura 25:** Calibração da temperatura média da barquinha em função da posição do seletor do Variac.

As placas de vidro limpas previamente foram fixadas no suporte do vaporizador. O suporte, com as placas presas, foi colocado na câmara de vácuo. A barquinha contendo o material a ser evaporado foi conectada aos bornes. A seguir, a bomba mecânica foi acionada com câmara fechada e deixada funcionar por 1 hora. A pressão normalmente alcança o valor de  $\sim 2,0 \times 10^{-2}$  Torr.

Depois de uma hora de funcionamento da bomba mecânica, a bomba difusora é acionada. Após 1 hora de funcionamento da difusora a pressão alcança um valor aproximado de  $4 \times 10^{-5}$  Torr. A partir do momento que a pressão de trabalho ( $4 \times 10^{-5}$

Torr) foi alcançada, o variac foi colocado na posição 5 por 30 min, variando 1°/min para não haver projeção do BDBA. A Figura 26 exibe o perfil da curva de variação da pressão.



**Figura 26:** Perfil de pressão característica média na câmara de vácuo ao longo do tempo.

### 3.1.1. Espectroscopia de Infravermelho (*FTIR*)

Para a análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*) foi utilizado um espectrômetro de infravermelho THERMO modelo Nicolet 6700 com configuração de Refletância Total Atenuada. As placas de vidro foram colocadas sobre o cristal de amostragem e foram pressionadas com o mecanismo do equipamento. Medidas sem amostra (branco) foram tomadas antes de cada análise de amostra.

### 3.1.2. Ângulo de Contato

Foi utilizado o Goniômetro RAMÉ-HART INSTRUMENT CO. para medidas de ângulo de contato. Os dados foram adquiridos usando a interface DROP IMAGE. 2.4.0.3 Foi usado o método Ângulo de Contato. Neste método são medidos os ângulos esquerdo e direito, e a altura e largura da gota. Primeiro a lâmina foi colocada sobre a mesa (plataforma) do equipamento. O equipamento foi preparado ajustando-se o foco da imagem da mesa, da borda da lâmina e o nível da amostra. A seguir, uma gota do líquido de teste foi colocada sobre a superfície da lâmina. Esta gota foi focalizada e marcada para que o software delimitasse os ângulos esquerdos e direito, a altura e a largura da gota. Então o botão para iniciar as medidas foi acionado. As medidas foram tomadas na velocidade de 1 [medida / segundo] durante 300 segundos. Para cada amostra foram

tiradas fotografias no início, no meio e no fim das medidas. Os dados foram gravados em arquivo e depois processados em planilha Excel.

### **3.1.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)**

As amostras foram analisadas em equipamento de microscopia de força atômica usando um equipamento WITec, modelo Alpha 300 e ponta Nano World NCSTR-10 de silício com revestimento de alumínio. As amostras foram colocadas sob o *cantilever* e analisadas em área de baixa resolução (100 x 100) nm e as áreas de interesse foram identificadas e analisadas com zoom de até 100 vezes. As imagens assim adquiridas foram processadas usando os softwares *Gwyddion* [73] e *ImageJ* (USA/NIH). Cada software foi usado de acordo com a necessidade particular de processamento da imagem.

### **3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM, em inglês) foram adquiridas usando o microscópio JEOL / JSM 6460 e TESCAN. O canhão de elétrons foi operado entre 10 e 20 kV conforme a necessidade de obter o melhor foco de cada imagem. As placas de vidro revestido foram colocadas na câmara e a superfície da lâmina foi focalizada e explorada visualmente. Inicialmente foram tomadas imagens em resolução de 100  $\mu\text{m}$  e depois, as regiões de interesse foram focalizadas e fotografadas em escalas cada vez menores conforme o limite do equipamento.

### **3.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)**

Para realizar a análise de microscopia eletrônica de transmissão foi necessário fazer uma preparação de amostra especial. Grades de cobre, sem revestimento prévio, normalmente usadas neste tipo de microscopia, foram colocadas em banho de ultrassom com etanol para que fossem limpas antes do uso. Depois, foram montadas no suporte e colocadas sob condição de deposição conforme descrito anteriormente. Uma vez que os monômeros foram depositados, a grade foi colocada no suporte de cozimento (*annealing*). A seguir, foi iniciado o processo de tratamento térmico para induzir a polimerização. Depois disto, a grade foi colocada no estojo tipo *ependorf* para aguardar a análise de TEM.

As imagens de microscopia de transmissão de elétrons em alta resolução (HRTEM) foram adquiridas usando o microscópio FEI modelo TITAN 80-300, com canhão de elétrons operando em 80 keV, ponta de césio. As imagens foram tomadas em campo claro e escuro e modo de difração (SAD - Selected Area Diffraction Pattern).

Inicialmente, foram adquiridas imagens exploratórias com resolução aproximada de (180 x180) nm<sup>2</sup> e depois, as regiões de interesse foram fotografadas em escalas cada vez menores conforme a possibilidade de foco permitia. Algumas imagens de espectro de difração de RX (SAD) também foram adquiridas nestas análises.

### 3.1.6. Análise Termo-Gravimétrica (TGA)

As lâminas de vidro contendo o filme fino depositado foram moídas em gral e pistilo e levadas para análise termo-gravimétrica. Para isto, o vidro moído foi colocado em cadinho de alumínio sob atmosfera de N<sub>2</sub> e analisados no equipamento Netzsch, modelo TG-IRIS. Foi utilizada a seguinte condição de programação térmica: T inicial = 35 °C; rampa de T = 10 °C /min. e T final = 500 °C. Esta análise foi realizada apenas para o COF-1 como forma de caracterização.

### 3.1.7. Difratometria de RX (DRX)

As análises de RX foram feitas com o Difrátometro PAN ANALYTICAL, modelo XPERT-PRO, com detector XCellerator. As condições de trabalho foram: **a)** anodo do tubo de RX de cobre; **b)** K $\alpha$  = 1,54 Å; **c)** ddp = 40 kV; **d)** corrente 35 mA; operando em modo de varredura contínua, com os parâmetros listados na Tabela 3 abaixo. Esta análise foi realizada apenas para o COF-1 como forma de caracterização.

Tabela 3: Dados dos parâmetros da análise de DRX.

Parâmetros	Nome da Amostra		
	COF-1 2 $\theta$	COF-1 2 $\theta$ 30min	COF-1 normal
Raio [mm]	240	240	240
Intervalo de Varredura [ ° ]	5,000 - 16,0127	4,5050 - 14,9997	4,9930 - 19,9997
Tamanho do passo [ ° ]	0,0167	0,0167	0,0167
Número de pontos	659	628	898
Tempo de Corrida [s]	19,685	299,72	19,685

### 3.1.8. Perfilometria

O perfil do filme fino foi feito usando um perfilômetro Bruker DekTak XT em modo Stylus 1D com aplicação de filtro gaussiano. Esta análise foi realizada apenas para o *COF-1* como forma de caracterização e evidência de formação do filme.

## 3.2. Processo de Exfoliação e Deposição por Ultrassom

Como o *COF RIO-1* já havia sido sintetizado e caracterizado [12] previamente antes do uso, não foi necessária a caracterização da formação de *COF* conforme feito para o *COF-1*. Desta maneira, análises de FTIR foram feitas para caracterização química do filme formado, análises de SEM para verificação visual da superfície do filme, análises de TEM para avaliação e confirmação da presença do filme e do grau de cristalinidade, análise de AFM para avaliação de textura e análise de DLS para caracterização da distribuição das partículas formadas a partir do processamento do *COF RIO-1* em ultrassom.

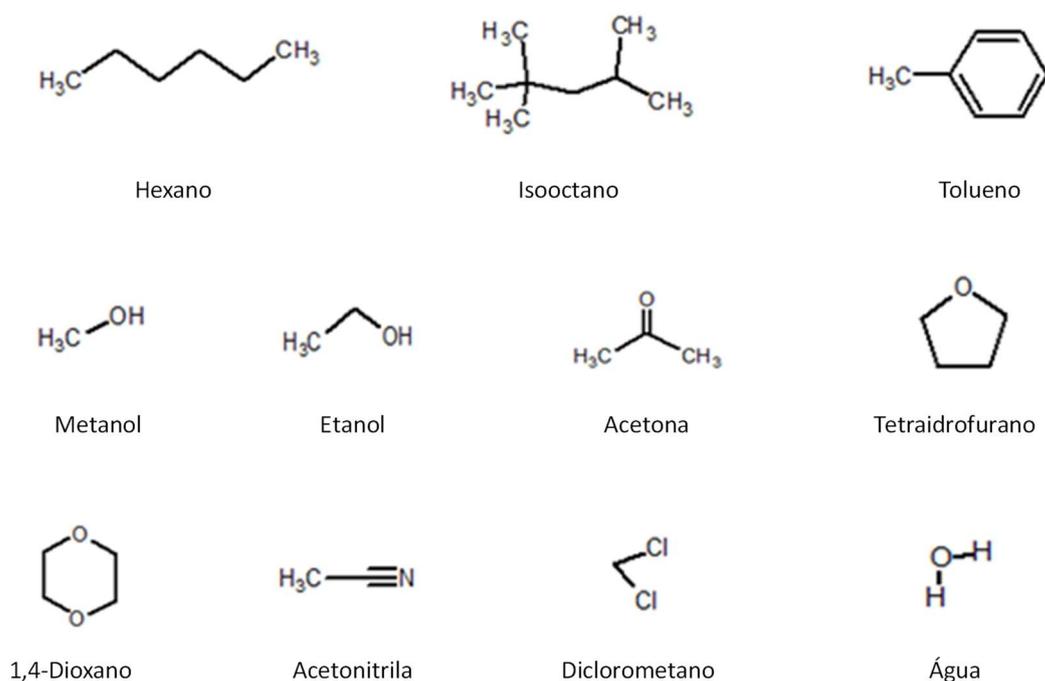
### 3.2.1. Solventes

Foram utilizados os solventes (representados na Figura 27) conforme descritos na tabela 4.

Tabela 4: Tabela de solventes utilizados nos experimentos.

#	Nome	Grau de Pureza	Fornecedor
01	Hexano	HPLC	Tedia
02	Isooctano	HPLC	Tedia
03	Tolueno	HPLC	Tedia
04	Metanol	HPLC	Tedia
05	Etanol	HPLC	Sigma
06	Acetona	HPLC	Sigma
07	1,4-Dioxano	Destilado e seco	INTERLAB / Inst. Química
08	Tetrahydrofurano	HPLC	Tedia
09	Acetonitrila	HPLC	Sigma
10	Diclorometano	Pesticida	Tedia
11	Água	Mili-Q	CENPES/ PDISO/ QUI / Lab. Crom. Líquida

## Representação Molecular dos Solventes



**Figura 27:** Estruturas químicas dos onze solventes utilizados.

\*\* Os comprimentos das ligações químicas não estão representados em escala com os valores reais.

### 3.2.2. Processamento por Ultrassom

#### 3.2.2.1. Preparação do COF RIO-1

COF RIO-1 foi sintetizado por Freitas *et al.* [12] e foi gentilmente cedido para o autor. Na sua síntese, inicialmente, 1,3,5-triformilfloroglucinol e tetra-(4-anilil)-metano foram colocados dentro de um vaso de alta pressão Pyrex que, a seguir, foi evacuado e enchido de argônio. Depois, 15 mL de 1,4-dioxano anidro, 15 mL de THF e 3 mL de ácido acético aquoso 3M foram introduzidos no vaso através de um septo de borracha. O meio reacional foi aquecido e mantido nesta temperatura por 72 h. O RIO-1 foi isolado por filtração como um pó amarelo e lavado com 1,4-dioxano anidro e THF anidro. A seguir, o pó isolado foi colocado em um frasco contendo THF anidro por 24h e depois deste período filtrado e deixado secar durante a noite. Finalmente, o pó foi aquecido em estufa á vácuo em quatro isotermas crescentes de 60 °C, 80 °C, 100 °C e 120 °C.

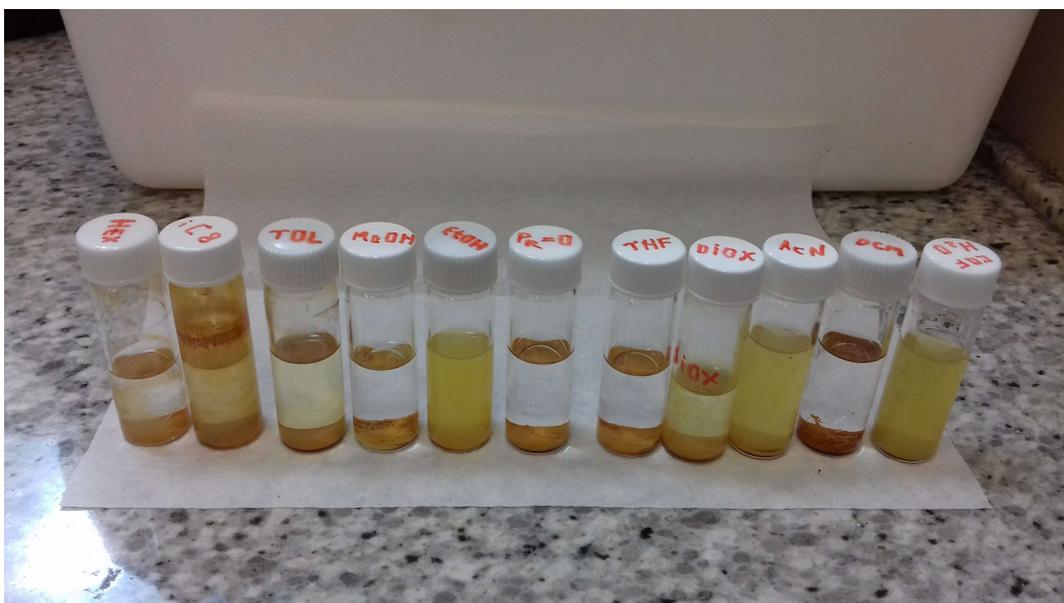
#### 3.2.2.2. Preparação do substrato

Lamínulas de vidro usadas em microscopia ótica (18x18 mm) foram cortadas em três tiras (≈6x18 mm) e colocadas em um frasco cilíndrico de vidro de 7 mL (altura = 55 mm x diâmetro externo = 15 mm), com uma tampa plástica de rosca, que foi enchido

previamente com etanol. Este frasco foi colocado em banho de ultrassom e sonicado por 15 minutos. A tira de vidro foi colocada então em uma placa de Petri anteriormente limpa e foi aquecida por 15 minutos para evaporar o solvente. A tira de vidro foi transferida para um outro frasco de 7 mL seco. Um pequeno pedaço de folha de alumínio foi colocado sobre a boca do frasco e moldada a seu redor de modo que servisse de barreira para a entrada de micropartículas do ar. O frasco foi colocado no forno a 350 °C por 24 h. Depois disto, o frasco com a tira de vidro foi retirado e deixado esfriar em dessecador e, ainda com a folha de alumínio, foi fechado com a respectiva tampa de rosca. A tira de vidro foi mantida no frasco fechado até o seu uso.

### 3.2.2.3. Preparação da suspensão e revestimento

Aproximadamente 2 mg de COF RIO-1 foram colocados dentro de um frasco cilíndrico de vidro de 7 mL (altura = 55 mm x diâmetro externo = 15 mm) com uma tampa plástica de rosca. O frasco foi preenchido com 4 mL do solvente escolhido. A seguir, a lamínula (tira) de vidro limpa anteriormente foi colocada dentro do mesmo frasco. O frasco foi fechado com a respectiva tampa de rosca e colocado em um banho de ultrassom Cole Parmer (47 kHz, Cat. # 8849-00) e sonicado durante 2 h. A atuação do ultrassom formou uma suspensão de COF (Figura 28).



**Figura 28:** Frascos contendo COF RIO-1 disperso em vários solventes.

Depois do tempo estabelecido, a tira de vidro foi retirada do frasco a partir da suspensão e colocada em outro frasco similar vazio. Este frasco teve a boca coberta com um pequeno pedaço de folha de alumínio para evitar a contaminação por micropartículas do ambiente. O frasco foi então colocado em um forno a 70 °C durante 10 minutos para induzir a evaporação do solvente. Depois disto, o frasco foi fechado e rotulado. Para o

processo de cozimento, (*annealing*), este frasco foi colocado no forno em 80 °C por 24 h.

### **3.2.3. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)**

As análises de infravermelho foram realizadas por equipamento, instalado no CENPES/PDISO/QUI, similar ao utilizado para a análise de COF-1 (descrito anteriormente). As placas de brometo de potássio (KBr) e seleneto de zinco (KRS-5) foram colocadas em banho de ultrassom conforme descrito acima tendo hexano e etanol, respectivamente, como solventes da suspensão de COF RIO-1. Ao final do processo, um filme de COF foi formado sobre cada uma das placas que foram instaladas no caminho ótico do feixe de infravermelho e os dados foram obtidos a partir desta configuração.

### **3.2.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)**

As amostras foram analisadas em equipamento de microscopia de força atômica usando um equipamento JPK e ponta Nano World NCSTR-10 de silício com revestimento de alumínio. As amostras foram colocadas sob o cantilever e analisadas em área de baixa resolução (100 x 100) nm e as áreas de interesse foram identificadas e analisadas com zoom de até 100 vezes. As imagens assim adquiridas foram processadas usando os softwares Gwyddion (Czech Metrology Institute) [73] e ImageJ (NIH, USA). Cada software foi usado de acordo com a necessidade particular de processamento da imagem.

### **3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram adquiridas usando o microscópio TESCAN. O canhão de elétrons foi operado, preferencialmente, em 15 kV e alterado levemente conforme a necessidade de melhorar o foco da imagem. As placas de vidro revestido foram colocadas na câmara e a superfície da lâmina foi focalizada e explorada visualmente. Inicialmente foram tomadas imagens em resolução de 100 µm e depois, as regiões de interesse foram fotografadas em escalas cada vez menores conforme a possibilidade de foco permitia.

### **3.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)**

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram inicialmente realizadas com o material depositado sobre o substrato de vidro aproveitando as mesmas placas

utilizadas para a análise de *SEM*. Como a visualização da interface do filme com o vidro estava difícil de ser verificada foi feita uma nova deposição sobre uma placa de silício – óxido de silício. Foram feitas duas placas: uma usando suspensão em hexano e outra em etanol. Ambas foram colocadas para aquecimento (*annealing*) seguindo o método padronizado para placas de vidro e posteriormente levadas para a análise em *TEM*.

As imagens de microscopia de transmissão de elétrons em alta resolução (HRTEM) foram adquiridas usando o microscópio FEI modelo TITAN 80-300, com canhão de elétrons operando em 80 keV, ponta de césio. As imagens foram tomadas em campo claro e escuro e modo de difração (SAD - Selected Area Diffraction Pattern). Inicialmente, foram adquiridas imagens exploratórias com resolução aproximada de (180 x 180) nm e depois, as regiões de interesse foram fotografadas em escalas cada vez menores conforme a possibilidade de foco permitia. Algumas imagens de espectro de difração de RX (SAD) também foram adquiridas nestas análises.

Também foi realizado um corte no filme usando a técnica feixe de íons focalizado (*FIB*). O objetivo foi tentar distinguir univocamente a presença do filme sobre a placa de silício.

### **3.2.7. Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)**

Foram definidos dois conjuntos de análise das amostras de *COF RIO-1* suspensas em ultrassom: o primeiro conjunto foi feito com uma suspensão (15 min) e repouso (10 min) rápidos em ultrassom e posterior análise por *DLS* e um segundo conjunto com suspensão (2h) e repouso (24h) longos antes da análise por *DLS*.

As amostras de suspensão rápida (15 min. / 10 min) foram rotuladas como 0h (zero hora de repouso). Para o segundo conjunto de análises, as mesmas amostras foram submetidas ao ultrassom novamente para ressuspender o material particulado. As amostras com períodos longos (2 h / 24 h) foram rotuladas como 24h.

Cada amostra foi preparada usando ultrassom para formar a suspensão de *COF RIO-1* no solvente selecionado e ficou no banho de ultrassom pelo tempo correspondente ao seu respectivo conjunto (0h ou 24h) e, depois, foi deixada em repouso pelo tempo do conjunto antes da transferência do sobrenadante para a cubeta e posterior realização da análise. O tempo de repouso de 10 minutos foi suficiente para observar a decantação das partículas mais grosseiras da suspensão, que poderiam atrapalhar a análise. A coleta da suspensão para a transferência do frasco para a cubeta foi realizada na meia altura do volume líquido usando pipeta pasteur.

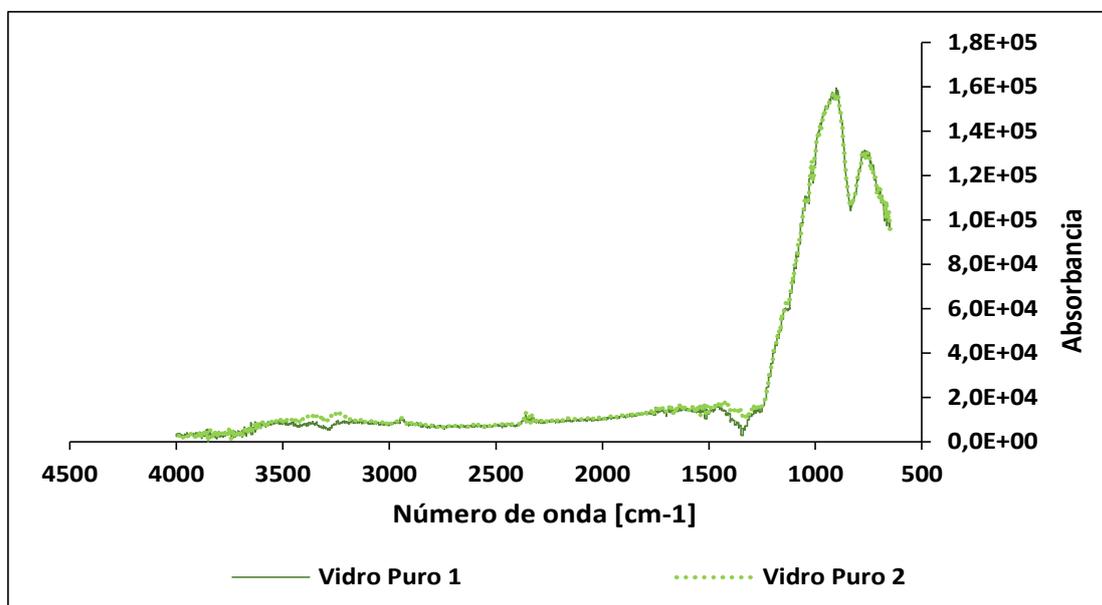
## 4. RESULTADOS

### 4.1. Resultados Experimentais de COF-1

#### 4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos para o substrato puro (lâmina de vidro – Figura 29) e para as amostras de BDBA em forma de pó (bulk) e do filme de COF-1 depositado (vidro A1 – figura 30).

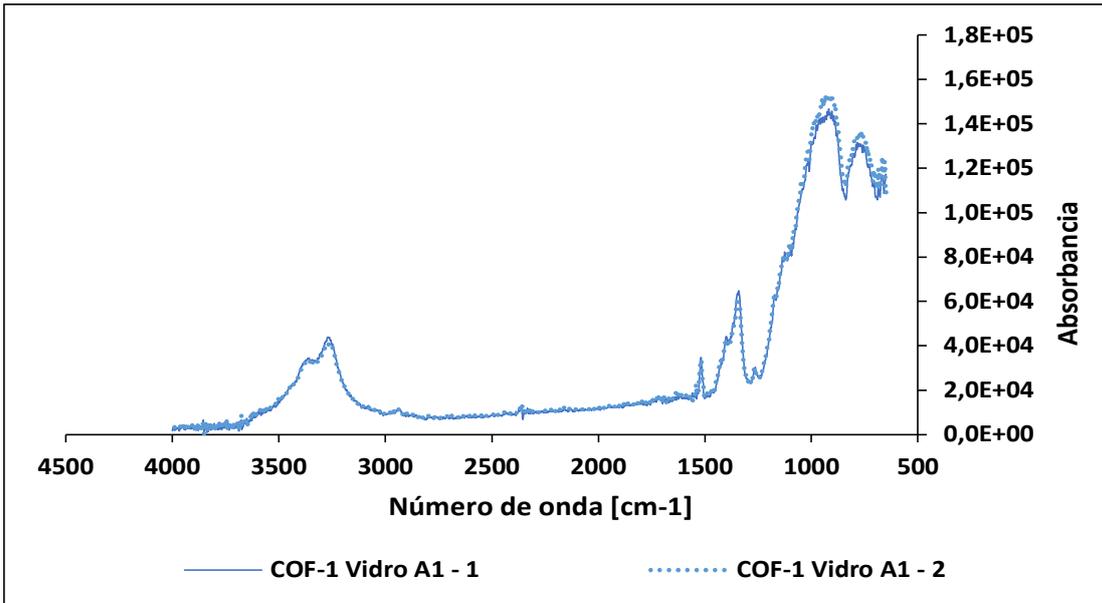
A figura 31 exibe os espectros do substrato antes e depois de recobrimento. Destacam-se as fortes bandas de alongamento da ligação O-H ( $\nu \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ ) depois que o vidro foi recoberto. As bandas destacadas em  $\nu \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  são relativas às torções das ligações O-H. Estas bandas não estão presentes no espectro do substrato, indicando que houve a deposição do filme sobre o substrato.



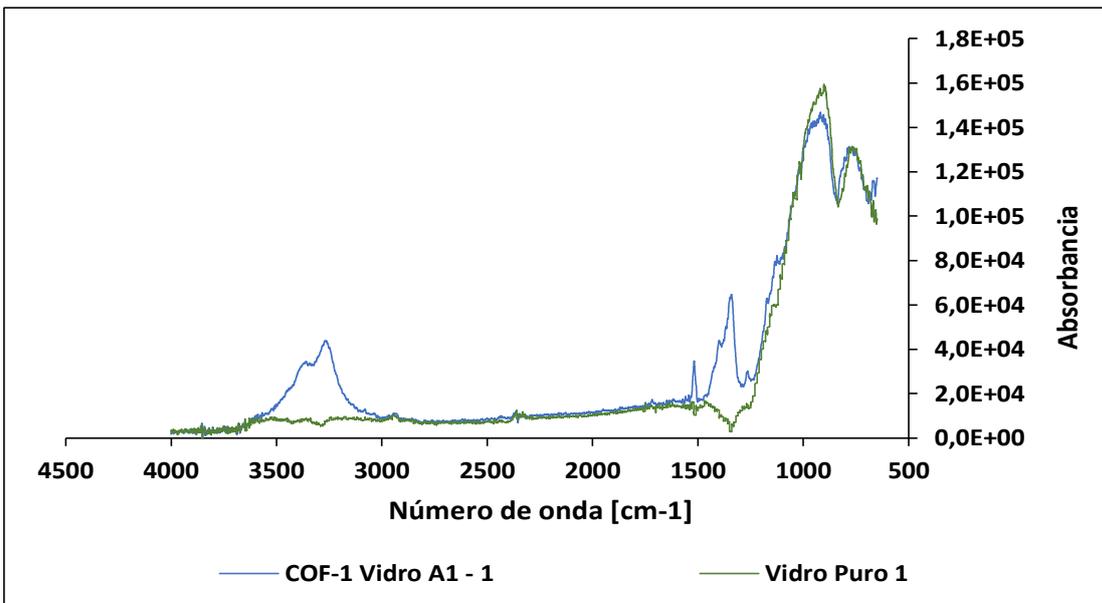
**Figura 29:** Espectro de infravermelho da lâmina de vidro (substrato).

Na Figura 32 é exibido o espectro de FTIR do filme de COF-1 depositado (vidro A1) e do bloco de construção BDBA. Pode ser notado que o espectro do filme tem picos menores e mais arredondados e largos. Na região abaixo de  $1500 \text{ cm}^{-1}$  os picos verificados no espectro do BDBA parecem ter sido fundidos no filme. Este fenômeno é verificado em outros casos onde é feita a comparação por FTIR entre as formas cristalina e amorfa de um mesmo composto [74].

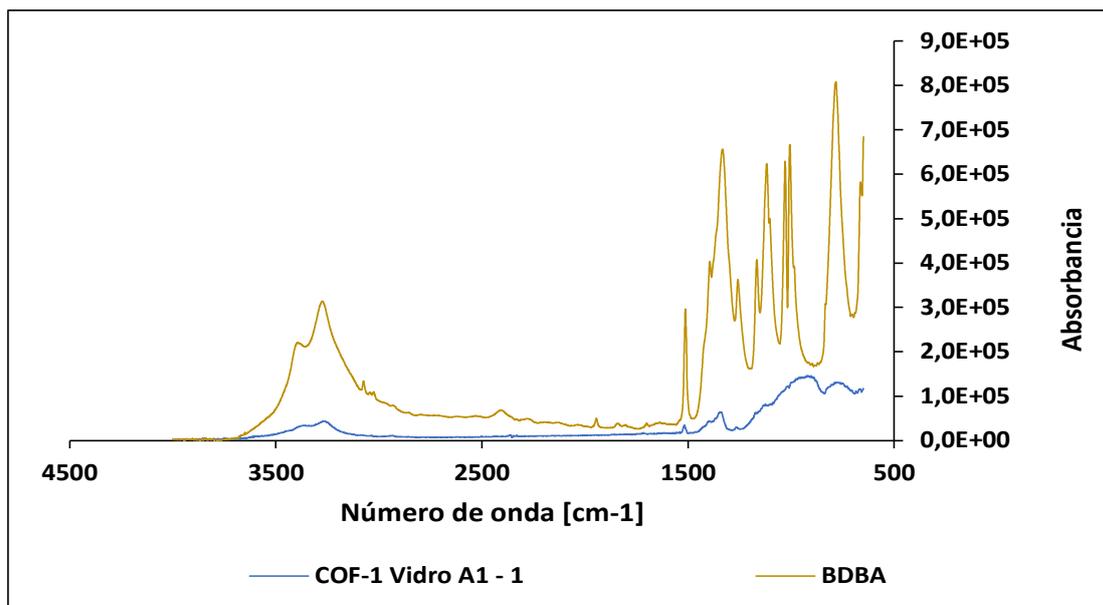
A Figura 33 exibe o espectro obtido após a subtração entre espectro do filme depositado menos o espectro do vidro. As bandas com intensidade negativa correspondem às regiões onde o sinal da sílica do vidro é maior do que o do filme depositado.



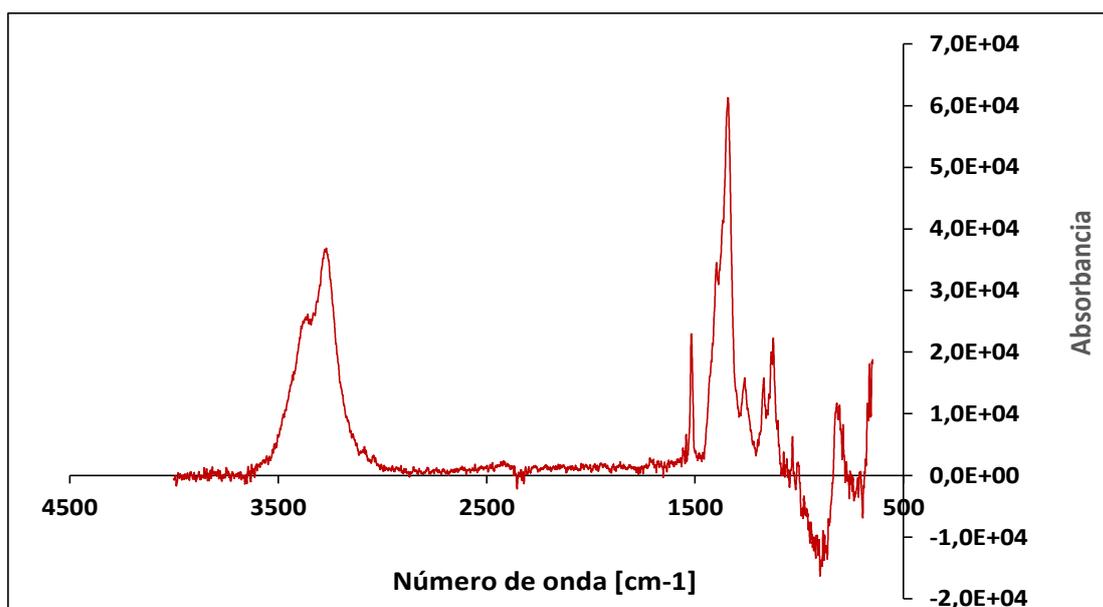
**Figura 30:** Espectro de infravermelho do substrato após recoberto por 30 minutos.



**Figura 31:** Comparação entre espectros de FTIR do substrato puro (vidro puro) e do substrato após recobrimento (vidro A1) por 30 minutos.



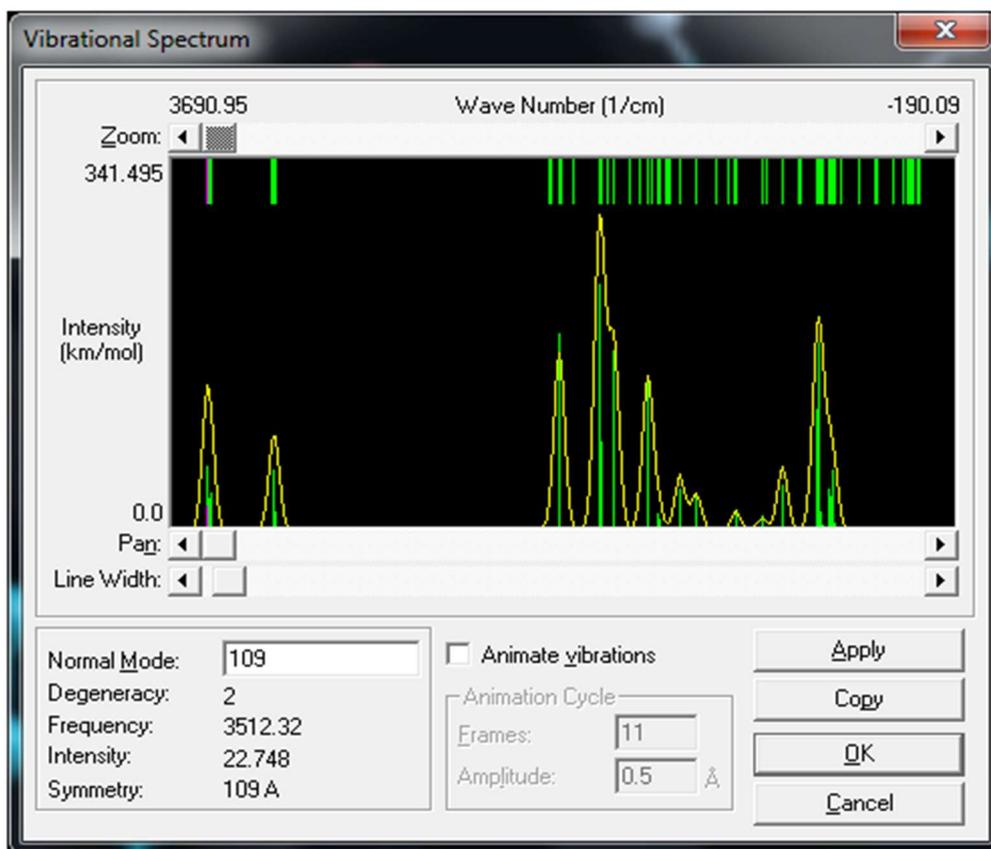
**Figura 32:** Comparação entre espectros de FTIR do precursor BDDB e do filme de COF-1 após recobrimento por 30 minutos.



**Figura 33:** Espectro obtido pela diferença entre espectros de IV do filme de COF-1 depositado e do substrato.

A Figura 34 exibe a reprodução da tela do resultado de simulação do espectro da molécula de BDDB no vácuo. A simulação foi feita pelo software Hyperchem em seu módulo de Cálculo de Energia Vibracional. A molécula teve sua geometria otimizada previamente usando método semi-empírico AM1 e convergência de variação de energia da geometria calculada por Polack-Ribiere. No espectro simulado é possível ver bandas similares ao do espectro real, como aquelas mais intensas relativas à ligação O-H, como

assinalladas anteriormente. O espectro simulado permite identificar as vibrações na molécula estudada e assinalá-las conforme demonstrado na Tabela 5. Comparando o espectro sintético, bem como os valores registrados na tabela, é possível verificar que o espectro real tem bandas deslocadas para valores menores de frequência.



**Figura 34:** Espectro de infravermelho sintético do BDBA.

**Tabela 5:** Dados obtidos do espectro teórico do BDBA.

Modo Normal	Compr. de Onda [cm <sup>-1</sup> ]	Intensidade [Abs %]	Ligações	Tipo e Fase
109	3512.32	22.774	H-O	Estiramento – fora do plano
108	3509.56	28.495	H-O	Estiramento – fora do plano
103	3184.73	56.144	H-Bz	Estiramento – no plano
95	1769.73	182.149	B-C	Estiramento – no plano
89	1571.91	133.982	C-C	Torção – no plano
87	1556.68	81.348	C-C	Estiramento – no plano
77	1330.59	72.268	H-O	Torção – no plano
73	1276.66	9.413	H-O	Torção – no plano
63	1170.33	3.036	H-Bz	Torção – no plano
61	1091.24	16.253	C-C	Torção – no plano
51	893.04	10.423	H-C	Torção – no plano
43	664.65	41.188	B-C	Torção – no plano

A Figura 35 exibe de forma gráfica as regiões no espectro infravermelho onde as bandas do ácido bórico e do borato podem ser localizadas, assim como o efeito resultante da excitação sobre os átomos destes grupos. Na figura 36, o espectro preto corresponde ao filme de COF-1 recém preparado e que ainda não sofreu processo de annealing (0h). O espectro em vermelho foi feito após *annealing* por 24h a 50° C em estufa contendo um béquer com água para manter a umidade.

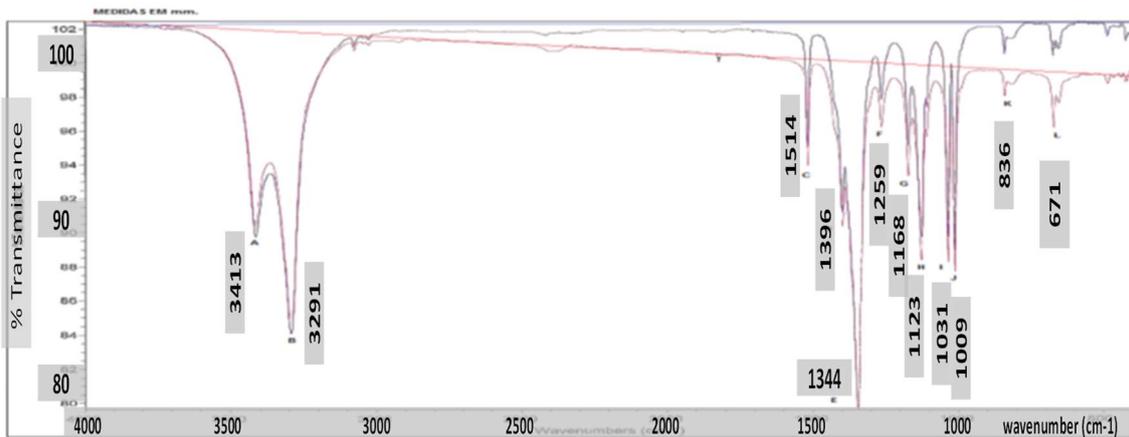
A caracterização do COF-1 é uma questão tão complexa que resultou em um artigo de Smith e Northrop [32] exclusivamente sobre este tema. Na Figura 38 e na tabela 6 estão indicadas as representações moleculares, as regiões das bandas e os valores assinalados. Estes valores foram utilizados para comparação conforme descrito na tabela 7.

A partir dos espectros das figuras 36 e 37 foram tomadas como referência as bandas I e J. A partir delas é possível concluir que todo o espectro apresenta deslocamento para o comprimento de onda maior (*red shift*).

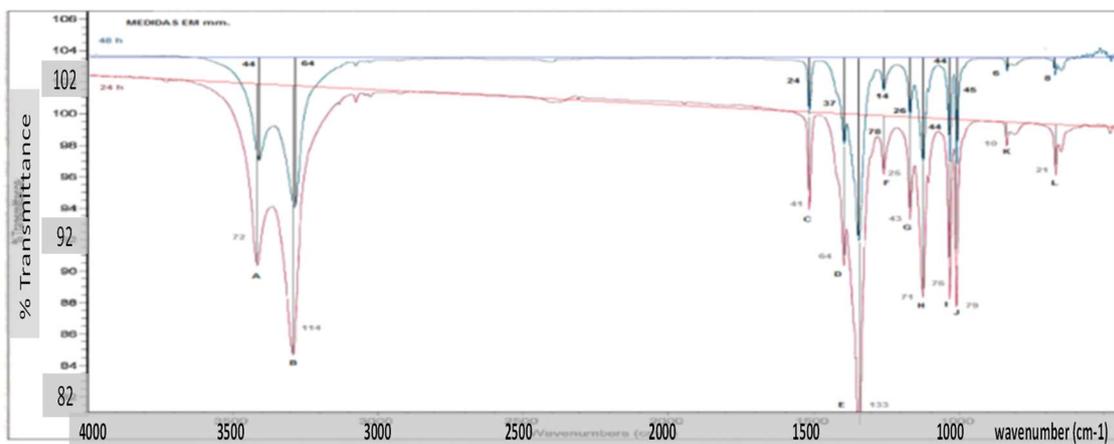
É suposto que o deslocamento para vermelho de todo o espectro se dá em função da amostra estar em forma de filme. Isto provoca um maior ordenamento das moléculas e o encadeamento de ligações de H de modo diferente daquele encontrado normalmente em solução (randômico). Isto se reflete no estreitamento da banda de O-H em torno de 3400 cm<sup>-1</sup>.

	Região					
H-O-H (torção)						
Estiramento assimétrico (trigonal)						
B-O-H torção no plano						
Estiramento assimétrico (tetraédrico)						
Estiramento simétrico (trigonal)						
Estiramento simétrico (tetraédrico)						
B-O-H torção fora do plano						
O-B-O torção de anel						
	400	700	1000	1300	1600	1900
Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )						

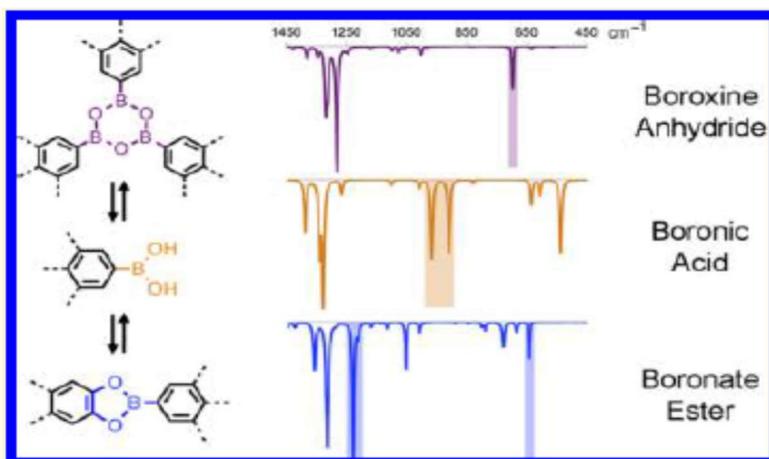
**Figura 35:** Tabela de picos de espectroscopia de infravermelho do ácido bórico e do borato. Adaptado de Peak, Luther *et al.* 2003 [75] apud Ross, 1974.



**Figura 36:** Espectro de infravermelho de COF-1 depositado em KRS-5 sem *annealing* (preto) e após *annealing* de 24h (vermelho).



**Figura 37:** Espectro de infravermelho de COF-1 depositado em KRS-5 após *annealing* de 24h (vermelho) e após *annealing* de 48h (azul).



**Figura 38:** Espectros do ácido borônico, éster boronato e anidreto de boroxina. Extraído de Smith e Northrop, Chem. Matter., (2014), 26, 3781 – 3795 [32].

**Tabela 6:** Valores experimentais e calculados para bandas espectrais em *FTIR* da boroxina obtidos por Smith e Northrop [32].

Experimentais				Calculados			
Máx	Média	Mín	Intens.	Máx	Média	Mín	Intens.
1344	1339	1332	forte	1334	1331	1329	forte
1310	1305	1298	médio – forte	1304	1296	1288	médio – forte
1259	1250	1242	fraco – forte	1256	1252	1250	fraco – forte
762	752	736	fraco – forte	762	743	725	fraco – forte
714	692	677	forte	701	683	669	forte
628	555	500	médio – forte	615	542	506	médio – forte

**Tabela 7:** Bandas assinaladas a partir dos espectros das figuras 36 e 37.

<b>Banda</b>	<b><math>\nu = [\text{cm}^{-1}]</math></b>	<b>Identificação</b>
A	3430	BDBA: Estiramento assimétrico de ligação O-H.
B	3300	BDBA, Boroxina ou Éster: Estiramento de ligação Ar-H.
C	1510	BDBA, Boroxina ou Éster: Alongamento de ligações $\rightarrow \text{C}=\text{C} \leftarrow$ e $\leftarrow \text{B}-\text{C} \rightarrow$ . Provável presença de éster boronato.
D	1400	BDBA: Alongamento assimétrico de ligação B-O.
E	1345	Éster boronato: Alongamento de ligação B-C.
F	1280	Boroxina: Alongamento de ligação B-C.
G	1180	Boroxina: Contração de ligação B-C.
H	1120	Boroxina: Alongamento de ligação B-C ou Ar-H.
I	1030	BDBA: Acoplamento de alongamento da ligação B-O e torção de ligação O-H no plano.
J	1015	BDBA: Torção simétrica de ligação O-H no plano.
K	845	Boroxina: Torção de ligação B-C e Ar-H em estereoquímica <i>anti</i> .
L	670	Boroxina e BDBA: Torção de ligação B-C e Ar-H em estereoquímica <i>anti</i> .

Smith e Northrop [32] no fim do artigo propõem algumas regras que julgam ser facilitadoras da interpretação para observar a polimerização do ácido borônico para boroxina:

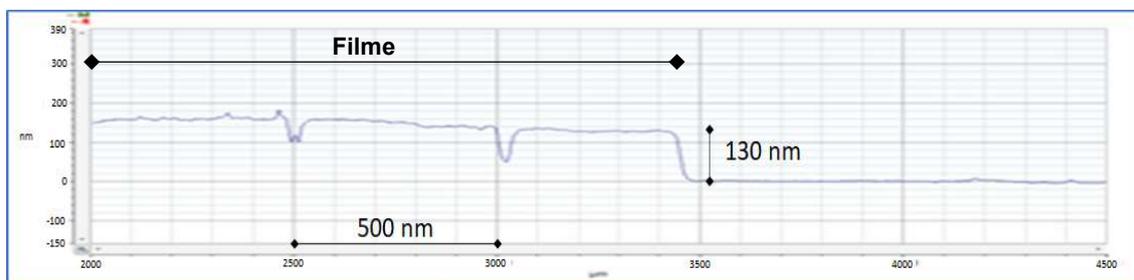
1. monitorar o desaparecimento das bandas entre 900 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Elas são apontadas como sendo duas bandas fortes, a primeira no intervalo [991 – 975 – 967]  $\text{cm}^{-1}$  (alongamento C-B, no plano) e a segunda no intervalo [920 – 910 – 907]  $\text{cm}^{-1}$  (torção O-H no plano). No caso deste estudo, com o deslocamento para o vermelho (comprimento e número de onda maiores) estas bandas correspondem as bandas assinaladas como bandas I e J (1030 e 1015  $\text{cm}^{-1}$ ). O enfraquecimento destas bandas pode ser observado através das tomadas sequenciais de espectros após o *annealing*.

2. monitorar o aparecimento das bandas fortes no intervalo  $[677 - 714] \text{ cm}^{-1}$ . Elas devem ser notadas como bandas fortes e são diagnósticas para *COF* 2D. Esta banda é representada pela banda L.
3. observar a presença de uma banda forte no intervalo  $[1220 - 1240] \text{ cm}^{-1}$  de alongamento da ligação C-B e característica da formação de éster boronato. No espectro obtido esta banda está assinalada como banda E em  $1330 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.1.2. Perfilometria

A amostra A1 representa a lâmina de vidro colocada para recobrimento por deposição física por vapor (*PVD*) usando ácido benzeno diborônico (BDBA, em inglês) como bloco de construção para formar o *COF*-1 por polimerização. Pelo perfil obtido (Figura 39) é notável que foi obtida uma superfície com topografia regular e relativamente suave. Os vales encontrados dizem respeito aos limites de crescimento das lâminas, já que este é um *COF* 2D. Este tipo de crescimento pode ser classificado como Frank van de Merwe (FM) onde as camadas crescem sequencialmente uma sobre a outra. O crescimento do *COF*-1 ocorre com não pareamento entre a camadas e este desvio acontece para diminuir a energia de superfície do filme [76].

Amostra A1



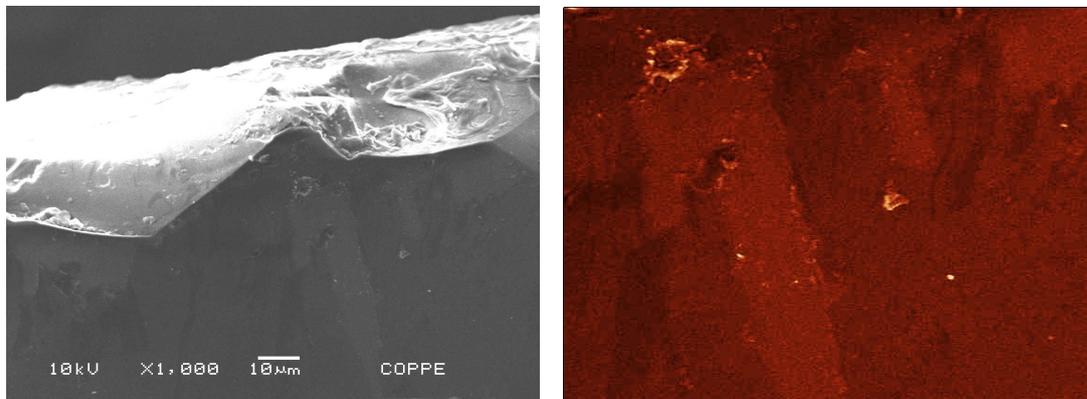
**Figura 39:** Perfil de perfilometria de filme de *COF*-1 depositado sobre lâmina de vidro.

Os ensaios de perfilometria confirmam que o filme de *COF*-1 foi depositado sobre o substrato de vidro. A espessura da camada de *COF*-1 depositada foi de  $140 \pm 20 \text{ nm}$ . Entretanto não indica a sua natureza ou estado cristalino.

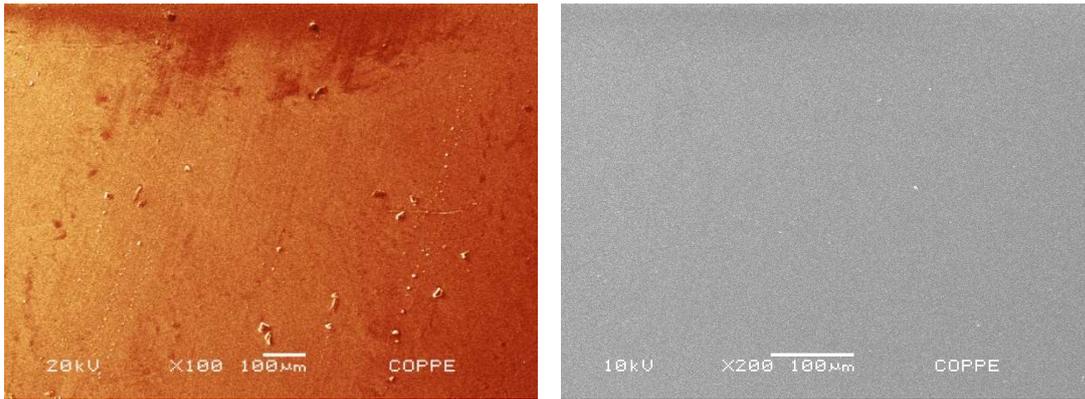
### 4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A imagem de SEM da lâmina A2 (Figura 40, esquerda) possibilita distinguir cristaliticos sendo formados no lado esquerdo do degrau constituído da parte mais escura e da parte mais clara da imagem. As nuances na parte mais escura são indicativas de camadas que estão sendo sobrepostas. As camadas se tornam mais evidentes no detalhe da lâmina A2 (Figura 40, direita) onde as nuances mais claras representam lâminas de camadas que cresceram sobre as camadas subjacentes, mais escuras. Pelo menos três níveis são perceptíveis. Também é possível observar a formação de cristaliticos (pontos mais claros): destacando-se um próximo ao centro da imagem e outro representado por um conjunto circular na parte superior esquerda da imagem.

A Figura 41 (esquerda) exibe a extensão lâmina A2 com a superfície de filme COF-1 formado pela deposição do BDDBA. É possível verificar que também ocorre a formação de cristaliticos, assim como nuances na superfície do filme muito similares àsquelas encontradas na Figura 40. Já na Figura 41 (direita) a imagem enfatiza a uniformidade do filme encontrado na lâmina B2. Esta imagem mostra que o filme pode ser regular em grandes extensões.



**Figura 40:** (esquerda) micrografia da borda da lâmina A2 contendo COF-1 depositado. (direita) detalhe em falsa cor da área inferior direita da mesma lâmina.



**Figura 41:** Micrografia de extensão plana: (esquerda) área central típica da lâmina A2 e (direita) área central típica da lâmina B2.

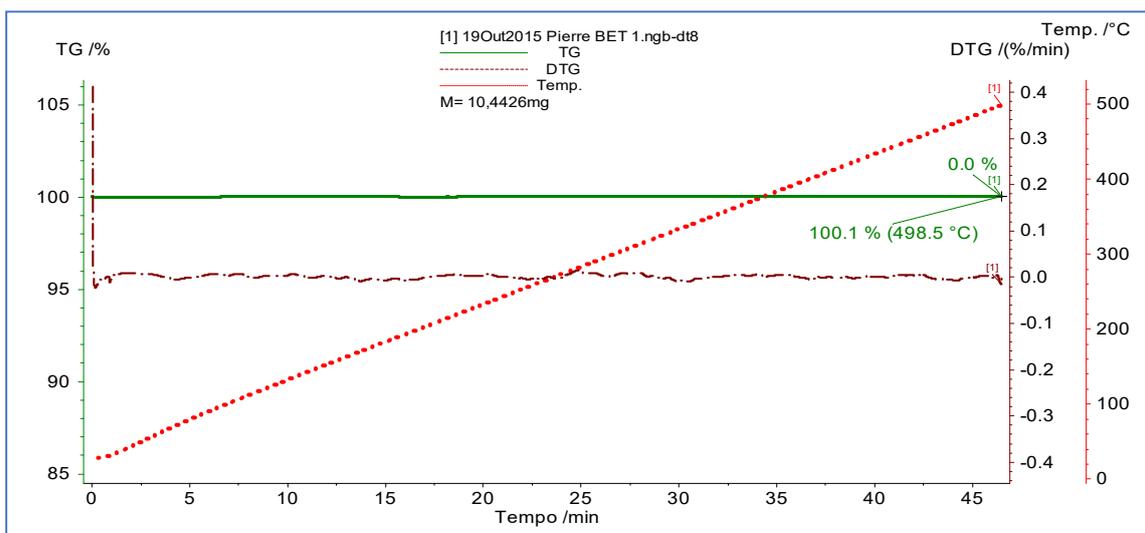
#### 4.1.4. Análise Termo-Gravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi realizada utilizando lamínulas de vidro moídas. Em uma das lamínulas foi depositado o filme de COF-1. A análise denominada BET 1 (Figura 42) corresponde ao branco, ou seja, uma lamínula de vidro moída e sem material previamente depositado. A análise chamada BET2 (Figura 43) foi realizada sobre lamínula de vidro moída onde recebeu previamente um filme fino de COF-1 e foi feito o *annealing*.

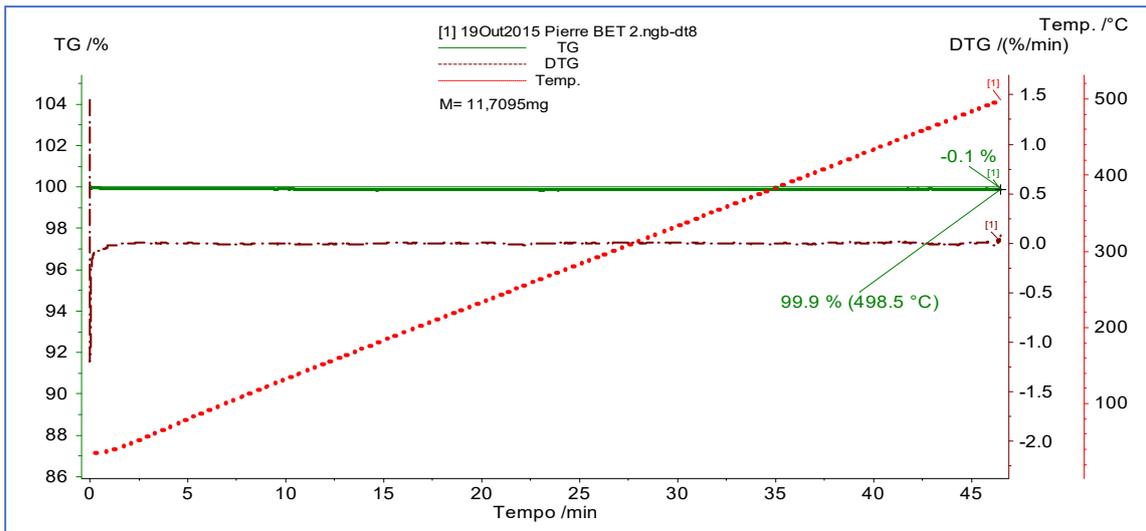
Equipamento: TG-IRIS fabricante Netzsch

Gás de proteção: Balança: N<sub>2</sub> @ 10 mLmin<sup>-1</sup> Gás de arraste: Purga 2: N<sub>2</sub> @ 50 mLmin<sup>-1</sup>

Massa de amostra: ±10mg Progr. de temperatura: 35 até 500°C@10°Cmin<sup>-1</sup> (em N<sub>2</sub>)



**Figura 42:** Curvas de análise termo-gravimétrica do substrato puro (lâmina de vidro)



**Figura 43:** Curvas de análise termo-gravimétrica do substrato com COF-1 depositado

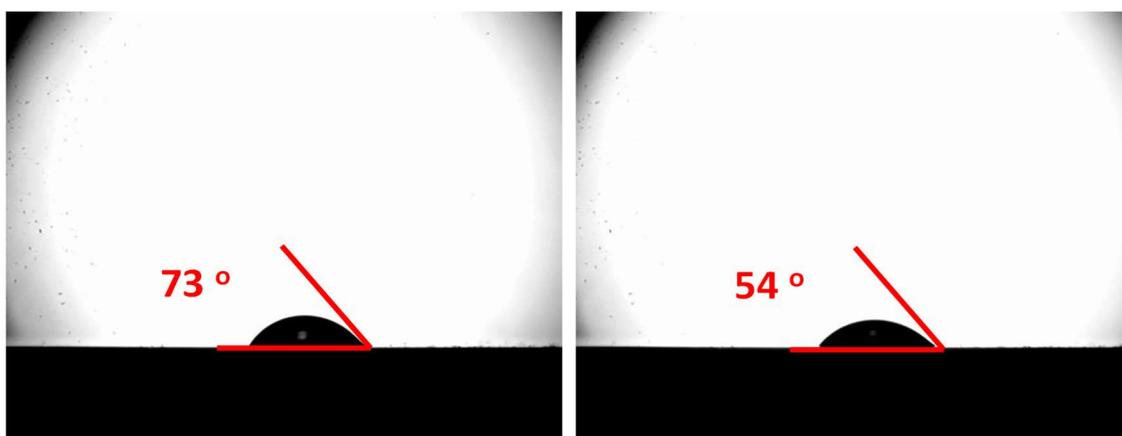
O resultado da análise termo-gravimétrica não foi satisfatório. A quantidade de material utilizado (ou espessura de filme ou quantidade de lâminas) não foi suficiente para obter-se sinal de degradação do filme. Por causa disto também não foi possível realizar a análise de adsorção – dessorção BET.

#### 4.1.5. Ângulo de Contato

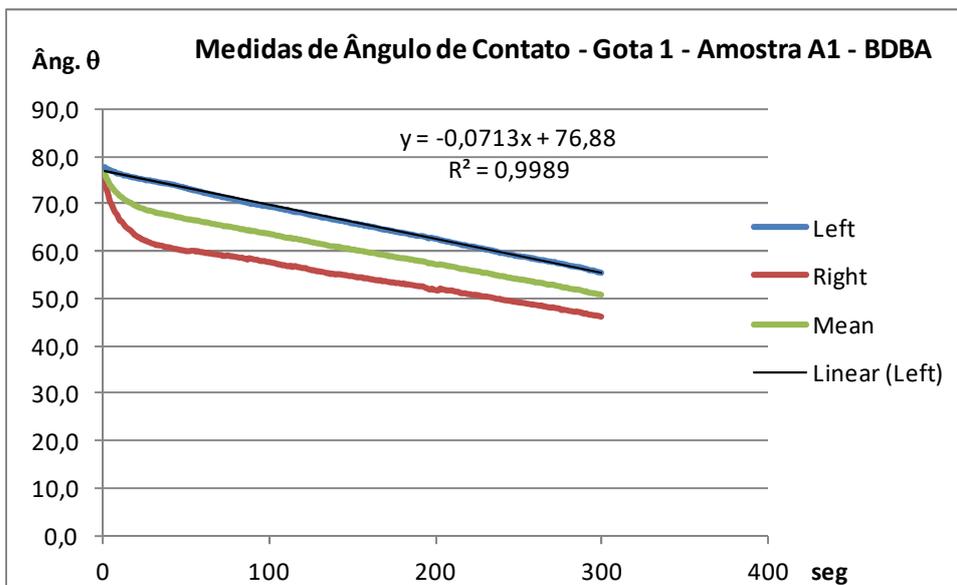
A Figura 44 (esquerda) exibe o filme de COF-1 depositado sobre a lâmina de vidro e a gota de água (direita) recém depositada sobre a superfície. A Figura 45 (esquerda e direita) exibe a diminuição da gota ao longo do tempo. A simples avaliação visual permite verificar que o ângulo é menor do que  $90^\circ$  e, portanto, existe boa molhabilidade da água em relação ao filme. Na Figura 46 é exibido o gráfico com as linhas que representam a variação dos ângulos direito (vermelho) e esquerdo (azul) e o valor da média (verde) entre estes dois valores. Inicialmente o valor do ângulo direito varia rapidamente, porém em menos de 50 s a variação assume um comportamento constante refletido na parte linear da curva. A parte linear da linha vermelha é praticamente paralela à da linha azul, deste modo é possível supor que a deposição e acomodação da gota sobre a superfície entrou em regime estacionário. Para avaliar a curva, foi calculada a equação da reta e o respectivo coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Para isto foi utilizada a curva azul (ângulo esquerdo) por ser a curva melhor ajustada.



**Figura 44:** Imagem do filme de COF-1 e de ensaio de gota da amostra A1-a.

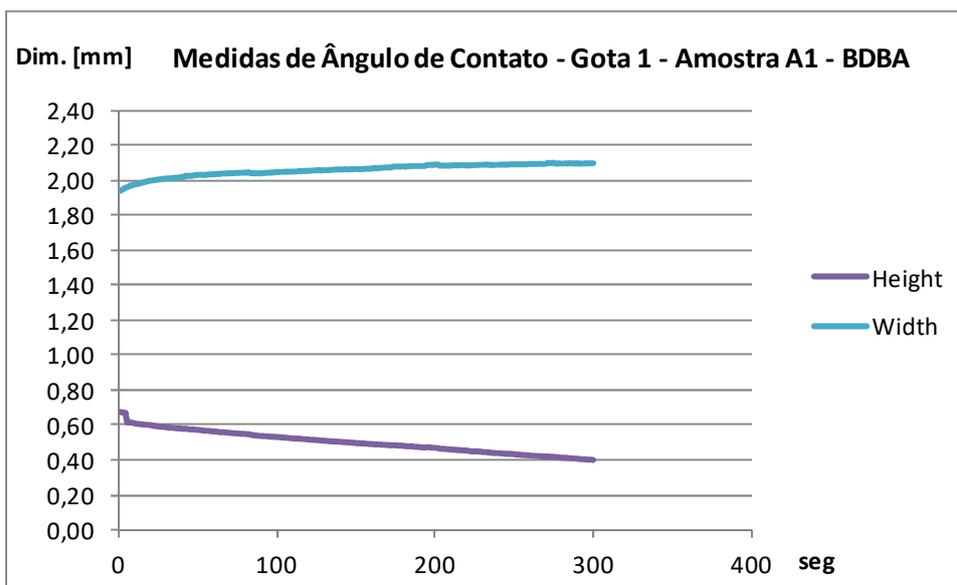


**Figura 45:** Imagem de ensaio de gota da Amostra A1-b (esquerda) e A1-c (direita).



**Figura 46:** Gráfico mostrando a variação do ângulo de contato da gota na amostra A1 contendo filme de COF-1.

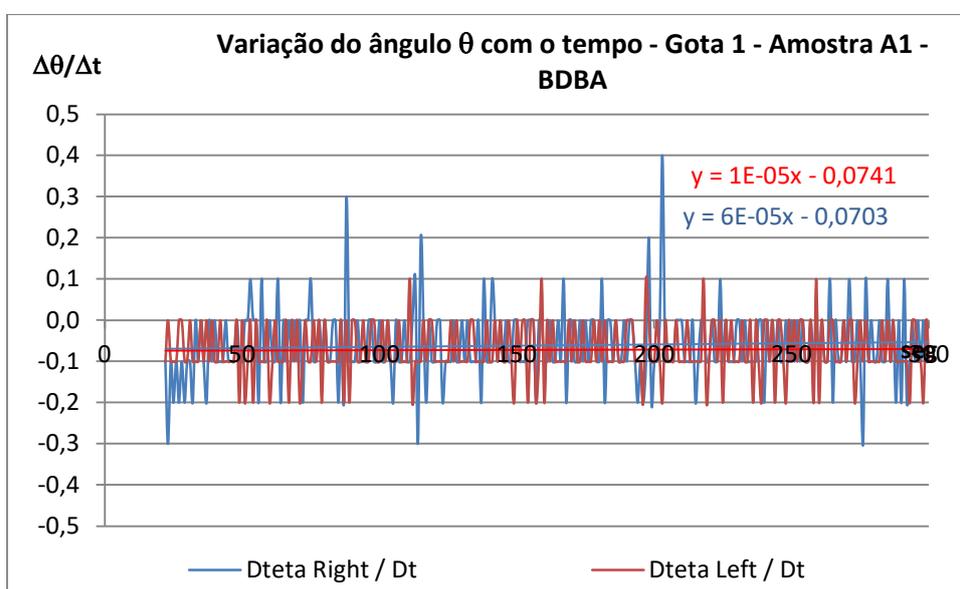
Da equação da reta calculada é possível obter a informação que o ângulo inicial da gota foi de aproximadamente  $76^\circ$  (valor médio inicial) e que o ângulo diminuiu com velocidade de  $\approx 0,07 \text{ }^\circ/\text{s}$  até o fim do experimento. O valor do coeficiente de determinação,  $R^2 = 0,9989$  garante que a curva está bem ajustada linearmente. A Figura 47 exibe o gráfico da curva de variação da altura (roxo) e da largura (azul) da gota ao longo do tempo do



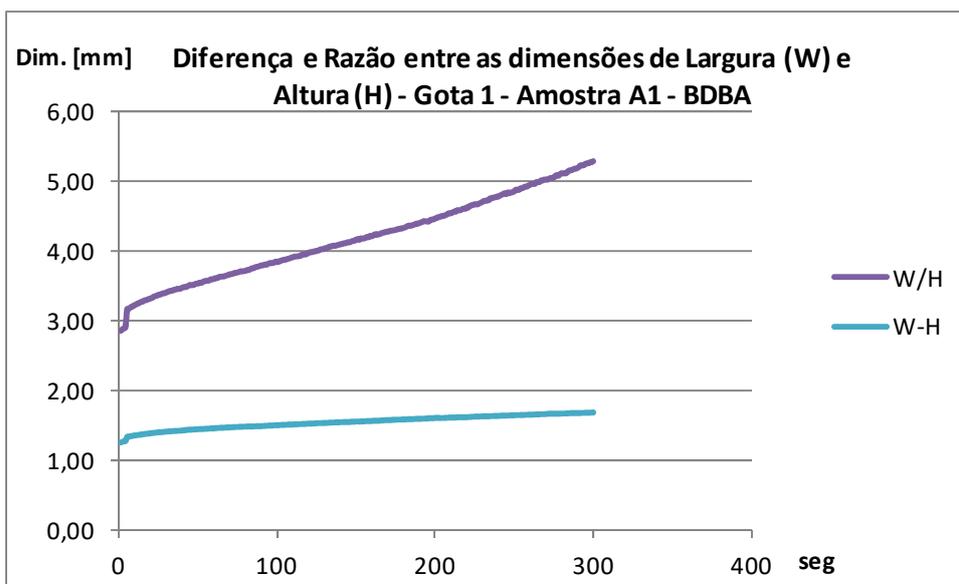
**Figura 47:** Gráfico mostrando a variação das dimensões da gota na amostra A1 contendo filme de COF-1.

experimento. A altura da gota diminui ( $\approx -0,20$  mm), enquanto a largura aumenta ( $\approx +0,20$  mm) ao longo do tempo. Estas variações indicam que a gota se espalhou sobre a superfície do filme durante o experimento.

A flutuação do valor da velocidade de variação do ângulo ao longo do tempo é mostrado na Figura 48, onde são plotadas as derivadas dos ângulos direito e esquerdo. Os valores dos coeficientes lineares das respectivas retas de ajuste (mínimos quadrados) são concordantes com o valor de  $\approx 0,07$  °/s calculado a partir da reta da Figura 46, e mostra visualmente que esta velocidade pouco se altera para os dois ângulos ao longo do tempo. O gráfico da Figura 49 traz informação similar à do gráfico da Figura 47, e indica que, ao longo do tempo, a largura da gota cresce e a altura diminui.



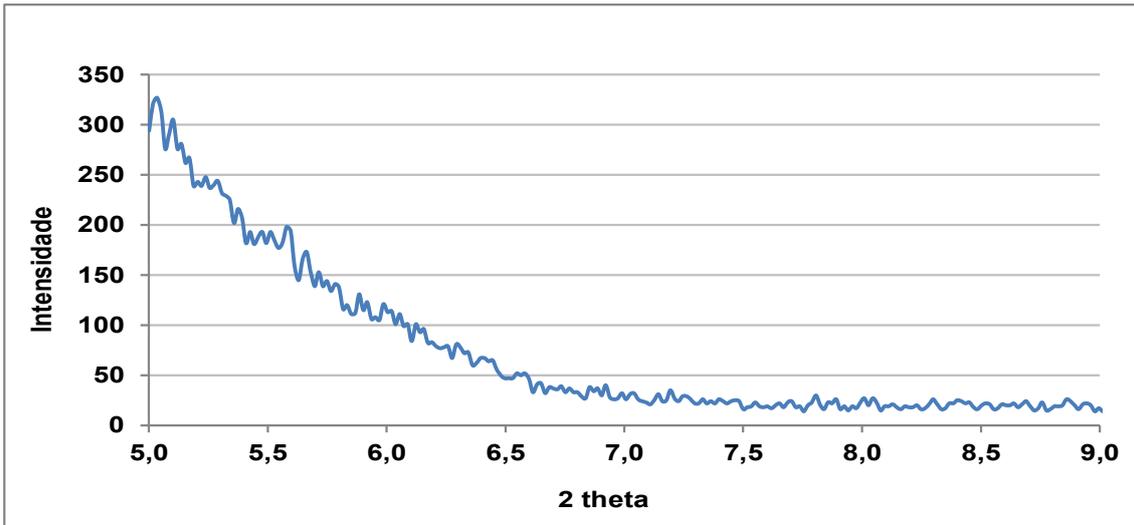
**Figura 48:** Gráfico mostrando a variação do valor das derivadas dos ângulos em função do tempo (variação da velocidade angular) da gota na amostra A1 contendo filme de COF-1.



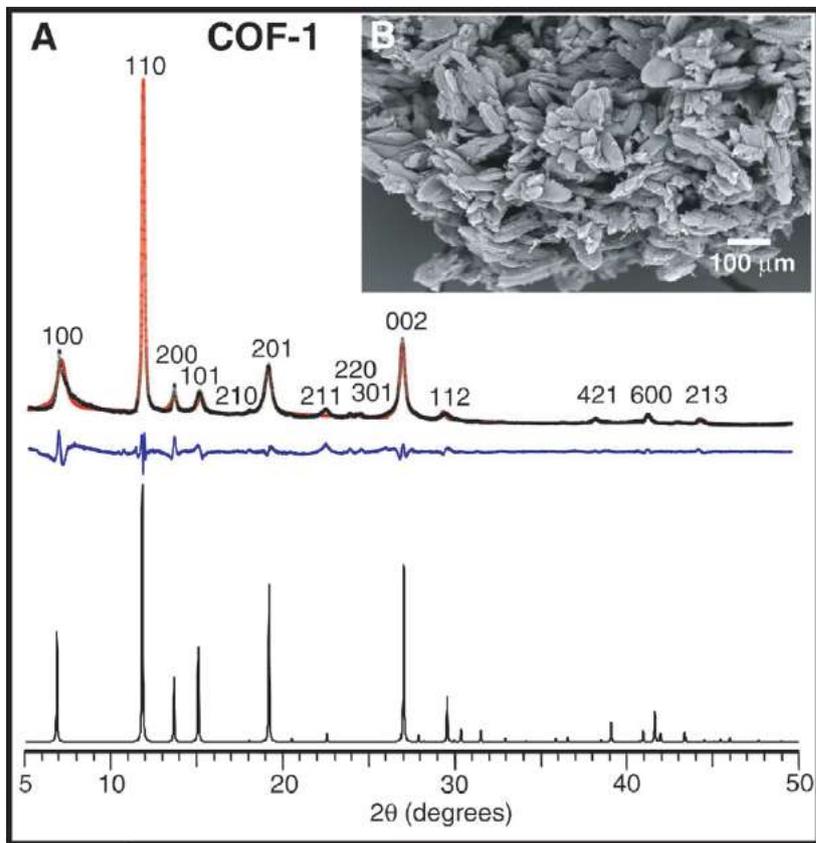
**Figura 49:** Gráfico mostrando a variação do valor das derivadas dos ângulos em função do tempo (velocidade de variação angular) da gota na amostra A1 contendo filme de COF-1.

#### 4.1.6. Difratometria de Raio X (DRX)

A Figura 50 exibe o espectro de RX, em região de ângulo relativamente baixo, da amostra contendo filme fino de COF-1 depositado em lâmina de vidro. A Figura 51 mostra o espectro sintético e experimental do COF-1 obtido no trabalho de Cotê *et al.* [1]. A interpretação é de que o filme foi depositado em camada muito fina em relação ao substrato amorfo e o equipamento PXRD utilizado não foi apropriado (deveria ser um SAXS, que ao tempo da análise não estava disponível ou melhor ainda um síncroton), portanto, a variação observada dos sinais foram interpretados como ou de linha base ou típicos de superfície amorfa.



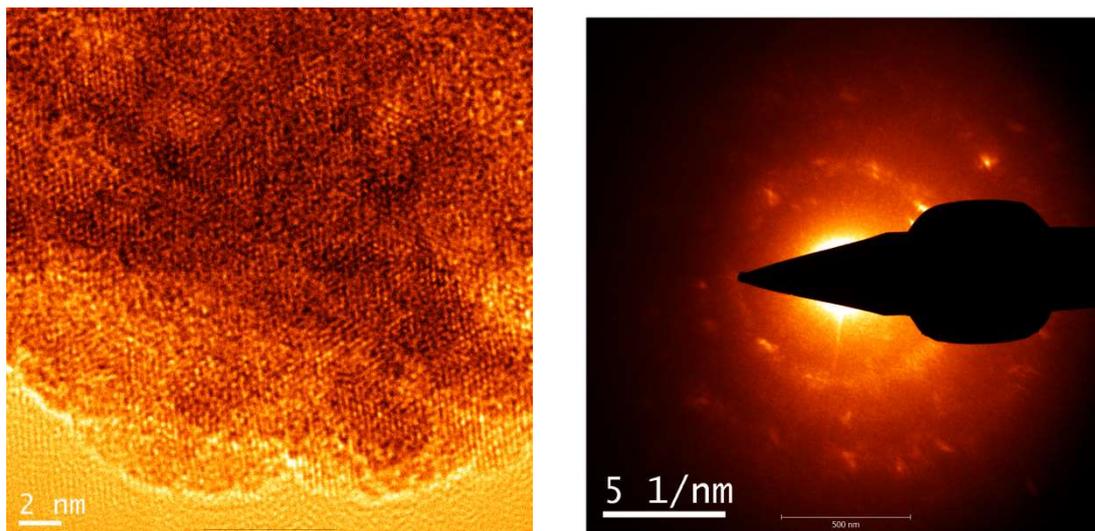
**Figura 50:** Espectro de difração de RX da lâmina A-1 com filme de COF-1 depositado. Varredura por 5 minutos.



**Figura 51:** Espectro de difração de RX de pó do COF-1. Cotê *et al.*, Science (2005).

#### 4.1.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A Figura 52, esquerda exibe a imagem da micrografia eletrônica de transmissão do filme de COF-1 depositado sobre a tela de cobre utilizada neste tipo de microscopia. A grade foi submetida ao mesmo processo de deposição por *PVD* e posterior *annealing*. As camadas sobrepostas são visualmente perceptíveis na imagem, onde cada tom mais escuro em relação ao anterior representa o empilhamento de mais uma camada sobre a imediatamente inferior. Junto as bordas das camadas e em alguns pontos da superfície do filme é possível ver ordenamento, porém a direção deste ordenamento varia nas camadas. A Figura 52, direita mostra a imagem do padrão de difração de um ponto típico da mesma amostra. Os pontos claros encontrados são resultantes do padrão de difração cristalino e a variedade de orientação é representativa de material policristalino.



**Figura 52:** Esquerda: imagem de *TEM* de filme de COF-1 depositado. Direita: imagem de difração de um ponto típico da imagem ao lado.

## 4.2. Resultados Experimentais de *COF RIO-1*

### 4.2.1. Espectroscopia de Infravermelho (*FTIR*)

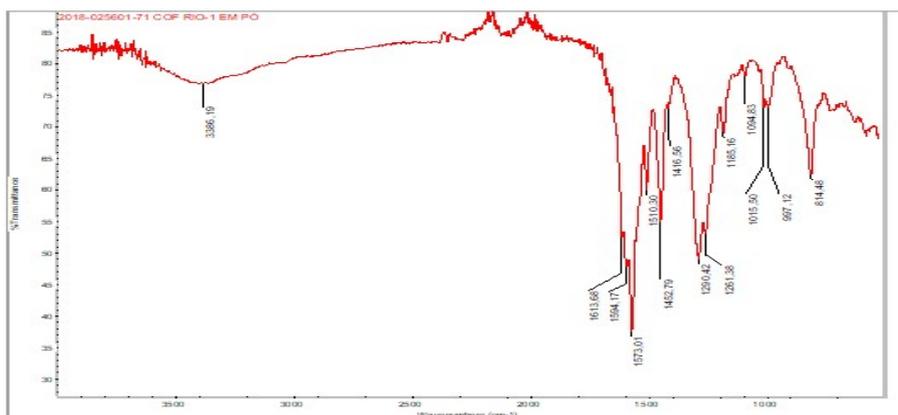
Na Figura 53 (espectro de *FTIR* do *COF RIO-1* em pó) na região de maior número de onda observa-se a banda relativamente fraca de  $\text{-NH}_2$  ( $T\% = \sim 76$ ,  $\nu = 3386 \text{ cm}^{-1}$ ), que é mais fraca que a banda de  $\text{-OH}$  que é frequente na mesma região do espectro. Considera-se que os grupos  $\text{-NH}_2$  dos blocos de construção deveriam estar (quase) todos ligados, então a presença desta banda relativamente ao sinal de todas as outras bandas presentes pode ser um indicativo de que o *COF RIO-1* tem a sua superfície coberta por grupos terminais  $\text{-NH}_2$ .

O floroglucinol apresenta três grupos  $\text{-OH}$  ligados ao anel aromático e, por causa disto, esperaríamos um sinal forte e definido nesta região, porém isto não é observado. Uma das suposições levantadas e ainda em discussão é de que no processo de formação do *COF RIO-1* os grupos hidroxila ( $\text{-OH}$ ) ligados ao anel aromático do floroglucinol são transformados em grupos ceto ( $\text{C=O}$ ) e o anel perde a sua aromaticidade. Recentemente, Jhulki *et al.* (2019) verificou a presença de tautomerismo iminol para  $\beta$ -cetoenamina no *COF TAPB-PDA-OH* (TAPB = 1,3,5-tris(4-aminofenil) benzeno; PDA-OH = 2,5-dihidroxi tereftaldeído) [78]. Em seu trabalho ele caracterizou este *COF* afirmando que ocorre a condensação da imina indicada através do desaparecimento das bandas de aldeído ( $1660 - 1680 \text{ cm}^{-1}$ ) e amina ( $3300 - 3450 \text{ cm}^{-1}$ ) e o aumento da intensidade da banda de estiramento do  $\text{C=N}$  em ( $1610 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ ) consistente com o predomínio de ligações iminol ( $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-oCH=N-C}_6\text{H}_5$ ).

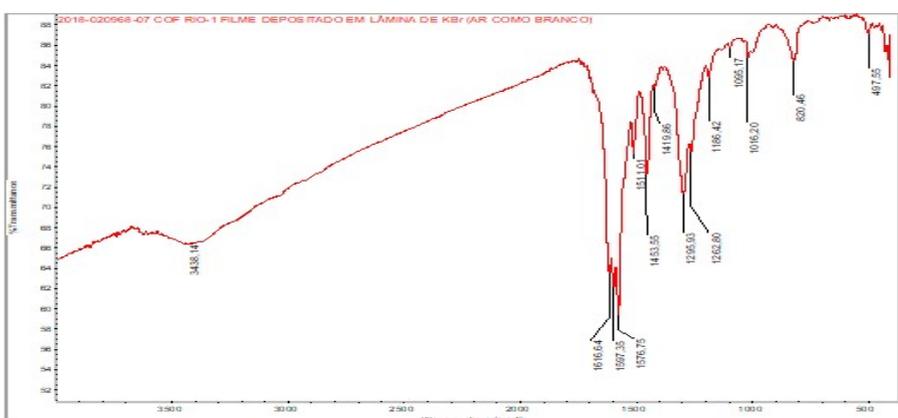
Na região de *fingerprinting*, as bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) assinaláveis são: 1613, 1594, 1573, 1510, 1452, 1416, 1290, 1261, 1185, 1094, 1015, 997 e 814.

Na Figura 54 (espectro de *FTIR* do *COF RIO-1* em filme a partir de suspensão em hexano) a banda na região de maior número de onda tem maior intensidade e está em ( $T\% = \sim 66$ ,  $\nu = 3438 \text{ cm}^{-1}$ ) e seria correspondente aos grupos  $\text{-NH}_2$  na superfície do filme. Ocorre um deslocamento da linha de base para %T menor no fim do espectro. Na região de *fingerprinting*, as bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) assinaláveis são: 1616, 1597, 1576, 1511, 1453, 1419, 1295, 1262, 1186, 1095, 1016, 820 e 497.

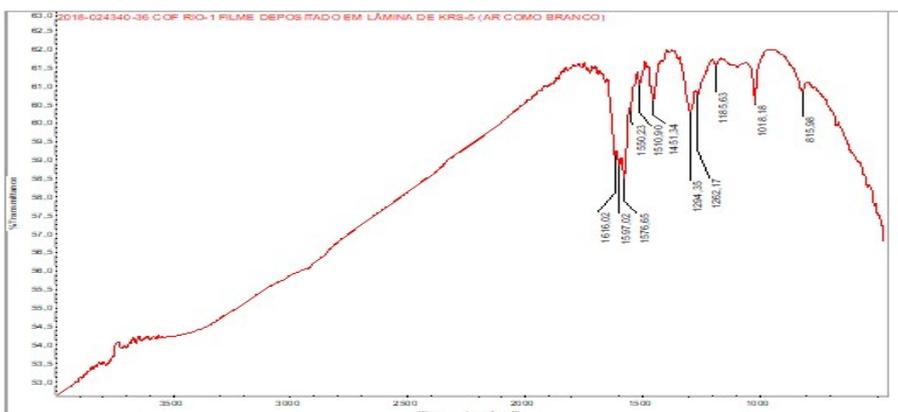
Na Figura 55 (espectro de *FTIR* do *COF RIO-1* em filme a partir de suspensão em etanol) para a região de maior número de onda não foi assinalada a banda correspondente aos grupos  $\text{-NH}_2$  na superfície do filme. Ocorreu um deslocamento da linha de base para %T



**Figura 53:** Espectro de infravermelho do *COF RIO-1* em pó, conforme sintetizado.



**Figura 54:** Espectro de infravermelho do filme de *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de KBr usando n-hexano como solvente.



**Figura 55:** Espectro de infravermelho do filme de *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de KRS-5 usando etanol como solvente.

ainda menor no fim do espectro. Na região de *fingerprinting*, as bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) assinaláveis são: 1616, 1597, 1576, 1511, 1453, 1419, 1295, 1262, 1186, 1095, 1016, 820 e 497.

**Tabela 8:** Bandas assinaladas no espectro de *FTIR* com amostra de *COF RIO-1* colocada no caminho ótico.

Banda #	Grupo Funcional	Tipo	Amostra em Pó	Solvente + Substrato	
				Hexano + KBr	Etanol + KRS-5
1	-NH <sub>2</sub>	Alongamento N-H	3386	3438	ND
2	-C=N-1 e C=O <sup>3</sup>	Alongamento C=N <sup>1</sup> e C=O <sup>3</sup>	1613	1616	1616
3	-NH <sub>2</sub>	Torção N-H	1594	1597	1597
4	ND	Torção C-C	1573	1576	1576
5	ND	ND	1510	1511	1511
6	ND	ND	1452	1453	1451
7	-OH	Torção O-H	1416	1419	ND
8	ND	ND	1290	1295	1294
9	ND	C-N	1261	1262	1262
10	Bz	Torção H-Bz	1185	1186	1185
11	C-C	Torção C-C	1094	1095	ND
12	ND	ND	1015	1016	1018
13	ND	ND	997	ND	ND
14	ND	ND	814	820	816
15	ND	ND	ND	497	ND

1 - Bandas NH<sub>2</sub>, (1 e 3) referência [77] e [78]. 2 - Banda 2 (C=N), referência [78]. Banda 2 (C=O), referência [12]. ND: banda não disponível.

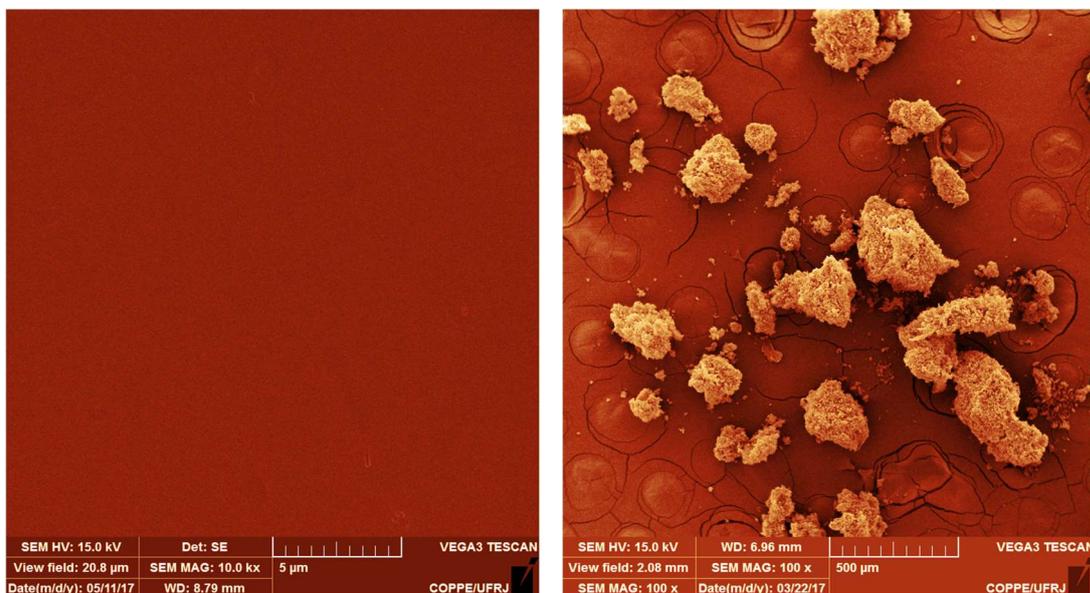
Comparando-se os três resultados é possível dizer que não ocorreu alteração da estrutura química do *COF* devido ao processamento por ultrassom e a formação do filme resultante. Em outras palavras, apesar da alteração da forma do *COF RIO-1* de pó para filme, este *COF* manteve a sua integridade química.

#### 4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

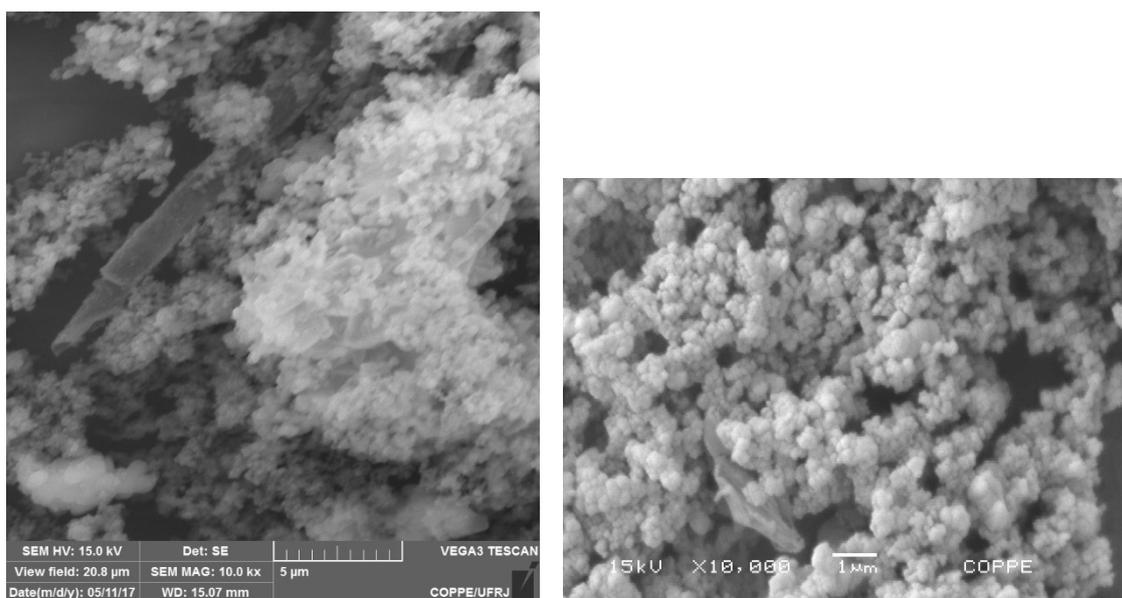
O pó de *COF* foi examinado por *SEM* em sua forma original (conforme preparado) e também em forma de filme depositado sobre o substrato de vidro após sofrer o processamento por ultrassom com os solventes escolhidos. A Figura 56-a é uma fotomicrografia da superfície típica da lamínula de vidro e mostra uma superfície limpa que serve como comparação para as imagens de filme que serão exibidas a seguir. A Figura 56-b é a fotomicrografia do *COF RIO-1* em pó colocado sobre um pequeno pedaço de fita de carbono. É notável que ele tenha uma tendência relativamente grande de formar pequenos aglomerados compostos por partículas pequenas.

A Figura 57 (esquerda) exhibe a fotomicrografia de trecho da superfície do vidro recoberta com um filme de *COF RIO-1* depositado a partir da suspensão em hexano. Sobre a lamínula de vidro foi formado um filme amarelo espesso facilmente perceptível a olho nu. Na imagem, o *COF* encontra-se aglomerado em uma camada espessa formada por placas visíveis na parte superior da imagem. Também são visíveis pequenas partículas aglomeradas entre si e alguns destes aglomerados fundidos sobre as placas. Praticamente todas as partículas da imagem estão aglutinadas formando um filme relativamente contínuo com a presença de macroporos intercalados. Existem poros grandes formados a partir da junção de grandes aglomerados e poros pequenos formados a partir de partículas menores. Formas lamelares grandes foram também formadas, embora a origem das mesmas seja ainda desconhecida. A Figura 57 (direita) exhibe a fotomicrografia de filme de *COF* depositado sobre o vidro a partir de uma suspensão em isooctano. O filme resultante é formado por muitas pequenas partículas aglomeradas.

Na Figura 58 (esquerda) o filme de *COF* foi depositado a partir de uma suspensão do *RIO-1* em tolueno. Um filme regular e relativamente homogêneo cobre todo o campo visual da superfície e também é visível a presença de partículas e aglomerados de *COF* de diversos tamanhos espalhados por toda a imagem. Também aparecem objetos lamelares na parte direita da imagem e um objeto filamentosos no centro. Na Figura 58 (direita) é exibida a superfície do filme de *COF RIO-1* depositado a partir de uma suspensão em metanol. O filme formado tem topografia regular e também cobre o campo visual, porém é entremeado de falhas que são de visualização difícil devido à baixa diferença de espessura entre a camada superior e a inferior. Nesta imagem não



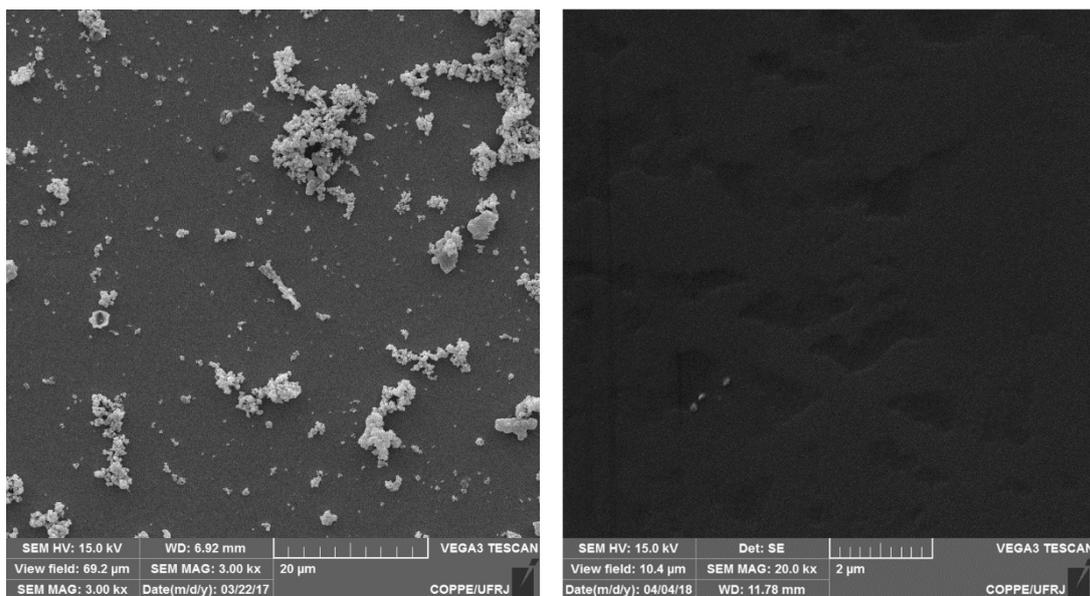
**Figura 56:** (esquerda) fotomicrografia da superfície da lâmina de vidro; (direita) grãos de cristais de *COF RIO-1*, conforme sintetizado, depositado sobre fita de carbono.



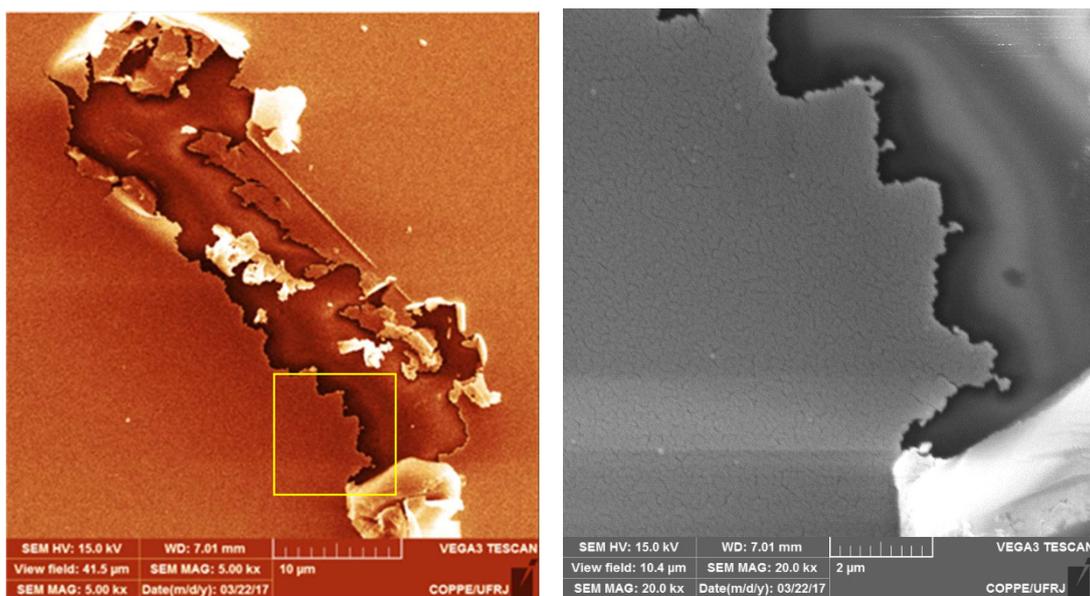
**Figura 57:** (esquerda) *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em hexano; (direita) *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em isooctano.

foi observada a presença de material particulado ou aglomerado, entretanto em outras imagens obtidas a partir da mesma suspensão eles estão presentes em pequenas quantidades.

A Figura 59 (esquerda) apresenta uma das imagens mais marcantes deste processo de deposição por ultrassom. A imagem mostra um filme de *COF* depositado sobre a lamínula a partir da suspensão em etanol. A região com a falha foi escolhida por exibir



**Figura 58:** (esquerda) *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em tolueno; (direita) *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em metanol.

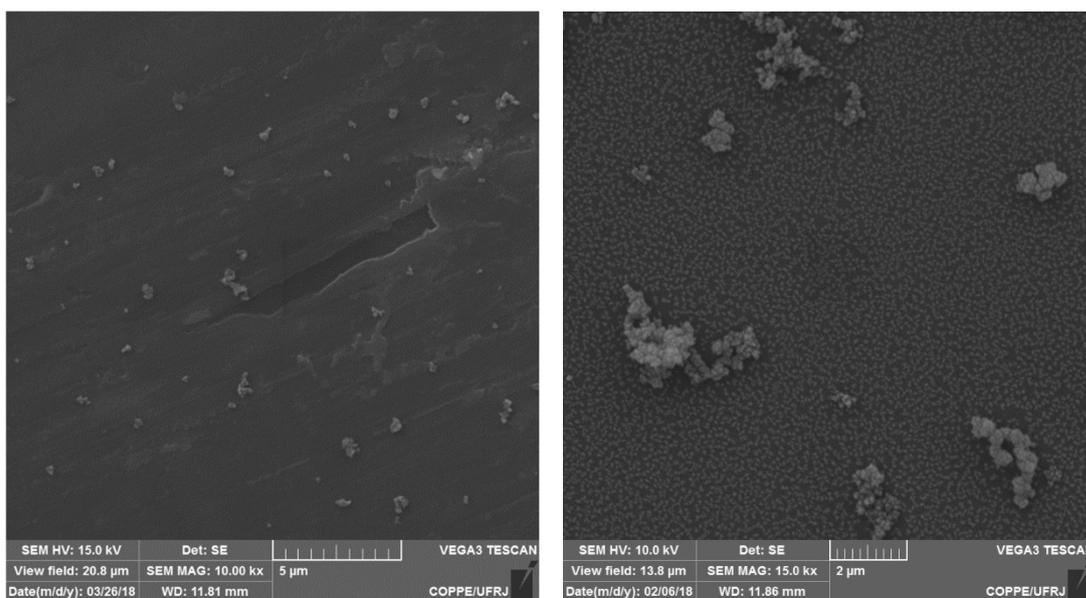


**Figura 59:** (esquerda) *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em etanol; (direita) detalhe da imagem anterior destacando o crescimento fractal.

a delaminação do filme. Uma camada muito fina foi formada a partir das primeiras partículas depositadas na superfície. Este tipo de filme foi somente observado sobre a lâmina de vidro recoberta a partir da suspensão em etanol. Este resultado levou-nos a supor que o etanol promove a formação de partículas nanométrica de *COF* durante o processamento por ultrassom, as quais são depositadas sobre a superfície do vidro formando uma camada muito fina.

Um filme fino de *COF RIO-1* foi formado sobre a lamínula a partir de uma suspensão em etanol. A fotomicrografia capturou a extremidade do filme onde é notável a interface entre o filme e o substrato. O filme tem topografia muito regular e homogênea e parece crescer por meio de “podos” ou apêndices, isto é, o filme cresce a partir de expansões localizadas e não por meio de uma distribuição lateral uniforme. Uma imagem de zoom na região de um dos apêndices mostrou um aspecto fractal no contorno da estrutura de crescimento.

A Figura 60 (esquerda) mostra a fotomicrografia da superfície do filme obtido pela deposição do *COF RIO-1* a partir da suspensão em acetona. Na parte central da imagem há uma falha no filme que indica a sua pequena espessura relativa em relação a uma camada inferior. Não foi possível determinar se a superfície inferior seria ou não correspondente à superfície do substrato. Entretanto, devido à semelhança visual e microscópica entre os filmes depositados sobre as lamínulas a partir das suspensões de metanol, etanol e de acetona, a suposição de que o substrato estaria exposto a partir

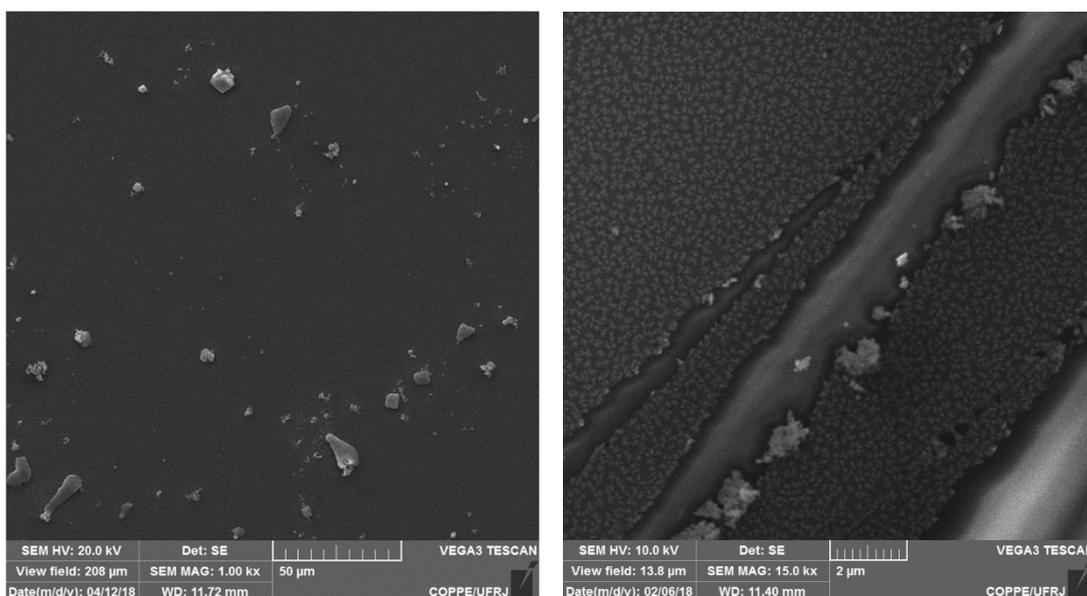


**Figura 60:** (esquerda) *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em acetona. (direita) *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em 1,4-dioxano.

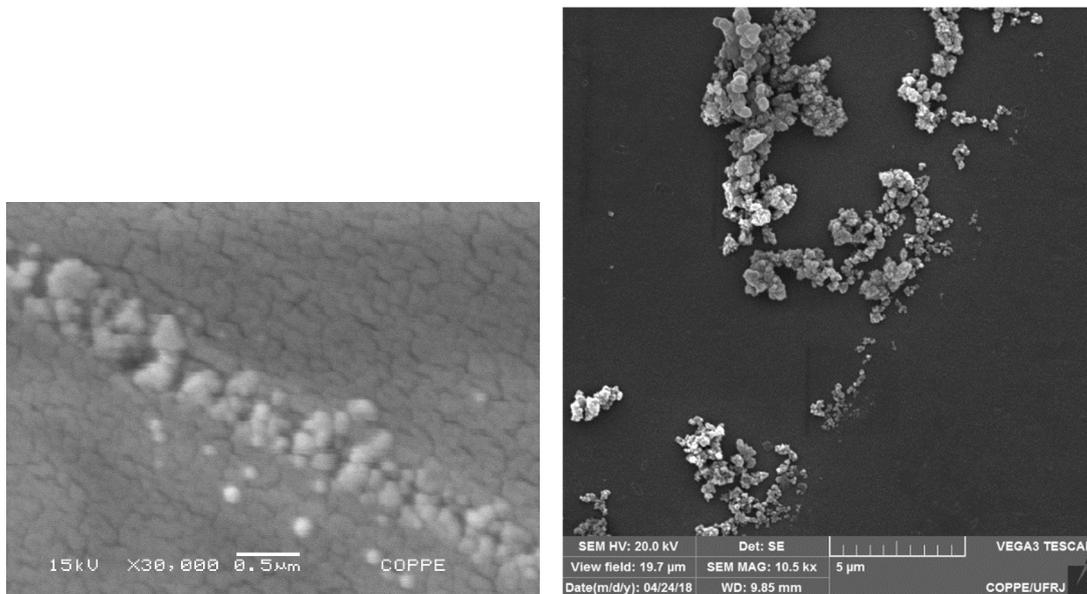
da falha no filme é razoável. Na Figura 60 (direita) o filme exibido foi depositado a partir de suspensão em 1,4-dioxano. No campo visual o filme apresenta topografia relativamente regular e homogênea. Pequenos e grandes aglomerados estão presentes. Os pequenos pontos mais claros que cobrem toda a superfície são partículas de ouro aglomeradas oriundas do recobrimento usado para melhorar a visualização de compostos orgânicos neste tipo de microscopia.

Na Figura 61 (esquerda) o filme exibe topografia plana e homogênea em grande extensão considerando-se a escala da imagem (50  $\mu\text{m}$ ). Este filme foi obtido a partir da deposição de *COF RIO-1* sobre substrato de vidro a partir de uma suspensão em THF. Uma quantidade notável de grandes e pequenos cristais lamelares está presente no campo visual. A Figura 61 (direita) mostra um filme depositado a partir de suspensão em acetonitrila. O filme de *COF RIO-1* formado a partir deste solvente guarda semelhança visual e microscópica com os filmes formados a partir das suspensões de metanol, etanol e acetona. Esta imagem mostra um filme fino relativamente regular e homogêneo rompido em três lugares distintos. Aparentemente não há aglomerados de *COF*. As bordas das falhas são relativamente retas. As pequenas partículas claras sobre toda a superfície e os aglomerados junto as arestas das falhas são formadas a partir do ouro utilizado no recobrimento conforme explicado anteriormente. A comparação entre as extremidades deste filme com aquele formado a partir da suspensão em etanol, que apresenta borda em fractal, levanta a suposição de que o filme foi formado e rompeu-se a seguir devido a algum tipo de tensão mecânica.

A Figura 62 (esquerda) exibe um filme de *COF RIO-1* formado pela deposição a partir da suspensão em DCM. A imagem mostra um filme com uma falha que atravessa todo o campo visual. A falha está preenchida por partículas de *COF*, provavelmente migradas a partir de outras regiões atraídas pela região de energia de superfície maior na falha.



**Figura 61:** (esquerda) *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em THF; (direita) *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em acetonitrila.



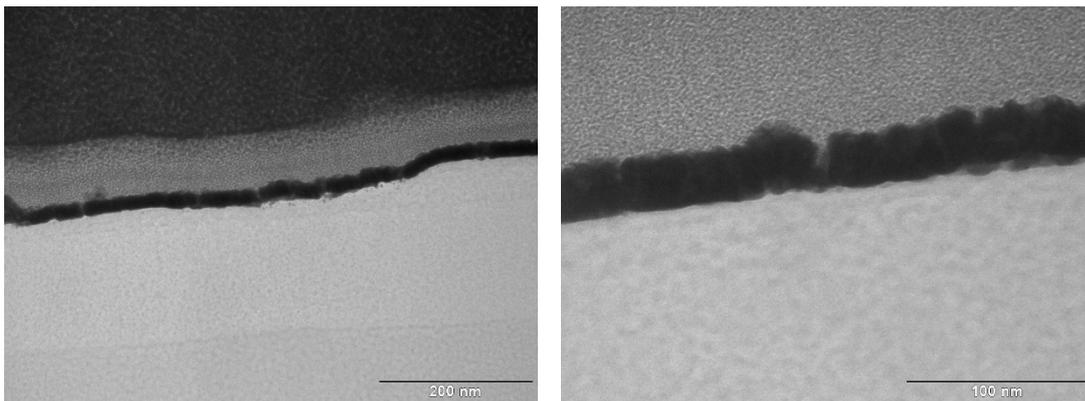
**Figura 62:** (esquerda) *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em DCM; (direita) *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em água.

As falhas nos filmes aparecem em imagens de diversos solventes e deve ter causa comum, presumivelmente ligada à tensão mecânica no filme. Na Figura 62 (direita), o filme exibido na imagem foi depositado a partir da suspensão de COF em água. A imagem mostra a borda do filme com aglomerados que aparentemente estão se fundindo ao filme. Esta imagem reforça de forma evidente que o filme cresce a partir da junção de partículas menores (aglomeradas ou não) formando bordas irregulares. As falhas regulares encontradas não são as bordas de crescimento do filme e sim o resultado da tensão e quebra de um filme já formado.

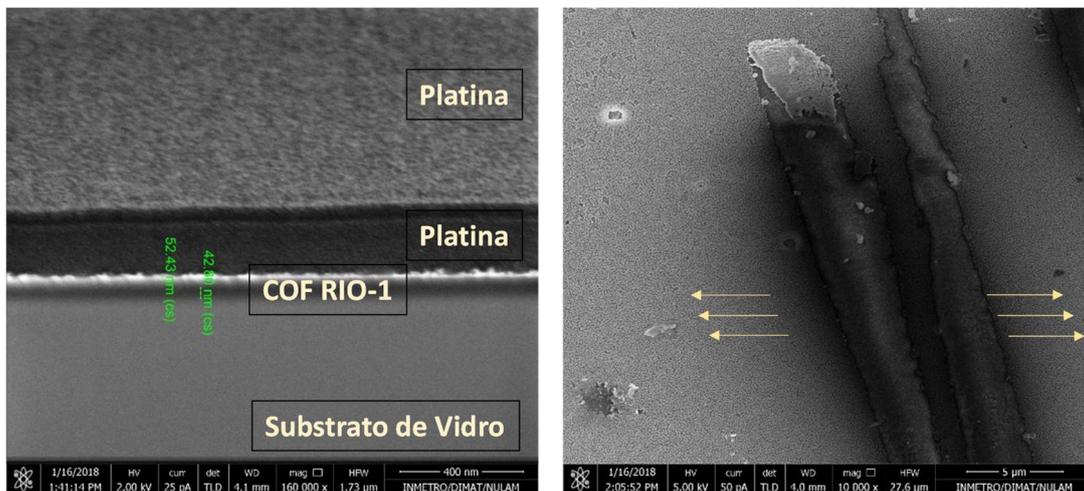
### 4.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Feixe de Íons Focalizado (FIB)

A Figura 63 (esquerda) apresenta a fotomicrografia do perfil do filme de *COF RIO-1* depositado a partir da suspensão em hexano. A análise de filmes finos de *COF* são tecnicamente desafiadores porque as técnicas baseadas em feixe de elétrons ou tem baixa sensibilidade devido ao caráter isolante / semicondutor do filme ou provocam a degradação do filme quando feixes mais potentes são utilizados. No caso deste estudo, a placa de vidro, material amorfo, isolante, também trouxe dificuldade para a análise. O resultado da análise revelou quatro camadas majoritárias que foram rotuladas no sentido vertical na direção de cima para baixo: **(a)** região escura dominante no campo visual superior; **(b)** região em meio tom na porção mediana superior; **(c)** linha fina muito escura na região mediana superior e **(d)** região clara em três tons dominante na região mediana e inferior. As regiões **(a)** e **(b)** são correspondentes aos depósitos de platina utilizada na técnica de *FIB*. A região **(c)** deve ser correspondente ao *COF RIO-1* depositado e a região **(d)** seria correspondente ao substrato. A Figura 63 (direita) mostra a fotomicrografia do perfil do filme de *COF RIO-1* depositado a partir da suspensão em etanol. As regiões foram classificadas de modo semelhante, sendo que para melhor distinção foi dada continuação à listagem, assim: região **(e)** corresponde à zona em meio tom de cinza dominante na parte superior da imagem; região **(f)** correspondente à linha grossa mais escura que corta toda a imagem e a região **(g)** correspondente à toda a área mais clara que domina a parte inferior da imagem. Por analogia ao que foi estabelecido para a Figura 63 (esquerda) da deposição usando hexano, as regiões ficam distribuídas assim: **(e)** platina, **(f)** filme de *COF RIO-1* e **(g)** substrato de vidro.

Na Figura 64 (esquerda) é registrada a vista lateral do filme de *COF* depositado a partir de suspensão em acetona. Neste caso, os tons de cinza foram invertidos e a região correspondente ao filme de *COF* está na região mais clara. Pelo método de classificação das camadas formulado anteriormente são definidas quatro regiões **(a)**, **(b)**, **(c)** e **(d)** descritas a seguir: **(a)** região em tom de cinza granulado na parte superior da imagem e **(b)** região escura na parte mediana superior, ambas correspondentes à platina depositada; **(c)** linha fina mais clara na imagem correspondente ao filme de *COF* e **(d)** região do meio para baixo na imagem e que corresponde ao substrato. Na Figura 64 (direita) é registrada a vista superior do filme de *COF* depositado a partir da suspensão em THF. A superfície do filme apresenta duas falhas que atravessam a imagem. Como observado em algumas imagens do capítulo anterior, as falhas tem bordas relativamente regulares.



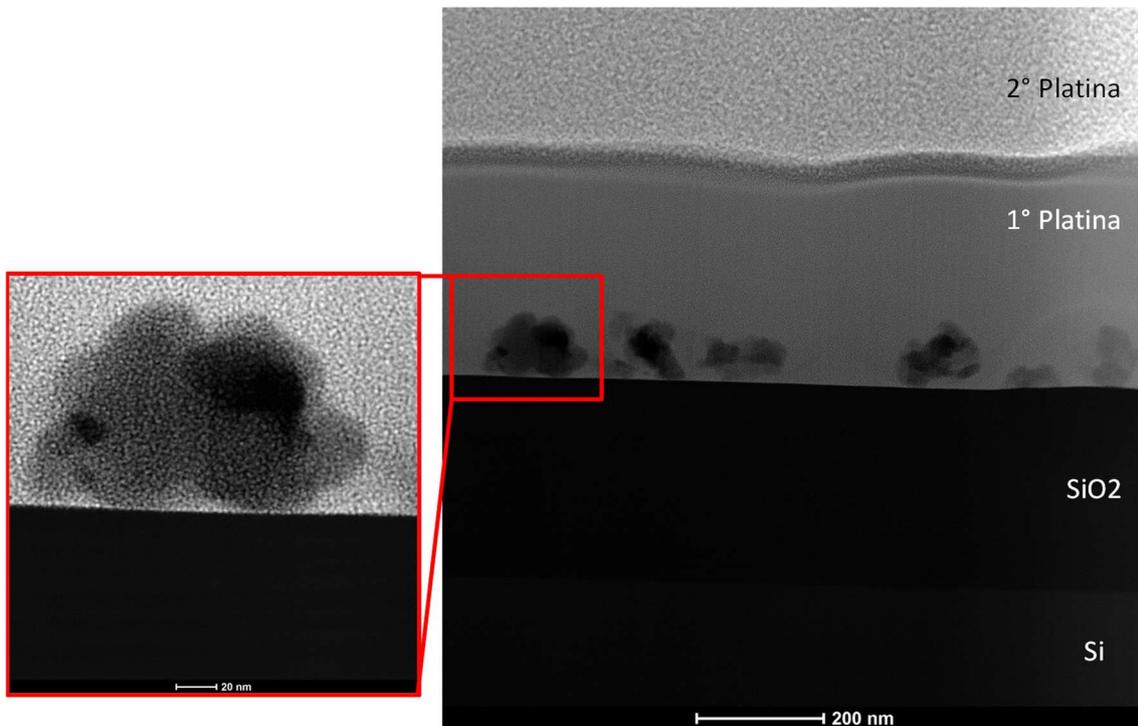
**Figura 63:** Micrografia SEM de vista de corte lateral através de FIB da placa de vidro revestida por COF RIO-1 a partir de suspensão em hexano (esquerda) e etanol (direita).



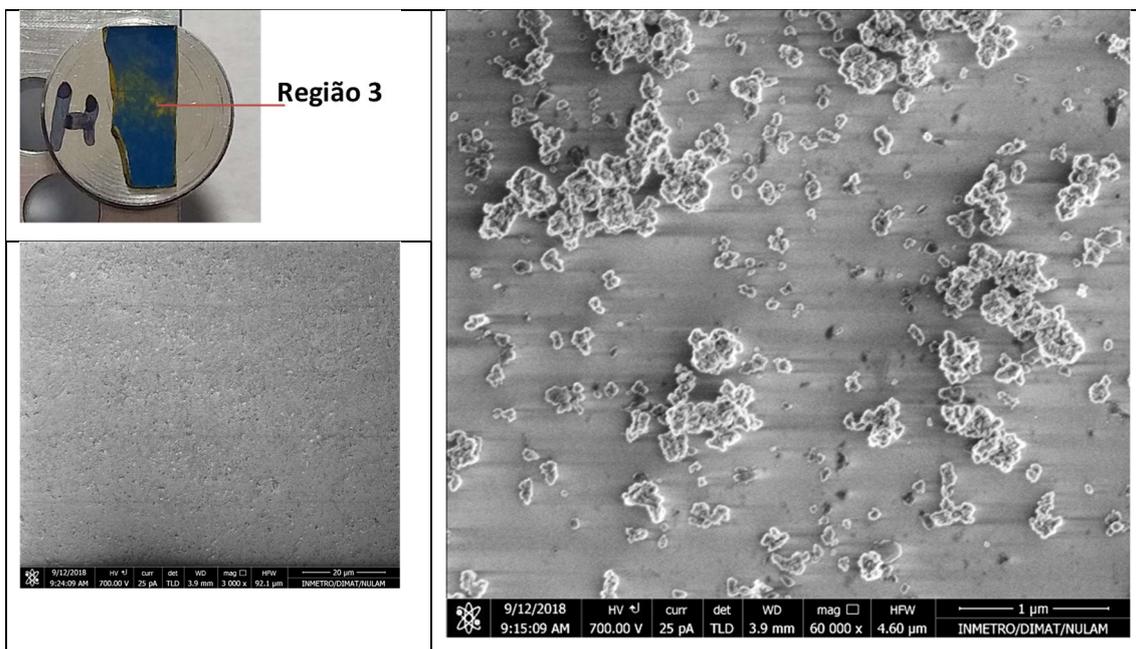
**Figura 64:** Micrografia SEM: (a) vista de corte lateral através de FIB da placa de vidro revestida por COF RIO-1 a partir de suspensão em acetona. Detalhes medidos: zona branca, 52,43 nm e zona cinza escura imediatamente abaixo, 42,80 nm; (b) placa de vidro revestida por COF RIO-1 a partir de suspensão em THF.

O fato de o filme estar rompido em duas linhas muito próximas e praticamente paralelas, deixando uma tira estreita ainda aderida entre as duas falhas, é indicativo de que provavelmente o filme está muito bem aderido à superfície do substrato.

A Figura 65 é uma fotomicrografia STEM de uma camada do vidro que apresenta alguns aglomerados de COF. É possível ver no detalhe um dos aglomerados medindo aproximadamente 80 nm. Na Figura 66 exibida a fotomicrografia SEM da lamínula revestida com o filme de COF RIO-1 a partir de suspensão em hexano e identificação da região 3. Logo abaixo a mesma região é visualizada em aumento de 3000x e revela a superfície de um filme relativamente homogêneo com rugosidade aparente. A visualização da região 3 em aumento de 60.000x mostra que a rugosidade da superfície é causada pela presença de cristais lamelares por toda a superfície do filme.

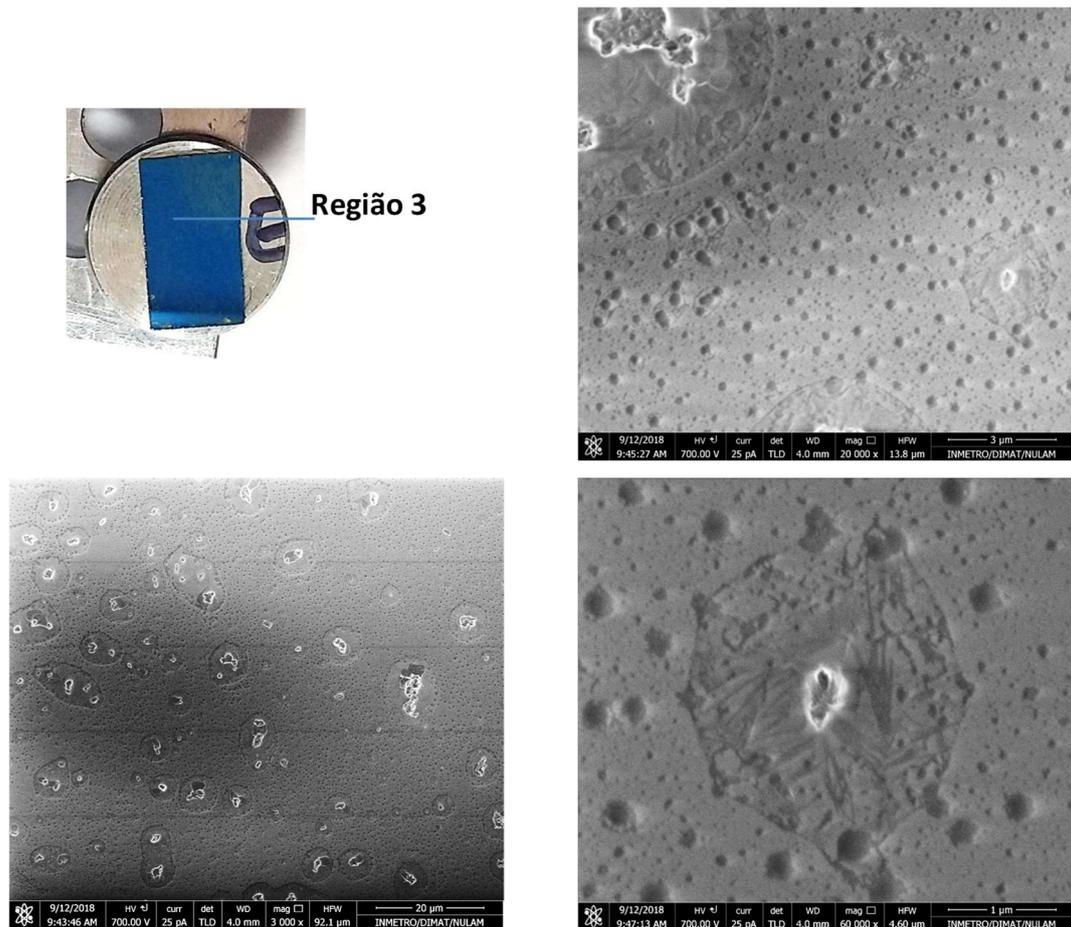


**Figura 65:** Micrografia STEM de placa de silício revestida por *COF RIO-1* a partir de suspensão em hexano.



**Figura 66:** Micrografia SEM: (esquerda, acima) identificação da região 3 na lâmina de vidro revestida com *COF RIO-1* a partir de suspensão em hexano; (esquerda, abaixo) visualização da região 3 em 3000x; (direita) visualização da região 3 em 60.000x.

A Figura 67 exibe uma lamínula similar onde o *COF* depositado teve origem na suspensão em etanol. A região 3 desta lamínula também é destacada e uma área é visualizada com um aumento de 3000x revelando a presença de cristais lamelares



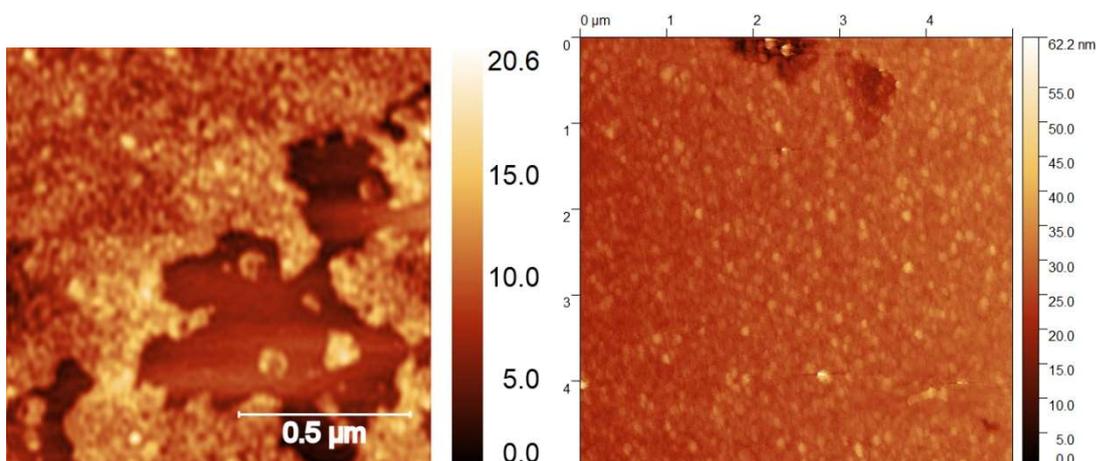
**Figura 67:** Micrografia SEM: (esquerda, acima) identificação da região 3 na lâmina de vidro revestida com *COF RIO-1* a partir de suspensão em etanol; (esquerda, abaixo) visualização da região 3 em 3000x; (direita, acima) visualização da região 3 em 20.000x; (direita, abaixo) visualização da região 3 em 60.000x.

de vários tamanhos depositados por toda a superfície de um filme com pontos bem pequenos em toda a extensão. Aparentemente, estes cristais crescem consumindo uma camada do filme uma vez que em volta de cada cristal há um halo onde uma camada do filme parece não estar presente. Em aumentos de 20 000x e 60 000x sobre a área onde um dos cristais está depositado mostra que os pequenos pontos são na verdade fragmentos nanométricos de *COF* e que o halo está acima da superfície aparente do filme e é uma área de rearranjo e crescimento cristalino.

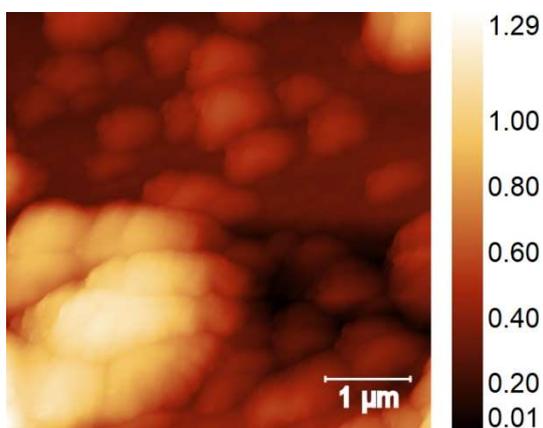
#### 4.2.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Figura 68 (esquerda) mostra a topografia da região (1,24 x 1,24)  $\mu\text{m}$  examinada por *AFM* obtida a partir da suspensão em hexano. A superfície é formada por aglomerados espalhados de partículas de *COF* sobre a superfície do substrato formando a camada observada. A presença de partículas isoladas ou pouco aglomeradas sobre o substrato também é notável. Isto indica que o crescimento da camada ocorre não-preferencialmente em relação à superfície do substrato ou do *COF*. A Figura 68 (direita) mostra uma imagem 5 x 5  $\mu\text{m}$  de topografia em *AFM* que destaca a extensão da cobertura do filme e diversas partículas espalhadas sobre a superfície do mesmo.

A Figura 69 mostra a imagem (5 x 5)  $\mu\text{m}$  de topografia em *AFM* de *COF* depositado em superfície de vidro a partir de uma suspensão em isooctano. Esta lamínula foi amostrada em diversas regiões e a maior parte das imagens obtidas foram descartadas por ser



**Figura 68:** Imagem de *AFM* de *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em: (esquerda) hexano, 1,24 x 1,24  $\mu\text{m}$  e (direita) hexano, 5 x 5  $\mu\text{m}$ .



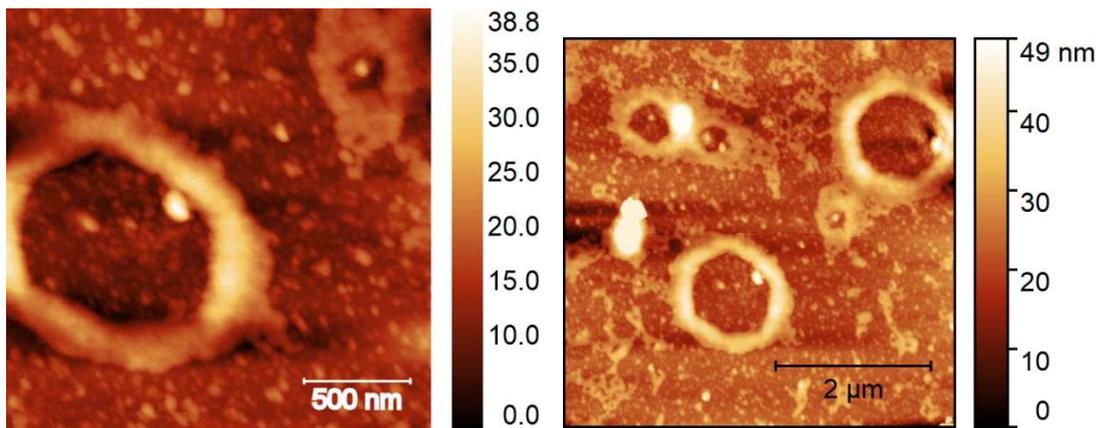
**Figura 69:** Imagem de *AFM* de *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em isooctano, 5 x 5  $\mu\text{m}$ .

muito ruim. As imagens obtidas tinham grandes borrões ou riscos e umas poucas foram aproveitáveis, como a exibida aqui. Um dos motivos para a obtenção das imagens ruins é a topografia extremamente acidentada causada pela presença de grandes aglomerados sobre a superfície. Várias tentativas sem resultado foram feitas para se procurar regiões mais limpas que resultassem em imagens melhores da superfície.

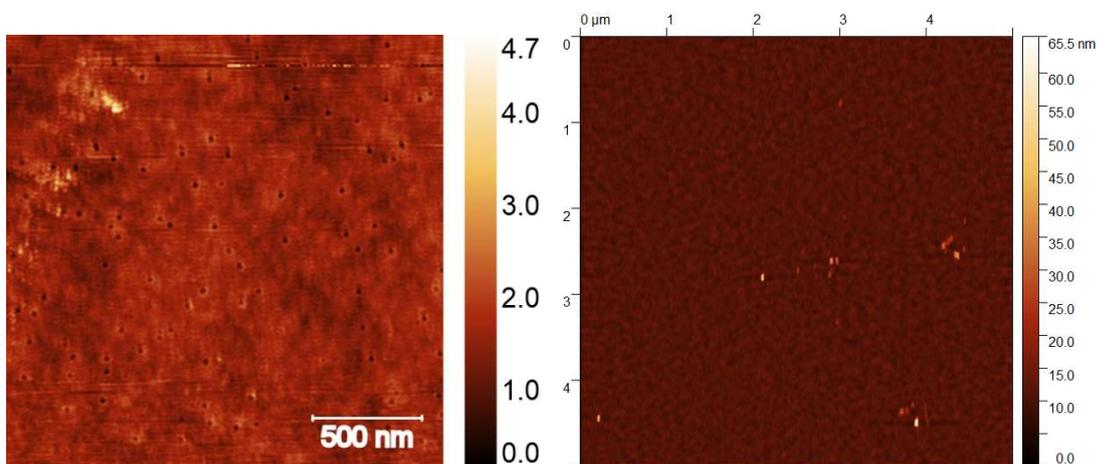
A Figura 70 (esquerda e direita) apresenta imagens (2 x 2)  $\mu\text{m}$  e (4,5 x 4,5)  $\mu\text{m}$ , respectivamente, de filme de *COF RIO-1* depositado a partir de uma suspensão em tolueno. O filme apresenta uma superfície coberta por partículas de *COF* de diversos tamanho. Os aglomerados formam arranjos sem forma definida (em cor mais clara) que se espalham sobre a superfície e podem ser melhor visualizados na imagem à direita. Alguns halos também são visíveis. Não foi possível justificar a formação dos mesmos e eles somente foram encontrados nas amostras oriundas da suspensão em tolueno.

Na Figura 71 são exibidas duas imagens de filmes de *COF* observadas por *AFM*: esquerda (2 x 2)  $\mu\text{m}$  e direita (5 x 5)  $\mu\text{m}$ , obtidas a partir de suspensão em metanol. As imagens revelam superfícies topograficamente muito suaves em pequena e grande extensão. Poucas e pequenas partículas avulsas são observadas no campo visual de ambas as imagens. Os aspectos conjugados da falta de aglomerados, da presença de pequenas partículas avulsas e da presença de um filme com superfície suave permitem supor que existe grande afinidade entre as partículas do *COF RIO-1* e o solvente, uma vez que as partículas ou se incorporam à superfície ou são levadas / lavadas pelo solvente. Na imagem menor são visíveis pequenos poros espalhados aleatoriamente sobre a superfície. Não foi possível encontrar uma explicação para a presença deles.

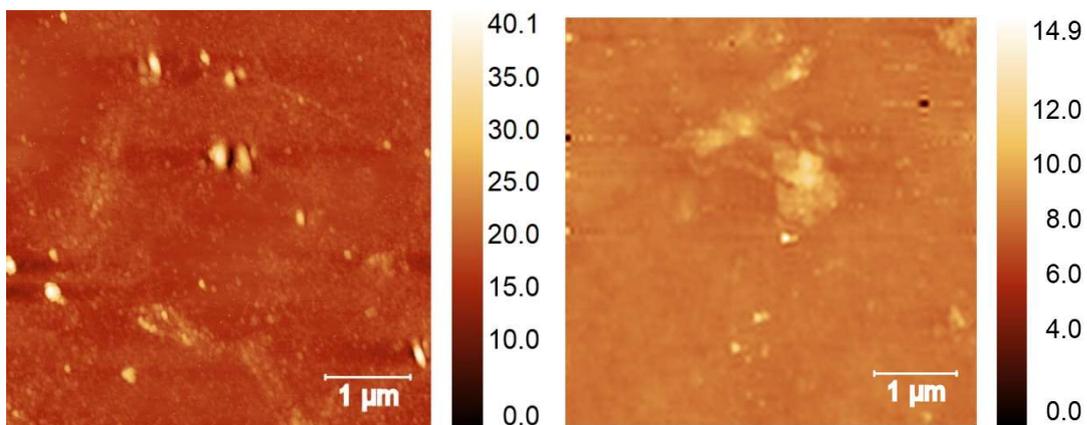
Na Figura 72 (esquerda) é mostrada a imagem (5 x 5)  $\mu\text{m}$  da superfície de um filme de *COF RIO-1* depositado a partir de uma suspensão em etanol. A área maior amostrada ilustra bem que o filme possui regularidade em grande extensão. O filme se estende por todo o campo visual e são visíveis algumas rugas (conforme indicado pelas setas) e partículas de tamanho médio sobre a superfície. Não levando em conta as rugas, de um modo geral, a topografia é relativamente suave. As rugas são provavelmente causadas por tensão mecânica na camada formada. Não foi possível encontrar falhas ou buracos nas áreas amostradas por *AFM* devido à excessiva regularidade da superfície. Portanto, não foi possível estimar a espessura do filme a partir das imagens de *AFM* para o filme depositado a partir da suspensão em etanol. Na Figura 72 (direita) o filme exibido na imagem (5 x 5)  $\mu\text{m}$  foi obtido pela deposição do *COF* a partir de suspensão em acetona. Também se trata de um filme de superfície muito suave com pouquíssimas partículas avulsas sobre a superfície.



**Figura 70:** Imagem de *AFM* de *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em: (esquerda) tolueno,  $2 \times 2 \mu\text{m}$  e (direita) tolueno,  $4,5 \times 4,5 \mu\text{m}$ .



**Figura 71:** Imagem de *AFM* de *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em: (esquerda) metanol,  $2 \times 2 \mu\text{m}$  e (direita) metanol,  $5 \times 5 \mu\text{m}$ .



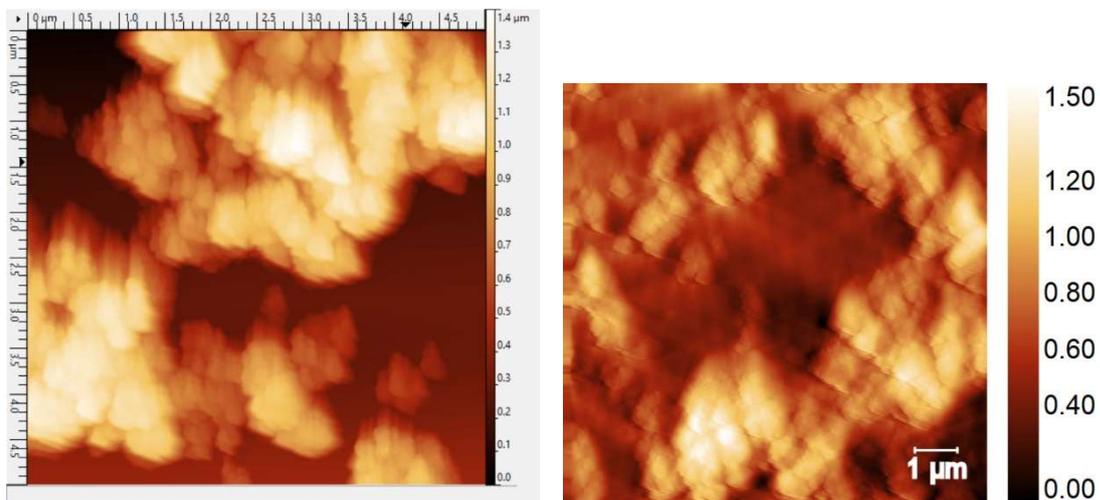
**Figura 72:** Imagem de *AFM* de *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em: (esquerda) etanol,  $5 \times 5 \mu\text{m}$  e (direita) acetona,  $5 \times 5 \mu\text{m}$ .

Na Figura 73 esquerda e direita são exibidas imagens de *AFM* das superfícies obtidas a partir de deposição de *COF RIO-1* usando uma suspensão em 1,4-dioxano. A obtenção destas imagens foi tão difícil quanto as imagens obtidas para a suspensão em isooctano devido a presença de uma topografia muito acidentada. Neste caso, ambas as imagens mostram formas cristalinas de grandes dimensões que se aglomeram e formam um relevo contínuo, porém acidentado.

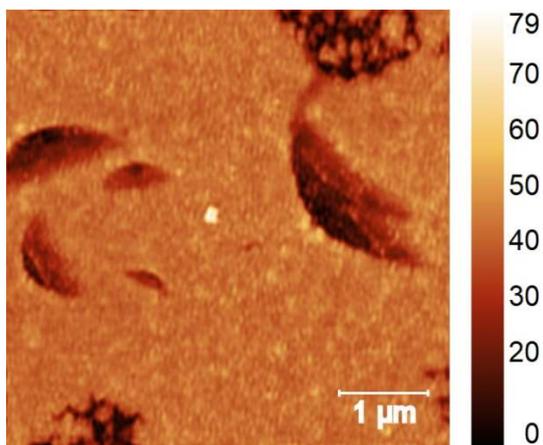
Na Figura 74 é mostrada a imagem (5 x 5)  $\mu\text{m}$  obtida por *AFM* de um filme de *COF RIO-1* depositado num substrato de vidro a partir de uma suspensão em THF. O ponto central brilhante corresponde a uma partícula de *COF* avulsa sobre o filme. O filme é formado por uma superfície plana, porém com vários buracos em forma de meia lua. E na extremidade inferior esquerda e superior direita são notados buracos sem forma definida. Sem os buracos o filme teria uma forma regular e homogênea, porém não suave. É possível notar que a superfície tem uma relativa rugosidade. Os buracos em forma de meia lua não são alinhados e, portanto, é difícil supor que eles teriam aparecido por causa de forças de tensão atuantes no filme.

Na Figura 75 são exibidas duas imagens de filmes de *COF* observadas por *AFM*: esquerda (2 x 2)  $\mu\text{m}$  e direita (5 x 5)  $\mu\text{m}$ , obtidas a partir de suspensão em acetonitrila. Existe grande semelhança entre estas imagens e aquelas obtidas a partir da suspensão em metanol. Os filmes são formados por superfícies limpas, planas, regulares e homogêneas. Também são encontrados poros distribuídos de forma aleatória.

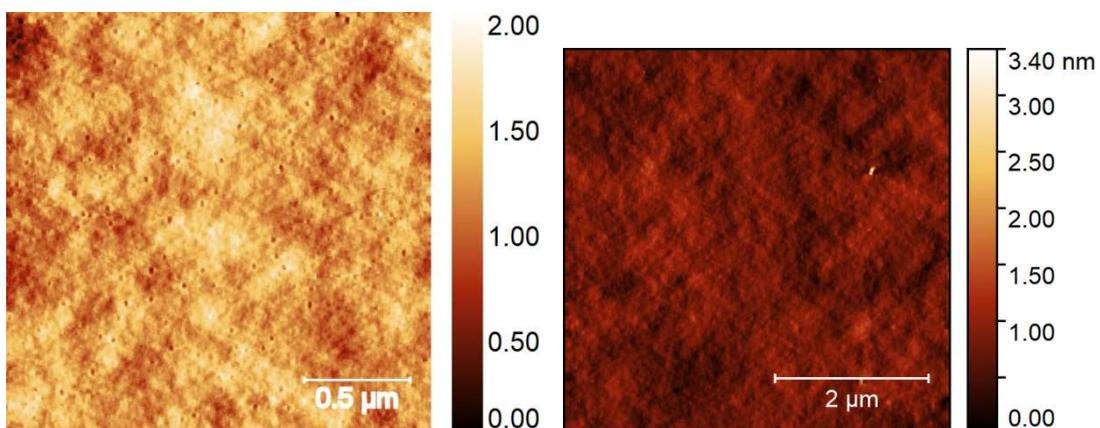
A Figura 76 exibe duas imagens com filmes de texturas bem distintas. Ambas as imagens estão na mesma escala o que torna mais fácil a comparação entre elas. A Figura 76 (esquerda) é a imagem (2 x 2)  $\mu\text{m}$  obtida pela deposição do *COF RIO-1* a partir da suspensão em DCM. A superfície é composta por partículas densamente empacotadas que resultam em um filme contínuo em todo o campo visual. Entretanto, a topografia é irregular revelando textura com rugosidade elevada. Além disto, o fato das partículas manterem sua identidade, ao menos na forma visualizada na imagem, permite enxergar algumas regiões com vazios que se parecem com grandes poros. O arranjo de partículas que formam o filme para os casos de deposição a partir de suspensão em hexano, THF e DCM (o filme é contínuo, porém formado por partículas pequenas e firmemente agrupadas) são semelhantes e parecem revelar um mecanismo específico de formação do filme. A Figura 76 (direita) é a imagem (2 x 2)  $\mu\text{m}$  obtida pela deposição do *COF RIO-1* a partir da suspensão em água. A superfície é formada por um filme contínuo, homogêneo e relativamente plano em todo o campo visual. A superfície é limpa de partículas. Este tipo de filme guarda semelhança com os filmes depositados a



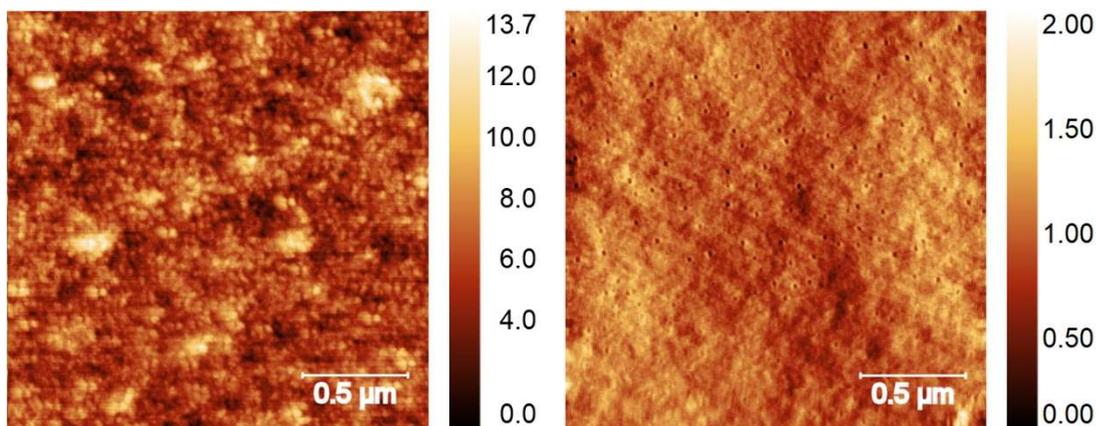
**Figura 73:** Imagem de AFM de COF RIO-1 depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em: (esquerda) 1,4-dioxano, 5 x 5 μm e (direita) 1,4-dioxano, 10 x 10 μm.



**Figura 74:** Imagem de AFM de COF RIO-1 depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em THF, 5 x 5 μm.



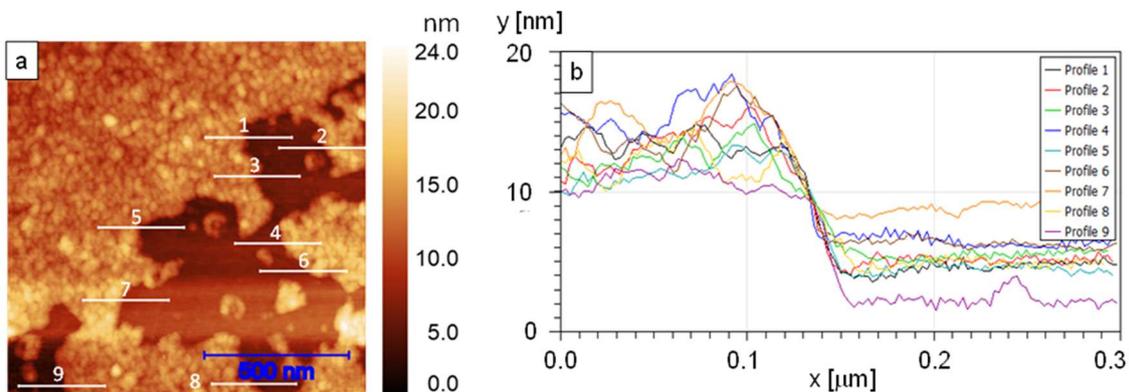
**Figura 75:** Imagem de AFM de COF RIO-1 depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em: (esquerda) acetonitrila, 2 x 2 μm e (direita) acetonitrila, 5x5 μm.



**Figura 76:** Imagem de *AFM* de *COF RIO-1* depositado sobre lâmina de vidro a partir de suspensão em: (esquerda) DCM,  $2 \times 2 \mu\text{m}$  e (direita) água,  $2 \times 2 \mu\text{m}$ .

partir de suspensões em metanol, acetona e acetonitrila. Também há a ocorrência de poros distribuídos de forma aleatória sobre a superfície. Conforme dito acima, a coincidência em relação à textura do filme resultante a partir destes solventes leva a supor a existência de um mecanismo comum de formação do filme a partir destes solventes citados.

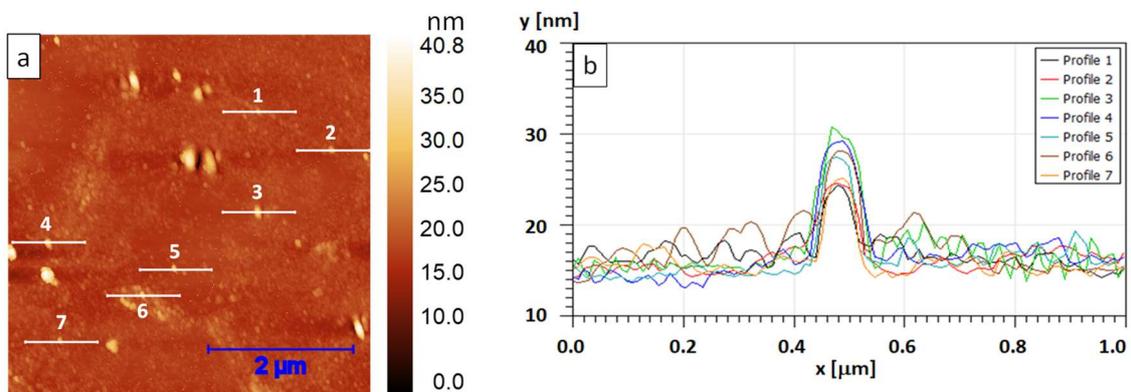
O software Gwyddion (Czech Metrology Institute) [73] foi usado para analisar as imagens obtidas por *AFM*. alguns perfis foram marcados na Figura 77 (a) e seus registros são apresentados na Figura 77 (b). Os perfis foram obtidos a partir da imagem exibida na Figura 68. As medidas realizadas através dos perfis indicam que a altura média do filme e seu desvio padrão é  $(9,3 \pm 1,2)$  nm. De forma similar, as medidas feitas a partir de regiões onde o filme é suportado (basal) teve um valor médio igual a  $(0,38 \pm 1,9)$  nm.



**Figura 77:** (a) Imagem de *AFM* da Figura 68 marcada com traços de perfil e (b) registro gráfico dos perfis marcados na imagem (a).

Este valor baixo indica que a superfície do substrato é relativamente suave. O desvio padrão proporcionalmente alto é devido à variação causada pelo mergulho ou elevação da ponta do *AFM* durante a varredura.

A imagem da Figura 72 foi utilizada para marcação de traços de perfil conforme exibidos na Figura 78 (a). a Figura 78 (b) mostra os perfis destes traços. Sete grãos pequenos foram medidos com alturas no intervalo  $(10,7 \pm 3,2)$  nm. Os grãos grandes não foram medidos porque eles têm uma representação populacional baixa. As medidas realizadas nas regiões com grãos muito pequenos resultaram em um intervalo  $(3,1 \pm 1,1)$  nm. O valor do desvio padrão próximo da média indica que uma camada com superfície relativamente suave foi formada a partir de pequenas partículas.



**Figura 78:** (a) Imagem de *AFM* da Figura 72 marcada com traços de perfil e (b) registro gráfico dos perfis marcados na imagem (a).

#### 4.2.5. Análise por Espalhamento Dinâmico de Luz

Primeiramente é necessário reproduzir algumas regras do Manual de Usuário do Zetasizer [79] e que são intrínsecas ao funcionamento do equipamento: (a) o tamanho médio Z [nm] é a medida mais estável que se pode conseguir por esta técnica; (b) o valor é uma média cumulativa das intensidades do sinal captado; (c) o valor gerado só pode ser comparado com outra técnica se a amostra tiver os seguintes requisitos: (i) ser monomodal; (ii) que as partículas sejam esféricas; (iii) as partículas sejam monodispersas em tamanho (tenham somente um tamanho real, ou seja, a distribuição seja representada graficamente por um pulso e não por uma distribuição) e (iv) “a amostra seja preparada no dispersante correto”. Em qualquer outro caso, o valor de Z, obtido por *DLS*, só pode ser usado para comparar amostras que tenham sido dispersas no mesmo dispersante. Estes estabelecimentos implicam que os resultados obtidos devem ser avaliados com cuidado, de forma qualitativa e em termos globais do processo. O Manual também enfatiza que Z é um valor de média da intensidade e não está ligada a uma massa ou número médio porque Z é calculado a partir da intensidade do sinal.

Os resultados de DLS foram muito variados. Cada suspensão-amostra foi recém-preparada usando ultrassom e deixou-se descansar em repouso por 10 minutos antes da transferência do sobrenadante para a cubeta e a realização da análise. Este tempo foi suficiente para observar a decantação das partículas mais grosseiras da suspensão. Estas amostras foram rotuladas como 0h (zero hora de repouso).

Em um segundo conjunto de análises, as mesmas amostras foram submetidas ao ultrassom novamente para ressuspender o material particulado. Desta vez, as amostras tiveram um período de repouso de 24 horas e foram rotuladas como 24h.

Em todas as análises, o efeito do solvente é tão marcante (vide Figura 28) que pode ser avaliado visualmente. As propriedades distintas dos diversos solventes sobre o COF, no processo de ultrassom, induziram a produção de suspensões com características diferentes quanto ao tamanho das partículas e quanto aos processos de aglomeração e sedimentação de partículas. A tabela a seguir mostra um resumo dos resultados.

**Tabela 9:** Estatísticas resumindo as características das partículas de COF em suspensão em vários solventes e o efeito dos solventes sobre as partículas de COF em suspensão.

Estatística	Conjunto 0h		Conjunto 24h	
	Tamanho Médio Z (nm)	Pdl*	Tamanho Médio Z (nm)	Pdl*
Média =	8 191	0,6	4 490	0,5
Desvio Padrão =	22 038	0,3	6 095	0,4
Mediana =	2 096	0,6	2 328	0,3
Quartil 1	457	0,2	776	0,2
Quartil 3	5 586	0,9	4 332	0,8

\*Pdl: Índice de polidispersividade. É calculado pelo software e relacionado à largura da curva de distribuição de tamanho das partículas [79].

As estatísticas exibidas na Tabela 9 são representativas do processo global uma vez que os fatores comuns são: (a) o processo de ultrassom, (b) o COF RIO-1 em suspensão, (c) o tempo de duração do processo e (d) as condições de temperatura e pressão (supostas constantes ao longo do processo para todos os solventes e supostas iguais entre os diferentes dias de processamento). Então, ao longo dos processos somente o solvente foi variado.

Na Tabela 10 são listadas as velocidades de contagem de partículas nos conjuntos de amostras 0h e 24h. As linhas da tabela estão arrumadas em medidas sequenciais, de cima para baixo. Foram calculadas duas estatísticas: (a) a Variação, que é a diferença entre uma medida e a medida seguinte,  $Var = \Delta X = (X_n - X_{n+1})$ , e (b) o percentual da variação (%) dado por,  $\% = \Delta X / X_n$ . Estas estatísticas são baseadas no comportamento da tendência dos valores de contagem conforme estabelecido no Manual do Usuário da Malvern, produtor do Zetasizer [79]. Os valores de **Var > 0** ou **% > 0** correspondem à **sedimentação** do material disperso e os valores de **Var < 0** ou **% < 0** representam **aglomeração** do material particulado. Se  $Var \approx 0$  ou  $\% \approx 0$ , a amostra é considerada estável. Dada a magnitude dos números envolvidos, foi definido o intervalo de +3 a -3 da Variação como classe “estável”. Estes valores foram definidos tomando como base o valor registrado para a Variação da acetonitrila no conjunto 0h. A acetonitrila, a água e o etanol foram os solventes que formaram as suspensões mais estáveis. A Tabela 11 mostra o resultado da classificação das velocidades durante as medidas para os vários solventes. Os perfis (formatos) das curvas de função de correlação  $1/g(2)$  para todos os solvente são similares e tem perfil semelhante ao perfil de “tamanho de amostra grande” conforme definido no Manual da Malvern.

**Tabela 10:** Velocidade de contagem de partículas em conjuntos de amostras 0h e 24h.

Solvente	Conjunto 0 h			Conjunto 24 h		
	Vel. Contagem (kcps)	Var.	%	Vel. Contagem (kcps)	Var.	%
nC6	136	0	0.0%	395	-10	2.5%
nC6	136			405		
nC6	ND			394		
nC6	ND			405		
iC8	287	-10	-3.5%	50	-148	-296.2%
iC8	296			198		
Tol	424	0	0.0%	330	0	0.0%
Tol	ND			350		
MeOH	316	124	39.2%	170	-150	-88.5%
MeOH	192	-41	-21.1%	320	111	34.7%
MeOH	233			209		
EtOH	323	-3	-0.9%	415	3	0.8%
EtOH	325			412		
Acetona	169	0	0.0%	289	-1	-0.5%
Acetona	169			291		
THF	117	51	43.8%	138	-946	-686.3%
THF	66			1084	551	50.8%
THF	ND			533		
1,4-Dioxano	123	33	26.8%	171	-49	-28,8%
1,4-Dioxano	90	-77	-85.8%	180	-40	-22,0%
1,4-Dioxano	167			220		
Acetonitrila	356	3	0.9%	250	3	1.2%
Acetonitrila	353			247		
Acetonitrila	ND			233		
DCM	148	15	10.4%	174	0	-0.2%
DCM	132			174		
H2O	174	-77	-85.8%	338	-8	-2.4%
H2O	177			346	-42	-12.1%
H2O	ND			388		

Velocidade de contagem de partículas obtidas por análise de DLS em dois conjuntos de amostras: suspensão + 10 minutos de repouso (0h) e suspensão + 24 em repouso (24h). As amostras foram obtidas por suspensão de COF em diversos solventes usando um banho de ultrassom

Na Tabela 12 estão listados os registros individuais de tamanho de partícula e índice de polidispersividade. Os resultados parecem contraditórios e serão discutidos mais adiante.

**Tabela 11:** Classificação do comportamento da amostra em função da variação da velocidade de contagem de partículas em conjuntos de amostras 0h e 24h.

	<i>Size Distribution 0 h</i>	<i>Size Distribution 24 h</i>
<b>Solvente</b>	<b>Característica</b>	<b>Característica</b>
nC6	Estável	Estável
nC6		
nC6		
nC6		
iC8	Agregação da Amostra	Agregação da amostra
iC8		
Tol	Estável	Agregação da amostra
Tol		
MeOH	Sedimentação Agregação da amostra	Agregação da amostra Sedimentação
MeOH		
MeOH		
EtOH	Estável	Estável
EtOH		
Acet	Estável	Estável
Acet		
THF	Sedimentação	Agregação da amostra Sedimentação
THF		
THF		
Diox	Sedimentação Sedimentação Agregação da amostra	Agregação da amostra Agregação da amostra
Diox		
Diox		
Diox		
AcN	Estável	Estável
AcN		
AcN		
DCM	Sedimentação	Estável
DCM		
H2O	Agregação da Amostra	Estável Agregação da amostra
H2O		
H2O		

**Tabela 12:** Tamanho médio de partículas Z e Índice de Polidispersividade (Pdl)

	<i>Solvente</i>		<i>Conjunto 0 h</i>		<i>Conjunto 24 h</i>		<i>Diferenças</i>	
	Índice de refração	Viscosidade (cP)	Tam. Médio Z (nm)	Pdl	Tam. Médio Z (nm)	Pdl	$\Delta Z$ 24h-0h	$\Delta Pdl$ 24h-0h
<b>nC6</b>	0.919	0.313	0	1.000	1471	0.83	1471	-0.17
<b>nC6</b>	0.919	0.313	0	1.000	4136	1.00	4136	0.00
<b>nC6</b>	0.919	0.313	ND	ND	5657	1.00	NA	NA
<b>nC6</b>	0.919	0.313	ND	ND	3669	1.00	NA	NA
<b>iC8</b>	1.397	0.515	20730	0.381	1544	0.75	-19186	0.37
<b>iC8</b>	1.397	0.515	102200	1.000	1809	0.72	-100391	-0.28
<b>Tol</b>	1.496	0.556	4454	0.416	1485	0.05	-2969	-0.36
<b>Tol</b>	1.496	0.556	ND	ND	5158	0.11	NA	NA
<b>MeOH</b>	1.326	0.548	2096	0.874	10290	1.00	8194	0.13
<b>MeOH</b>	1.326	0.548	1624	0.728	5211	1.00	3587	0.27
<b>MeOH</b>	1.326	0.548	ND	ND	3811	0.72	NA	NA
<b>EtOH</b>	1.362	1.074	440	0.062	958	0.10	518	0.04
<b>EtOH</b>	1.362	1.074	457	0.196	976	0.18	519	-0.01
<b>Acet</b>	1.356	0.311	5586	1.000	776	0.12	-4810	-0.88
<b>Acet</b>	1.356	0.311	3281	0.742	769	0.21	-2512	-0.53
<b>THF</b>	1.409	0.455	600	0.621	4332	1.00	3732	0.38
<b>THF</b>	1.409	0.455	ND	ND	2697	0.76	NA	NA
<b>THF</b>	1.409	0.455	ND	ND	3010	0.74	NA	NA
<b>Diox</b>	1.422	0.120	4488	0.585	19620	0.21	15132	-0.37
<b>Diox</b>	1.422	0.120	3808	0.465	20630	0.27	16822	-0.19
<b>Diox</b>	1.422	0.120	5609	0.592	22610	0.20	17001	-0.39
<b>AcN</b>	1.344	0.369	470	0.156	642	0.14	173	-0.01
<b>AcN</b>	1.344	0.369	504	0.177	660	0.19	156	0.01
<b>AcN</b>	1.344	0.369	ND	ND	657	0.22	NA	NA
<b>DCM</b>	1.424	0.413	7505	1.000	2328	0.69	-5177	-0.31
<b>DCM</b>	1.424	0.413	7421	0.938	3136	0.54	-4285	-0.40
<b>H2O</b>	1.33	0.887	355	0.138	695	0.21	340	0.07
<b>H2O</b>	1.33	0.887	377	0.112	725	0.21	348	0.10
<b>H2O</b>	1.33	0.887	ND	ND	736	0.21	NA	NA

#### 4.2.6. Estudo da Equação de Rayleigh-Plesset

Estratégias que empregam ultrassom para dispersar o pó do *COF RIO-1* em um dado solvente e posterior depósito sobre a superfície selecionada foram exploradas. Para este objetivo, foram propostas cinco suposições simplificadoras (a – e), as quais proporcionam dois modelos que foram propostos através do estudo: 1) um solvente que criará mais bolhas por volume e gerará bolhas com o menor volume de solvente e 2) um solvente que irá criar bolhas maiores que sofrerá colapso mais tarde [56,80].

É notável o efeito da cavitação em colisão de interpartículas resultante das ondas de choque causadas pelo ultrassom. A pressão de vapor e a temperatura têm pouco efeito sobre a natureza das colisões tanto quanto a concentração da lama em um intervalo apropriado [50]. Por outro lado, o tamanho inicial das partículas sólidas tem um papel importante no resultado do processo [65].

Sobre o tamanho inicial e final da partícula de um composto orgânico cristalino submetido ao efeito do ultrassom, o tamanho inicial da partícula sólida tem papel importante no resultado final do processo [60]. Para o processamento por ultrassom, o tamanho final médio da partícula pode ser predito pelo tempo de exposição ao ultrassom. Neste trabalho, o modelo de cinética de reação de Zeiger foi utilizado para estimar este tempo [50].

O modelo simplificado de cavitação (Wu *et al.* [60]) apresenta três etapas: (i) nucleação; (ii) expansão durante os ciclos e (iii) colapso. Nele, a existência da bolha é ilustrada (Figura 11) [57] por curvas parabólicas, cuja última parábola indica o  $R_{Max}$  da bolha [61]. Como estas etapas são influenciadas pelas propriedades dos solventes, então, a escolha combinada do solvente (meio) e da energia do ultrassom (processo) podem influenciar o produto resultante [62]. Baseado neste achado, para o propósito deste estudo foram utilizados os parâmetros físico-químicos densidade, tensão superficial e viscosidade, além dos Parâmetros de Solventes de Hansen (HSP, em inglês) como forma de correlacionar o meio ao processamento por ultrassom.

De acordo com Leong (2011), a “*equação de Rayleigh-Plesset é comumente usada para modelar o movimento fundamental de uma bolha em um campo acústico*” [63]. Neste estudo foram adotadas algumas suposições simplificadoras para o modelo de cavitação proposto na equação de Rayleigh-Plesset com o objetivo de explicar o efeito do solvente no processo de fragmentação e deposição dos *COF* em escala submicrométrica sobre a superfície do vidro.

Os parâmetros físico-químicos dos solventes foram utilizados para avaliar qualitativamente o melhor solvente para se obter as partículas de *COF*

submicrométricas a partir de uma abordagem top-down. Para isto, foram calculados o raio inicial de nucleação da bolha,  $R_0$ , e o raio máximo (raio antes do colapso),  $R_{Max}$ , que a bolha poderia alcançar levando-se em conta a influência que os parâmetros do solvente teriam sobre eles. Além disto, o modelo de Zeiger foi usado para estimar o efeito do tamanho inicial da partícula de COF e o efeito do tempo de exposição às ondas de choque causadas pelo colapso da bolha.

#### 4.2.6.1. Definição de $R_{0+}$ e $R_{Max}$ a partir da equação de Rayleigh-Plesset

Supondo a nucleação homogênea da bolha, a equação de Rayleigh-Plesset (RP) estabelece os parâmetros de cavitação para uma bolha esférica em um fluido incompressível de acordo com [63,80–82]:

$$\frac{P_B(t) - P_\infty(t)}{\rho_L} = R_B \frac{d^2 R_B}{dt^2} + \frac{3}{2} \left( \frac{dR_B}{dt} \right)^2 + \frac{4\nu_L}{R_B} \frac{dR_B}{dt} + \frac{2S}{R_B \rho_L} \quad (1) \text{ Equação 42}$$

onde,  $t$  = tempo;  $P_B$  = pressão interna na bolha;  $P_\infty$  = pressão em um ponto distante da bolha no líquido;  $\rho_L$  = densidade do líquido;  $R_B$  = raio da bolha;  $\nu_L$  = viscosidade cinemática do líquido e  $\gamma$  = tensão superficial na interface da bolha.

Para o presente estudo, a bolha é assumida ser perfeitamente esférica [66] e estar em modo estático em relação ao crescimento, à rotação e à translação. Adicionalmente, a troca de massa entre fases não foi considerada.

A equação RP foi simplificada considerando ainda as seguintes hipóteses: **(a)** o valor do raio inicial da bolha ( $R_{0+}$ ) é muito pequeno, muito próximo de zero, determinado no primeiro tempo infinitesimal quando as primeiras moléculas se afastam umas das outras tal que as forças da tensão superficial se tornam presentes; **(b)** conforme será visto a seguir, o raio máximo ( $R_{Max}$ ) que a bolha pode alcançar é definido por uma função quadrática do tipo  $g(R_B) = aR_B^2 + bR_B + c = 0$ , e no ponto onde  $R_B$  é máximo, então  $dR_B/dt = 0$  e  $d^2R_B/dt^2 < 0$ ; **(c)** as propriedades físico-químicas do solvente: tensão superficial, densidade e viscosidade são invariáveis; **(d)** as propriedades físico-químicas globais do solvente, pressão e temperatura (do ambiente e do solvente) permanecem constantes através do processo [83] e **(e)** serão ignoradas grandes variações do estado transiente das micro-propriedades físico-químicas locais causadas pelo crescimento e colapso da bolha porque isto requer um tratado termodinâmico à parte, tendo sido investigado por outros autores [82,84,85]. Assim, só será tema deste estudo os aspectos macroscópicos do solvente.

A nucleação da bolha (em  $R_{0+}$ ) e seu colapso (em  $R_{Max}$ ) são dois eventos extremos e dependentes do solvente que podem ter um papel na fragmentação do COF e na

topografia do filme resultante. O desenvolvimento algébrico nestes pontos é dado a seguir. Ao se aplicar a hipótese **(a)** na equação 42 é obtido:

$$\frac{dR_B}{dt} = -\frac{\gamma}{2\rho_L v_L} = -\frac{\gamma}{2\mu_L} \quad (\text{a}) \quad \text{ou} \quad -\frac{dR_B}{dt} = \frac{\gamma}{2\mu_L} \quad (\text{b}) \quad \text{Equação 43}$$

onde  $\mu_L$  é a viscosidade dinâmica. O sinal negativo do lado direito da equação 43 (a) torna-se significativo quando passado para o lado esquerdo conforme a equação 43 (b). Desta forma fica evidente que a razão entre a tensão superficial e a viscosidade corresponde à resistência em direção à formação da bolha ou a um efeito de amortecimento [86]. Muitos autores relatam a importância da viscosidade em relação ao crescimento da bolha [59,81,87,88].

Resolvendo a equação diferencial 43 chega-se a:

$$\Delta R_B(0_+) = \frac{\gamma}{2\mu_L} t \quad (3) \quad \text{Equação 44}$$

Considerando as suposições feitas, a equação 44 indica que no estágio inicial de formação da bolha ( $\Delta R_{0+}$ ), as variáveis mais importantes que governam a nucleação e o desenvolvimento inicial da bolha são a tensão superficial e a viscosidade dinâmica do solvente. A viscosidade é muito importante para bolhas extremamente pequenas como observada por Plesset e Yamada e seus respectivos colaboradores [59,81].

A estimativa do raio máximo da bolha ( $R_{Max}$ ), antes do colapso, inicia-se na equação 42 novamente. A bolha aparece quando o líquido é exposto ao ultrassom. Sob esta condição, o volume da bolha se expande e se contrai. Quando o raio da bolha alcança o valor  $R_{Max}$ , então  $dR_B/dt = 0$  e  $d^2R_B/dt^2 < 0$ , resultando na equação quadrática simplificada:

$$\frac{d^2R_B}{dt^2} R_B^2 - \frac{(P_B - P_\infty)}{\rho_L} R_B + \frac{2\gamma}{\rho_L} = 0 \quad (4) \quad \text{Equação 45}$$

Resolvendo esta equação para o ponto correspondente ao vértice da parábola leva a:

$$R_{Max} = \left(\frac{2\gamma}{\rho_L}\right) - \frac{1}{2} \frac{\Delta P}{\rho_L} t_{Max} \quad (5) \quad \text{Equação 46}$$

onde o raio máximo,  $R_{Max}$ , é determinado pela tensão superficial ( $\gamma$ ), a densidade do líquido ( $\rho_L$ ) e a diferença entre a pressão dentro da bolha e num ponto distante no líquido ( $\Delta P$ ). Pela equação RP, o raio da bolha não pode crescer indefinidamente. O colapso mais intenso ocorre quando a ressonância natural da bolha e a frequência da onda sonora se igualam [89]. Depois da formação da bolha, a diferença,  $\Delta P$ , diminui com o passar do tempo. Quando esta diferença se iguala a zero, em  $R_{Max}$ , a bolha colapsa.

Assim, quando  $t_{Max} \rightarrow \infty$ , então  $\Delta P \rightarrow 0$ . Portanto, neste ponto:

$$R_{Max} \approx \frac{2\gamma}{\rho_L} \quad \text{ou} \quad R_{Max} \approx \gamma \left(\frac{2}{\rho_L}\right) \quad (6) \quad \text{Equação 47}$$

Esta última notação concorda com o trabalho de Lugli *et al.*, onde a densidade no momento do colapso da bolha corresponde à metade da densidade do meio líquido em uma dinâmica molecular, calculada em 1 atm, para encontrar o  $R_{Max}$  [19]. Os resultados das equações 43 e 47 para os diversos solventes estudados estão no Anexo 1. Para ilustrar, a tabela abaixo mostra o resultado de dois solventes que tem valores muito diferentes de propriedades de tensão superficial, viscosidade e densidade.

**Tabela 13:** Valores de velocidade inicial de raio de crescimento e raio máximo da bolha obtidos por cálculo aplicando as equações 43 e 47 para os casos hexano e etanol.

Solvente	- dR <sub>B</sub> /dt [m/s]	R <sub>Max</sub> [m]
Hexano	0.76	0.39
Etanol	0.22	0.38

#### 4.2.6.2. Planejamento do tamanho final da partícula

Pelo resultado da tabela 13 é possível observar que os dois solventes tem valores diferentes de  $dR_B/dt$  e  $R_{Max}$ . Estes valores serviram como referência para se testar o efeito das propriedades dos diferentes solventes sobre a formação de filme a partir da destruição dos cristais de *COF* em suspensão e sua posterior deposição sobre a superfície do vidro por impacto com a superfície estimulado pelas ondas de choque. Para se obter os fragmentos de cristais de *COF* em tamanho médio adequado é necessário estimar o tempo de ultrassom necessário.

**Tabela 14:** Parâmetros de tamanho e constante de velocidade para a determinação do tempo de exposição ao ultrassom para se alcançar tamanho de partículas ( $Z$ ) menor que  $1 \times 10^{-5}$  m.

	Conjunto 1	Conjunto 2	Conjunto 3	Conjunto 4
$Z_0$ [m]	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
$K_1$ [s <sup>-1</sup> ]	0.005	0.05	0.005	0.05
t [min] to $Z < 1 \times 10^{-5}$ [m]	1024	128	512	64

Zieger e Suslick [50] propuseram que a taxa de fragmentação dos cristais orgânicos causada pela exposição ao ultrassom segue uma cinética de primeira ordem em relação à concentração de partículas e que o tamanho médio final pode ser calculado pela seguinte equação:

$$Z = Z_0 e^{-k_1 t} \quad (7) \quad \text{Equação 48}$$

onde  $Z_0$  [m] é o tamanho médio inicial das partículas,  $Z$  [m] é o tamanho médio final,  $k_1$  [ $s^{-1}$ ] é a constante de velocidade e  $t$  [s] é o tempo. Os resultados dos cálculos são exibidos na tabela 14.

O objetivo do cálculo era verificar quanto tempo de processamento em ultrassom seria necessário para se alcançar o valor de  $Z < 1 \times 10^{-5}$  m. Este tamanho alvo de partícula foi estabelecido em testes preliminares. O conjunto calculado 2 foi o que melhor representou os valores estimados e resultou em um tempo de 128 minutos (~2h).

Depois do tempo de irradiação as análises de *SEM* e *AFM* (indiretamente pela topografia) revelaram a presença de muitas partículas com  $Z < 1 \times 10^{-5}$  m. Desta forma foi possível concluir que a constante de velocidade,  $k_1$ , a partir do modelo de Zeiger para o *COF RIO-1* deve ser  $\geq 0,05 \text{ s}^{-1}$ .

# DISCUSSÃO

## 5. DISCUSSÃO

### 5.1. Proposição de Tese 1: O processo de Deposição Física de Vapor pode ser utilizado para produzir filmes finos de COF?

No caso do processo de deposição física por vapor, o principal desafio foi caracterizar a formação do filme de COF-1 para provar a viabilidade da técnica de processamento. Para isto foram realizadas várias análises visando a caracterização do filme. Como pode ser observado pelos resultados apresentados pelas análises de SEM, TEM, Ângulo de contato, TGA e FTIR o processo de deposição física pode realmente ser utilizado para a síntese de COF. Existe restrição quanto aos blocos de construção que podem ser utilizados, uma vez que a forma com que se dá as ligações entre os monômeros deve ser muito bem estabelecida. A formação mais fácil de COF é através do uso de reação que utilize a polimerização de apenas um bloco de construção, como é o caso do COF-1. O uso de dois ou mais blocos de construção requererá uma abordagem bastante criativa, conforme foi realizada por Zwaneveld *et al.* [3] através da deposição dos blocos em sequência e posterior aquecimento (*annealing*). A seguir serão discutidos alguns resultados das análises.

O BDBA foi depositado sobre lâmina de vidro a uma taxa de 5 nm / minuto e após a deposição a lâmina foi cozida para estimular a formação do COF-1. O filme de COF-1 apresentou espessura do filme de  $(140 \pm 20)$  nm e a presença de ilhas 3D. Este filme foi analisado no goniômetro para a observação da sua molhabilidade. Compostos orgânicos, de um modo geral, possui pouca afinidade com a água. No ensaio foi observado que a água molha parcialmente a superfície. Forma, inicialmente, um ângulo de  $76^\circ$ , que depois vai diminuindo com o tempo na velocidade de  $\approx 0,07^\circ /s$ , enquanto que se a gota evaporasse o ângulo de contato não deveria variar. Deste modo é possível supor que a diminuição do tamanho da gota de água ocorre devido ao espalhamento da mesma sobre a superfície do COF ou pela penetração da mesma através dos poros do COF-1 (diâmetro do poro = 15 Å, esta distância equivale a, aproximadamente, um aglomerado com 10 moléculas de água [90]). Não é possível definir a forma de nucleação que ocorre na formação do COF-1 sobre o vidro a partir dos experimentos realizados porque as análises foram feitas após o *annealing*. Entretanto, pelo formato dos filmes formados e, observados por TEM, SEM e perfilometria, é possível propor que muito provavelmente o COF-1 molhe, ao menos parcialmente a superfície do vidro.

Assim, o crescimento pode ser classificado como Frank-van der Merwe (FM) com formação de grandes monocamadas que se sobrepõem sequencialmente [76]. As imagens de *SEM* e *TEM* mostram, respectivamente, camadas sobrepostas e não alinhadas, crescendo em várias direções (Figura 40 e Figura 52). A imagem de *TEM* do espectro exibe um halo com pontos visíveis em diversas posições, no espaço de Fourier, característico de composto policristalino. O espectro de RX com muitos picos ao longo do eixo  $2\theta$  confirmou a característica de filme policristalino.

As análises de FTIR serviram para confirmar que os monômeros depositados sobre o vidro sofreram a reação de polimerização e vieram a formar o COF-1. Foram verificadas as bandas ( $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]) em 3430, 3300, 1510, 1400, 1345, 1280, 1180, 1120, 1030, 1015, 845 e 670. Na região de número de onda abaixo de  $1500 \text{ cm}^{-1}$  os picos verificados no espectro do BDBA parecem ter sido fundidos no espectro do filme. Este fenômeno é comum em comparação de espectros de FTIR entre as formas cristalina e amorfa de um mesmo composto [74]. A comparação entre bandas do espectro real (filme) e aquelas geradas sinteticamente (cálculo realizado em condição de vácuo) revelou um padrão semelhante entre os espectros, porém ocorreu um deslocamento das bandas para números de onda maiores (*red shift*) no espectro do filme.

A avaliação dos espectros obtidos com o recobrimento da lâmina de KRS-5 e posicionamento no caminho ótico indicaram que o filme depositado é uma mistura de não polimerizado, parcialmente polimerizado formando éster boronato e totalmente polimerizado (COF-1) formando boroxina, um dos grupamentos moleculares que formam o COF-1.

## **5.2. Proposição de Tese 2: O processo de Exfoliação por Ultrassom pode ser utilizado para produzir filmes finos de COF?**

O COF como qualquer classe de novo material recém-desenvolvido passa por um processo de maturação tecnológica onde a sua aplicabilidade é testada. Para isto, diversos ensaios são feitos para caracterizar as suas propriedades e, a depender delas, encaminhar o material para formar uma linha de produtos.

Neste estudo procurou-se verificar a possibilidade de utilizar o COF já sintetizado como insumo para a produção de revestimento funcional. Filmes de COF podem ter diversas aplicações como por exemplo uso como membrana [20] ou sensor [78].

Em relação ao *COF RIO-1*, objeto de estudo desta tese, a porosidade inerente ao *COF* é a propriedade de interesse e foi investigada a viabilidade de formar um filme fino de *COF RIO-1* a partir de um processo que pudesse simultaneamente pulverizá-lo em escala submicrométrica e disponibilizá-lo em veículo para a deposição em superfície. Para este propósito foi escolhido o método de exfoliação por ultrassom.

O método de exfoliação é comumente utilizado para desagregar materiais que se apresentam naturalmente em forma microscópica 2D, como acontece, por exemplo, com o grafeno obtido a partir do grafite [91]. O *COF RIO-1* tem estrutura 3D [12]. Neste estudo a técnica da exfoliação por ultrassom foi utilizada para desagregar os pequenos cristais de *COF* e, em continuidade, a atuação do ultrassom no tempo foi estendida para que o efeito da cavitação se tornasse mais proeminente e quebrasse os cristais em partículas cada vez menores. Para se alcançar este efeito de quebra de partículas por cavitação e a formação do filme de *COF* foi necessário estudar o processo de exfoliação e cavitação por ultrassom e testar alguns de seus parâmetros. Para estudar as características dos filmes formados foram feitas análises de *FTIR*, *AFM*, *SEM*, *TEM* e *DLS* cujos resultados são discutidos a seguir.

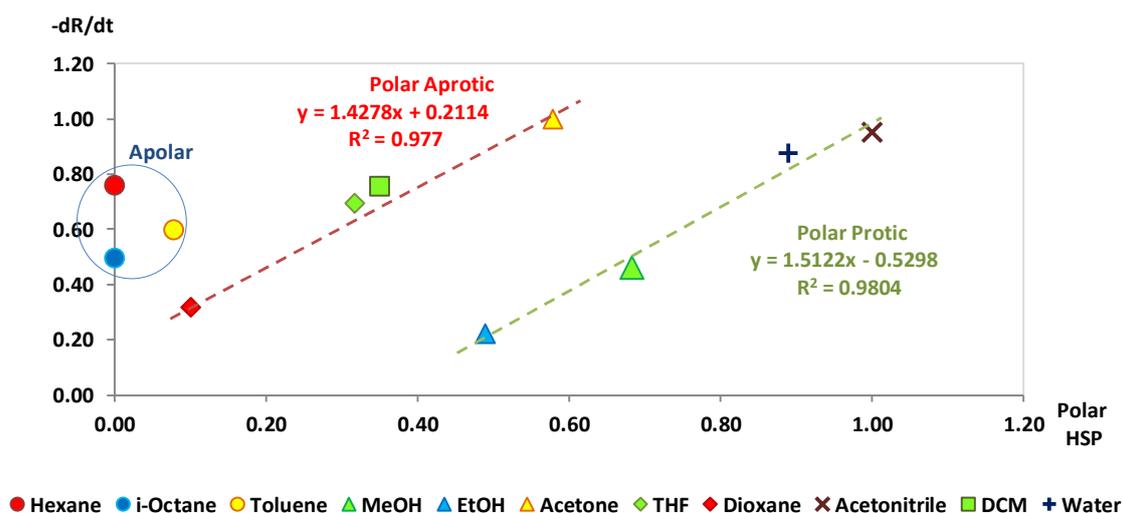
O processo de cavitação é regido pela equação de Rayleigh-Plesset. Trata-se de uma equação diferencial não-ordinária de segunda ordem cuja resolução para a determinação do raio da bolha se dá normalmente através de resolução numérica. Neste estudo foram feitas simplificações da equação visando obter-se o raio da bolha incipiente e o raio máximo da bolha no momento do colapso. Após as simplificações, as propriedades físico-químicas tensão superficial, densidade e viscosidade do solvente emergiram como determinantes do raio da bolha nas condições descritas. As relações encontradas são corroboradas por estudos anteriores, como a relação entre a tensão superficial [24] e a viscosidade [21,29] na formação da bolha e da tensão superficial [31].e a densidade do solvente em relação ao crescimento e cavitação da bolha [56].

No processo de cavitação por ultrassom, a frequência e a potência do ultrassom, assim como o tempo de exposição devem ser considerados. Neste estudo a frequência e a potência do ultrassom foram mantidos constantes. Porém foi necessário determinar o tempo o qual o *COF* deveria ficar exposto à cavitação já que este tempo implica no tamanho da partícula ao fim do processo. O processo de exfoliação e cavitação de cristais orgânicos foi estudado por Zeiger [50] que definiu um modelo de primeira ordem para a quebra dos cristais. O modelo foi utilizado neste estudo para definir o tempo de 128 minutos de atuação do ultrassom sobre o *COF* visando-se alcançar o tamanho submicrométrico e utilizando-se de vários solventes para testar o efeito das propriedades físico-químicas dos solventes sobre a topografia do filme formado.

As propriedades físico-químicas são características únicas para cada solvente. Entretanto, os solventes podem ser classificados e agrupados quanto às suas semelhanças moleculares, de propriedades, etc. Os parâmetros de solvatação dos solventes, como Hildebrandt e Hansen [43,44], são índices calculados a partir de propriedades dos solventes e possibilitam dar a cada um deles um valor numérico, que ao ser tabulado permite agrupar o solvente em função de uma determinada capacidade de solvatação.

Neste estudo foram escolhidos onze solventes representativos de classes (polar, apolar, com e sem oxigênio, cíclico e não-cíclico). Também foram levadas em conta a diversidade de forças moleculares envolvidas entre as moléculas do solvente e as partículas de COF. Solventes como o hexano e o isooctano representando apenas as interações fracas de van der Waals; o tolueno disponibilizando a sua nuvem de elétrons  $\pi$  para interações polares intermediárias e, em outro extremo, o etanol e a água com a possibilidade de interagir mais fortemente usando a respectiva polaridade e capacidade de formar ligações de hidrogênio.

Os valores dos parâmetros de solvatação de Hansen (HSP) foram levantados na literatura e comparados com os valores calculados dos raios da bolha. Os cálculos de  $(-dR/dt)$  e  $R_{Max}$  e os respectivos gráficos utilizando as propriedades de onze solventes podem ser encontrados no Anexo. Na figura 79 é exibido o gráfico da variação de amortecimento do crescimento da bolha incipiente  $(-dR/dt)$  em função dos parâmetros de Hansen (HSP). Das relações testadas, apenas esta resultou em ótima correlação.



**Figura 79:** Retas de  $(-dR/dt)$  calculados e normalizados como função dos valores de HSP para os solventes estudados.

O estudo dos filmes formados foi realizado com o foco em dois solventes extremos em termos de propriedades: hexano e etanol. O hexano é um solvente apolar, de baixa densidade, baixa viscosidade e tensão superficial. O etanol é um solvente polar com valores de densidade, viscosidade e tensão superficial relativamente elevados em relação ao hexano.

Os modelos teóricos de nucleação da bolha em meio líquido indicam que a nucleação homogênea é extremamente rara, porém é o modelo mais usado devido a sua baixa complexidade. O sistema analisado neste estudo pode ser classificado como em concordância com o tipo 4 de nucleação, porém ele é bem mais complexo. Dado ao fato de que o *COF* é um material extremamente poroso então é fácil e aceitável que ao ser colocado em um solvente, os poros do *COF* serão preenchidos com moléculas do solvente que podem molhar ou não as paredes do *COF*. Estas moléculas podem ter a capacidade de deslocar ou não o ar contido nos poros. De acordo com as condições acima, ao se iniciar o processamento por ultrassom é esperado que ocorram diversas explosões das partículas de *COF* em função ou da expansão dos gases previamente aprisionados no *COF* ou pela cavitação das bolhas no interior dos poros. Resulta que colocar um material poroso sob irradiação de ultrassom é um processo altamente destrutivo para o material e o seu mecanismo é complexo. Entretanto, para o caso do *COF RIO-1* foi observada a existência de forças restauradoras que possibilitaram a formação do filme de *COF* conforme demonstrado nas análises discutidas a seguir.

As análises de *FTIR* foram realizadas somente com as amostras que tiveram a deposição em placas de KBr e KRS-5 a partir de suspensão em hexano e etanol, respectivamente, e os registros espectroscópicos que se encontram nas figuras 34, 35 e 36 mostram que o filme depositado manteve as características moleculares do *COF RIO-1* preservadas.

As análises de *SEM* foram feitas com deposição a partir dos onze solventes e revelaram características distintas que permitiram fazer uma classificação entre o solvente empregado e a topografia observada. O *COF* em pó tem uma tendência de formar pequenos aglomerados a partir de suas partículas ainda menores. A transformação do *COF* de pó para filme, alteram algumas de suas características observadas tanto visualmente quanto sob microscopia eletrônica. Como é formado a partir da junção de partículas menores, o *COF* em pó é altamente poroso (porosidade secundária), enquanto que sob a forma de filme apenas os poros nanométricos são visualizados em *SEM* ou *TEM*.

Os filmes formados por aglomerados são encontrados nos filmes gerados a partir de suspensões em hexano, isooctano e 1,4-dioxano. Por outro lado, todos os filmes obtidos pelos demais solventes resultaram em filmes com pouca rugosidade ou que se

apresentaram muito lisos ou mesmo finos, conforme aquele registrado para o filme fino obtido a partir do etanol. As partículas dispersas que tem valores de HSP compatíveis (valores próximos) com o solvente (ou mistura deles) tem maior estabilidade de dispersão / solvatação. Em contraste, para valores distintos de HSP do solvente e do COF, a tendência é que ocorra a precipitação a partir da solução / dispersão [44,45,92]. Além disto, a morfologia em placas ou lamelas foi registrada de forma esparsa em algumas imagens. Esta morfologia foi verificada em imagens obtidas a partir da suspensão em hexano, tolueno (filme + aglomerados + lamelas) e THF.

Especificamente, os filmes de metanol, etanol, acetona, acetonitrila e água aparecem nas imagens como filmes regulares, de planos homogêneos, de baixa espessura e, em alguns casos, perda de continuidade. O filme de DCM também apresenta uma imagem com falha, entretanto a falha encontra-se preenchida por partículas e o filme formado é aparentemente mais espesso.

Estes registros de imagens possibilitam formular algumas hipóteses sobre a formação do filme a partir de suspensões destes solventes. As imagens em conjunto revelam que filmes finos podem ser formados nestes solventes. As imagens obtidas a partir da suspensão em etanol, acetonitrila, DCM e água exibem bordas de filme que tendem a aglutinar as pequenas partículas depositadas. Em etanol, onde o filme foi rompido, é bem visível o crescimento em forma fractal. Isto implica que uma orientação da geometria de encaixe das partículas que se ligam ao filme está subjacente ao crescimento do filme na região da falha. Já a aglutinação de partículas na borda do filme formado a partir da suspensão em água parece ser mais aleatória. Esta distinção entre o crescimento do filme na falha (orientação das partículas) e na borda (aproximação da partícula, conexão não-orientada, crescimento aleatório) leva a suposição de que ocorra alguma diferença de energia entre os dois cenários.

A observação das imagens dos filmes obtidos a partir da suspensão em etanol, acetonitrila, DCM e água permite formular a hipótese de que estes filmes crescem no respectivo solvente seguindo o modelo Frank-van der Merwe (FM).

Outro aspecto interessante a ser notado é a diferença entre a forma do rompimento do filme oriundo da suspensão em etanol e em acetonitrila. No primeiro caso, o filme está rompido em formato totalmente irregular e mesmo se destacando da superfície. No segundo caso o filme rompeu-se de forma regular, com arestas relativamente retas, em três partes que parecem ainda se manterem bem aderidas à superfície basal. A forma de rompimento dos filmes permite supor que no segundo caso há a presença de uma orientação de quebra e a existência de um plano de clivagem.

Ao se admitir a existência da tensão mecânica sobre o filme fino formado e o rompimento do filme como uma consequência desta tensão, uma outra questão é levantada. Qual

seria a causa desta tensão? Em algumas análises de *AFM* e *SEM* foi verificado o crescimento do filme e o recobrimento de falhas muito tempo após a exposição ao ultrassom. Este comportamento revela a existência de uma propriedade de auto-cicatrização do filme de *COF RIO-1*. Logo, a recristalização do filme ocorre sem a necessidade da atuação do ultrassom e o balanço de energias envolvidas no processo de recristalização do *COF* é suficiente para recompor o filme. Isto pode ser notado pelo crescimento fractal no filme oriundo da suspensão em hexano e pelo preenchimento da falha por pequenas partículas no filme originado da suspensão em DCM. Se a recristalização ocorre, então o filme formado previamente pela aglutinação das partículas deve sofrer uma transformação interna onde estas partículas, já fazendo parte do filme, sofrem reorientação para realinhar a geometria do cristal / partícula para uma orientação de energia mais favorável onde, principalmente, as distâncias de ligação sejam menores e, conseqüentemente, o empacotamento seja mais denso. A partir daí, o filme formado inicialmente começa a sofrer tensão mecânica devido ao encolhimento da superfície de filme formada inicialmente. O aumento da tensão causado pelo encolhimento em conjunto de todo o filme provoca o seu rompimento e o aparecimento das falhas.

Na *TEM* foi possível observar a espessura e a topografia do filme depositado. Também ficou provado que a técnica com uso de ultrassom funciona para a deposição sobre silício e óxido de silício além do substrato de vidro que vinha sendo utilizado. A visualização de 60.000x proporcionou imagens que permitem supor que a formação do filme em hexano se dê com a formação de ilhas 3D muito pequenas que se aglomeram para formarem o filme, enquanto que o filme formado em etanol forma um filme que molha (isto é, com distribuição uniforme sobre) a superfície. A figura 52 de *AFM* do filme formado a partir da suspensão em hexano ilustra esta junção de pequenas partículas que resultam na formação do filme.

No filme depositado a partir da suspensão em etanol, é observado que a superfície apresenta muitos poros e recristalização com halos, onde ocorre o consumo do filme e a formação de cristais em ilhas no centro do halo, em um processo aparente de *Ostwald Ripening*. Medidas da superfície do filme revelaram, por estimativa a partir da imagem de *SEM*, poros de  $(143 \pm 32)$  nm de profundidade e cristais de altura ( $R_q$  RMS)  $(36,5 \pm 16,8)$  nm e área projetada total de  $6,34 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>.

A *AFM* foi realizada para amostras obtidas a partir da suspensão de *COF* nos onze solventes. Assim como as análises de *SEM*, estas análises revelaram topografias com rugosidades distintas que possibilitou a proposta de uma classificação das superfícies de filme geradas a partir do tipo de solvente utilizado.

Os filmes de *COF RIO-1* obtidos a partir da suspensão em hexano, isooctano e 1,4-dioxano (exibidas na Figura 68 (esquerda), Figura 69 e Figura 73) apresentaram topografia com rugosidade relativamente elevada. Estão presentes partículas aglomeradas em todo o campo visual em todas as imagens.

Os filmes oriundos das suspensões de *COF RIO-1* em metanol, etanol, acetona, acetonitrila e água (conforme as Figura 71, Figura 72 (esquerda e direita), Figura 75 e Figura 76 (direita)) revelaram-se com superfície topograficamente muito suave em grandes extensões. Os aglomerados encontrados em outras imagens dos mesmos solventes investigadas estavam raramente presentes e eram de tamanho pequeno. A partir deste cenário foi suposto que os aglomerados são mantidos, preferencialmente, em suspensão ou são precipitados nestes solventes. A superfície suave encontrada nestas lâminas pode ser causada pela capacidade que estes solventes teriam de produzir partículas muito pequenas a partir da cavitação e incorporá-las ao filme. Já no filme, também por influência do solvente, estas partículas teriam uma capacidade maior de se rearranjar e assumir a orientação necessária para permitir uma superfície de filme mais uniforme. Também nestes solventes são encontrados poros em quantidade relativamente grande e distribuídos de forma aleatória por toda a superfície. Medidas tomadas mostram que os poros têm tamanho médio de aproximadamente 1 nm de diâmetro e profundidade variável de centenas de picômetros. A coincidência em relação à textura do filme resultante a partir destes solventes leva a supor a existência de um mecanismo comum de formação do filme a partir destes solventes citados.

Os solventes tolueno (Figura 70), THF (Figura 74) e DCM (Figura 76 (esquerda)) são destacados como solventes que deram origem a filmes de *COF RIO-1* com características topográficas únicas quando analisadas por *AFM*. Na superfície da amostra gerada por tolueno foram encontrados anéis circulares de material depositado. Outras imagens a partir do mesmo solvente mostram círculos de tamanhos diferentes. O THF gerou superfícies com buracos não-alinhados e em forma de meia-lua e descontinuidades no filme formado cuja aparência lembra as gretas de ressecamento encontradas em leitos de rios secos. Em imagem do filme originado a partir da suspensão em DCM foi encontrada uma superfície de um filme rugoso contendo uma grande falha preenchida por partículas quase esféricas.

### *DLS*

Enquanto que as técnicas anteriormente citadas (*FTIR*, *SEM*, *TEM* e *AFM*) serviram para analisar e caracterizar a superfície do filme, a análise de *DLS* foi utilizada para investigar o outro lado do processo, o solvente. Os resultados de *DLS* mostraram que

todos os solventes sofrem cavitação e provocam a desagregação e quebra dos cristais de *COF* presentes no início do processo.

Após o fim do estímulo do ultrassom, ocorre uma rápida sedimentação dos cristais de *COF* relativamente grandes e que têm o valor de densidade maior do que o valor da densidade do solvente. Já cristais menores permanecem em suspensão e, ou sofrem agregação com outros cristais de *COF* e aumentam de tamanho até precipitar, ou se mantêm isolados, não-agregados, e se mantêm em suspensão por um período de tempo muito longo.

Pelas análises de *DLS* os solventes foram classificados em solventes que estimulam a agregação (a velocidade de contagem aumenta no tempo) e aqueles que estimulam a sedimentação (a velocidade de contagem diminui no tempo).

A variação das medidas de velocidade de contagem durante as medições de *DLS* indicaram que ocorre a agregação da amostra em isooctano (0h e 24h), tolueno (24h), metanol (0h e 24h), THF, 1,4-dioxano e água. Ocorre sedimentação no processamento usando metanol, THF e 1,4-dioxano. Onde não foi observada a agregação, nem a sedimentação foi utilizado o termo “estável”. Foram colocados nesta classe os solventes hexano (0h e 24h), tolueno (0h), etanol, acetona e acetonitrila (todos 0h e 24h).

Para o caso específico do metanol, durante a medição 0h ocorreu sedimentação seguida de agregação. Por outro lado, nas medições 24h ocorreu primeiro a agregação e depois a sedimentação. O comportamento 0h é considerado normal, já que após o término do estímulo do ultrassom o material grosseiro em suspensão tende a precipitar rapidamente. O material remanescente em suspensão tende a sofrer agregação lenta e ao formar agregados de massa maior que vão precipitando mais lentamente. Neste período específico, a agregação é preponderante e é o que o equipamento registra. Durante a medição 24h ocorreu primeiro a agregação da amostra. Pode-se supor que depois de 24 horas do fim do estímulo por ultrassom, as partículas grosseiras deveriam todas ter precipitado. O comportamento observado nas medições 0h indicam que esta precipitação ocorre de forma relativamente rápida. Logo era esperado que ocorresse o registro de amostra estável ou apenas agregação. A agregação seguida de sedimentação parece indicar a presença de um estímulo indutor da agregação fazendo com que esta ocorra rapidamente na primeira medição, ao ponto de, nas medidas 24h seguintes, o fenômeno da sedimentação passa a ser observado. Uma possível explicação é que a agregação deve ter sido estimulada por via fotoquímica. Um comportamento semelhante foi verificado também em THF, enquanto que em 1,4-dioxano ocorreu apenas registro de agregação de amostra conforme o esperado.

As medidas 0h de tamanho médio de partículas, *Z*, e índice de polidispersividade, *PdI*, também foram obtidas. Como o Manual do Zetasizer orienta a não comparar medidas

entre solventes diferentes, não é possível fazer uma comparação entre o resultado das duas medidas entre os onze solventes, entretanto é possível realizar tal comparação entre as medidas 0h e 24h. As medidas Z e Pdl em 0h de hexano, isooctano, tolueno e THF foram prejudicadas pela grande quantidade de sedimentos grosseiros que ficam em suspensão logo após o cessar da fonte de ultrassom. As medidas 24h destes dois solventes resultaram em valores que são comuns aos demais solventes.

Os valores de Z de 0h para 24h foram crescentes para metanol (Z; Pdl: 2096; 0,87 → 10290; 1,00), etanol (440; 0,06 → 958; 0,10), 1,4-dioxano (4488; 0,58 → 19620; 0,21), acetonitrila (470; 0,16 → 642; 0,14) e água (355; 0,14 → 695; 0,21). Com exceção do 1,4-dioxano, todos os demais solventes desta relação resultaram em filmes de COF com superfícies suaves e formação de suspensões coloidais. O valor de Pdl < 0,1 é considerado bom e deve ter uma distribuição estreita e monomodal. Para Pdl > 0,5 a distribuição é considerada larga. Deste modo, observa-se que os valores de Pdl destes solventes diminuiu para o 1,4-dioxano e acetonitrila e aumentou para os demais solventes da listagem indicando que ocorreu uma dispersão de tamanho depois de 24 horas para os solventes indicados. Os solventes listados nesta discussão apresentam na velocidade de contagem como “estável” ou que sofrem “agregação da amostra”. Então, é possível supor que este aumento do Pdl seja devido à agregação de partículas que resulta em partículas maiores em massa e volume, desloca a posição da curva de distribuição e, conseqüentemente, altera o valor de Z e Pdl.

A respeito dos demais solventes não listados (hexano, isooctano, tolueno, acetona, THF e DCM) é difícil estabelecer hipóteses sobre a variação dos valores visto que não há muita semelhança que possam levar ao raciocínio de um comportamento único dos membros do grupo a partir das topografias geradas nas lâminas, o tipo de suspensão resultante, os valores de velocidade de contagem, de distribuição de partículas (Z) e do índice de polidispersividade (Pdl).

Em adição às medidas de DLS, a observação visual mostrou que em etanol, acetonitrila e em água o período de sedimentação variou de um a muitos meses mostrando que ocorreu a formação de suspensão coloidal. O mesmo tipo de observação mostrou que os cristais de COF tendem a aderir à superfície do vidro (lâminula ou frasco) quando em suspensão em solventes apolares como hexano e isooctano, durante o processamento e assim permanecerem após o fim do estímulo por ultrassom. Já para os demais solventes a parede dos frascos permaneceu visualmente límpida, mas a presença do filme de COF pôde ser registrada nas respectivas lâminulas.

## 6. CONCLUSÃO

Os dois processos de deposição e formação de filme em superfície estudados nesta tese são classificados como processos de deposição física de compostos químicos cristalinos (cristais de ácido benzeno diborônico e *COF RIO-1*). No primeiro caso foi feita a deposição sobre o substrato e, depois, a reação de polimerização para a obtenção do *COF-1* em forma de filme. No segundo caso a estrutura cristalina do *COF RIO-1* foi previamente sintetizada e, posteriormente, destruída para ser remontada em forma de filme sobre a superfície do substrato.

Os resultados obtidos para o filme de *COF-1* indicam que o processo *PVD* como realizado tende a formar um filme policristalino. O tempo e as condições de *annealing* devem ser melhor estudados de modo a proporcionar uma conversão maior do material depositado.

Para o *COF RIO-1*, de um modo geral, os registros de *FTIR*, *SEM*, *TEM* e *AFM* obtidos a partir das análises do material depositado a partir das suspensões dos onze solventes permitem afirmar que é possível preparar filmes deste *COF* a partir de uma abordagem top-down usando um processo simultâneo de exfoliação / desagregação e deposição por ultrassom. As características do solvente e do substrato devem ser levadas em conta porque influenciam no resultado final em relação à espessura, rugosidade e aderência do filme.

Em razão das características do processo de deposição por ultrassom é esperado que esta forma de deposição funcione de modo semelhante para diversos outros *COF* que sejam previamente sintetizados.

Desta forma, para trabalhos futuros nesta linha de pesquisa, o autor desta tese sugere (1) o estudo mais aprofundado das variáveis do *annealing* do processo de *PVD* do *COF-1* e outros casos semelhantes de deposição de monômeros e (2) o teste com outros tipos de *COF* para a formação de filmes e das propriedades dos filmes formados.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] A.P. Côte, A.I. Benin, N.W. Ockwig, M. O’Keeffe, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, "Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks", **Science** v. 310, pp. 1166 – 1170, 2005. doi:10.1126/science.1120411.
- [2] H.A. Patel, F. Karadas, J. Byun, J. Park, E. Deniz, A. Canlier, Y. Jung, M. Atilhan, C.T. Yavuz, "Highly stable nanoporous sulfur-bridged covalent organic polymers for carbon dioxide removal", **Adv. Funct. Mater.** v. 23, pp. 2270 – 2276, 2013. doi:10.1002/adfm.201202442.
- [3] N.A.A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gigmes, D. Bertin, L. Porte, "Organized formation of 2D extended covalent organic frameworks at surfaces", **J. Am. Chem. Soc.** v. 130, pp. 6678–6679, 2008. doi:10.1021/ja800906f.
- [4] H. Wang, Z. Zeng, P. Xu, L. Li, G. Zeng, R. Xiao, Z. Tang, D. Huang, L. Tang, C. Lai, D. Jiang, Y. Liu, H. Yi, L. Qin, S. Ye, X. Rena, W. Tanga, "Recent progress in covalent organic framework thin films: fabrications, applications and perspectives", **Chem. Soc. Rev.** v. 48, pp. 488 – 516, 2018. doi:10.1039/c8cs00376a.
- [5] S.T. Yang, J. Kim, H.Y. Cho, S. Kim, W.S. Ahn, "Facile synthesis of covalent organic frameworks COF-1 and COF-5 by sonochemical method", **RSC Adv.** v.2, pp. 10179 – 10181, 2012. doi:10.1039/c2ra21531d.
- [6] B.P. Biswal, S. Chandra, S. Kandambeth, B. Lukose, T. Heine, R. Banerjee, "Mechanochemical synthesis of chemically stable isoreticular covalent organic frameworks", **J. Am. Chem. Soc.** v. 135, pp. 5328 – 5331, 2013. doi:10.1021/ja4017842.
- [7] Y. Du, D. Calabro, B. Wooler, Q. Li, S. Cundy, P. Kamakoti, D. Colmyer, K. Mao, P. Ravikovitch, "Kinetic and Mechanistic Study of COF-1 Phase Change from a Staggered to Eclipsed Model upon Partial Removal of Mesitylene", **J. Phys. Chem. C.** v. 118, pp. 399 – 407, 2014. doi:10.1021/jp4097293.
- [8] J.F. Dienstmaier, A.M. Gigler, A.J. Goetz, P. Knochel, T. Bein, A. Lyapin, S. Reichlmaier, W.M. Heckl, M. Lackinger, "Synthesis of well-ordered COF monolayers: Surface growth of nanocrystalline precursors versus direct on-surface polycondensation", **ACS Nano.** v. 5, pp. 9737 - 9745, 2011. doi:10.1021/nn2032616.
- [9] M. In’t Veld, P. Iavicoli, S. Haq, D.B. Amabilino, R. Raval, "Unique intermolecular reaction of simple porphyrins at a metal surface gives covalent nanostructures",

- Chem. Commun.** v. 13, pp. 1536 – 1538, 2008. doi:10.1039/b718865j.
- [10] K.E. Maly, "Assembly of nanoporous organic materials from molecular building blocks", **J. Mater. Chem.** v. 19, n. 13, pp. 1781 - 1787, 2009. doi:10.1039/b816089a.
- [11] V.I. Artyukhov, Y. Hao, R.S. Ruoff, B.I. Yakobson, "Breaking of symmetry in graphene growth on metal substrates", **Phys. Rev. Lett.** v. 114, n.11, pp. 115502, 2015. doi:10.1103/PhysRevLett.114.115502.
- [12] S.K.S. Freitas, R.S. Borges, C. Merlini, G.M.O. Barra, P.M. Esteves, "Thermal Conductivity of Covalent Organic Frameworks as a Function of Their Pore Size", **J. Phys. Chem. C.** v. 121, pp. 27247 – 27252, 2017. doi:10.1021/acs.jpcc.7b10487.
- [13] Y. Zhou, Z. Wang, P. Yang, X. Zu, F. Gao, "Electronic and optical properties of two-dimensional covalent organic frameworks", **J. Mater. Chem.** v.22, pp. 16964 – 16970, 2012. doi:10.1039/c2jm32321d.
- [14] A.P. Côté, H.M. El-Kaderi, H. Furukawa, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, "Reticular synthesis of microporous and mesoporous 2D covalent organic frameworks", **J. Am. Chem. Soc.** v. 129, n. 43, pp. 12914-12915, 2007. doi:10.1021/ja0751781.
- [15] D.N. Bunck, W.R. Dichtel, "Bulk synthesis of exfoliated two-dimensional polymers using hydrazone-linked covalent organic frameworks", **J. Am. Chem. Soc.** v.135, pp. 14952–14955, 2013. doi:10.1021/ja408243n.
- [16] S. Clair, O. Ourdjini, M. Abel, L. Porte, "Tip- or electron beam-induced surface polymerization", **Chem. Commun.** v.47, 8028 – 8030, 2011. doi:10.1039/c1cc12065d.
- [17] B. Sun, J. Li, W.-L. Dong, M.-L. Wu, D. Wang, "Selective Growth of Covalent Organic Framework Ultrathin Films on Hexagonal Boron Nitride", **J. Phys. Chem. C.** v.120, pp. 14706 – 14711, 2016. doi:10.1021/acs.jpcc.6b04410.
- [18] S. Kim, H. Lim, J. Lee, H.C. Choi, "Synthesis of a Scalable Two-Dimensional Covalent Organic Framework by the Photon-Assisted Imine Condensation Reaction on the Water Surface", **Langmuir.** v.34, pp. 8731 – 8738, 2018. doi:10.1021/acs.langmuir.8b00951.
- [19] J.F. Dienstmaier, D.D. Medina, M. Dogru, P. Knochel, T. Bein, W.M. Heckl, M. Lackinger, "Isorecticular two-dimensional covalent organic frameworks synthesized by on-surface condensation of diboronic acids", **ACS Nano.** v.6, pp. 7234 – 7242, 2012. doi:10.1021/nn302363d.
- [20] K. Dey, M. Pal, K.C. Rout, S.S. Kunjattu, A. Das, R. Mukherjee, U.K. Kharul, R. Banerjee, "Selective Molecular Separation by Interfacially Crystallized Covalent Organic Framework Thin Films", **J. Am. Chem. Soc.** v.139, pp. 13083 – 13091,

2017. doi:10.1021/jacs.7b06640.
- [21] S.B. Kalidindi, C. Wiktor, A. Ramakrishnan, J. Weßing, A. Schneemann, G. Van Tendeloo, R.A. Fischer, "Lewis base mediated efficient synthesis and solvation-like host-guest chemistry of covalent organic framework-1", **Chem. Commun.** v.49, pp. 463-465, 2013. doi:10.1039/c2cc37183a.
- [22] M. O'Keeffe, M.A. Peskov, S.J. Ramsden, O.M. Yaghi, "The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets", **Acc. Chem. Res.** v. 41, n. 12, pp. 1782-1789, 2008. doi:10.1021/ar800124u.
- [23] J.A.A.W. Elemans, S. Lei, S. De Feyter, "Molecular and supramolecular networks on surfaces: From two-dimensional crystal engineering to reactivity", **Angew. Chemie - Int. Ed.** v. 48, pp. 7298-7332, 2009. doi:10.1002/anie.200806339.
- [24] J. Jiang, Y. Zhao, O.M. Yaghi, "Covalent Chemistry beyond Molecules", **J. Am. Chem. Soc.** v.138, pp. 3255-3265, 2016. doi:10.1021/jacs.5b10666.
- [25] F. Haase, E. Troschke, G. Savasci, T. Banerjee, V. Duppel, S. Dörfler, M.M.J. Grundei, A.M. Burow, C. Ochsenfeld, S. Kaskel, B. V. Lotsch, "Topochemical conversion of an imine- into a thiazole-linked covalent organic framework enabling real structure analysis", **Nat. Commun.** v.9, pp. 2600-2610, 2018. doi:10.1038/s41467-018-04979-y.
- [26] E. Jin, J. Li, K. Geng, Q. Jiang, H. Xu, Q. Xu, D. Jiang, "Designed synthesis of stable light-emitting two-dimensional sp<sup>2</sup> carbon-conjugated covalent organic frameworks", **Nat. Commun.** v. 9, pp. 4143-4153, 2018. doi:10.1038/s41467-018-06719-8.
- [27] Y. Peng, W.K. Wong, Z. Hu, Y. Cheng, D. Yuan, S.A. Khan, D. Zhao, "Room Temperature Batch and Continuous Flow Synthesis of Water-Stable Covalent Organic Frameworks (COFs)", **Chem. Mater.** v.28, pp. 5095 – 5101, 2016. doi:10.1021/acs.chemmater.6b01954.
- [28] D.D. Medina, J.M. Rotter, Y. Hu, M. Dogru, V. Werner, F. Auras, J.T. Markiewicz, P. Knochel, T. Bein, "Room temperature synthesis of covalent-organic framework films through vapor-assisted conversion", **J. Am. Chem. Soc.** v.137, pp. 1016-1019, 2015. doi:10.1021/ja510895m.
- [29] P.J. Waller, F. Gándara, O.M. Yaghi, "Chemistry of Covalent Organic Frameworks", **Acc. Chem. Res.** v. 48, pp. 3053 - 3063, 2015. doi:10.1021/acs.accounts.5b00369.
- [30] Y. Kubo, R. Nishiyabu, T.D. James, "Hierarchical supramolecules and organization using boronic acid building blocks", **Chem. Commun.** v.51, pp. 2005-2020, 2015. doi:10.1039/c4cc07712a.
- [31] J.W. Colson, J.A. Mann, C.R. Deblase, W.R. Dichtel, "Patterned growth of

- oriented 2D covalent organic framework thin films on single-layer graphene", **J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.** v.53, pp. 378 - 384, 2015. doi:10.1002/pola.27399.
- [32] M.K. Smith, B.H. Northrop, "Vibrational properties of boroxine anhydride and boronate ester materials: Model systems for the diagnostic characterization of covalent organic frameworks", **Chem. Mater.** v. 26, pp. 3781 - 3795, 2014. doi:10.1021/cm5013679.
- [33] N.L. Campbell, R. Clowes, L.K. Ritchie, A.I. Cooper, "Rapid microwave synthesis and purification of porous covalent organic frameworks", **Chem. Mater.** v. 21, pp. 204 – 206, 2009. doi:10.1021/cm802981m.
- [34] T. Faury, S. Clair, M. Abel, F. Dumur, D. Gigmes, L. Porte, "Sequential Linking To Control Growth of a Surface Covalent Organic Framework", **J. Phys. Chem. C.** v.116, pp. 4819 – 4823, 2012. doi:10.1021/jp300417g.
- [35] G. Lin, H. Ding, D. Yuan, B. Wang, C. Wang, "A Pyrene-Based, Fluorescent Three-Dimensional Covalent Organic Framework", **J. Am. Chem. Soc.** v.138, pp. 3302 - 3305, 2016. doi:10.1021/jacs.6b00652.
- [36] H. Yang, S. Zhang, L. Han, Z. Zhang, Z. Xue, J. Gao, Y. Li, C. Huang, Y. Yi, H. Liu, Y. Li, "High Conductive Two-Dimensional Covalent Organic Framework for Lithium Storage with Large Capacity", **ACS Appl. Mater. Interfaces.** v.8, pp. 5366 – 5375, 2016. doi:10.1021/acsami.5b12370.
- [37] Z. Zha, L. Xu, Z. Wang, X. Li, Q. Pan, P. Hu, S. Lei, "3D Graphene Functionalized by Covalent Organic Framework Thin Film as Capacitive Electrode in Alkaline Media", **ACS Appl. Mater. Interfaces.** v.7, pp. 17837 – 17843, 2015. doi:10.1021/acsami.5b04185.
- [38] S.Y. Ding, W. Wang, "Covalent organic frameworks (COFs): From design to applications", **Chem. Soc. Rev.** v. 42, pp. 548 - 568, 2013. doi:10.1039/c2cs35072f.
- [39] H. Furukawa, O.M. Yaghi, "Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications", **J. Am. Chem. Soc.** v. 131, pp. 8875 – 8883, 2009. doi:10.1021/ja9015765.
- [40] C.J. Doonan, D.J. Tranchemontagne, T.G. Glover, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, "Exceptional ammonia uptake by a covalent organic framework", **Nat. Chem.** v.2, pp. 235–238, 2010. doi:10.1038/nchem.548.
- [41] Q. Sun, B. Aguila, J.A. Perman, T. Butts, F.-S. Xiao, S. Ma, "Integrating Superwettability within Covalent Organic Frameworks for Functional Coating", **Chem.** v. 4, pp. 1726 – 1739, 2018. doi:10.1016/j.chempr.2018.05.020.
- [42] H. Ding, Y. Li, H. Hu, Y. Sun, J. Wang, C. Wang, C. Wang, G. Zhang, B. Wang,

- W. Xu, D. Zhang, "A Tetrathiafulvalene-Based Electroactive Covalent Organic Framework", **Chem. - A Eur. J.** v. 20, pp. 14614 – 14618, 2014. doi:10.1002/chem.201405330.
- [43] C. Reichardt, **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**, 2nd ed., VCH Verlag, Cambridge, UK, 1988.
- [44] C.M. Hansen, **The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient. Their Importance in Surface Coating Formulation**, Danish Technical Press, Copenhagen, DN. 1967.
- [45] S.D. Bergin, Z. Sun, D. Rickard, P. V. Streich, J.P. Hamilton, J.N. Coleman, "Multicomponent Solubility Parameters for Single-Walled Carbon Nanotube–Solvent Mixtures", **ACS Nano.** v.3, pp. 2340–2350, 2009. doi:10.1021/nn900493u.
- [46] C.P.L. Rubinger, R.L. Moreira, L.A. Cury, G.N. Fontes, B.R.A. Neves, A. Meneguzzi, C.A. Ferreira, "Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer films of poly(5-amino-1-naphthol) conjugated polymer", **Appl. Surf. Sci.** v.253, pp. 543–548, 2006. doi:10.1016/j.apsusc.2005.12.096.
- [47] D.M. Mattox, **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**, Second Edi, Elsevier, Oxford, UK. 2010. doi:10.1016/B978-0-8155-2037-5.00018-6.
- [48] A.K. Rumaiz, S. Franklin, S. Buzby, S.I. Shah, "2. Physical Vapor Deposition", in: **Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.**, Chapter 2, John Wiley & Sons, Inc., 2006: pp. 1–20. doi:10.1002/0471238961.06091213130...1.
- [49] T. Shirman, D. Freeman, Y.D. Posner, I. Feldman, A. Facchetti, M.E. van der Boom, "Assembly of Crystalline Halogen-Bonded Materials by Physical Vapor Deposition", **J. Am. Chem. Soc.** v.130, pp. 8162 – 8163, 2008. doi:10.1021/ja8029784.
- [50] B.W. Zeiger, K.S. Suslick, "Sonofragmentation of molecular crystals", **J. Am. Chem. Soc.** v.133, pp. 14530–14533, 2011. doi:10.1021/ja205867f.
- [51] K.S. Suslick, N.C. Eddingsaas, D.J. Flannigan, S.D. Hopkins, H. Xu, "The Chemical History of a Bubble", **Acc. Chem. Res.** v.51, pp. 2169–2178, 2018. doi:10.1021/acs.accounts.8b00088.
- [52] I. Berlanga, R. Mas-Ballesté, F. Zamora, "Tuning delamination of layered covalent organic frameworks through structural design", **Chem. Commun.** v.48, pp. 7976–7978, 2012. doi:10.1039/c2cc32187d.
- [53] D. Majumdar, N. Baugh, S.K. Bhattacharya, "Ultrasound assisted formation of reduced graphene oxide-copper (II) oxide nanocomposite for energy storage applications", **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.** v.512, pp. 158–

- 170, 2017. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.10.010.
- [54] T. Soltani, B. Kyu Lee, "A benign ultrasonic route to reduced graphene oxide from pristine graphite", **J. Colloid Interface Sci.** v. 486, pp. 337 – 343, 2017. doi:10.1016/j.jcis.2016.09.075.
- [55] E.D. Grayfer, M.N. Kozlova, V.E. Fedorov, "Colloidal 2D nanosheets of MoS<sub>2</sub> and other transition metal dichalcogenides through liquid-phase exfoliation", **Adv. Colloid Interface Sci.** v.245, pp. 40–61, 2017. doi:10.1016/j.cis.2017.04.014.
- [56] M. Blander, J.L. Katz, "Bubble nucleation in liquids", **AIChE J.** v.21, pp. 833–848, 1975. doi:10.1002/aic.690210502.
- [57] K.S. Suslick, "The Chemical Effects of Ultrasound", **Sci. Am.** pp. 80–86, February, 1989. doi:10.1038/scientificamerican0289-80.
- [58] F. Lugli, F. Zerbetto, "An introduction to bubble dynamics", **Phys. Chem. Chem. Phys.** v.9, pp. 2447–2456, 2007. doi:10.1039/b700766c.
- [59] K. Yamada, H. Emori, K. Nakazawa, "Bubble expansion rates in viscous compressible liquid", **Earth, Planets Sp.** v.58, pp. 865–872, 2006. doi:10.1186/BF03351991.
- [60] T.Y. Wu, N. Guo, C.Y. Teh, J.X.W. Hay, "Chapter 2. Theory and Fundamentals of Ultrasound", in: **Adv. Ultrasound Technol. Environ. Remediat.**, T. Y. Wu, Chapter 2, Amsterdam, NE, Springer Netherlands, 2013. doi:10.1007/978-94-007-5533-8.
- [61] Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, "Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater", **Desalination.** v.277, pp. 1 – 14, 2011. doi:10.1016/j.desal.2011.04.049.
- [62] M. Lupacchini, A. Mascitti, G. Giachi, L. Tonucci, N. D'Alessandro, J. Martinez, E. Colacino, "Sonochemistry in non-conventional, green solvents or solvent-free reactions", **Tetrahedron.** v.73, pp. 609–653, 2017. doi:10.1016/j.tet.2016.12.014.
- [63] T. Leong, M. Ashokkumar, S. Kentish, "The Fundamentals of Power Ultrasound - A Review", **Acoust. Aust.** v.39, pp. 54–63, 2011.
- [64] B.W. Zeiger, K. Suslick, "Sonofragmentation of molecular crystals: Observations and Modeling", in: **Proc. Meet. Acoust.**, pp. 045089-045089, Montreal, Canada, 2013. doi:10.1121/1.4800930.
- [65] T. Prozorov, R. Prozorov, K.S. Suslick, "High velocity interparticle collisions driven by ultrasound", **J. Am. Chem. Soc.** v.126, pp. 13890 – 13891, 2004. doi:10.1021/ja049493o.
- [66] M.S. Plesset, C. Pasadena, "The Dynamics of Cavitation Bubbles", **J. Appl. Mech.** v.9, pp. 277–282, 1949.

- [67] C.N. Nanev, "Theory of Nucleation", in: **Handb. Cryst. Growth** Second Ed., Elsevier, Amsterdam, NE, 2015. doi:10.1016/B978-0-444-56369-9.00007-1.
- [68] S.F. Jones, G.M. Evans, K.P. Galvin, "Bubble nucleation from gas cavities - A review", **Adv. Colloid Interface Sci.** v.80, pp. 27–50, 1999. doi:10.1016/S0001-8686(98)00074-8.
- [69] C.-C. Chen, L.-C. Hung, H.-K. Hsu, "Heterogeneous Nucleation of Water Vapor on Particles of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, and Carbon Black", **J. Colloid Interface Sci.** v.157, pp. 465–477, 1993. doi:10.1006/jcis.1993.1209.
- [70] S.D. Lubetkin, "The kinetics of nucleation of adamantane crystals from the vapor", **J. Chem. Phys.** v.89, pp. 7502–7509, 1988. doi:10.1063/1.455283.
- [71] M. Ohring, **Materials Science of Thin Films**, 2nd Edition, Academic Press, Cambridge, MA, USA, 2001. doi:10.1016/B978-0-12-524975-1.50019-7.
- [72] N. Li, M. Zinke-Allmang, "Classification of cluster morphologies", in: **Handb. Thin Film.**, Elsevier, Amsterdam, NE, pp. 1 – 59, 2002. doi:10.1016/B978-012512908-4/50020-5.
- [73] D. Nečas, P. Klapetek, "Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis", **Cent. Eur. J. Phys.** v.10, pp. 181–188, 2012. doi:10.2478/s11534-011-0096-2.
- [74] A. Givan, A. Loewenschuss, C.J. Nielsen, "FTIR Studies of Annealing Processes in Low Temperature Pure and Mixed Amorphous Ice Samples", **J. Phys. Chem. B.** v.101, pp. 8696–8706, 1997. doi:10.1021/jp9710291.
- [75] D. Peak, G.W. Luther III, D.L. Sparks, "ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide", **Geochim. Cosmochim. Acta.** v.67, pp. 2551–2560, 2003. doi:10.1016/S0016-7037(03)00096-6.
- [76] K. Reichelt, "Nucleation and growth of thin films", **Vacuum.** v.38, pp. 1083–1099, 1988. doi:10.1016/0042-207X(88)90004-8.
- [77] A.M. Kaushal, A.K. Chakraborti, A.K. Bansal, "FTIR studies on differential intermolecular association in crystalline and amorphous states of structurally related non-steroidal anti-inflammatory drugs", **Mol. Pharm.** v. 5, n. 6, pp. 937-945, 2008. doi:10.1021/mp800098d.
- [78] S. Jhulki, A.M. Evans, X. Hao, M.W. Cooper, C.H. Feriante, J. Leisen, H. Li, D. Lam, M.C. Hersam, S. Barlow, J.-L. Brédas, W.R. Dichtel, S.R. Marder, "Humidity Sensing through Reversible Isomerization of a Covalent Organic Framework," **J. Am. Chem. Soc.** v.142, n.2, pp. 783-791, 2020. doi:10.1021/jacs.9b08628.
- [79] MALVERN PANANALYTICAL, **Zetasizer Nano Series User Manual**, MAN0317 ed., Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK, Malvern Ltd., 2004. <https://www.malvernpananalytical.com>.

- [80] C.E. Brennen, "Chapter 1 - Cavitation and Bubble Dynamics" - in: Christopher E. Brennen, **Cavitation Bubble Dyn.**, Chapter 1, Oxford, UK. Oxford University Press, 1995. doi:10.1017/CBO9781107338760.002.
- [81] M.S. Plesset, C. Pasadena, "The Dynamics of Cavitation Bubbles", **J. Appl. Mech.** v. 48, pp. 277 – 282, 1949.
- [82] T.A. Snyder, M.J. Braun, K.C. Pierson, "Two-way coupled Reynolds and Rayleigh-Plesset equations for a fully transient, multiphysics cavitation model with pseudo-cavitation", **Tribol. Int.** v. 93, pp. 429 – 445, 2016. doi:10.1016/j.triboint.2015.08.040.
- [83] A. Dukhin, S. Parlia, "Ultrasound induced colloidal particles oscillation in liquid at elevated temperatures", **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.** v. 506, pp. 148 – 153, 2016. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.06.030.
- [84] F. Caupin, E. Herbert, "Cavitation in water: a review", **Comptes Rendus Phys.** v.7, pp. 1000 – 1017, 2006. doi:10.1016/j.crhy.2006.10.015.
- [85] F. Lugli, S. Höfner, F. Zerbetto, "The collapse of nanobubbles in water", **J. Am. Chem. Soc.** v. 127, pp. 8020 – 8021, 2005. doi:10.1021/ja0505447.
- [86] F. Monroy, "Surface hydrodynamics of viscoelastic fluids and soft solids: Surfing bulk rheology on capillary and Rayleigh waves", **Adv. Colloid Interface Sci.** v.247, pp. 4 – 22, 2017. doi:10.1016/j.cis.2017.07.006.
- [87] T.A. Snyder, M.J. Braun, K.C. Pierson, "Two-way coupled Reynolds and Rayleigh-Plesset equations for a fully transient, multiphysics cavitation model with pseudo-cavitation", **Tribol. Int.** v. 93, pp. 429 – 445, 2016. doi:10.1016/j.triboint.2015.08.040.
- [88] E.A. Brujan, P.R. Willaims, "Bubble Dynamics and Cavitation in non-Newtonian Liquids", **Rheol. Rev.** pp. 147–172, 2005. <http://www.bsr.org.uk>.
- [89] F. Grieser, M. Ashokkumar, "The effect of surface active solutes on bubbles exposed to ultrasound", **Adv. Colloid Interface Sci.** v. 89–90, pp. 423–438, 2001. doi:10.1016/S0001-8686(00)00064-6.
- [90] A. Mukhopadhyay, S.S. Xantheas, R.J. Saykally, "The water dimer II: Theoretical investigations", **Chem. Phys. Lett.** v. 700, pp. 163 – 175, 2018. doi:10.1016/j.cplett.2018.03.057.
- [91] S. Park, J. An, I. Jung, R.D. Piner, S.J. An, X. Li, A. Velamakanni, R.S. Ruoff, "Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents", **Nano Lett.** v. 9, pp. 1593–1597, 2009. doi:10.1021/nl803798y.
- [92] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S.D. Bergin, J.N. Coleman, "Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery", **Langmuir.** v.26, pp. 3208–3213, 2010. doi:10.1021/la903188a.