

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP INSTITUTO DE QUÍMICA DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

Padrões eletrostáticos e nanomecânicos de superfícies isolantes: um estudo por microscopia de força Kelvin (KFM) e microscopia de força pulsada digital (DPFM).

Rubia Figueredo Gouveia

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

Campinas, 6 de abril de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

G745p	Gouveia, Rubia Figueredo. Padrões eletrostáticos e nanomecânicos de superfícies isolantes: um estudo por microscopia de força Kelvin (KFM) e microscopia de força pulsada digital (DPFM) / Rubia Figueredo Gouveia Campinas, SP: [s.n], 2010.
	Orientador: Fernando Galembeck.
	Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	 Adsorção de água. 2. Potencial elétrico. Superfícies isolantes. 4. Partículas inorgânicas. Galembeck, Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Electrostatic and nanomechanical patterning of insulator surfaces: a study by Kelvin force microscopy (KFM) and digital pulsed force microscopy (DPFM)

Palavras-chaves em inglês: Water adsorption, Electric potential, Insulator surfaces, Inorganic particles

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Fernando Galembeck (orientador), Edvani Curti Muniz (DQI-UEM), Margareth Spangler Andrade (CETEC-MG), Edvaldo Sabadini (IQ-UNICAMP), Ítalo Odone Mazali (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 06/04/2010

Eu dedico esta tese a minha mãe Dalci e ao meu pai Elizeu (*in memoriam*)

Agradecimentos

A Deus, que nos permite sonhar e realizar os nossos sonhos.

Ao professor Fernando Galembeck, pela orientação, pelas preciosas discussões durante a realização desta tese, pela motivação e pelo seu grande exemplo como pesquisador.

À minha querida e amada mãe, pelo amor, pelo apoio incondicional, pelo otimismo e pelos valiosos conselhos.

Aos meus familiares, em especial, meus tios Dilma e Ricardo e meus primos Paulo e Lucas, pelo apoio financeiro, pelo incentivo e otimismo.

Ao CNPq, pela bolsa de doutorado, ao Instituto do Milênio de Materiais Complexos, INOMAT e INCT pelo apoio financeiro.

À Maria, pelos treinamentos nos microscópios de varredura por sonda, pela ajuda em todos os aspectos práticos neste laboratório, pela sua disponibilidade, simpatia e bom humor e ainda mais, pela amizade.

Aos colegas do grupo: Ana, Ádamo, Carlos Costa, Carlos Leite, César, Elisângela, Fábio, Fabiana, Fernando, Helisson, Leandra, Lucimara, Luís, José Rubens, Mauro, Márcia, Melissa, Marcos, Rafael, Renato, Shah, Sérgio, Telma e Thiago pelas sugestões sobre o trabalho e ajuda em assuntos diversos. Em especial, aos meus queridos amigos, Camila, Cris, Léo, Juliana, Marilene e Yara, por tudo isso e por ter compartilhado comigo momentos de companheirismo, cafezinhos e pela amizade.

Ao Dr. Alexander Gigler, pela ajuda no tratamento dos dados de DPFM.

Aos meus queridos amigos Paranaenses, Sassi, Deise, Jucimar e Vandete, pela amizade, pelo grande apoio e pelos momentos de companheirismo.

Ao querido Clésio, pelo incentivo, pelo apoio e por ser uma pessoa tão otimista.

Às meninas que passaram pela república durante todos esses anos, em especial, minhas queridas amigas, Aline e Cris pela amizade, pelo companheirismo e por tornar o ambiente tão familiar e agradável.

À CPG, aos técnicos e funcionários do IQ-Unicamp, pela ajuda em assuntos diversos.

Ao Centro de Componentes Semicondutores da Unicamp, pela preparação das amostras de sílica recoberta por eletrodos de ouro interdigitados.

CURRICULUM VITAE

Dados pessoais

Rubia Figueredo Gouveia Brasileira, nascida em Paranavaí-PR em 29/01/1981 E-mail: rubia_gouveia@yahoo.com.br

Formação Acadêmica

2003 - 2005: Mestrado em Físico-Química. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas - SP, Brasil. Dissertação: Padrões eletrostáticos em uma superfície de sílica: um modelo para o acúmulo de cargas elétricas em isolantes. Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

1998 - 2002: Bacharelado em Química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá - PR, Brasil.

Artigos completos publicados em periódicos

1. Gouveia, R. F.; Galembeck, F. <u>Electrostatic charging of hydrophilic particles due</u> to water adsorption. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131, 11381.

2. Rezende, C. A.; Gouveia, R. F.; da Silva, M. A.; Galembeck, F. <u>Detection of charge distributions in insulator surfaces</u>. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2009, 21, 263002. (invited topical review).

3. Pereira, A. G. B.; Gouveia, R. F.; Carvalho, G. M.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C. Polymer blends based on PEO and starch: miscibility and spherulite growth rate evaluated through DSC and optical microscopy. *Materials Science & Engineering C* 2009, 29, 499.

4. Gouveia, R. F.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F. <u>Water vapor adsorption effect on</u> <u>silica surface electrostatic patterning</u>. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 17193.

5. Galembeck, F.; Valadares, L. F.; Braganca, F. C.; Gouveia, R. F.; Silva M. C. V. M. <u>Morphology and microchemistry of colloidal polymers</u>. *Macromolecular Symposia* 2006, 245, 307.

6. Gouveia, R. F.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F. <u>Electrostatic patterning of a silica</u> <u>surface: a new model for charge build-up on a dielectric solid</u>. *Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109, 4631.

7. Costa, C. A. R.; Gouveia, R. F.; Rezende, C. A.; Galembeck, F. <u>A new and</u> simple procedure for electric potential mapping by phase contrast in AFM. *Microscopy and Microanalysis* 2005, 11, 14.

8. Galembeck, F.; Ramos, A. F.; Gouveia, R. F. <u>Eletricidade estática: onde ficam</u> <u>as cargas?</u> *Ciência Hoje* CH-208, 2004, 35, 32.

Participação em eventos e trabalhos mais recentes apresentados em congressos

Gouveia, R. F. <u>Determinación de distribuciones de cargas en superfícies de aislantes mediante AFM.</u> In: Escuela de microscopías de barrido por sondas: principios y aplicaciones. Centro Argentino – Brasileño de Nanotecnologia, 2009, Buenos Aires – Argentina (participação como palestrante convidada).

Gouveia, R. F.; Galembeck, F. <u>Electrostatic patterning on silica surfaces: role of water vapor adsorption</u>. In: 13th International Conference on Surface and Colloid Science, ICSCS 2009, New York - NY.

Gouveia, R. F.; Galembeck, F. <u>Non-electroneutrality of silica surfaces: role of water</u> <u>adsorption</u>. In: 11th International Conference on Advanced Materials, ICAM 2009, Rio de Janeiro – RJ.

Gouveia, R. F.; Galembeck, F. <u>Local nanomechanical properties of aluminum</u> phosphate and titanium dioxide particles: determination by digital pulsed force <u>mode (DPFM)</u>. In: 9th International Conference on Nanostructured Materials, 2008, Rio de Janeiro – RJ.

Gouveia, R. F.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F. <u>Electrostatic charging of a silica</u> <u>surface: role of atmospheric water adsorption.</u> In: Fourth Latin American Symposium of Scanning Probe Microscopy, LASPM 2007, Mar del Plata – Ar.

Total de trabalhos publicados em anais de congressos:

18 internacionais e 11 nacionais

Participação em congressos:

8 internacionais e 10 nacionais

Experiência Didática

2007: Programa estágio docente (PED). Atividades de docência parcial sob supervisão.

Disciplina: Laboratório de química aplicada Coordenador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

2004: Programa estágio docente (PED). Atividades de docência parcial sob supervisão. Disciplina: Físico – química experimental Coordonadoros: Profe Dro. Watson Lobio Edualdo Sabadini

RESUMO

PADRÕES ELETROSTÁTICOS E NANOMECÂNICOS DE SUPERFÍCIES ISOLANTES: UM ESTUDO POR MICROSCOPIA DE FORÇA KELVIN (KFM) E MICROSCOPIA DE FORÇA PULSADA DIGITAL (DPFM).

Os fenômenos eletrostáticos e suas consequências são familiares para a maioria das pessoas, mas o conhecimento sobre este tópico ainda é bastante empírico. Persistem grandes dificuldades na correlação de idéias fundamentais da teoria atômico-molecular com observações experimentais da eletrostática de materiais isolantes. A hipótese explorada nessa tese é: a atmosfera é uma fonte de cargas elétricas em isolantes, devido à partição de grupos OH e H⁺ associados à adsorção de água. Logo, interações específicas entre íons presentes na água e sólidos isolantes contribuem para os padrões de cargas. Neste trabalho foram analisados padrões eletrostáticos em uma superfície de sílica recoberta por eletrodos de ouro produzidos por técnicas microlitográficas e partículas amorfas de fosfato de alumínio e sílica de Stöber utilizando a microscopia de força Kelvin (KFM) sob umidade relativa controlada. Os potenciais elétricos sobre a superfície de sílica dependem fortemente da umidade relativa, bem como da polarização dos eletrodos de ouro. A formação e dissipação dos padrões eletrostáticos são mais rápidas sob altas umidades. Já em baixas umidades a preservação dos potenciais elétricos é mais efetiva. Os potenciais elétricos das partículas de sílica e fosfato de alumínio são fortemente influenciados pela umidade relativa, sendo alterados mesmo em um ambiente completamente isolado eletricamente e aterrado. Os potenciais são modificados por eventos de adsorção e dessorção de água: sílica de Stöber torna-se mais negativa com o aumento da umidade, enquanto o fosfato de alumínio torna-se menos negativo, na ausência de qualquer ação de indução por um campo elétrico. Os resultados mostraram que a adsorção de água modifica os padrões de cargas de superfícies inorgânicas em escala nanométrica e que a eletroneutralidade não é uma característica geral de materiais isolantes. Neste trabalho também foram examinadas propriedades mecânicas de rigidez e adesão em nanoescala de partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio, utilizando a microscopia de força pulsada digital (DPFM). As partículas apresentam uma grande heterogeneidade mecânica, mostrando domínios bastante diferenciados entre si. A nanoindentação da ponteira do AFM sobre as partículas mostrou que o dióxido de titânio apresenta maiores valores de rigidez, módulo de Young, força e energia de adesão e de histerese na deformação de suas superfícies.

ABSTRACT

ELECTROSTATIC AND NANOMECHANICAL PATTERNING OF INSULATOR SURFACES: A STUDY BY KELVIN FORCE MICROSCOPY (KFM) AND DIGITAL PULSED FORCE MICROSCOPY (DPFM).

Electrostatic charging is familiar to most persons but knowledge on this topic is still rather empiric, mainly because fundamental ideas on the structure of matter are not well connected to the phenomenology of insulator charging. This thesis explores the following hypothesis: the atmosphere is as an electric charge reservoir for insulators, due to the partition of OH⁻ and H⁺ groups associated to water adsorption. Thus, specific interactions between ions of adsorbed layers of water and insulating solids contribute to charge patterning. In this work, electrostatic patterning was examined in a silica surface partially covered with sets of interdigitated gold electrodes produced by microlithography techniques and also in aluminum phosphate and Stöber silica amorphous particles, using Kelvin force microscopy (KFM) under controlled relative humidity. Electric potentials acquired from the silica surface depend largely on the relative humidity as well as on the applied potentials at the gold electrodes. Pattern formation and dissipation are much faster under high relative humidity while the charged or discharged silica states are both more stable at low humidity. The electric potential measured along the surface of amorphous particles changes with relative humidity within an electrically shielded and grounded environment. Thus, water adsorption and desorption modify charge status of these particles: Stöber silica surface becomes more negative at higher humidity while aluminum phosphate becomes less negative, without any external electric potential or inductive input. These results show that water adsorption modifies charge status of inorganic surfaces and that electroneutrality is not a widespread characteristic of insulating materials. Another section of the thesis describes local nanomechanical stiffness and adhesion properties for aluminum phosphate and titanium dioxide particles, using digital pulsed force microscopy (DPFM). Aluminum phosphate and titanium dioxide particle domains present a large degree of heterogeneity. Aluminum phosphate particles are softer materials than titanium dioxide, undergoing greater nanoindentation of the AFM tip. On the other hand, titanium dioxide particle surfaces present larger stiffness, Young modulus, tipadhesion force, energy dissipated by hysteresis and detachment energy than aluminum phosphate particles.

Índice Analítico

Lista de a	breviaturas e símbolosxix
Símbolos	de unidadesxxi
Lista de T	abelasxxii
Lista de F	ïgurasxxiii
CAPÍTUL	0 1 1
1. Padro	ões eletrostáticos em superfícies isolantes: efeito da adsorção de água. 1
1.1. Co	ntribuição e organização do capítulo 13
1.2. Int	rodução 4
1.2.1.	Eletrização de materiais isolantes4
1.2.2.	Padrões eletrostáticos em isolantes: antecedentes deste grupo de
pesquisa	
1.2.2.1.	Látexes
1.2.2.2.	Termoplásticos11
1.2.2.3.	Celulose12
1.2.3.	Partículas inorgânicas13
1.2.3.1.	Partículas de fosfato de alumínio13
1.2.3.2.	Partículas de sílica de Stöber14
1.3. Int	rodução às técnicas microscópicas usadas nesta tese 16
1.3.1.	Método de Kelvin16
1.3.2.	Microscopia de força Kelvin (KFM)18
1.4. Ob	jetivos20
1.5. Ma	iteriais e métodos 20
1.5.1.	Preparação das amostras20
1.5.1.1.	Preparação da amostra de calibração do microscópio de força
Kelvin (Kl	FM)20
1.5.2.	Preparação das amostras de fosfato de alumínio21
1.5.3.	Preparação das amostras de sílica de Stöber22

1.5.4.	Microscopia de força Kelvin (KFM)22
1.5.4.	1. Procedimento de aquisição das imagens de KFM
1.5.5.	Determinação da carga eletrostática utilizando o método de Faraday
cup	
1.6.	Resultados27
1.6.1.	Padrões eletrostáticos em superfícies de sílica: efeito da adsorção de
água	
1.6.2.	Padrões eletrostáticos em partículas hidrofílicas devido à adsorção de
água	
17	Discussão 48
171	Padrãos alatrastáticos om superfícios de sílios reseberta por eletrodos
1./.I.	radioes eletrostaticos em superincies de sinca recoberta por eletrodos
	o: eleito da adsorção de agua
1.7.2.	Padroes eletrostaticos em particulas hidrofilicas devido a adsorção de
agua	
1.8.	Conclusões54
1.8. CAPÍ	Conclusões
1.8. CAPÍ1 2. P	Conclusões
 1.8. CAPÍ 2. P de titâ 	Conclusões
1.8.CAPÍ2. Pde titâ	Conclusões
 1.8. CAPÍ1 2. P de titâ 2.1. 	Conclusões
 1.8. CAPÍI 2. P de titâ 2.1. 2.2. 	Conclusões
 1.8. CAPÍI 2. P de titâ 2.1. 2.2.1. 	Conclusões. 54 FULO 2 55 ropriedades nanomecânicas de partículas de fosfato de alumínio e dióxido 55 nio 55 Contribuição e organização do capítulo 2 57 Introdução 58 Curvas de força em função da distância 58
 1.8. CAPÍI 2. P de titâ 2.1. 2.2.1. 2.2.2. 	Conclusões 54 FULO 2 55 ropriedades nanomecânicas de partículas de fosfato de alumínio e dióxido 55 Contribuição e organização do capítulo 2 57 Introdução 58 Curvas de força em função da distância 58 Microscopia de força pulsada digital (DPFM). 60
 1.8. CAPÍ 2. P de titâ 2.1. 2.2. 2.2.1. 2.2.2. <i>2.2.2.</i> 	Conclusões. 54 FULO 2 55 ropriedades nanomecânicas de partículas de fosfato de alumínio e dióxido 55 Contribuição e organização do capítulo 2 57 Introdução. 58 Curvas de força em função da distância. 58 Microscopia de força pulsada digital (DPFM). 60 1. Aplicações da microscopia de força pulsada digital (DPFM).
 1.8. CAPÍT 2. P de titâ 2.1. 2.2.1. 2.2.2. 2.2.2. 2.2.2. 2.3. 	Conclusões
 1.8. CAPÍT 2. P de titâ 2.1. 2.2.1. 2.2.2. 2.2.2. 2.3. 2.4. 	Conclusões
 1.8. CAPÍT 2. P de titâ 2.1. 2.2.1. 2.2.2. 2.2.2. 2.3. 2.4.1. 	Conclusões. 54 FULO 2 55 ropriedades nanomecânicas de partículas de fosfato de alumínio e dióxido 55 Contribuição e organização do capítulo 2 57 Introdução. 58 Curvas de força em função da distância. 58 Microscopia de força pulsada digital (DPFM). 60 1. Aplicações da microscopia de força pulsada digital (DPFM). 65 Materiais e métodos. 65 Preparação das amostras. 65

2.5.	Resultados67
2.5.1.	Propriedades nanomecânicas de partículas de fosfato de alumínio e
dióxido	o de titânio67
2.6.	Discussão79
2.6.1.	Propriedades nanomecânicas de partículas de fosfato de alumínio e
dióxido	o de titânio79
2.7.	Conclusões81
3.	Considerações finais83
4.	Anexos85
4.1.	Anexo I
4.2.	Anexo II
4.3.	Anexo III
5.	Referências

Lista de abreviaturas e símbolos

A	Amperímetro
A	Área de contato
AC	Corrente alternada
A _{DPFM}	Amplitude de oscilação
AFM	Microscopia de força atômica
a _i	Atividade da espécie i
DC	Corrente contínua
DPFM	Microscopia de força pulsada digital
Dpi	Dots per inch
E	Módulo de Young
EELS	Espectroscopia de perda de energia de elétrons
EFM	Microscopia de força elétrica
EPDM	Borracha de etileno- <i>co</i> -propileno- <i>co</i> -dieno
ESI	Imagem por espectroscopia de elétrons
F	Constante de Faraday
F _{Máx}	Força máxima
HCI	Ácido clorídrico
i(t)	Corrente elétrica
k _c	Constante de mola do cantilever
KFM	Microscopia de força Kelvin
PC	Policarbonato
PCS	Espectroscopia de correlação de fótons
PE	Polietileno
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
PNIPAM	Poli (N-isopropilacrilamida)
PP	Polipropileno
PPO	Poli (óxido de fenileno)

PS	Poliestireno
PS-AAM	Poli(estireno- <i>co</i> -acrilamida)
PS-hema	Poli(estireno- <i>co</i> -hidroxiacrilato de metila)
PTFE	Politetrafluoretileno
R	Constante dos gases
r	Raio da sonda
RH	Umidade relativa
S	Rigidez do material
SB	Estireno – butadieno
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SEPM	Microscopia de varredura de potencial elétrico
SPM	Microscopia de varredura por sonda
т	Temperatura
t	Tempo
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TEOS	Ortosilicato de tetraetila
Ti	Titânio
TiO ₂	Dióxido de titânio
V	Potencial elétrico
VA	Potencial elétrico da amostra
V _{PD}	Diferença de potencial
V _k	Potencial elétrico na sonda de Kelvin
V ₀	Tensão variável
Zi	Valência da espécie i
z(t)	Posição do <i>cantilever</i>
ΔC	Variação na capacitância
δ _c	Deflexão do <i>cantilever</i>
μ	Potencial eletroquímico da espécie i
μi ⁰	Potencial químico da espécie i
ν	Frequência aplicada
φ	Fase do sinal
ω	Frequência de oscilação

хх

Símbolos de unidades

fC	Femtocoulomb
Hz	Hertz
GPa	Gigapascal
J	Joule
kHz	Quilohertz
m	Metro
min	Minuto
mm	Milímetro
ms	Milisegundo
MV	Megavolt
mV	Milivolt
Ν	Newton
nm	Nanômetro
nN	Nanonewton
рС	Picocoulomb
S	Segundo
V	Volt
O ⁰	Grau Celsius
μm	Micrômetro

Lista de Tabelas

Tabela	1. N	Aódulos de Y	oung de v	ários	materia	is rele	van	tes para es	te tr	abalho	. 78
Tabela	2.	Propriedade	s obtidas	por	DPFM	para	as	partículas	de	fosfato	de
alumínio e dióxido de titânio											

Lista de Figuras

Figura 1. (a) Mecanismo de transferência iônica no contato envolvendo materiais que contem íons móveis
Figura 2. Imagens de EFM e KFM de alguns polímeros e materiais inorgânicos 10
Figura 3. Reações competitivas envolvidas na síntese de partículas de sílica de Stöber
Figura 4. Circuito utilizado no método de Kelvin, mostrando a formação de um capacitor de placas paralelas entre o eletrodo de Kelvin e a superfície sob investigação
Figura 5. Representação esquemática do microscópio de força Kelvin (KFM) 19
Figura 6. Imagem de AFM de uma superfície de sílica recoberta por eletrodos de ouro
Figura 7. Imagens de KFM de uma superfície de sílica recoberta por eletrodos interdigitados de ouro
Figura 8. Potenciais elétricos em função dos perfis de linha horizontais indicados na imagem de KFM da Figura 7
Figura 9. Potenciais elétricos em função dos perfis de linha horizontais indicados na Figura 7
Figura 10. Potencial elétrico sobre a superfície de sílica recoberta por eletrodos de ouro em função do tempo
Figura 11. (a) Diferença de potencial elétrico aplicado nos eletrodos de ouro utilizando uma fonte de potencial DC
Figura 12. (a) Diferença de potencial elétrico aplicado nos eletrodos de ouro utilizando uma fonte de potencial DC

Figura 13. Imagens de AFM (esquerda) e KFM (direita) de uma mesma área para as partículas de fosfato de alumínio
Figura 14. Perfis de linha obtidos das cinco imagens consecutivas de KFM em uma mesma área da amostra de fosfato de alumínio
Figura 15. Imagens de KFM em 3D para as partículas de fosfato de alumínio 39
Figura 16. Valores de potenciais elétricos em função da umidade relativa para um mesmo ponto nas imagens da Figura 13
Figura 17. Gradientes de potencial elétrico calculados em função da posição da amostra
Figura 18. Imagens de AFM (esquerda) e KFM (direita) de uma mesma área para as partículas de sílica de Stöber
Figura 19. Perfis de linha obtidos das cinco imagens consecutivas de KFM em uma mesma área da amostra de sílica de Stöber
Figura 20. Valores de potenciais elétricos em função da umidade relativa para um mesmo ponto nas imagens da Figura 18
Figura 21. Gradientes de potencial elétrico calculados em função da posição da amostra
Figura 22. Representação esquemática do comportamento de moléculas de água nos eletrodos e superfícies de sílica, bem como a formação de grupos silanóis sobre a sílica
Figura 23. Representação esquemática de uma curva de força em função da distância obtida por AFM 60
Figura 24. Oscilação da cerâmica piezoelétrica (linha pontilhada) e sinal de força aplicado no <i>cantilever</i> (linha contínua) durante um período de modulação 62

Figura 26. Imagens de AFM (esquerda) e rigidez (direita) obtidas por DPFM. 68

Figura 28. Perfis de linha obtidos das imagens das Figuras 26 e 27......70

Figura 29. Força aplicada à sonda em função do tempo......71

Figura	38.	Fotografia	do	equipamento	usado	para	determinação	de	cargas
eletrost	ática	s (Faraday	cup)						86

Figura	39. N	Micrografia	eletrônica	de	varredura	de	uma	ponteira	de	silício	utilizada
nos exp	perim	nentos de D	PFM								86

CAPÍTULO 1

1. Padrões eletrostáticos em superfícies isolantes: efeito da adsorção de água

1.1. Contribuição e organização do capítulo 1.

Os fenômenos eletrostáticos são conhecidos há mais de 2500 anos e possuem implicações diretas em várias áreas da ciência. Atualmente muitos processos industriais importantes utilizam a eletrostática. Entretanto, mesmo considerando a longa história e o grande número de recursos que foram se tornando gradualmente disponíveis e utilizados no estudo de fenômenos de eletrização, persistem explicações muito vagas e às vezes contraditórias para os fenômenos de eletrização de isolantes.

Recentemente pesquisadores importantes tem se interessado por esse assunto como, por exemplo, George M. Whitesides, professor da Harvard University e Allen J. Bard professor da University of Texas. Revistas conceituadas também estão publicando sobre esse tema como a Science, Nature Materials e Journal of the American Chemical Society. Na literatura existem algumas propostas, mas há muitas questões cruciais importantes sobre esse assunto, ainda não respondidas.

Neste trabalho, propõe-se um novo modelo para a eletrização de materiais isolantes. A hipótese explorada é a seguinte: a atmosfera é uma fonte de cargas elétricas em isolantes, devido à partição de grupos OH⁻ e H⁺ associados à adsorção de água. Logo, interações específicas entre íons presentes na água e sólidos isolantes contribuem para os padrões de cargas nestes materiais.

Esse capítulo está dividido em cinco seções sendo que a primeira seção contem uma introdução geral sobre eletrostática abordando discussões sobre as espécies portadoras de cargas em isolantes e fenômenos que contribuem para a eletrização destes materiais. Além disso, apresenta um resumo de contribuições científicas de estudos anteriores realizados em nosso grupo de pesquisa. Em outra parte desta seção, é feita uma introdução às técnicas de análises empregadas neste capítulo.

A segunda seção descreve o procedimento experimental utilizado para obtenção das amostras isolantes e investigação da hipótese explorada nesta tese.

Na seção 3, são apresentados resultados experimentais originais, mostrando principalmente a influência da umidade relativa sob os padrões eletrostáticos de superfícies isolantes. A seção 4 é dedicada à discussão dos resultados apresentados na seção 3. Na seção 5 são apresentadas as conclusões deste capítulo.

1.2. Introdução.

1.2.1. Eletrização de materiais isolantes.

Os fenômenos eletrostáticos tem sido estudados há muitos anos e os resultados foram consolidados, por exemplo, no tratado de Maxwell [1]. A eletrostática atualmente está presente em muitas tecnologias e processos importantes. Alguns exemplos são: as máquinas de eletrocópias, impressoras a laser [2] e eletretos [3] que são encontrados em equipamentos baseados em transdutores acústicos (microfones, alto-falantes). Outros exemplos de processos baseados na eletrostática são a reciclagem de polímeros isolantes [4], a fabricação de nanofibras e nanotubos poliméricos por fiação eletrostática [5], a pintura eletrostática, que tem como princípio a adesão de partículas eletrizadas a uma superfície [6] e a filtração eletrostática [7].

No entanto, apesar dos fenômenos eletrostáticos e suas consequências serem familiares para a maioria das pessoas, o conhecimento sobre este tópico ainda é bastante empírico [8-10]. Persistem grandes dificuldades na correlação de idéias fundamentais da teoria atômico-molecular com observações experimentais da eletrostática de materiais isolantes [11-18]. Há muitas questões importantes sobre esse assunto ainda não respondidas. Por exemplo, quais são as espécies portadoras de cargas em um material isolante e como elas podem ser detectadas

e identificadas? Lawrence Schein, ex-pesquisador da Xerox em uma importante e recente revisão descreveu: "*Most researchers believe that insulator charging is a surface phenomenon. Creating a reproducible surface and obtaining experimental reproducibility among laboratories has been a challenge*" [8].

O desconhecimento dos mecanismos de acúmulo e dissipação de cargas eletrostáticas não é somente restrito à área de materiais. As pesquisas em geofísica não produziram ainda um modelo efetivo para explicar a eletrização da atmosfera [19,20].

Muitos processos industriais podem ser prejudicados devido ao acúmulo de cargas eletrostáticas em materiais isolantes. Por exemplo, a eletrização de pós causa dificuldades de manuseio e mesmo explosões [21,22], a descarga eletrostática danifica componentes eletrônicos [23] e o fluxo de líquidos dielétricos, gerando cargas estáticas, pode causar incêndios [24].

A introdução das microscopias de varredura por sonda (SPM)['] [25,26] está contribuindo para a solução desses problemas, revelando a existência de padrões eletrostáticos em vários tipos de materiais isolantes. Recentemente, em nosso grupo de pesquisa foram publicadas evidências da participação de íons na formação de padrões eletrostáticos em materiais dielétricos [27], especialmente os fabricados de polímeros coloidais e látexes [28,29]. A associação entre a microscopia de força Kelvin (KFM)ⁱⁱ e a microscopia eletrônica de transmissão, acoplada à espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS-TEM)ⁱⁱⁱ, permitiu a identificação de portadores de cargas em látex, como os íons K⁺, Na⁺ e R-SO₄⁻ introduzidos durante o processo de polimerização [30].

Além disso, padrões eletrostáticos sobre algumas superfícies de eletretos foram obtidos através do acúmulo de cargas permitido pela transferência de íons na superfície [31-33], como está mostrado na Figura 1a. Whitesides e

¹SPM, do inglês *scanning probe microscopy*

KFM, do inglês Kelvin force microscopy

^{III} EELS – TEM, do inglês *transmission electron microscopy based on electron energy-loss spectroscopy*

colaboradores [34] propuseram que a eletrização no contato entre materiais dielétricos é devida à partição assimétrica de grupos hidroxila de camadas de água adsorvida nas interfaces com materiais isolantes não-iônicos (Figura 1b). Evidências da adsorção específica de grupos OH⁻ na interface água-ar e águaóleo são bem estabelecidas na literatura [35-38].



Figura 1. (a) Mecanismo de transferência iônica no contato envolvendo materiais que contem íons móveis. (b) Mecanismo de partição assimétrica de hidroxilas entre camadas de água adsorvidas no contato envolvendo materiais isolantes não-iônicos [31].

Por outro lado, Bard e colaboradores [39,40], em trabalhos recentes descreveram observações que foram interpretadas admitindo a formação de elétrons livres como portadores de cargas em superfícies de polímeros: politetrafluoretileno (PTFE), poli (metacrilato de metila) (PMMA), nylon e polietileno (PE). A amostra de PTFE foi eletrizada e colocada em meio ácido de HCI. Os resultados mostraram que o pH da solução sofreu um aumento de 4 para 6.2 e

também provocou a formação de gás hidrogênio, que foi atribuída à presença de elétrons como sendo a carga do PTFE [41,42].

A eletricidade no contato entre metais e semicondutores é bem estabelecida na literatura [43], sendo explicada pela transferência de elétrons devido à diferença de função de trabalho das fases em contato. Admite-se que esse comportamento, na maioria dos casos, é a principal razão do efeito de Maxwell, isto é, o contato entre diferentes fases causa a separação de cargas nas interfaces. Essa idéia tem sido aplicada como a maior fonte de adesão eletrostática entre sólidos, mas a discussão sobre o mecanismo de adesão tornou-se difusa há muitos anos e muitos autores não dão importância aos mecanismos eletrostáticos de adesão.

Outro fenômeno importante que contribui para o estado de eletrização de isolantes é a adsorção de água sobre as superfícies. Este comportamento é conhecido por muitos autores e a tese de Schrödinger relata esse tópico [44]. O papel da água é atribuído à sua condutividade intrínseca [45], à sua capacidade de dissolver íons na superfície e à sua orientação dipolar sob um campo elétrico externo.

Outra hipótese pode ser considerada: os fenômenos eletrostáticos sob condições atmosféricas tem uma importante contribuição de íons da atmosfera [46], bem como íons gerados por água eletrizada adsorvida em superfícies. Os íons atmosféricos são portadores de cargas que migram sob a ação de campos elétricos, distribuídos dentro de um gradiente de potencial elétrico, de acordo com a equação de Poisson-Boltzmann [47]. Os íons são adsorvidos em superfícies sólidas e líquidas e descarregados eletroquimicamente em superfícies metálicas e semicondutoras.

A água em equilíbrio sob uma diferença de potencial apresenta excessos de concentração de íons H⁺ e OH⁻, de acordo com a equação de potencial eletroquímico (equação 1).

7

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + z_i FV \tag{1}$$

14

onde μ_i é o potencial eletroquímico da espécie i, μ_i^0 é o potencial químico no estado padrão da espécie i, R é a constante dos gases, T é a temperatura, a_i é a atividade da espécie i, z_i é a valência da espécie i, F é a constante de Faraday e V é o potencial elétrico na região em que se encontra a espécie i.

No caso de metais, a adsorção de água é bem conhecida. Entretanto, na literatura não é considerado que a água adsorvida em superfícies apresente excesso de concentração de cargas elétricas. Gerald Pollack e Kate Ovchinnikova [48] demonstraram recentemente a capacidade de água armazenar eletricidade em um experimento de eletrólise. Eles observaram que a corrente elétrica na água persistia por dez minutos após os eletrodos serem desligados. Os autores concluíram que a água em volumes macroscópicos possui a capacidade de armazenar separadamente excessos de cargas elétricas.

1.2.2. Padrões eletrostáticos em isolantes: antecedentes deste grupo de pesquisa [27].

O estudo dos padrões eletrostáticos em superfícies isolantes teve início em nosso grupo de pesquisa há mais de 10 anos. Muitos materiais isolantes foram examinados neste laboratório utilizando técnicas microscópicas.

Os materiais são analisados por microscopias de varredura por sonda (SPM) [49] nos seguintes modos de operação: microscopia de força Kelvin (KFM) ou microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM)^{iv} [50,51] que são

^{iv} SEPM, do inglês scanning electric potential microscopy

baseadas no método de Kelvin [25] e microscopia de força elétrica (EFM)^v [52]. Além das microscopias de sonda foram utilizadas microscopias analíticas, principalmente a microscopia eletrônica de transmissão, acoplada à espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS-TEM) e gerando imagens de espectroscopia de elétrons (ESI-TEM)^{vi}.

Os materiais isolantes apresentaram padrões de distribuição de cargas complexos, sendo estáveis em muitos casos, enquanto que em outras situações eles se modificam sob a ação de forças externas.

Um conjunto de micrografias de força Kelvin (KFM) e força elétrica (EFM) de alguns polímeros e materiais inorgânicos está apresentado na Figura 2. As imagens exemplificam a complexidade dos materiais e alguns destes serão discutidos nesta seção. A carga líquida dessas amostras é diferente de zero, mostrando que a eletroneutralidade não é uma característica destes materiais isolantes.

^v EFM, do inglês *electric force microscopy*

^{vi} ESI-TEM, do inglês transmission electron microscopy based on electron spectroscopy images



Figura 2. Imagens de EFM e KFM de alguns polímeros e materiais inorgânicos [27]. Regiões escuras representam potenciais elétricos mais negativos em relação às regiões mais claras nas imagens.

1.2.2.1. Látexes.

Látexes são polímeros coloidais que podem ser preparados de diferentes formas. Apresentam uma ampla faixa de tamanho de partículas, variabilidade morfológica e distribuição de seus constituintes [53], que podem ser analisados por microscopias analíticas e de sondas. As partículas formam filmes dependendo da sua temperatura de transição vítrea e as partículas podem ser utilizadas como templates [54]. Por esta razão, látexes são muito utilizados neste laboratório e são analisados por diferentes técnicas microscópicas.

Melissa Braga [55] e André Herzog [56] examinaram látexes de poli (estireno-*co*-hidroxiacrilato de metila) (PS-hema) por TEM e KFM. A síntese desse látex é iniciada por persulfato de potássio em uma emulsão aquosa na

ausência de surfactantes [57]. As partículas na dispersão apresentam morfologias aproximadamente esféricas, mas após a secagem são deformadas devido às forças de adesão capilares. As imagens de KFM apresentam estruturas caroçocasca, sendo a casca mais positiva que o caroço. A associação da KFM com a ESI-TEM permitiu a identificação dos portadores de cargas para o PS-hema [29]. Neste caso, as cargas negativas são resultantes do iniciador utilizado, resíduos de persulfato junto com as cadeias poliméricas, que são aprisionados no interior das partículas. Por outro lado, os contra-íons (potássio) ficam agregados na parte externa das partículas, consequentemente, formando uma casca com excesso de portadores de cargas positivas.

Érico Teixeira-Neto, em sua tese de doutorado, verificou também a formação de estruturas caroço-casca em látex de poli(estireno-*co*-acrilamida) (PS-AAM) [58] por microscopia de força Kelvin (KFM). No entanto, esse tipo de látex apresentou um comportamento bastante complexo. As partículas apresentam potenciais elétricos mais positivos de um lado de partícula, isto sugere a formação de um dipolo elétrico que é alinhado de acordo com o eixo cristalográfico da mica. Este comportamento foi explicado considerando que: (i) partículas de látex são multipolos ou dipolos elétricos plásticos e (ii) a superfície da mica é anisotrópica.

1.2.2.2. Termoplásticos.

Materiais termoplásticos típicos, como por exemplo, polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliestireno (PS) são formados por macromoléculas lineares ou ramificadas contendo átomos de carbono e hidrogênio, que deveriam formar somente estruturas eletroneutras. Algumas espécies iônicas são esperadas em termoplásticos devido aos seguintes fatores: (i) contaminantes, incluindo resíduos de catalisadores; (ii) espécies eletrizadas triboquimicamente produzidas durante a
extrusão e (iii) produtos de oxidação ou foto-oxidação devido à exposição ao ar ou luz solar.

Neste laboratório, distribuições de potenciais elétricos foram observadas em termoplásticos usando KFM. Superfícies de polietileno e polipropileno possuem padrões de potenciais elétricos irregulares com um grande contraste [28]. Imagens topográficas e de potencial elétrico foram simultaneamente obtidas com um grau de correlação variável, evidenciando a independência de aspectos topográficos e elétricos sobre a amostra.

Em um contexto diferente, peças de polietileno foram analisadas em escala macroscópica. Thiago Burgo, em sua dissertação de mestrado [59], verificou a dissipação de cargas em polietileno de baixa densidade (PEBD). Os potenciais elétricos são dissipados tanto mais rapidamente quanto maior a umidade relativa do sistema. Peças de PEBD apresentam um potencial elétrico de equilíbrio de aproximadamente -4V. As taxas de dissipação e o potencial de equilíbrio podem ser explicados pela formação de *clusters* de água que possuem um excesso de cargas negativas, sendo adsorvidos em PEBD.

1.2.2.3. Celulose.

Celulose é um polímero neutro que pode carregar alguns grupos ácido-base devido à oxidação, especialmente de grupos carboxílicos. O excesso de cargas induzidas em celulose, sob um potencial elétrico foi determinado utilizando o método de Kelvin [60]. Os resultados mostraram que a celulose sob um potencial elétrico positivo, acumula excesso de cargas negativas que são dissipadas quando o potencial elétrico é reduzido à zero. As velocidades de eletrização e dissipação de cargas elétricas na celulose são fortemente dependentes da umidade atmosférica e são interpretadas de acordo com o modelo para eletrização de isolantes, que é baseado no efeito do potencial elétrico sob o potencial elétrico sob o potencial elétrico sob o motencial elétric

1.2.3. Partículas inorgânicas.

1.2.3.1. Partículas de fosfato de alumínio.

Partículas de fosfato de alumínio amorfas são utilizadas neste trabalho para a verificação do modelo de eletrização em isolantes e também para a caracterização microscópica deste material, que tem importância tecnológica [61-66]. Esse produto é um novo pigmento branco baseado na formação de partículas ocas que são capazes de opacificar filmes de tintas [67], denominado de Biphor[™]. Essas partículas são nanoestruturadas, apresentando domínios de dimensões nanométricas formando uma morfologia caroço-casca, ou seja, a composição química e as propriedades da parte externa são diferentes do seu interior.

Os vazios dentro das partículas podem ser pré-formados, ou seja, ocorre a formação de partículas ocas durante a síntese. Por outro lado, eles podem ser formados durante a secagem de tintas à base de água [67]. Outra característica importante do fosfato de alumínio está relacionada com seu processo de fabricação, que pode ser denominado de química verde. Neste processo são usados reagentes bem conhecidos que podem ser manuseados com grande segurança e com baixo risco de agressão ao meio ambiente.

Trabalhos anteriores deste grupo [68] mostraram que o aquecimento de partículas de polifosfato de alumínio produz vazios no seu interior e esses vazios são poros fechados, devido à plasticidade do polifosfato. Assim, dependendo do tamanho dos vazios essas partículas deverão ter as propriedades requeridas de um pigmento branco. A tese de Marisa Beppu [69] descreveu a formação de vazios *in situ* durante a secagem de dispersões de látex e de partículas de fosfato de alumínio, formando filmes brancos opacos. Nancy Masson contribuiu para a compreensão da formação de géis, vidros e compósitos de polifosfatos [70]. Vítor Monteiro produziu nanopartículas de polifosfato de alumínio [71]. Além disso, o

fosfato de alumínio é fortemente compatível com partículas de látex, ocorrendo a formação de redes interpenetrantes [72], em um comportamento incomum em um sistema bifásico.

Recentemente, Cristiane Silva [73] em sua tese de doutorado, verificou que filmes compósitos de látex e fosfato de alumínio formam regiões vazias que são capazes de opacificar filmes de tintas. Os vazios entre os agregados de partículas de fosfato de alumínio justificam a opacidade destes compósitos.

1.2.3.2. Partículas de sílica de Stöber.

Partículas de sílica de Stöber com baixo grau de dispersividade podem ser preparadas pelo método proposto por Stöber e colaboradores [74,75]. Pequenas alterações nos parâmetros de preparação produzem diferentes tamanhos de partículas de sílica, que podem ser usadas para a formação de filmes finos de sílica e monolitos [76]. A sílica de Stöber é normalmente preparada pela hidrólise do ortosilicato de tetraetila (TEOS) [Si(OC₂H₅)₄] em meio alcoólico, catalisada por amônia. As partículas são formadas como resultado de sucessivas reações de hidrólise e condensação, como mostra a Figura 3.

$$=Si-OR + H_2O \Rightarrow =Si-OH + ROH$$

$$Esterificação$$

$$Condensação$$

$$=Si-OR + =Si-OH \Rightarrow =Si-O-Si≡ + ROH$$

$$Alcoólise$$
(1)
(2)

Figura 3. Reações competitivas envolvidas na síntese de partículas de sílica de Stöber.

Na reação de hidrólise, os grupos alcoóxido (OR⁻)^{vii} são substituídos por grupos hidroxila (OH⁻). Nas reações de condensação subsequentes são produzidos siloxanos (Si-O-Si) e álcool (ROH) ou água.

Carlos Costa, em sua tese de doutorado [77], fez uma análise microquímica detalhada de diferentes tamanhos de partículas de sílica de Stöber. Imagens de AFM^{viii} e KFM foram obtidas para diferentes tamanhos de partículas de sílica, mostrando que o interior das partículas é mais negativo que as suas cascas e domínios intersticiais [78]. Além disso, as partículas menores apresentam maiores heterogeneidades na distribuição de cargas que as partículas maiores.

Em um contexto diferente, Leonardo Valadares [79], em sua tese de doutorado utilizou partículas de sílica de Stöber para o estudo microscópico de adesão de partículas nanométricas. Neste trabalho, partículas de sílica e látex são

^{vii} R representa um grupo etila (C_2H_5).

viii AFM, do inglês atomic force microscopy

secas a partir de dispersões aquosas e apresentam cargas em suas superfícies. Quando ocorre a secagem é formado um menisco entre as partículas, e consequentemente surgem forças capilares. Após a secagem, as cargas das partículas são contrabalanceadas por cargas de seus contra-íons que formam pontes iônicas entre as suas superfícies carregadas, originando a adesão eletrostática entre as partículas [80].

1.3. Introdução às técnicas microscópicas usadas nesta tese.

1.3.1. Método de Kelvin.

O método de Kelvin [81] é usado para a determinação do potencial elétrico de uma superfície em um ponto qualquer, sem que ocorra o contato com o material analisado. Em 1932 [82] este método foi combinado com um capacitor vibrante, sendo desenvolvido um instrumento baseado na compensação da corrente capacitiva entre o eletrodo vibratório de referência e a superfície a ser analisada [25,51].

O eletrodo de Kelvin vibra na direção perpendicular à superfície que está sendo analisada, como mostra o esquema da Figura 4.

A oscilação da distância entre duas placas paralelas, na frequência ω, resulta em uma corrente elétrica i(t), de acordo com a Equação 2.

$$i(t) = V_{PD} \omega \Delta C \cos (\omega t)$$
(2)

onde V_{PD} é a diferença de potencial entre as duas placas, ΔC é a variação na capacitância e ω é a frequência da oscilação.



Figura 4. Circuito utilizado no método de Kelvin, mostrando a formação de um capacitor de placas paralelas entre o eletrodo de Kelvin e a superfície sob investigação. V_k é o potencial elétrico no eletrodo de Kelvin, V_A é o potencial elétrico na superfície da amostra, i(t) é a corrente elétrica.

Para determinar o valor de V_{PD} , aplica-se um potencial DC no eletrodo vibratório, até que a corrente AC no eletrodo se anule, zerando a força eletrostática entre o eletrodo de Kelvin e a amostra. O potencial DC aplicado no eletrodo de referência é então igual ao potencial da superfície em análise.

Um grande progresso no estudo de padrões eletrostáticos em superfícies isolantes é devido à introdução de voltímetros eletrostáticos baseados no método de Kelvin. A combinação do método de Kelvin com o microscópio de varredura por sonda (SPM) permite a determinação dos potenciais elétricos com resolução espacial de nanômetros [51].

A utilização do método de Kelvin com resolução espacial microscópica e macroscópica tem sido usada em muitas áreas de pesquisa. Por exemplo: estudo de corrosão [83,84], adsorção [85], semicondutores e metais [86-91], contaminação de superfícies [92], imagens de padrões de cargas sobre filmes finos de eletretos e nanopadrões [33,93,94], bem como sólidos dielétricos [27-29,95-98], filmes finos [99,100], análise de domínios eletrizados em nanotubos de carbono [101] e em bioeletroquímica para a caracterização de células vivas [102].

1.3.2. Microscopia de força Kelvin (KFM).

A microscopia de força Kelvin (KFM) ou microscopia de varredura de potencial elétrico (SEPM) é um módulo derivado do microscópio de varredura por sonda (SPM) [51]. Esta técnica mede o potencial elétrico junto à superfície da amostra, sendo baseada no método de Kelvin [25], exceto que são medidas forças invés de corrente elétrica. As imagens são obtidas com uma resolução espacial de 20 nm ou melhor. Para a aquisição das imagens são utilizadas sondas de silício revestidas por um filme condutor, geralmente de platina, sendo usadas como um eletrodo de Kelvin. Stemmer e colaboradores produzem sondas modificadas, geralmente com materiais semicondutores para a obtenção das imagens de KFM [50].

As imagens de AFM e KFM são adquiridas simultaneamente em uma mesma área da amostra. Um sistema padrão de aquisição de imagens por força atômica de não contato é usado para a aquisição da imagem topográfica da superfície. Para a aquisição da imagem de potencial elétrico, simultaneamente um sinal AC é inserido 10 kHz abaixo da frequência normal de oscilação do AFM, que está na faixa de 40 – 70 kHz.

A Figura 5 mostra um esquema do KFM. Durante a aquisição da imagem, a oscilação mecânica da sonda é detectada através de um feixe de laser refletido pela sonda em um fotodetector de quatro quadrantes. A oscilação da sonda é analisada por dois circuitos de realimentação: o primeiro é utilizado para controlar a distância entre a sonda e a superfície (geralmente de 10 nm), enquanto a imagem é adquirida, em uma amplitude de oscilação constante. O segundo circuito é usado para minimizar a força eletrostática entre a sonda e a amostra.

O sinal de leitura do fotodetector com as informações das interações entre a sonda e a amostra é desacoplado através de dois amplificadores do tipo *lock-in*. As cargas estáticas presentes na amostra defasam o sinal de leitura da oscilação mecânica da sonda, mas na frequência do sinal elétrico AC. Em resposta, o

microscópio insere um sinal DC na sonda, sobre o sinal AC, até cancelar a diferença de potencial entre a sonda e a amostra, mantendo a amplitude de oscilação constante na frequência do sinal AC. O potencial DC aplicado à sonda iguala o potencial da superfície no ponto adjacente a ela. A imagem é formada construindo um gráfico de potencial DC aplicado à sonda, pixel por pixel, segundo um código de cores predefinido.



Figura 5. Representação esquemática do microscópio de força Kelvin (KFM). Adaptada da referência [27].

1.4. Objetivos.

O objetivo deste capítulo é verificar a hipótese de que a atmosfera é uma fonte de cargas elétricas em superfícies isolantes, devido à partição de grupos OH^- e H^+ associados à adsorção de H_2O .

1.5. Materiais e métodos.

1.5.1. Preparação das amostras.

1.5.1.1. Preparação da amostra de calibração do microscópio de força Kelvin (KFM).

As amostras de sílica recoberta por eletrodos de ouro interdigitados foram preparadas no Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da Unicamp sobre *wafers* de silício usando técnicas microlitográficas. A superfície foi oxidada termicamente em um forno a 1000 °C, formando um filme fino de sílica. Nesta superfície foi depositada uma camada de fotoresiste. Através de uma fotomáscara de campo claro o fotoresiste foi submetido à radiação ultravioleta, ocorrendo a sua remoção da área exposta a radiação. Em seguida foram depositadas trilhas de Ti, sobre as quais foi evaporado ouro (o Ti foi utilizado para obter boa adesão do ouro sobre a sílica). Em seguida, o fotoresiste foi removido formando um traçado de trilhas metálicas interdigitadas sobre a superfície de sílica [103].

A Figura 6 mostra uma imagem de microscopia de força atômica (AFM) junto com um esquema utilizado na polarização dos eletrodos. Para polarizar a amostra são soldados fios nos conectores dos eletrodos de ouro, como mostra a Figura 6.



Figura 6. Imagem de AFM de uma superfície de sílica recoberta por eletrodos de ouro. Os eletrodos de ouro aparecem como trilhas mais claras enquanto a superfície de sílica é escura. O esquema ilustrado na imagem indica a polarização dos eletrodos quando fios externos são conectados na amostra. Um conjunto de eletrodos é polarizado alternadamente e o outro é aterrado. Largura de cada eletrodo de ouro é de 5µm.

1.5.2. Preparação das amostras de fosfato de alumínio.

O fosfato de alumínio amorfo utilizado neste trabalho foi sintetizado por um método criado neste laboratório e desenvolvido em cooperação com a Bunge (Cajati) [61]. A sua composição química é $(AI(OH)_{0,7}Na_{0,7}(PO_4).1,7H_2O)$. O diâmetro médio da partícula e o potencial zeta em pH = 7,80 determinados por espectroscopias acústica e eletroacústica em um espectrômetro modelo Dispersion Technology DT 1200 são de 293 nm e -25,2 mV, respectivamente. As partículas das dispersões de fosfato de alumínio são depositadas sobre substratos de mica recém-clivadas (7x7)mm (Ted Pella) e deixando-as secar sob temperatura 24±1 °C e umidade relativa de 55±1%, para posterior análise microscópica.

1.5.3. Preparação das amostras de sílica de Stöber.

As partículas de sílica são preparadas pelo método proposto por Stöber e colaboradores [74]. Nesta síntese, ocorre a hidrólise do ortosilicato de tetraetila (TEOS; Merck), em meio alcoólico (etanol; Merck) na presença de amônia (Synth). O diâmetro efetivo e o potencial zeta das partículas determinados por espectroscopia de correlação de fótons (PCS) são de 169 nm e -65 mV, respectivamente. Neste caso, foi utilizado um equipamento ZetaPlus (Brookhaven Instruments). As partículas das dispersões de sílica são depositadas sobre *wafers* de silício e secas em temperaturas 24±1 °C e umidade relativa de 55±1%, para posterior análise microscópica.

1.5.4. Microscopia de força Kelvin (KFM).

As imagens de AFM e KFM para a superfície de sílica recoberta por eletrodos de ouro interdigitados, partículas de fosfato de alumínio e sílica de Stöber foram adquiridas utilizando o microscópio de varredura por sonda modelo Shimadzu WET-SPM 9500J3 e 9600J3. Este equipamento é contido em uma câmara ambiental que permite controlar a umidade relativa, pressão e temperatura. A Figura 37 no anexo I mostra uma foto do microscópio utilizado na aquisição das imagens de KFM. As imagens foram obtidas durante a exposição das amostras sob diferentes condições de umidades em uma temperatura constante de 25 °C.

1.5.4.1. Procedimento de aquisição das imagens de KFM.

1.5.4.1.1. Sílica recoberta por eletrodos de ouro: efeito da umidade relativa (RH)^{ix}.

As imagens de KFM sob umidade relativa controlada foram adquiridas nas seguintes etapas:

(1) A amostra foi curto-circuitada e aterrada em um tempo de equilíbrio de 90 minutos sob 70% RH.

(2) A umidade relativa dentro da câmara ambiental foi ajustada e controlada e um conjunto de eletrodos foi polarizado por uma fonte de tensão DC. A diferença de potencial elétrico aplicado em um conjunto de eletrodos foi de 4,5 ± 0,1V enquanto o outro conjunto foi mantido aterrado.

(3) As varreduras de KFM foram iniciadas e sucessivas linhas foram adquiridas do topo para base, formando as imagens. Logo, o eixo y nas imagens também representa um aumento de tempo, do topo para base. Para cada imagem, a área de varredura da amostra foi de $(50 \times 50)\mu m^2$, com uma resolução de 256 x 256 píxeis. A velocidade de varredura da sonda e o tempo de aquisição das imagens foram de 2,5 $\mu m/s$ e 90 minutos, respectivamente.

(4) As imagens foram adquiridas logo após a polarização dos eletrodos (durante um tempo de 10 min). Em seguida, todos os eletrodos foram curtocircuitados e aterrados, durante 35 minutos. As imagens foram obtidas nestas condições e sob umidades relativas de 10%, 30%, 50% e 70%, respectivamente.

Valores de potenciais elétricos em função da posição podem ser extraídos em cada pixel das imagens. Para isto, perfis de linha são obtidos das imagens de KFM, ou seja, os perfis são gráficos de potencial em função da coordenada x.

^{ix} RH, do inglês *relative humidity*

O tratamento das imagens foi realizado usando o software SPM Manager 3.04.

1.5.4.1.2. Sílica recoberta por eletrodos de ouro: efeito da polarização dos eletrodos.

Imagens de KFM em diferentes polarizações dos eletrodos foram obtidas nas seguintes etapas:

(1) A umidade relativa (RH) dentro da câmara ambiental foi ajustada e controlada e um conjunto de eletrodos foi polarizado por uma fonte de tensão DC, enquanto o outro conjunto foi mantido aterrado.

(2) Varreduras de KFM foram iniciadas e sucessivas linhas são adquiridas do topo para base nas imagens.

(3) As imagens foram adquiridas logo após a polarização de um conjunto de eletrodos em $1,5 \pm 0,1$ V e o outro conjunto foi mantido aterrado, durante um tempo de 10 minutos. A seguir, todos os eletrodos foram curto-circuitados e aterrados e uma nova imagem foi obtida durante um tempo de aquisição de 10 minutos. Em seguida os eletrodos foram novamente conectados à fonte de tensão. Uma nova sequência de imagens foi adquirida utilizando o mesmo procedimento descrito, porém variando as voltagens aplicadas em um dos conjuntos de eletrodos, conforme a sequência: $3,0 \pm 0,1$ V, $4,5 \pm 0,1$ V e $6,0 \pm 0,1$ V, respectivamente.

(4) O procedimento descrito no item 3 foi realizado em duas diferentes condições de umidade relativa: 10 e 70%, respectivamente.

Perfis de linha dessas imagens foram obtidos em função do tempo de aquisição da imagem e da variação de umidade relativa (RH).

1.5.4.1.3. Partículas de fosfato de alumínio e sílica de Stöber: efeito da adsorção e dessorção de água.

As imagens de AFM e KFM das partículas de fosfato de alumínio e sílica de Stöber foram obtidas simultaneamente, em uma mesma área da amostra.

As imagens das partículas foram adquiridas nas seguintes etapas:

(1) Inicialmente as amostras foram mantidas em um tempo de equilíbrio de 90 minutos sob 30% RH.

(2) Logo após o tempo de equilíbrio, a umidade relativa (RH) dentro da câmara ambiental foi ajustada e controlada. Varreduras de KFM foram iniciadas e sucessivas linhas são adquiridas do topo para base nas imagens.

(3) Imagens de AFM e KFM foram obtidas sob umidade relativa de 30%. Em seguida, a umidade relativa foi alterada para 50% e as partículas foram mantidas em um tempo de equilíbrio de 90 minutos sob umidade constante. A seguir, imagens foram adquiridas sob 50% RH. Uma nova sequência de imagens foi obtida usando o mesmo procedimento descrito, mas sob umidade relativa de 70%.

(4) A umidade relativa foi reduzida novamente para 30% e duas novas imagens foram adquiridas nestas condições: (a) obtida imediatamente após a redução de umidade e (b) após 90 minutos sob equilíbrio em 30%.

(5) Para a aquisição das imagens de fosfato de alumínio e sílica de Stöber, as áreas de varredura da amostra foram de (750 x 750)nm² e (1,50 x 1,50) μ m², respectivamente. Ambas as imagens foram obtidas em uma resolução de 512 x 512 píxeis, velocidade de varredura da sonda de 2,5 μ m/s e tempo de aquisição de 90 minutos.

1.5.5. Determinação da carga eletrostática utilizando o método de Faraday c*up*.

O Faraday *cup* foi usado para a determinação da carga eletrostática na amostra de sílica recoberta por eletrodos de ouro [104]. O aparelho foi construído utilizando dois cilindros concêntricos de latão com superfície externa cromada (eletricamente isolados por espumas de polietileno). O sistema foi acoplado usando cabos coaxiais a um eletrômetro modelo Keithley 610C. A Figura 38 (no anexo II) mostra uma foto do aparelho utilizado para a determinação da carga eletrostática da amostra.

1.6. Resultados.

1.6.1. Padrões eletrostáticos em superfícies de sílica: efeito da adsorção de água [105,106].

A calibração do microscópio de força Kelvin foi realizada utilizando uma superfície de sílica recoberta por eletrodos de ouro interdigitados sob umidade relativa (RH) controlada, mostradas nas imagens da Figura 7. Durante a calibração do KFM várias observações foram feitas, evidenciando uma grande influência da umidade relativa. Os padrões eletrostáticos sobre a superfície dependem fortemente da umidade relativa, bem como da polarização dos eletrodos de ouro. Para verificar essas diferenças foram traçados perfis de linha nas micrografias da Figura 7, mostrados nas Figuras 8 e 9. Quando os eletrodos são polarizados e a amostra é mantida em 10 e 30% RH, os padrões são estáveis e não sofrem alterações significativas em função do tempo. Por outro lado, os potenciais mudam significativamente sob umidade relativa de 70% (Figura 8d).

Perfis de linha foram obtidos quando todos os eletrodos são curtocircuitados e aterrados, como mostra a Figura 9. Os perfis determinados em 70 e 50% RH apresentam valores de potenciais locais menores que -1,2V sobre a superfície de sílica e maiores que 0,1V nas bordas metálicas. As curvas adquiridas sob baixas umidades também apresentam potenciais elétricos diferentes de zero, mas os valores são menores que em altas umidades.



Figura 7. Imagens de KFM de uma superfície de sílica recoberta por eletrodos interdigitados de ouro. Os eletrodos positivos aparecem como as trilhas de ouro mais claras enquanto os eletrodos negativos são escuros. As imagens foram adquiridas em uma temperatura de 25 $^{\circ}$ C e umidades relativas de 10%, 30%, 50% e 70%, respectivamente. A parte superior de cada micrografia representa o conjunto de eletrodos polarizados alternadamente em (4,5 ± 0,1) V e o outro aterrado. A parte inferior de cada micrografia representa o comportamento de quando os eletrodos são curto-circuitados e aterrados.



Figura 8. Potenciais elétricos em função dos perfis de linha horizontais indicados na imagem de KFM da Figura 7. As curvas pretas representam perfis registrados logo após a polarização dos eletrodos e as curvas vermelhas foram obtidas 10 minutos após a polarização. (a) Perfis 1,2 (curva preta) e 3,4 (curva vermelha); (b) Perfis 9,10 (curva preta) e 11,12 (curva vermelha); (c) Perfis 17,18 (curva preta) e 19,20 (curva vermelha) e (d) Perfis 27,28 (curva preta) e 29,30 (curva vermelha), sob umidades relativas de 10%, 30%, 50% e 70%, respectivamente. A ilustração nos gráficos representa os eletrodos de ouro: barras amarelas são referentes aos eletrodos polarizados e as barras em marrom representam os eletrodos aterrados.



Figura 9. Potenciais elétricos em função dos perfis de linha horizontais indicados na Figura 7. As curvas pretas são referentes aos perfis logo após os eletrodos serem curto-circuitados e aterrados. As curvas em azul representam perfis adquiridos 10 minutos após os eletrodos serem curto-circuitados e aterrados. As curvas vermelhas foram adquiridas 30 minutos após os eletrodos serem curto-circuitados e aterrados. (a) Perfis 5,6 (curva preta) e 7,8 (curva vermelha); (b) Perfis 13,14 (curva preta) e 15,16 (curva vermelha); (c) Perfis 21,22 (curva preta), 23,24 (curva azul) e 25,26 (curva vermelha) e (d) Perfis 31,32 (curva preta), 33,34 (curva azul) e 35,36 (curva vermelha), sob umidades relativas de 10%, 30%, 50% e 70% RH, respectivamente. As barras em marrom ilustradas nos gráficos representam os eletrodos aterrados.

Existe também um grande efeito da umidade relativa na taxa de dissipação de cargas na superfície. A Figura 10 mostra perfis de potenciais elétricos sobre a superfície de sílica em função do tempo de aquisição da imagem. Os perfis foram traçados ao longo de linhas verticais da Figura 7, mostrando as variações quando os eletrodos foram polarizados e também após eles serem curto-circuitados e aterrados. A curva adquirida sob umidade relativa de 70% mostra grandes variações antes e após os eletrodos serem curto-circuitados e aterrados. A superfície de sílica adquire cargas negativas, mesmo após os eletrodos serem todos aterrados (Figuras 9d e 10), evidenciando que cargas são produzidas sobre a sílica quando os eletrodos são polarizados [105,106].

O excesso de cargas negativas na sílica também foi verificado pelo experimento de Faraday *cup*. A carga eletrostática determinada foi de (-0,80 \pm 0,05) pC, correspondendo a uma carga média de -0,002 fC/µm² em toda a área referente a sílica entre os eletrodos de ouro.

Os domínios negativos formados sobre a sílica são dissipados com o tempo. Para explicar esses resultados foi proposto inicialmente um mecanismo para o acúmulo de cargas nesta superfície. O modelo é baseado na formação de grupos silanóis, sobre a superfície de sílica [103,107]. Quando os eletrodos são polarizados, prótons dos grupos silanóis são reduzidos nos eletrodos aterrados, devido à injeção de elétrons. Quando os eletrodos são todos curto-circuitados e aterrados são formados grupos silicatos sobre a superfície de sílica. Além disso, o efeito da umidade relativa mostra que a água possui um papel determinante na formação e dissipação dos padrões eletrostáticos: o decaimento dos potenciais é mais pronunciado sob altas umidades, quando a migração de prótons é mais efetiva [106].



Figura 10. Potencial elétrico sobre a superfície de sílica recoberta por eletrodos de ouro em função do tempo. Os perfis foram traçados em linhas verticais na imagem da Figura 7. Curva verde: 10% RH; Curva azul: 30 % RH; Curva vermelha: 50 % RH e curva preta: 70 % RH. Em cada condição os eletrodos foram inicialmente polarizados durante 10 minutos e em seguida curto-circuitado e aterrados.

Os potenciais elétricos sobre a amostra foram verificados em função da polarização dos eletrodos. Perfis de linha foram adquiridos no centro da trilha dos eletrodos polarizados, eletrodos aterrados e sílica, sob umidade relativa de 10% e 70% (Figura 11).

Os potenciais determinados sobre os eletrodos polarizados positivamente são sempre menores que os potenciais aplicados nos eletrodos. O potencial sobre a sílica é sempre positivo quando os eletrodos polarizados são positivos, bem como os potenciais medidos sobre os eletrodos aterrados, sendo fortemente dependentes da umidade relativa. No entanto, vagarosas alterações nas curvas da Figura 11 são mais pronunciadas em 70 % RH, quando os eletrodos são aterrados, mas alterações significativas são observadas sobre a sílica, devido à conversão de grupos silanóis para grupos silicatos.

As alterações nos potenciais elétricos determinados sobre os eletrodos polarizados são rápidas e reversíveis, independentes da polarização e magnitude da voltagem DC aplicada nos eletrodos, como mostra a Figura 12. Por outro lado, existe uma desigualdade de potencial sobre os eletrodos aterrados: os eletrodos são levemente negativos quando os eletrodos são polarizados negativamente.



Figura 11. (a) Diferença de potencial elétrico aplicado nos eletrodos de ouro utilizando uma fonte de potencial DC. Potencial elétrico determinado por KFM: (b) Sobre os eletrodos polarizados, (c) Sobre os eletrodos aterrados e (d) Sobre a superfície de sílica entre os dois eletrodos. Esquerda: 10% RH. Direita: 70% RH.



Figura 12. (a) Diferença de potencial elétrico aplicado nos eletrodos de ouro utilizando uma fonte de potencial DC. Potencial elétrico determinado por KFM: **(b)** Sobre os eletrodos polarizados e **(c)** Sobre os eletrodos aterrados. Umidade relativa de 10%.

1.6.2. Padrões eletrostáticos em partículas hidrofílicas devido à adsorção de água [108].

Superfícies de camadas de partículas de fosfato de alumínio foram analisadas por AFM em modo de não contato e KFM sob umidade relativa (RH) controlada. Algumas imagens estão apresentadas na Figura 13. As imagens foram adquiridas após um tempo de equilíbrio de 90 minutos em umidade relativa de 30%. As partículas apresentam estruturas aproximadamente esféricas em suas imagens topográficas. Todas as imagens de KFM apresentam características semelhantes: o potencial elétrico das partículas é sempre negativo, ou seja, as partículas apresentam um excesso de portadores de cargas negativas, isso está de acordo com o potencial zeta das partículas, que é negativo em meio aquoso e pH neutro.

Além disso, o potencial elétrico aumenta em função da umidade relativa, mas torna-se mais negativo quando a umidade relativa é novamente reduzida para 30% RH, mostrando que a dessorção de água contribui para o aumento da carga negativa total da amostra dentro de um ambiente completamente aterrado. Este comportamento pode ser explicado considerando que eventos de adsorção e dessorção são simultâneos com a separação iônica: a dessorção de moléculas e clusters de água remove também cargas positivas, como por exemplo, íons Na⁺ das partículas de fosfato de alumínio.



200.00 nr



(a)



200.00 nm



(b)



Figura 13. Imagens de AFM (esquerda) e KFM (direita) de uma mesma área para as partículas de fosfato de alumínio. Alterações nas umidades relativas foram feitas antes da aquisição de cada imagem: **(a)** 30% RH (a aquisição da imagem teve início após 90 minutos de equilíbrio nesta umidade); **(b)** 50% RH (após 90 minutos de equilíbrio); **(c)** 70% RH (após 90 minutos de equilíbrio); **(d)** a umidade retornou para 30% RH (adquirida imediatamente) e **(e)** 30% RH (adquirida após 90 minutos de equilíbrio).

A Figura 14 mostra vários perfis de linha obtidos para as imagens da Figura 13, onde se observa que as partículas de fosfato de alumínio tornam-se menos negativas com o aumento da umidade relativa. Por outro lado, quando a umidade relativa é novamente reduzida para 30%, observa-se que os perfis apresentam uma irreversibilidade de potencial elétrico, tornando-se mais negativos na condição final (curva cinza) do que nas condições anteriores. O fosfato de alumínio possui uma carga líquida negativa, mesmo após alterações sucessivas na umidade relativa. Isso mostra que a idéia dominante sobre eletroneutralidade de substâncias químicas deve ser revista, como foi proposto recentemente por Whitesides e colaboradores [31].

A irreversibilidade de potencial elétrico em função da umidade relativa pode também ser visualizada nas imagens de KFM em 3D, como estão apresentadas na Figura 15. Os padrões de potenciais elétricos são alterados com a umidade relativa e quando a umidade retornou para 30% RH estes padrões não são superpostos.



Figura 14. Perfis de linha obtidos das cinco imagens consecutivas de KFM em uma mesma área da amostra de fosfato de alumínio. Curva em vermelho: 30% RH. Curva em verde: 50% RH. Curva em preto: 70% RH. Curva em azul: a umidade retornou para 30% RH (adquirida imediatamente) e curva em laranja: 30% RH (após 90 minutos de equilíbrio). **(a-d)** representam diferentes áreas nas partículas de fosfato de alumínio.



Figura 15. Imagens de KFM em 3D para as partículas de fosfato de alumínio. Esquerda: imagem adquirida em 30% RH; Centro: 70% RH e direita: a umidade retornou para 30% RH.

A Figura 16 apresenta valores sucessivos de potenciais elétricos em função da umidade relativa para vários pontos nas partículas da Figura 13. Os potenciais elétricos aumentam (tornam-se menos negativos) com o aumento da umidade relativa. Por outro lado, o potencial diminui quando a umidade relativa retorna para 30%, tornando-se mais negativo do que na medida inicial a 30%, em praticamente todos os píxeis. Transformações irreversíveis ocorrem nas partículas quando elas são transferidas para um ambiente mais úmido e retornam para 30% RH.



Figura 16. Valores de potenciais elétricos em função da umidade relativa para um mesmo ponto nas imagens da Figura 13. Os números ilustrados nos gráficos representam as diferentes condições em 30% RH: (1) condição inicial após 90 minutos de equilíbrio; (2) adquirido quando a RH retorna para 30% RH, após sucessivas alterações na umidade e (3) após 90 minutos de equilíbrio. (a-d) Diferentes pontos nas partículas de fosfato de alumínio.

Os gradientes de potencial elétrico em função da posição da amostra foram calculados e estão apresentados na Figura 17. Observam-se altos valores de campo elétrico em pequenas distâncias paralelas à superfície, como por exemplo, \pm 4MV/m, valores próximos ao da ruptura dielétrica do ar [109]. Portanto, isto permite sugerir que altos valores de campo elétrico são formados nas partículas

durante o processo de secagem da dispersão coloidal, podendo até produzir descargas eletrostáticas. Os íons então formados são depositados sobre os domínios com grandes excessos de cargas.

Além disso, os gradientes de potencial elétrico em 30% RH são diferentes antes e após a amostra ser submetida às maiores umidades relativas, evidenciando que o aumento da umidade diminui o excesso de carga local das partículas de uma forma irreversível. Os gradientes de potencial elétrico diminuem durante todo o ciclo de alteração da umidade relativa, evidenciando alterações irreversíveis nas partículas, que provavelmente continuam por sucessivos ciclos de umidade. Existem pelo menos dois possíveis mecanismos para explicar este comportamento: aumento da mobilidade iônica no interior das partículas em maiores umidades relativas e uma intensa adsorção-dessorção de íons presentes nas moléculas de água em regiões com grandes excessos de cargas nas partículas, parcialmente neutralizando esses domínios. A primeira hipótese não é mantida pela seguinte observação: em umidade relativa de 70% ainda são verificados grandes gradientes, mas eles são reduzidos quando a umidade retorna para 30%, como são observados na Figura 17.



Figura 17. Gradientes de potencial elétrico calculados em função da posição da amostra. Curva vermelha: 30% RH (condição inicial e adquirida após 90 minutos de equilíbrio), curva preta: 70% RH (adquirida após sucessivas alterações da RH) e curva azul: 30% RH (condição final, adquirida após 90 minutos de equilíbrio). (a-b) e (c-d) representam a mesma área na amostra.

Os gradientes de potencial também revelam que as superfícies são eletricamente rugosas, independentes da quantidade de água adsorvida. Esses campos elétricos são formados por cargas fixas que fortemente eliminam a existência da percolação de filmes líquidos de água na superfície, pois filmes aquosos contem íons que são equipotenciais.

Um conjunto similar de experimentos foi realizado usando partículas de sílica de Stöber, produzindo as micrografias de AFM e KFM apresentadas na Figura 18. A superfície de sílica é sempre negativa, como observado para o fosfato de alumínio. O crescimento da parte superior dos histogramas das imagens de AFM revela que as partículas sofreram intumescimento, mas em uma extensão limitada. Os histogramas de potencial das imagens de KFM apresentam um grande deslocamento através de potenciais negativos sob alta umidade relativa, que é fortemente reversível quando a umidade é reduzida para o valor original. Logo, as partículas de sílica apresentam um comportamento mais reversível que o fosfato de alumínio.





(a)





(b)



Figura 18. Imagens de AFM (esquerda) e KFM (direita) de uma mesma área para as partículas de sílica de Stöber. Alterações nas umidades relativas foram feitas antes da aquisição de cada imagem: **(a)** 30% RH (a aquisição da imagem teve início após 90 minutos de equilíbrio nesta umidade); **(b)** 50% RH (após 90 minutos de equilíbrio); **(c)** 70% RH (após 90 minutos de equilíbrio); **(d)** a umidade retornou para 30% RH (adquirida imediatamente) e **(e)** 30% RH (adquirida após 90 minutos de equilíbrio).

As Figuras 19 e 20 mostram a variação dos potenciais elétricos em função da umidade relativa, adquiridos das imagens de KFM de sílica. O potencial elétrico diminui em função da umidade relativa, mas torna-se mais positivo quando a umidade é novamente reduzida para 30%. Logo, a dessorção de água contribui para o aumento da carga positiva total em superfícies de sílica de Stöber.



Figura 19. Perfis de linha obtidos das cinco imagens consecutivas de KFM em uma mesma área da amostra de sílica de Stöber. Curva em vermelho: 30% RH. Curva em verde: 50% RH. Curva em preto: 70% RH. Curva em azul: a umidade retornou para 30% RH (adquirida imediatamente) e curva em laranja: 30% RH (após 90 minutos de equilíbrio). **(a-d)** representam diferentes áreas nas partículas de sílica.



Figura 20. Valores de potenciais elétricos em função da umidade relativa para um mesmo ponto nas imagens da Figura 18. Os números ilustrados nos gráficos representam as diferentes condições em 30% RH: (1) condição inicial após 90 minutos de equilíbrio; (2) adquirido quando a RH retorna para 30% RH, após sucessivas alterações na umidade e (3) após 90 minutos de equilíbrio. (a-d) Diferentes pontos nas partículas de sílica.

Gradientes de potencial elétrico determinados na superfície de sílica são também dependentes da umidade relativa (Figura 21) e os valores extremos são maiores que os observados para o fosfato de alumínio.



Figura 21. Gradientes de potencial elétrico calculados em função da posição da amostra. Curva vermelha: 30% RH (condição inicial e adquirida após 90 minutos de equilíbrio), curva preta: 70% RH (adquirida após sucessivas alterações da RH) e curva azul: 30% RH (condição final, adquirida após 90 minutos de equilíbrio). (a-b) e (c-d) representam a mesma área na amostra.
1.7. Discussão.

1.7.1. Padrões eletrostáticos em superfícies de sílica recoberta por eletrodos de ouro: efeito da adsorção de água [105,106].

Os resultados apresentados para a superfície de sílica recoberta por eletrodos de ouro são explicados usando um modelo simples baseado na condução da superfície e partição de íons presentes na água, ambos na interface sólido-gás e na atmosfera [106]. O modelo considera a adsorção de água atmosférica e também de íons formados através da dissociação de moléculas de água sobre a superfície. Além disso, há evidências da adsorção de filmes de água também sobre superfícies de ouro, sob várias condições [110-112]. Existem quantidades significativas de moléculas de água depositadas em superfícies de ouro mesmo em umidades relativas menores que 35%. Em umidades relativas acima de 50%, a superfície de ouro é revestida com um filme de água com espessura nanométrica. Neste caso, pode ocorrer a formação de íons nestes filmes devido a dissociação de moléculas de água.

Quando os eletrodos de ouro são polarizados, a distribuição de íons de moléculas de água e *clusters* é alterada de acordo com a equação de potencial eletroquímico. As regiões vizinhas aos eletrodos positivos são enriquecidas em íons negativos, hidroxilas presentes em filmes de água adsorvidos (equação 3).

$$\mu_{OH^{-}} = \mu_{OH^{-}}^{\circ} + RT \ln a_{OH^{-}} + z_{OH^{-}}FV$$
(3)

Já as regiões vizinhas aos eletrodos negativos são enriquecidas em íons positivos, prótons da água adsorvida (equação 4).

$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^0 + RT \ln a_{H^+} + z_{H^+} FV$$
(4)

A alteração local da concentração de íons afeta o gradiente de potencial elétrico local, de acordo com a equação de Poisson (no caso de cargas fixas) ou a equação de Poisson-Boltzmann (para cargas móveis). A Figura 22 mostra um esquema do modelo para o comportamento de moléculas de água em superfícies de sílica recoberta por eletrodos de ouro interdigitados.



Figura 22. Representação esquemática do comportamento de moléculas de água nos eletrodos e superfícies de sílica, bem como a formação de grupos silanóis sobre a sílica. (a) Quando os eletrodos são curto-circuitados e aterrados a formação de filmes de água sobre a superfície é neutra. (b) Após a polarização dos eletrodos, íons H⁺ e OH⁻ presentes nas moléculas de água são adsorvidos nos eletrodos de sinais opostos. (c) Os grupos silanóis são lentamente convertidos em grupos silicatos, enquanto os íons H⁺ são descarregados no eletrodo aterrado. (d) Quando os eletrodos são todos curto-circuitados e aterrados, íons presentes no filme de água da superfície migram formando uma camada de água neutra. (e) Os grupos silicatos são lentamente convertidos em grupos silicatos são lentamente convertidos em grupos silicatos são lentamente convertidos de água neutra. (e) Os grupos silicatos são lentamente convertidos em grupos silanóis devido à adsorção de íons H⁺ provenientes das moléculas de água, sendo neutralizados. Os grupos hidroxilas são dissipados nos eletrodos.

De acordo com os resultados:

(1) Os potenciais elétricos determinados pelo eletrodo de Kelvin adjacentes aos eletrodos de ouro são sempre menores que os potenciais aplicados pela fonte de tensão, o que pode ser explicado devido a adsorção de íons na superfície metálica.

(2) As moléculas de água contem íons que são adsorvidos nas superfícies, cuja concentração depende do potencial aplicado: a camada de água adsorvida nos eletrodos positivos apresenta um excesso de íons negativos e vice-versa.

(3) O efeito da umidade relativa sobre a diferença entre o potencial aplicado nos eletrodos de ouro e o determinado pelo eletrodo de Kelvin pode ser explicado considerando que em altas umidades relativas a concentração de íons é maior, aumentando seu efeito sobre os potenciais determinados nos eletrodos.

(4) Durante o acúmulo de excesso de íons negativos na superfície de ouro positiva, íons positivos são deixados nas vizinhanças da superfície e atmosfera.

(5) Durante o acúmulo de excesso de íons positivos na superfície de ouro negativa, íons negativos são deixados nas vizinhanças da superfície e atmosfera.

(6) Quando um eletrodo é polarizado e o outro aterrado os potenciais eletrostáticos determinados sobre a sílica adquirem valores próximos aos dos eletrodos positivos. Este comportamento também foi observado quando o eletrodo polarizado é negativo em relação ao aterrado [105], sendo explicado pela migração de íons descritas nos itens 4 e 5 acima.

Um aspecto importante relatado é a partição de íons entre a atmosfera e superfícies sólidas. Este tópico é pouco discutido na literatura: livros de referência sobre superfícies sólidas não consideram a eletrização de isolantes em interfaces sólido-gás. A grande quantidade de informações descritas na literatura para interfaces neutras entre sólido-líquido não pode ser transferidas para este contexto. Recentemente, novas idéias e modelos de eletrização foram introduzidos por McCarty e Whitesides que propuseram um novo mecanismo baseado na partição de grupos hidroxilas na formação de eletretos iônicos [31].

Estes experimentos são fortemente influenciados pela atmosfera, isso permite concluir que experimentos de microscopia de força Kelvin devem ser

realizados sob controle ambiental. Efeitos de íons da atmosfera influenciam na interpretação dos fenômenos de eletrização.

1.7.2. Padrões eletrostáticos em partículas hidrofílicas devido à adsorção de água [108].

O potencial elétrico de superfícies de partículas hidrofílicas amorfas usadas neste trabalho é alterado pela mudança de umidade na ausência de forças externas, como por exemplo, campos elétricos externos, injeção de elétrons, reações eletroquímicas e triboquímicas. Os padrões eletrostáticos são diferentemente modificados por eventos de adsorção e dessorção de água, nas duas substâncias usadas: superfície de sílica de Stöber torna-se mais negativa com o aumento da umidade, enquanto o fosfato de alumínio torna-se menos negativo.

Os gradientes de potencial elétrico na superfície são modificados em vários ciclos de alta e baixa umidades nas amostras, apresentando alterações irreversíveis e sugerindo que estas modificações podem continuar por outros sucessivos ciclos. As alterações estruturais que causam as variações de potencial elétrico são provocadas pela adsorção de vapor de água, seja neutro, seja com excesso de íons. Alterações iniciais devem ocorrer na superfície das partículas, mas essas mudanças deveriam depois ocorrer também no interior das partículas através da migração de água. Isso explica a lenta variação de potencial detectada quando a amostra é equilibrada em umidade relativa de 30% sob maiores tempos de equilíbrio.

Água atmosférica é, portanto, um reservatório de cargas para isolantes. Esse comportamento é muito diferente do ponto de vista atual, que atribui à água um papel importante, mas passivo, na eletrificação de isolantes. De acordo com os resultados apresentados, a água tem também um papel ativo contribuindo com cargas que eletrizam isolantes. A percolação de filmes aquosos na superfície deve formar grandes áreas de superfícies equipotenciais, enquanto grandes gradientes de potencial podem ser somente devidos aos excessos locais de concentração de cargas. O conflito entre estes dois efeitos da água na superfície é provavelmente a fonte de dificuldades bem conhecidas na realização de experimentos reprodutíveis de eletrostática.

As amostras de fosfato de alumínio e sílica usadas neste trabalho são materiais simples e representativos de muitos sólidos não-cristalinos, geralmente encontrados em um grande número de aplicações práticas e também no ambiente. Portanto, os resultados apresentados podem provavelmente ser generalizados para outros compostos inorgânicos.

1.8. Conclusões.

A formação e dissipação de gradientes de potencial elétrico em superfícies de sílica recoberta por eletrodos de ouro é mais pronunciada em altas umidades, enquanto que a preservação dos padrões eletrostáticos é mais efetiva em baixas umidades.

O potencial elétrico determinado em superfícies não-cristalinas de fosfato de alumínio e sílica de Stöber é modificado dentro de um ambiente completamente isolado e aterrado. Este comportamento pode ser interpretado admitindo que ocorre partição de íons, como por exemplo, H⁺ e OH⁻ durante os eventos de adsorção e dessorção de água: moléculas de água e *clusters* dessorvidos carregam excesso de cargas positivas no fosfato de alumínio e de cargas negativas na sílica, embora o potencial total das partículas seja negativo, nos dois casos. Portanto, interações específicas entre íons presentes na água adsorvida e dessorvida e as amostras contribuem para os padrões eletrostáticos observados nestes sólidos hidrofílicos.

Os padrões eletrostáticos são dependentes da adsorção e dessorção de água nas superfícies isolantes, mostrando que a eletroneutralidade não é uma característica essencial desses materiais, na atmosfera terrestre.

CAPÍTULO 2

2. Propriedades nanomecânicas de partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio

2.1. Contribuição e organização do capítulo 2.

O capítulo 1 mostrou que partículas amorfas de fosfato de alumínio e sílica de Stöber apresentam padrões de cargas e nanodomínios elétricos diferenciados em suas superfícies. Neste capítulo serão apresentados resultados sobre heterogeneidade nas propriedades mecânicas em escala nanométrica de partículas amorfas e cristalinas. Para isto, é usado um método microscópico que permite analisar mais de 10⁶ pontos distintos nas amostras.

Este capítulo está dividido em cinco seções. A primeira seção apresenta uma breve introdução sobre curvas de força em função da distância obtidas por microscopia de força atômica (AFM). Nesta seção também será apresentada uma introdução da microscopia de força pulsada digital (DPFM) utilizada na análise das propriedades mecânicas das partículas, seguida de uma resenha de contribuições de trabalhos científicos que utilizaram essa técnica.

A segunda seção mostra o procedimento experimental utilizado para obtenção e caracterização mecânica das amostras.

Na terceira seção são apresentadas as propriedades mecânicas como, por exemplo, rigidez, módulo de Young, nanoindentação, força e energia de adesão e histerese na deformação da superfície das partículas.

Na seção 4 são discutidos os resultados apresentados na seção 3, e por fim, na seção 5, são apresentadas as conclusões deste capítulo.

2.2. Introdução.

2.2.1. Curvas de força em função da distância.

A microscopia de força atômica (AFM) é um dos métodos mais poderosos para a caracterização de superfícies. A partir de sua descoberta em 1981 [49] foram desenvolvidos diversos modos de varredura, sendo baseados em diferentes forças de interação entre a ponteira e a superfície da amostra. Por exemplo: mapas de domínios que possuem diferentes propriedades elétricas, magnéticas, térmicas, mecânicas, entre outras.

A determinação de curvas de força em função da distância usando a indentação da sonda na amostra permite a obtenção de propriedades mecânicas locais, como por exemplo: rigidez, viscoelasticidade, adesão, etc. Curvas de força vs. distância são gráficos da força de interação entre a sonda e a amostra em função da distância de separação entre elas [113]. A curva é plotada movendo-se a sonda em relação a amostra no eixo z. As variações de força resultam em mudanças na deflexão do *cantilever* (δ_c), que variam o sinal do laser refletido e a leitura do fotodetector. Quando a força máxima é atingida (definida a priori), a ponteira se afasta da amostra. Neste ponto são obtidas informações sobre a viscoelasticidade do material.

A força entre a sonda e a amostra depende da deflexão do *cantilever*, de acordo com a lei de Hooke:

$$\mathsf{F} = \mathsf{k}_{\mathrm{c}} \times \delta_{\mathrm{c}} \tag{5}$$

onde k_c é a constante de mola do *cantilever*, F é a força e δ_c é a deflexão do *cantilever*.

A representação esquemática de uma curva de força vs. distância está na Figura 23.

Os diferentes segmentos da curva oferecem as seguintes informações:

(A) A sonda aproxima-se da superfície.

(B) Neste ponto, existe atração devido às forças capilares entre a sonda e a camada superficial de água da amostra.

(C) Movimento de compressão entre a sonda e a amostra. A declividade do segmento indica como a amostra deforma-se com a força aplicada, fornecendo dados de rigidez da superfície.

(D) Quando o segmento for paralelo a C o material é elástico, pois a força aplicada é recuperada na forma de trabalho mecânico. Se o segmento não for paralelo, a histerese fornece informações sobre a deformação plástica da amostra.

(E) Região de força de adesão entre a sonda e a amostra devido principalmente a camada superficial de água. O vale de força de adesão entre a sonda e a superfície fornece informações sobre energia e força de adesão do material.

(F) A sonda afasta-se da amostra.



Figura 23. Representação esquemática de uma curva de força em função da distância obtida por AFM.

Curvas de força vs distância podem ser determinadas em diferentes regiões da amostra como um típico teste de propriedades mecânicas. Quanto maior o número de curvas, melhor será a estatística dos valores.

Um novo método [114-116] que permite a determinação de uma grande quantidade de curvas de força vs distância é a microscopia de força pulsada digital $(DPFM)^{x}$. Nesta técnica, dependendo da frequência de indentação, podem ser adquiridas 3 curvas por pixel, ou seja, milhões de curvas por μ m², em um tempo de aproximadamente 1 h. Neste trabalho, a DPFM foi utilizada para a determinação das propriedades mecânicas de partículas inorgânicas.

2.2.2. Microscopia de força pulsada digital (DPFM).

A microscopia de força pulsada digital (DPFM) é um modo não-ressonante, de contato intermitente que permite obter simultaneamente imagens de topografia,

[×] DPFM, do inglês *digital pulsed force microscopy*

rigidez e adesão de uma mesma área da amostra. Neste modo de varredura a sonda e a amostra são continuamente colocadas em contato e afastadas em cada ciclo, devido ao movimento da cerâmica piezoelétrica na direção z.

A DPFM acoplada ao microscópio de força atômica introduz uma modulação senoidal na cerâmica piezoelétrica, com uma amplitude da ordem de 100 nm e frequência de 1000 Hz, bem abaixo da frequência de ressonância do *cantilever*. A Figura 24 ilustra a variação da força medida sobre o *cantilever* durante um ciclo de modulação. Em cada ciclo, a sonda aproxima-se da superfície da amostra até estabelecer o contato. Em seguida, a cerâmica piezoelétrica empurra a sonda na direção da amostra e a força repulsiva entre elas atinge um valor máximo (F_{max}). O sinal repulsivo aumenta com a rigidez local da amostra. Portanto, as regiões menos rígidas apresentam uma inclinação da curva de força vs. tempo menor que as regiões mais rígidas. Logo após, a cerâmica piezoelétrica afasta-se, a força repulsiva diminui e o sinal muda de repulsivo para atrativo. A força atrativa na sonda atinge um mínimo (vale de adesão) até perder o contato, quando a sonda passa a oscilar livremente, mas é amortecida ao longo da linha base até que o ciclo se reinicie.



Figura 24. Oscilação da cerâmica piezoelétrica (linha pontilhada) e sinal de força aplicado no *cantilever* (linha contínua) durante um período de modulação. Adaptada da referência [117].

A DPFM determina automaticamente e sequencialmente curvas de força em função da distância, pixel a pixel. Com os dados obtidos em cada ponto, o módulo constrói imagens que contem informações sobre as propriedades mecânicas em escala nanométrica da amostra. Cada região da curva fornece um tipo de informação, sendo chamada de janela de observação. As imagens mais comuns que podem ser obtidas simultaneamente são de topografia, rigidez e adesão. Os sinais de rigidez e adesão locais adquiridos no DPFM são representados em tensão elétrica e podem ser convertidos em forças através de uma calibração apropriada.

A imagem topográfica está relacionada à região de força máxima, como representa à janela de observação da Figura 25a. A força máxima é sempre

constante, uma voltagem é aplicada através do sistema de realimentação. A partir desta voltagem, devidamente calibrada, é formada a imagem topográfica.

A imagem de rigidez é obtida na região representada na janela da Figura 25b. A rigidez está relacionada à inclinação da curva de força em função do tempo à medida que a amostra e a ponteira são forçadas uma contra a outra. A inclinação é a razão entre y e x. Em regiões menos rígidas da amostra, a inclinação da curva é menor que em regiões mais rígidas e essas diferenças são usadas para formar o contraste da imagem de rigidez.

A Figura 25c mostra a região de adesão. A força de adesão é a diferença entre a força mínima no vale de adesão e o valor da linha base. Regiões da amostra que aderem mais fortemente à sonda apresentam curvas de força com vales mais profundos do que regiões que aderem menos à sonda. Essas diferenças são a fonte do contraste nas imagens de adesão.



Figura 25. Curvas de força em função do tempo representando as janelas de observações utilizadas para a aquisição das imagens de DPFM (marcadas por cinza). (a) A imagem topográfica é obtida na janela de observação entre o valor de força máxima. (b) A rigidez local está relacionada à inclinação da curva de força quando ocorre a indentação da sonda na amostra. (c) Imagens de adesão são adquiridas da diferença entre o vale mínimo e a linha base.

2.2.2.1. Aplicações da microscopia de força pulsada digital (DPFM).

A DPFM tem sido usada no estudo de diversos materiais. Em nosso grupo de pesquisa, a técnica foi utilizada para obtenção de mapas de rigidez em blendas de nylon-6 e borracha de etileno-*co*-propileno-*co*-dieno (EPDM) com 20% de teor de borracha e compatibilizadas com anidrido maleico [118]. Padrões formados no processo de transição de molhabilidade de filmes aquosos contendo poli (N-isopropilacrilamida) (PNIPAM) e surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) foram avaliados por DPFM, revelando aspectos heterogêneos no interior dos filmes em suas imagens de rigidez e adesão. A heterogeneidade está associada com a separação de fase entre o polímero e o surfactante durante o processo de secagem do filme [119].

Meincken e colaboradores utilizaram sondas de silício hidrofílicas para obter mapas de adesão, diferenciando domínios hidrofílicos e hidrofóbicos sobre superfícies de membranas de poli (sulfona) [120] e poliuretanas [121].

Soppera e colaboradores analisaram as propriedades mecânicas de híbridos sol-gel [122] e filmes acrílicos fotopolimerizáveis [123]. No primeiro caso, foi avaliada a influência de parâmetros de síntese e propriedades hidrofílicas/hidrofóbicas das amostras. A modificação química dos híbridos foi verificada pelo aumento no pico de adesão entre a sonda e a amostra, quando os filmes hidrofílicos apresentaram uma maior força de adesão. No caso dos filmes acrílicos foram estudadas as condições de radiação e o efeito da taxa de conversão de monômeros sobre a rigidez dos filmes. A rigidez local nos filmes poliméricos aumenta com o tempo de exposição da radiação, que está relacionada com a taxa de conversão de monômeros.

Uma aplicação bastante interessante da técnica foi utilizá-la na detecção de moléculas isoladas de poli (4-estireno sulfonato de sódio) através de imagens de

adesão [124]. Variações topográficas na superfície dificultam a detecção de moléculas isoladas de polímeros, principalmente quando as ondulações superficiais são da mesma ordem de grandeza das macromoléculas. Com está técnica, as diferenças entre as forças de adesão sonda-polímero e sonda-substrato foram utilizadas para identificar as cadeias poliméricas.

Propriedades mecânicas de filmes de PMMA foram obtidas em função da variação de temperatura [125]. Curvas de força x distância foram medidas próximas a temperatura de transição vítrea do polímero, gerando indentações permanentes no material. Utilizando a DPFM foi possível criar impressões em escala nanométrica sobre a superfície do polímero.

2.3. Objetivos.

O objetivo deste capítulo é determinar propriedades mecânicas de rigidez e adesão (módulo de Young, nanoindentação, rigidez, força e energia de adesão e energia de dissipação) de superfícies de partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio em escala nanométrica, utilizando a microscopia de força pulsada digital (DPFM).

2.4. Materiais e métodos.

2.4.1. Preparação das amostras.

O dióxido de titânio utilizado neste trabalho é um produto da (DuPont[™]), R 902. O teor de não-voláteis é 93% e o diâmetro médio da partícula é de 405 nm em pH= 7,9. Nesta parte do trabalho foi utilizado o mesmo fosfato de alumínio descrito no capítulo 1.

As amostras para microscopias foram preparadas depositando-se 0,5 mL das dispersões de fosfato de alumínio e dióxido de titânio em uma concentração

de 0,8 g.mL⁻¹ de partículas nas dispersões, sobre *wafers* de silício e deixando-as secar sob temperatura ambiente e umidade relativa de 55%.

2.4.2. Ensaios de microscopia de força pulsada digital (DPFM).

As curvas de força em função da distância e as imagens de topografia, adesão e rigidez das partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio foram obtidas utilizando-se o módulo DPFM da WITec (Wissenschaftliche Instrumente und Technologie) acoplado ao microscópio de varredura por sonda (SPM) modelo Discoverer TMX 2010 (TopoMetrix).

O *cantilever* foi modulado com uma frequência de 1 kHz, cada curva de força em função da distância foi adquirida em 1ms. As imagens foram obtidas em uma resolução de 300X300 dpi^{xi}, sendo extraídas curvas de força vs distância em cada ponto. Para cada imagem foram adquiridas 2000 curvas/linha. As imagens apresentam 4X10⁶ curvas de força em função da distância.

As análises foram realizadas à temperatura de 24±1°C sob umidade relativa de 54±1%. O tratamento das imagens foi realizado usando os softwares TopoMetrix e WITec.

A profundidade de indentação da ponteira do AFM sobre as partículas pode ser obtida a partir dos experimentos de DPFM. Para isto, os valores de tempo que aparecem no eixo x da Figura 24 podem ser calibrados e transformados em valores de posição do *cantilever* com relação à superfície das partículas, considerando-se a trajetória cossenoidal do *cantilever*, de acordo com a equação 6.

^{xi} dpi, do inglês *dots per inch*

$$z(t) = A_{\text{DPFM}}\cos(2\pi\nu t + \phi)$$
(6)

onde A_{DPFM} é a amplitude de oscilação, v é a frequência aplicada, t é o tempo no eixo x e ϕ é a fase do sinal.

A posição da sonda sobre a superfície das partículas é determinada pela inclinação do *cantilever* e a indentação no material. A calibração das curvas obtidas por DPFM foi feita utilizando um substrato de silício, que é um material rígido usado como referência para os cálculos de força em função da profundidade de indentação [126]. Neste caso, a posição do *cantilever* obtida sobre a superfície do silício, que é devida somente à deformação do *cantilever*, é subtraída da posição obtida sobre as partículas.

2.5. Resultados.

2.5.1. Propriedades nanomecânicas de partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio.

A Figura 26 apresenta imagens da topografia e rigidez das partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio obtidas por DPFM. As partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio apresentam uma morfologia aproximadamente esférica e as interfaces são frequentemente muito difusas e mesmo indistinguíveis. As imagens de rigidez mostram mais claramente detalhes nas interfaces entre as partículas e/ou agregados. Os domínios mais claros nas imagens de rigidez correspondem a regiões mais rígidas do que os domínios mais escuros.

As imagens de adesão das partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio são bastante heterogêneas apresentando diferentes domínios de adesão à

sonda (Figura 27). Os domínios claros são mais aderentes à sonda do AFM e as regiões mais escuras representam as áreas menos aderentes.

Para verificar a heterogeneidade na superfície das partículas foram traçados perfis de linha nas imagens das Figuras 26 e 27. A superfície topográfica das partículas é mais lisa que ambos os padrões de rigidez e adesão, como está apresentado na Figura 28.



Figura 26. Imagens de AFM (esquerda) e rigidez (direita) obtidas por DPFM: **(a)** Partículas de fosfato de alumínio **(b)** Partículas de dióxido de titânio. As imagens de AFM e rigidez foram obtidas em uma mesma área de cada amostra.



Figura 27. Imagens de AFM (esquerda) e adesão à sonda (direita) obtidas por DPFM: (a) Partículas de fosfato de alumínio (b) Partículas de dióxido de titânio. As imagens foram obtidas em uma mesma área de cada amostra.



Voltagem (V)

Voltagem (V) 0,6

0,4

0,3

0.2

0.9

0,3

0.0

0

2

3

Distância (µm)

Adesão

4

Figura 28. Perfis de linha obtidos das imagens das Figuras 26 e 27. Esquerda: partículas de fosfato de alumínio. Direita: partículas de dióxido de titânio.

2000

Adesão

1500

A Figura 29 mostra curvas de força em função do tempo escolhidas no centro de cada partícula das imagens mostradas nas Figuras 26 e 27. As partículas de dióxido de titânio são mais aderentes à sonda que as partículas de fosfato de alumínio, como mostram os vales de adesão indicados na Figura 29.

Curvas de profundidade de indentação nas partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio foram obtidas e estão apresentadas na Figura 30. Analisando as curvas da esquerda para a direita, a sonda aproxima-se da superfície das partículas e a força normal começa a aumentar significativamente. A sonda é forçada contra a partícula e a força de interação aumenta até aproximadamente 200 nN que é a força máxima definida a priori, nestes experimentos. Assim é obtida a indentação da sonda nas partículas. A Figura 30 mostra que o fosfato de

Voltagem (V) 0.4

Voltagem (V)

0,3

0,2

0,5

0.4

0,3 0,2

0,1 0,0

500

1000

Distância (nm)

alumínio e dióxido de titânio possuem indentações de 20 nm e 15 nm, respectivamente.



Figura 29. Força aplicada à sonda em função do tempo. A curva em preto foi obtida na superfície da partícula de dióxido de titânio. A curva em vermelho representa a indentação da sonda na superfície da partícula de fosfato de alumínio.

Neste ponto escolhido, o fosfato de alumínio apresenta uma maior profundidade de indentação que o dióxido de titânio. Em seguida, a amostra começa a se afastar da sonda e somente a energia potencial elástica está envolvida neste processo. Nesta região é determinado o módulo de rigidez das partículas. A curva de afastamento para a partícula de fosfato de alumínio (Figura 30a) é menos inclinada que o dióxido de titânio, mostrando a menor rigidez nesta região da partícula e, portanto, uma indentação mais profunda quando comparada com a partícula de dióxido de titânio (Figura 30b).



Figura 30. Curvas de força em função da profundidade de indentação das partículas. (a) Partículas de fosfato de alumínio. (b) Partículas de dióxido de titânio.

As partículas possuem diferentes domínios heterogêneos quanto às suas propriedades mecânicas. Essas diferenças foram verificadas e quantificadas para 100 curvas de força em função da profundidade de indentação para cada partícula. As curvas foram escolhidas aleatoriamente no centro das partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio.

Os valores de rigidez e indentação para as partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio foram obtidos e estão apresentados nas Figuras 31 e 32, respectivamente.

Os valores médios de rigidez para as partículas de dióxido de titânio e fosfato de alumínio são de (76 ± 30) N/m e (16 ± 9) N/m, respectivamente. Os altos valores de desvios padrões das médias de rigidez mostram a grande heterogeneidade que existe nas partículas. As partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio apresentam uma ampla faixa de rigidez (5 a 46)N/m e (14 a 150)N/m, respectivamente (Figura 31). Portanto, isso evidencia domínios bastantes heterogêneos distribuídos nas partículas. No entanto, as partículas de fosfato de alumínio são menos rígidas apresentando uma maior profundidade de indentação que as partículas de dióxido de titânio. Os valores médios de nanoindentação obtidos para as partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio são de (24 ± 6) nm e (17 ± 4) nm, respectivamente (Figura 32).



Figura 31. Valores de rigidez obtidos para 100 domínios analisados nas imagens. (a) fosfato de alumínio e (b) dióxido de titânio.



Figura 32. Valores de profundidade de indentação obtidos para 100 domínios analisados nas imagens. (a) fosfato de alumínio e (b) dióxido de titânio.

As partículas de fosfato de alumínio sofreram indentações em uma faixa ampla de 4 a 39 nm e as partículas de dióxido de titânio apresentam uma faixa de indentação de 9 a 35 nm. No entanto, 50% das regiões analisadas no dióxido de titânio possuem indentação em torno de (13 ± 2) nm.

A linha horizontal tracejada em vermelho na curva de força em função da profundidade de indentação (Figura 30) marca onde a força é igual a zero. A

integral da curva de força do ponto de contato até onde a força é igual a zero novamente, fornece a energia perdida por histerese (energia dissipada na deformação das partículas) durante um ciclo de força [126]. Quanto maior a área, maior será a dissipação de energia. A energia perdida por histerese para as partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio está apresentada na Figura 33. O fosfato de alumínio se deforma perdendo menos energia. Os valores médios de energia perdida por histerese para as partículas de fosfato de alumínio se deforma perdendo menos energia. Os valores médios de energia perdida por histerese para as partículas de fosfato de alumínio se deforma perdendo menos energia. Os valores médios de energia perdida por histerese para as partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio são de $(2,0\pm0,7)\times10^{-15}$ J e $(3,2\pm0,9)\times10^{-15}$ J, respectivamente.



Figura 33. Valores de energia perdida por histerese obtidos para 100 domínios analisados nas imagens. (a) fosfato de alumínio e (b) dióxido de titânio.

A força de adesão é obtida abaixo da linha tracejada em vermelho da Figura 30. As Figuras 34 e 35 apresentam os valores de força e energia de adesão das partículas à sonda. As partículas de dióxido de titânio são mais adesivas à sonda que as partículas de fosfato de alumínio.



Figura 34. Valores de força de adesão obtidos para 100 domínios analisados nas imagens. (a) fosfato de alumínio e (b) dióxido de titânio.



Figura 35. Valores de energia de destacamento entre a ponteira e as partículas obtidos para 100 domínios analisados nas imagens. (a) fosfato de alumínio e (b) dióxido de titânio.

O módulo de Young das partículas foi calculado através de uma metodologia proposta por Pharr e colaboradores [127,128]. Neste método, os módulos de Young são obtidos através da equação 7:

$$\mathsf{E} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \tag{7}$$

onde E é o módulo de Young, S é a rigidez do material e A é a área de contato (πr^2) da sonda com a amostra. Para calcular a área de contato foi admitida para a sonda do AFM a geometria de uma calota esférica. O raio da sonda é de aproximadamente 20 nm, determinado por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A imagem da sonda está apresentada na Figura 39 no anexo III.

A Figura 36 mostra os módulos de Young calculados para as partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio. As partículas de fosfato de alumínio apresentam valores de módulos de Young mais baixos, sendo partículas menos rígidas que o dióxido de titânio. Os valores médios de módulos de Young para as partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio são de $(0,4 \pm 0,2)$ GPa e $(1,9 \pm 0,8)$ GPa, respectivamente. Neste laboratório foram obtidos valores de módulo de Young para filmes de PNIPAM e SDS e o valor calculado foi de $(0,7 \pm 0,2)$ GPa [119]. Outros dados da literatura estão resumidos na Tabela 1.



Figura 36. Valores de módulo de Young obtidos para 100 domínios analisados nas imagens. (a) fosfato de alumínio e (b) dióxido de titânio.

Materiais	Módulo de Young (GPa)	
Látex estireno acrílico [129]	0,034	
Borracha de estireno butadieno [126]	0,05 – 0,15	
Poli (tereftalato de etila) PET [130]	2,0	
Policarbonato PC [131]	2,2	
Filme de poli (óxido de fenileno) PPO [132]	2,4	
Filme de poliestireno PS [132]	3,0	
Pelotas de poli (metacrilato de metila) PMMA [133]	5,1	
Substrato de silício [126]	60 – 150	
Alumínio [127]	70	
Quartzo [127]	95	
Safira [127]	403	
Filmes de PNIPAM e SDS [119]	0,7	

Tabela 1. Módulos de Young de vários materiais relevantes para este trabalho.

Um resumo das propriedades nanomecânicas para as partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades obtidas por DPFM para as partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio. Os valores médios e desvios padrões são obtidos de medidas determinadas em 100 domínios.

Propriedades obtidas por DPFM	Fosfato de alumínio	Dióxido de titânio
Rigidez (N.m ⁻¹)	16 ± 9	76 ± 30
Profundidade de indentação (nm)	24 ± 9	17 ± 4
Energia dissipada (histerese) (10 ⁻¹⁵ J)	2,0 ± 0,7	3,2 ± 0,9
Força de adesão (nN)	29 ± 7	51 ± 13
Energia de destacamento da ponteira (10 ⁻¹⁵ J)	0,3 ± 0,1	0,7 ± 0,3
Módulo de Young (GPa)	0,4 ± 0,2	$1,9\pm0,8$

2.6. Discussão.

2.6.1. Propriedades nanomecânicas de partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio.

O contraste de adesão reflete diferenças na força de adesão entre a sonda de silício e as partículas, apresentando regiões com grandes heterogeneidades nas superfícies. Os domínios heterogêneos podem ser relacionados aos seguintes aspectos:

(1) Heterogeneidade das partículas nas dispersões coloidais devido às diferenças químicas e morfológicas.

(2) Heterogeneidade devido à reorganização de constituintes químicos no interior das partículas.

(3) A existência de partículas não uniformes durante a secagem, apresentando diferentes domínios com propriedades mecânicas distintas.

Diferentes autores verificaram a heterogeneidade em dispersões e filmes de partículas de látex [134-138]. Neste grupo de pesquisa, filmes de látex foram analisados por diferentes técnicas microscópicas mostrando que cada partícula também é heterogênea devido às diferenças microquímicas em seu interior, bem como aos diferentes padrões de cargas nas partículas [135,139-141].

A profundidade do vale de adesão, que fornece o valor da força de adesão entre a sonda e a amostra é maior nas curvas de força em função da distância adquiridas sobre as partículas de dióxido de titânio que sobre a superfície de fosfato de alumínio. A força de adesão entre as partículas e a sonda do AFM pode ser atribuída à camada de água depositada sobre a superfície das partículas, que provoca uma adesão capilar [142], dificultando o seu desprendimento quando a cerâmica piezoelétrica se afasta. O fosfato de alumínio é mais hidrofílico que o dióxido de titânio apresentando uma maior interação com a camada de água adsorvida na superfície da partícula, por isso, este material possui uma menor força de adesão com a sonda de silício (hidrofóbico). As partículas de fosfato de alumínio apresentam um comportamento de um material menos rígido (maior capacidade de deformação), pois é um material amorfo. Já o dióxido de titânio é um material cristalino que apresenta diferentes faces cristalinas, e portanto, maiores valores de rigidez.

Além da contribuição capilar, a adesão entre as partículas e a sonda pode ser devida as forças de van der Waals: interações dipolo-dipolo, interações dipolodipolo induzido e forças de dispersão (ou de London) [142]. Considerando a força de adesão entre a sonda e a partícula as forças capilares são dominantes e conhecidas como a contribuição mais importante nestas interações [143]. As partículas adsorvem água devido à condensação capilar ao redor de sítios de contatos nas superfícies (poros, defeitos, etc).

2.7. Conclusões.

As propriedades nanomecânicas das partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio apresentam um padrão de distribuição mais complexo que a rugosidade da superfície topográfica.

As imagens de adesão e rigidez obtidas por DPFM mostram que as partículas de fosfato de alumínio e dióxido de titânio apresentam domínios bastante diferenciados entre si, apresentando um grande grau de heterogeneidade.

A nanoindentação da ponteira do AFM sobre as partículas mostrou que o dióxido de titânio, um material cristalino, é mais rígido que o fosfato de alumínio amorfo. As forças e energias de adesão da sonda sobre o dióxido de titânio são de (51 ± 13) nN e $(0,7 \pm 0,3)$ x10⁻¹⁵J e no fosfato de alumínio são de (29 ± 7) nN e $(0,3 \pm 0,1)$ x10⁻¹⁵J, respectivamente. Esses valores podem ser atribuídos a forças capilares devido à presença de água sobre a superfície das partículas.

A DPFM produz uma grande quantidade de informações nanomecânicas, sendo extraídas mais de 10⁶ curvas diferentes em cada imagem.

3. Considerações finais.

O desenvolvimento desta tese mostrou a eficácia da utilização de técnicas de microscopia de varredura por sonda (SPM) no estudo de padrões eletrostáticos e mecânicos de superfícies isolantes, em escala nanométrica. A microscopia de força Kelvin (KFM) e a microscopia de força pulsada digital (DPFM) estão revelando características de materiais que não foram anteriormente percebidas, de outras formas.

Superfícies de materiais isolantes apresentam uma grande heterogeneidade elétrica em escala nanométrica. Os padrões eletrostáticos de superfícies de partículas não-cristalinas de fosfato de alumínio são bastante diferentes dos observados em partículas amorfas de sílica de Stöber. Os experimentos realizados sob umidade relativa controlada demonstraram o papel fundamental e ativo da água nos padrões elétricos mostrados por essas partículas.

A identidade de espécies portadoras de excessos de cargas em isolantes ainda recebe explicações muito vagas e às vezes contraditórias, mas fortes evidências sobre a participação de íons tem sido recentemente publicadas na literatura. A complexidade da água é bem conhecida, e agora é ainda mais enriquecida, mostrando-se que é uma fonte de íons. A introdução de idéias sobre a atmosfera como um reservatório de cargas permite a elaboração de novos modelos baseados na adsorção de íons de moléculas de água, que contribuem para a explicação detalhada e efetiva de alguns fenômenos eletrostáticos.

Em resumo, essa tese contribui para a solução de um problema antigo, usando um modelo que está sendo verificado através de vários desafios. Podemos hoje esperar progressos mais rápidos na nossa compreensão dos fenômenos eletrostáticos, acompanhado de um grande número de aplicações possíveis e novas tecnologias.
Propriedades nanomecânicas de partículas de pigmentos de fosfato de alumínio também foram comparadas com pigmentos de dióxido de titânio apresentando uma grande heterogeneidade mecânica em escala nanométrica para ambas as partículas.

4. Anexos.

4.1. Anexo I.



Figura 37. Foto do microscópio de varredura por sonda modelo Shimadzu WET-SPM 9500J3 e a câmara de controle ambiental (umidade relativa, gases, temperatura e vácuo).

4.2. Anexo II.



Figura 38. Fotografia do equipamento usado para determinação de cargas eletrostáticas (Faraday *cup*). A amostra foi colocada no cilindro concêntrico interno de latão (à direita).

4.3. Anexo III.



Figura 39. Micrografia eletrônica de varredura de uma ponteira de silício utilizada nos experimentos de DPFM.

5. Referências.

(1) Maxwell, J. C. <u>A Treatise on electricity and magnetism</u>. New York: Dover. Vol. 1. 3rd ed., **1892.**

(2) Crowley, J. M. <u>Fundamentals of applied electrostatics</u>. California: Laplacian Press. **1999**, pg. 40-41.

(3) Gerhard-Mulhaupt, R.; Joseph, M. C. <u>Electrets.</u> California: Laplacian Press. 3rd ed., **1999.**

(4) Lungu, M. <u>Electrical separation of plastic materials using the triboelectric effect.</u> *Minerals Engineering* **2004**, *17*, 69.

(5) Frenot, A.; Chronakis, I. S. <u>Polymer nanofibers assembled by electrospinning</u>. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2003**, *8*, 64.

(6) Taylor, D. M.; Secker, P. E. <u>Industrial electrostatics: fundamentals and</u> <u>measurements.</u> England: Research Studies Press. **1994.** pg. 6.

(7) Moshkin, A. A.; Moshkina, S. A. <u>Electrical filters made of polymer materials</u>. *Journal of Electrostatics* **1997**, *40-41*, 681.

(8) Schein, L. B. <u>Recent progress and continuing puzzles in electrostatics</u>. *Science* **2007**, *316*, 1572.

(9) Bailey, A. G. <u>The charging of insulator surfaces</u> *Journal of Electrostatics* 2001, *51-52*, 82.

(10) Castle, G. S. P. <u>Contact charging between insulators</u>. *Journal of Electrostatics* 1997, *40-41*, 13.

(11) Németh, E.; Albrecht, V.; Schubert, G.; Simon, F. <u>Polymer tribo-electric</u> charging: dependence on thermodynamic surface properties and relative humidity. *Journal of Electrostatics* **2003**, *58*, 3.

(12) Davidson, J. L.; Williams, T. J; Bailey, A. G.; Hearn, G. L. <u>Characterisation of electrostatic discharges from insulating surfaces.</u> *Journal of Electrostatics* 2001, *51-52*, 374.

(13) Chen, G.; Tanaka, Y.; Takada, T.; Zhong, L. <u>Effect of polyethylene interface</u> on space charge formation. *IEEE Transactions on Dielectrics Electrical Insulation* **2004**, *11*, 113.

(14) Chen, G.; Tay, T. Y. G.; Davies, A. E.; Tanaka, Y.; Takada, T. <u>Electrodes and charge injection in low-density polyethylene.</u> *IEEE Transactions on Dielectrics Electrical Insulation* **2001**, *8*, 867.

(15) Hogue, M. D.; Buhler, C. R.; Calle, C. I.; Matsuyama, T.; Luo, W.; Groop, E. E. Insulator-insulator contact charging and its relationship to atmospheric pressure. *Journal of Electrostatics* **2004**, *61*, 259.

(16) Duff, N.; Lacks, D. J. <u>Particle dynamics simulations of triboelectric charging in</u> granular insulator systems. *Journal of Electrostatics* **2008**, *66*, 51.

(17) Choi, K. S.; Yamaguma, M.; Ohsawa, A. <u>Experimental study on electrostatic</u> hazards in sprayed liquid. *Japanese Journal of Applied Physics* 2007, *46*, 7861.

(18) Park, A. A.; Fan. L. S. <u>Electrostatic charging phenomenon in gas-liquid-solid</u> flow systems. *Chemical Engineeing Science* **2007**, *62*, 371.

(19) Vonnegut, B. <u>The atmospheric electricity paradigm.</u> Bulletin of the American *Meteorological Society* 1994, *75*, 53.

(20) Helsdon Jr, J. H.; Gattaleeradapan, S.; Farley, R. D.; Waits, C. C. <u>An</u> examination of the convective charging hypothesis: charge structure, electric fields, and Maxwell currents. *Journal of Geophysical Research* 2002, *107*, 4630.

(21) Murtomaa, M.; Savolainen, M.; Christiansen, L.; Rantanen, J.; Laine, E.; Yliruusi, J. <u>Static electrification of powders during spray drying.</u> *Journals of Electrostatics* **2004**, *62*, 63.

(22) http://www.ppoz.pl/wwwold/current.htm. Disponível em 11/03/2010.

(23) http://www.esdjournal.com. Disponível em 11/03/2010.

(24) Giles, M. R. <u>Electrostatic hazards in liquids and relevance to process</u> <u>chemistry.</u> *Organic Process Research & Development* 2003, *7*, 1048.

(25) Nonnenmacher, M.; O' Boyle, M. P.; Wickramasinghe, H. K. <u>Kelvin probe</u> force microscopy. *Applied Physics Letter* **1991**, *58*, 2921.

(26) Jacobs, H. O.; Knapp, H. F.; Stemmer, A. <u>Surface potential mapping: a</u> <u>qualitative material contrast in SPM.</u> *Ultramicroscopy* **1997**, *69*, 39.

(27) Rezende, C. A.; Gouveia, R. F.; da Silva, M. A.; Galembeck, F. <u>Detection of charge distributions in insulator surfaces</u>. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2009, *21*, 263002.

(28) Galembeck, A.; Costa, C. A. R.; Silva, M. C. V. M.; Souza, E. F.; Galembeck, F. <u>Scanning electric potential microscopy imaging of polymers: electrical charge distribuition in dielectrics</u>. *Polymer* 2001, *42*, 4845.

(29) Braga, M.; Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. <u>Scanning electric</u> potential microscopy imaging of polymer latex films. *Journal of Physical Chemistry B* 2001, *105*, 3005.

(30) Galembeck, F.; Costa, C. A. R.; Galembeck, A.; Silva, M. C. V. M. <u>Supramolecular ionics: electric charge partition within polymers and others non-</u> conducting solids. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **2001**, *73*, 495.

(31) McCarty, L. S.; Winkleman, A.; Whitesides, G. M. <u>Ionic electrets: electrostatic</u> charging of surfaces by transferring mobile ions upon contact. *Journal of the American Chemical Society* 2007, *129*, 4075.

(32) McCarty, L. S.; Winkleman, A.; Whitesides, G. M. <u>Electrostatic self-assembly</u> of polystyrene microspheres by using chemically directed contact electrification. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 206.

(33) Jacobs, H. O.; Whitesides, G. M. <u>Submicrometer patterning of charge in thin-film electrets.</u> *Science* 2001, *291*, 1763.

(34) McCarty, L.S.; Whitesides, G. M. <u>Electrostatic charging due to separation of ions at interfaces: contact electrification of ionic electrets.</u> *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 2188.

(35) Gray-Weale, A.; Beattie, J. K. <u>An explanation for the charge on water's</u> <u>surface</u>. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 10994.

(36) Healy, T. W.; Fuerstenau, D. W. <u>The isoelectric point/point-of zero-charge of interfaces formed by aqueous solutions and nonpolar solids, liquids, and gases.</u> *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *309*, 181.

(37) Beattie, J. K.; Djerdjev, A. M.; Warr, G. G. <u>The surface of neat water is basic</u>. *Faraday Discussions* 2009, *141*, 31.

(38) Beattie, J. K. <u>The intrinsic charge on hydrophobic microfluidic substrates.</u> *Lab on a Chip* **2006**, *6*, 1409.

(39) Liu, C.; Bard, A. J. <u>Electrons on dielectrics and contact electrification</u>. *Chemical Physics Letters* 2009, *480*, 145.

(40) Liu, C.; Bard, A. J. <u>Electrostatic electrochemistry: nylon and polyethylene</u> systems. *Chemical Physics Letters* 2010, *485*, 231.

(41) Liu, C.; Bard, A. J. <u>Electrostatic electrochemistry at insulators</u>. *Nature Materials* **2008**, *7*, 505.

(42) Liu, C.; Bard, A. J. <u>Chemical redox reactions induced by cryptoelectrons on a</u> <u>PMMA surface</u>. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6397.

(43) Lowell, J.; Rose-Innes, A. C. <u>Contact electrification</u>. *Advances in Physics* 1980, *29*, 947.

(44) Schrödinger, E. PhD Thesis. Vienna: University of Vienna. 1910.

(45) Seaver, E. <u>Surface resistivity of uncoated insulators</u>. *Journal of Electrostatics* **2005**, *63*, 203.

(46) Huertas, M. L.; Fontan, J. <u>Evolution times of tropospheric positive ions</u>. *Atmospheric Environment*, **1975**, *9*, 1018.

(47) Adamson, A. W.; Gast, A. P. <u>Physical chemistry of surfaces.</u> New York: Wiley. 6th ed. **1997**.

(48) Ovchinnikova, K.; Pollack, G. H. <u>Can water store charge?</u> Langmuir 2009, 25, 542.

(49) Binning, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. <u>Atomic force microscopy.</u> *Physical Review Letters* 1986, *56*, 930.

(50) Jacobs, H. O.; Knapp, H. F.; Stemmer, A. <u>Practical aspects of Kelvin probe</u> force microscopy. *Review of Scientific Instruments* 1999, *70*, 1756.

(51) Galembeck, F.; Costa, C. A. R. <u>Electric scanning probe techniques: Kelvin</u> force microscopy and electric force microscopy. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science.* New York: Dekker Encyclopedias **2006**, 1874.

(52) Patrício, P. S. O.; Cury, L. A.; Silva, G. G.; Neves, B. R. A. <u>Electric force</u> microscopy investigation of a MEH-PPV conjugated polymer blend: robustness or <u>frailty</u>. *Ultramicroscopy* 2008, *108*, 302.

(53) Keddie, J. L. <u>Film formation of latex.</u> *Materials Science and Engineering* 1997, *21*, 101.

(54) Veríssimo, C.; Alves, O. L. <u>Microstrutural modifications in macroporous oxides</u> prepared via latex templating: synthesis and thermal stability of porous <u>microstructure</u>. *Journal of the American Ceramic Society* **2006**, *89*, 2226.

(55) Braga, M. Formação de filmes a partir de látexes de poliestireno, induzida por vapores de solventes. *Dissertação de mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, 2003. Campinas – SP.

(56) Cardoso, A. L. H. <u>Síntese e caracterização de látex copoliméricos de poli[estireno-*co*-(metacrilato de butila)]. *Dissertação de mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, 1994. Campinas – SP.</u>

(57) Cardoso, A. H.; Leite, C. A. P.; Zaniquelli, M. E. D.; Galembeck, F. <u>Easy</u> polymer latex self-assembly and colloidal crystal formation: the case of poly[styrene-co-(2-hydroxyethyl methacrylate)]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, *144*, 207.

(58) Teixeira-Neto, E.; Galembeck, F. <u>Substrate effect on latex particles self-arraying: a SEPM study</u>. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2002, *207*, 147.

(59) Burgo, T. A. L. <u>Indução e dissipação de cargas em dielétricos: evidências do</u> <u>papel da atmosfera como reservatório de cargas.</u> *Dissertação de mestrado.* Universidade Estadual de Campinas, 2009. Campinas – SP.

(60) Soares, L. C.; Bertazzo, S.; Burgo, T. A. L.; Baldim, V.; Galembeck, F. <u>A new</u> mechanism for the electrostatic charge build-up and dissipation in dielectrics. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2008**, *19*, 277.

(61) Galembeck, F.; De Brito, J.; Santos, A. C. M. A.; Rosseto, R. <u>Preparation of aluminum phosphate or polyphosphate particles.</u> US Patent Application Publication 20080038556, 2008.

(62) Galembeck, F.; De Brito, J. <u>Aluminum phosphate or polyphosphate particles</u> for use as pigments in paints and method of making same. US Patent Application *Publication* 20060045831, 2006.

(63) Galembeck, F.; De Brito, J. <u>Aluminum phosphate, polyphosphate and metaphosphate particles and their use as pigments in paints and method of making same</u>. *US Patent Application Publication* 20060211798, **2006**.

(64) Galembeck, F.; De Brito, J. <u>Produto e processo de fabricação de um pigmento</u> branco baseado na síntese de partículas ocas de ortofosfato ou polifosfato de alumínio. Br PI 0403713-8, 2004.

(65) Galembeck, F.; Silva, M. C. V. M.; Rosseto, R. <u>Plasticity of amorphous solids:</u> preparation of white pigments with aluminum phosphate. *Química Nova* 2007, *3*, 745.

(66) Rosseto, R.; Santos, A. C. M. A.; Galembeck, F. <u>Hydrous non-crystalline</u> phosphates: structure, function and a new white pigment. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, *17*, 1465.

(67) Beppu, M. M.; Lima, E. C. O.; Sassaki, R. M.; Galembeck, F. <u>Self-opacifying</u> <u>aluminum phosphate particles for paint film pigmentation.</u> *The Journal of Coatings Technology* **1997**, *8*, 81.

(68) Lima, E. C. O. <u>Obtenção e caracterização de metafosfatos de alumínio : um</u> <u>novo pigmento branco.</u> *Dissertação de Mestrado.* Universidade Estadual de Campinas, 1991. Campinas – SP.

(69) Beppu, M. M. <u>Síntese e caracterização de fosfato de alumínio para</u> <u>pigmentação</u>. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, 1996. Campinas – SP.

(70) Masson, N. C. <u>Géis, vidros e compósitos de polifosfato de cálcio, de ferro (III)</u> <u>e mistos.</u> *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, **1996**. Campinas – SP.

(71) Monteiro, V. A. R.; Souza, E. F.; Azevedo, M. M. M.; Galembeck, F. <u>Aluminum</u> polyphosphate nanoparticles: preparation, particle size determination and <u>microchemistry</u>. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *217*, 237.

(72) Souza, E. F.; Bezerra, C. C.; Galembeck, F. <u>Bicontinuous networks made of polyphosphate and of thermoplastic polymers.</u> *Polymer* **1997**, *38*, 6285.

(73) Silva, C. A. <u>Filmes compósitos de fosfato de alumínio e látex: morfologia e propriedades óticas.</u> *Tese de Doutorado*. Universidade Estadual de Campinas, 2009. Campinas – SP.

(74) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. <u>Controlled growth of monodisperse silica</u> <u>spheres in the micron size range</u>. *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26*, 62.

(75) Leite, C. A. P.; de Souza, E. F.; Galembeck, F. <u>Core-and-shell nature of</u> <u>Stöber silica particles.</u> *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2001**, *12*, 519.

(76) Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. <u>Size dependence of Stöber</u> <u>silica nanoparticle microchemistry</u>. *Journal of Physical Chemistry B* 2003, *107*, 4747.

(77) Costa, C. A. R. <u>Caracterização microquímica de sílicas de Stöber e de seus</u> produtos de adsorção. *Tese de Doutorado*. Universidade de São Carlos, 2004. São Carlos – SP

(78) Costa, C. A. R.; Leite, C. A. P.; Souza, E. F.; Galembeck, F. <u>Size effects on</u> the microchemistry and plasticity of Stöber silica particles: a study using EFTEM, FESEM, and AFM-SEPM microscopies. *Langmuir* **2001**, *17*, 189.

(79) Valadares, L. F. <u>Estudo microscópico de adesão de partículas nanométricas.</u> *Tese de doutorado.* Universidade Estadual de Campinas, 2009. Campinas – SP.

(80) Valadares, L. F.; Linares, E. M.; Bragança, F. C.; Galembeck, F. <u>Electrostatic</u> adhesion of nanosized particles: the cohesive role of water. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, *112*, 8534.

(81) Lord Kelvin. <u>Contact electricity of metals.</u> *Philosophical Magazine* 1898, *46*, 82.

(82) Zisman, W. A. <u>A new method of measuring contact potential differences in metals.</u> *Review of Scientific Instruments* **1932**, *3*, 367.

(83) Cheran, L. E.; Thompson, M. <u>Sub-micrometer imaging of metal surface</u> corrosion by scanning Kelvin nanoprobe. *The Analyst* **2004**, *129*, 406.

(84) Yee, S.; Oriani, R. A.; Stratmann, M. <u>Application of a Kelvin microprobe to the corrosion of metals in humid atmospheres</u>. *Journal of the Electrochemical Society* **1991**, *138*, 55.

(85) Thompson, M.; Cheran, L. E.; Zhang, M.; Chacko, M.; Huo, H.; Sadeghi, S. Label-free detection of nucleic acid and protein microarrays by scanning Kelvin nanoprobe. *Biosensors and Bioelectronics* **2005**, *20*, 1471.

(86) Jacobs, H. O.; Knapp, H. F.; Müller, S.; Stemmer, A. <u>Surface potential</u> <u>mapping: a qualitative material contrast in SPM.</u> *Ultramicroscopy* **1997**, *69*, 39.

(87) Mizsei, J. <u>Ultra-thin insulator covered silicon: potential barriers and tunnel</u> <u>currents.</u> *Solid-State Electronics* **2002**, *46*, 235.

(88) Jankov, I. R.; Szente, R. N.; Goldman, I. D.; Carreno, M. N. P.; Valle, M. A.; Behar, M.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F.; Landers, R. <u>Modification of electrode</u> <u>materials for plasma torches.</u> *Surface & Coatings Technology* **2005**, *200*, 254.

(89) Li, W.; Li, D. Y. <u>On the correlation between surface roughness and work</u> function in copper. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 64708.

(90) Jacobs, H. O.; Leuchtmann, P.; Homan, O. J.; Stemmer, A. <u>Resolution and contrast in Kelvin probe force microscopy</u>. *Journal of Applied Physics* **1998**, *84*, 1168.

(91) Mizsei, J. <u>Olfactory images by scanning Kelvin method</u>. *Sensors and Actuators B* 1998, *48*, 300.

(92) Cheran, L. E.; McGovern, M. E.; Thompson, M. <u>Surface immobilized</u> biochemical macromolecules studied by scanning Kelvin microprobe. *Faraday Discussion* 2000, *116*, 23.

(93) Barry, C. R.; Gu, J.; Jacobs, H. O. <u>Charging process and coulomb-force</u> directed printing of nanoparticles with sub-100-nm lateral resolution. *Nano Letters* 2005, *5*, 2078.

(94) Stemmer, A.; Ziegler, D.; Seemann, L.; Rychen, J.; Naujoks, N. <u>Electric</u> charges and forces in atomic force microscopy and nano-xerography. *Journal of Physics: Conference Series* **2008**, *142*, 012048.

(95) He, T.; Ding, H.; Peor, N.; Naama, P.; Lu, M.; Corley, D. A.; Chen, B.; Ofir, Y.; Gao, Y.; Yitzchaik, S.; Tour, J. M. <u>Silicon/molecule interfacial electronic</u> <u>modifications.</u> *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 1699.

(96) Taylor, D. M.; Morris, D.; Cambridge, J. A. <u>Time evolution of the electric field</u> <u>at electrode interfaces with conducting polymers.</u> *Applied Physics Letters* **2004**, *85*, 5266.

(97) Sahli, S.; Bellel, A.; Ziari, Z.; Kahlouche, A.; Segui, Y. <u>Measure and analysis of potential decay in polypropylene films after negative corona charge deposition</u>. *Journal of Electrostatics* **2003**, *57*, 169.

(98) Keslarek, A. J.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F. <u>Electric charge clustering and</u> <u>migration in latex films: a study by scanning electric potential microscopy</u>. *Langmuir* **2001**, *17*, 7886.

(99) Dongmo, H.; Carlotti, J. F.; Bruguier, G.; Guasch, C.; Bonnet, J.; Gasiot, J. <u>Electrical characterization of charges in irradiated oxides by electrostatic force</u> <u>microscopy and Kelvin method.</u> *Applied Surface Science* **2003**, *212-213*, 607.

(100) Ben Nasr, T.; Kamoun, N.; Guasch, C. <u>Structure, surface composition, and electronic properties of zinc sulphide thin films.</u> *Materials Chemistry and Physics* **2006**, *96*, 84.

(101) Prasse, T.; Ivankov, A.; Sandler, J.; Schulte, K.; Baughofer, W. <u>Imaging of conductive filler networks in heterogeneous materials by scanning Kelvin microscopy</u>. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *82*, 3381.

(102) Cheran, L. E.; Cheung. S.; Wang, X.; Thompson, M. <u>Probing the bioelectrochemistry of living cells.</u> *Electrochimica Acta* 2008, *53*, 6690.

(103) Gouveia, R. F. <u>Padrões eletrostáticos em uma superfície de sílica: um</u> modelo para o acúmulo de cargas elétricas em isolantes. *Dissertação de mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, **2005.** Campinas – SP.

(104) Barry, C. R.; Kortshagen, U.; Jacobs, H. O. <u>Gas phase nanoparticle</u> integration. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 2007,100.

(105) Gouveia, R. F.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F. <u>Electrostatic patterning of a silica surface: a new model for charge build-up on a dielectric solid.</u> *Journal of Physical Chemistry B* 2005, *109*, 4631.

(106) Gouveia, R. F.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F. <u>Water vapor adsorption effect</u> on silica surface electrostatic patterning. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, *112*, 17193.

(107) Iler, R. K. <u>The chemistry of silica.</u> 1979, pg. 623.

(108) Gouveia, R. F.; Galembeck, F. <u>Electrostatic charging of hydrophilic particles</u> <u>due to water adsorption</u>. *Journal of the American Chemical Society* 2009, *131*, 11381.

(109) Hu, Z.; Von Seggern, H. <u>Air-breakdown charging mechanism of fibrous</u> polytetrafluoroethylene films. *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, 014108.

(110) Freund, J.; Halbritter, J.; Hörber, J. K. H. <u>How dry are dried samples? Water</u> <u>adsorption measured by STM.</u> *Microscopy Research and Technique* 1999, *44*, 327.

(111) Lee, S.; Staehle, R. W. Adsorption of water on gold. Corrosion 1996, 52, 843.

(112) Luna, M.; Colchero, J.; Gil, A.; Gómez-Herrero, J.; Baró, A. M. <u>Application of non-contact scanning force microscopy to the study of water adsorption on graphite, gold and mica.</u> *Applied Surface Science* **2000**, *157*, 393.

(113) Cappella, B.; Dietler, G. <u>Force-distance curves by atomic force microscopy</u>. *Surface Science Reports* 1999, *34*, 1.

(114) Krotil, H. U.; Stifter, T.; Waschipky, H.; Weiskaupt, K.; Hild, S.; Marti, O. <u>Pulsed force mode: a new method for the investigation of surface properties.</u> *Surface and Interface Analysis* 1999, *27*, 336.

(115) Gigler, A.; Gnahm, C.; Marti, O.; Schimmel, T.; Walheim, S. <u>Towards</u> <u>quantitative materials characterization with digital pulsed force mode imaging</u>. *Journal of Physics: Conference Series* **2007**, *61*, 346.

(116) Marti, O.; Stifter, T.; Waschipky, H.; Quintus, M.; Hild, S. <u>Scanning probe</u> <u>microscopy of heterogeneous polymers.</u> *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *154*, 65.

(117) Digital pulsed forced mode. User's manual. WITec GmbH, Ulm, Germany, 2005.

(118) Segatelli, M. G.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F.; Gonçalves, M. C. <u>Local</u> stiffness in nylon 6/rubber blends determined by digital pulsed force mode-SPM. *Microscopy and Microanalysis* 2005, *11*, 134.

(119) Rezende, C. A.; Lee, L. T.; Galembeck, F. <u>Surface mechanical properties of thin polymer films investigated by AFM in pulsed force mode.</u> *Langmuir* 2009, *25*, 9938.

(120) Roux, S. P.; Jacobs, E. P.; Van Reenen, A. J.; Morkel, C.; Meincken, M. Hydrophilisation of polysulphone ultrafiltration membranes by incorporation of branched PEO-block-PSU copolymers. *Journal of Membrane Science* 2006, *276*, 8.

(121) Meincken, M.; Klash, A.; Seboa, S.; Sanderson, R. D. <u>Influence of the viscosity and the substrate on the surface hydrophobicity of polyurethane coatings.</u> *Applied Surface Science* 2006, *253*, 805.

(122) Soppera, O.; Feuillade, M.; Croutxé-Barghorn, C.; Carré, C. <u>Mechanical</u> properties of UV-photopolymerizable hybrid sol-gel films investigated by AFM in pulsed force mode. *Progress in Solid State Chemistry* **2005**, *33*, 233.

(123) Jradi, S.; Soppera, O.; Lougnot, D. J. <u>Analysis of photopolymerized acrylic</u> <u>films by AFM in pulsed force mode</u>. *Journal of Microscopy* **2008**, *229*, 151.

(124) Zhu, M.; Akari, S.; Möhwald, H. <u>Detection of single PSS polymers on rough</u> surface by pulsed-force-mode scanning force microscopy. *Nano Letters* 2001, *1* 569.

(125) Hinz, M.; Kleiner, A.; Hild, S.; Marti, O.; Dürig, U.; Gotsmann, B.; Drechsler, U.; Albrecht, T. R.; Vettiger, P. <u>Temperature dependent nano indentation of thin</u> polymer films with the scanning force microscope. *European Polymer Journal* 2004, *40*, 957.

(126) Gigler, A. M. <u>Dynamic investigation of polymeric materials – reproducible</u> <u>data acquisition and profound mechanical analysis.</u> *PhD thesis.* Ulm University, Faculty of Natural Science, 2006. Ulm – Germany.

(127) Oliver, W. C.; Pharr, G. M. <u>An improved technique for determining hardness</u> and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research.* **1992**, *7*, 1564.

(128) Oliver, W. C.; Pharr, G. M. <u>Measurement of hardness and elastic modulus by</u> <u>instrumented indentation: advances in understanding and refinements to</u> <u>methodology.</u> *Journal of Materials Research* **2004**, *19*, 3.

(129) Bragança, F. C.; Valadares, L. F.; Leite, C. A.; Galembeck, F. <u>Counterion</u> effect on the morphological and mechanical properties of polymer-clay nanocomposites prepared in an aqueous medium. *Chemical of Materials* 2007, *19*, 3334.

(130) Ward, I. M.; Hadley, D. W. Introduction to the mechanical properties of solid polymers. John Wiley & Sons Ltd 2005.

(131) Du, B.; Tsui, K. C.; Zhang, Q.; He, T. <u>Study of elastic modulus and yield</u> <u>strength of polymer thin films using atomic force microscopy.</u> *Langmuir* 2001, *17*, 3286.

(132) Yang, A. C. M. <u>Young's moduli of material in polymer deformation zones by</u> an AFM deflection technique. *Materials Chemistry and Physics* 1995, *41, 295.*

(133) Stoykovich, M. P.; Yoshimoto, K.; Nealey, P. F. <u>Mechanical properties of polymer nanostructures: measurements based on deformation in response to capillary forces.</u> *Applied Physics A* 2008, *90*, 277.

(134) Backfolk, K.; Peltonen, J.; Triantafillopoulos, N.; Lagerge, S.; Rosenholm, J. B. <u>The influence of lubricating agents on the formation of a film of a</u> <u>styrene/butadiene latex.</u> *Tribology Letters*, **2008**, *29*, 1573.

(135) Santos, J. P.; Pascale, C.; Wong, K.; Galembeck, F. <u>Heterogeneity in</u> <u>styrene-butadiene latex films.</u> *Langmuir*, 2004, *20*, 10576.

(136) Tan, S.; Sherman, Jr, R. L.; Qin, D.; Ford, W. T. <u>Surface heterogeneity of polystyrene latex particles determined by dynamic force microscopy</u>. *Langmuir* 2005, *21*, 43.

(137) Steward, P. A.; Hearn, J.; Wilkinson, M. C. <u>An overview of polymer latex film</u> formation and properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2000, *86*, 195.

(138) Bianco, H.; Narkis, M.; Cohen, Y. <u>Inner structure of inhomogeneous</u> copolymer latex particles. *Macromolecules* 1997, *30*, 4978.

(139) Moita-Neto, J. M.; Cardoso, A. L. H.; Testa, A. P.; Galembeck, F. <u>Heterogeneity in polymer latices: detection by zonal centrifugation.</u> *Langmuir* 1994, *10*, 2095.

(140) Cardoso, A. H.; Leite, C. A. P.; Galembeck, F. <u>Latex macrocrystal self-assembly dependence on particle chemical heterogeneity</u>. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* **2001**, *181*, 49.

(141) Teixeira-Neto, E.; Kaupp, G.; Galembeck, F. <u>Latex particle heterogeneity and</u> <u>clustering in films.</u> *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 14255.

(142) Israelachvili, J. N. <u>Intermolecular and surface forces: with applications to</u> <u>colloidal and biological systems.</u> California: Academic Press. **1985.**

(143) Weisenhorm, A. L.; Hansma, P. K.; Albrecht, T. R.; Quate, C. F. <u>Forces in</u> <u>atomic force microscopy in air and water.</u> *Applied Physics Letter* **1989**, *54*, 2651.